

物理通报丛书

近代物理学介绍

第二集

物理通报编委会编

科学技术出版社

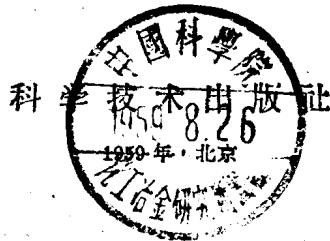
53
349
2:2

物理通报丛书

近代物理学介绍

(第二集)

物理通报编委会编



出版者的話

历年来,“物理通报”發表了不少对物理教学实际有用的文章,也發表了不少帮助讀者进修物理学和扩大物理学知識領域的文章。受到了讀者的欢迎,有的并写信要求将这些文章彙訂出書。因此,物理通报編委会特将1951—1957年(部分选至1958年)所發表的文章分成“高、初中物理教材教法分析”、“中学物理教学的一般問題”、“中学物理实验專輯”、“力学热学分子物理学介紹”、“电学光学原子物理学問題介紹”、“近代物理学介紹”六方面选編出書。并在1959年內出齐。使广大讀者、物理学爱好者,特别是中等学校和工农业余中学的教师們有一套比較实用的参考書。

“近代物理学介紹”二集便是这部丛書中的一本。

总号: 1258

近代物理学介紹 (第二集)

編 者: 物 理 通 报 編 委 会

出版者: 科 学 技 术 出 版 社

(北京市西直門外郎家溝)

北京市書刊出版業營業許可証出字第091號

發 行 者: 新 華 書 店

印 刷 者: 北 京 五 三 五 工 厂

开 本: $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印張: $12 \frac{1}{4}$

1959年6月第1版 字数: 270,000

1959年6月第1次印刷 印数: 14,081

統一書号: 13051·243

定价: (8) 1元3角

目 次

原子和分子	1
物質的原子結構	26
固体的性質和它的微觀結構	41
金屬物理的實驗技術	66
金屬物理与冶金工业	89
金屬电子論	108
近代物理学中的半导体	128
磁性理論簡述	144
鉄磁性	171
鉄磁学的晚近进展	178
电介質	195
鉄电体	210
地球物理学	225
地球物理勘探法	246
利用火箭和人造地球衛星研究高層大气	262
电离層	276
人造地球衛星的無線电訊号观测 及其科学意义	294
人造衛星和天体物理学的将来	301
物理力学介紹	306
激波的介绍	321
超声波及其应用	333
光学在建設中的应用	356
低温物理学的介紹	368

原子和分子

刘若庄

一、原子-分子学說的历史发展概述

原子-分子学說是近代物理学,尤其是近代化学的基础。从古代起,为了解釋自然界的現象,希腊的唯物論学者們就推想到世界上的物質都是由不停的运动着的微粒組成的,然而这种純朴的看法,缺乏明确的实验的根据,还不是科学的学說。到十八世紀中叶,俄国的偉大学者罗蒙諾索夫(Ломоносов)根据他对自然科学的研究,發展了原子、分子的概念,对热运动提出了正确的、近于近代学說的看法——热是微粒运动的表现,但因当时科学技术还未进入定量关系时期,他的观点未能被普遍接受。自从那时起,經十九世紀中的發展,一方面,在物理学領域內發展了气体分子动力論。由实验观察到的气体所表現的一些性質(压力,温度,……),使人們不能不假定气体是由看不見的、无时无刻不在运动的微小質点——“分子”——組成的,气体的压力是分子碰撞器壁的结果,温度是分子平均动能的表现等等。借这个学說,可以解釋很多其他的物理、化学現象,如气体的扩散、溶質在溶液中的扩散、气体的液化、物質三态的互变等。另一方面,在化学領域內,由于有了定量的实验方法,十八世紀末十九世紀初从实验累积的資料已确定了化学的几个基本定律:物質不灭定律^①、定比定律、倍比定律、化合量定律。这些定律促使J. 道尔頓(Dalton)在1803年提出了他的原子学說。因为唯有假定了原子,才能解釋物質相互化合时表現出上面所說的几个量的关系。不久,給呂薩克(Gay-Lussac)又得

① 这个定律是十八世紀时,罗蒙諾索夫首先提出来的。

到气体进行化学反应时遵守一定的体积的关系，这表明只有原子的概念还不够。1811年阿佛加德罗(Avogadro)提出分子的概念，才把矛盾解决，建立起科学的原子-分子学说。

1908年貝林(Perrin)在研究花粉的布朗运动时，发现花粉粒好像“大分子”一样，当它受到水分子的撞击时，就会发生不停的无规则的运动，而且完全遵守气体动力论的规律，于是他进一步确定了分子存在的真实性。及至发现放射性物质，以及最近用电子显微镜直接观察到蛋白质的高分子，原子和分子的存在更是毫无疑问了。

既然一般物体是由原子、分子组成的，许多物理、化学现象都是原子、分子运动及其相互作用的结果，我们很自然要问：到底是什么力量叫原子组成分子？它对分子的形状又有什么影响呢？

二、原子的电子结构

由于以往本刊曾登载过许多有关原子结构的文章，这里只很简略地综述一下关于原子结构的理论。本文所讨论的问题并不牵涉到原子核内部的结构，所以下面的说明只限于原子核以外的电子——原子的电子结构。

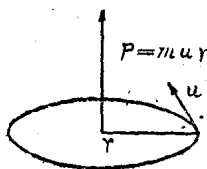


圖 1

我們都知道，原子中的电子运动遵循量子力学的规律。粗略地讲，电子运动的量子特征首先表现在它们只能按某些确定的轨道而运动。我们称这些特定的轨道为量子化轨道；它们对应于一定的角动量（如图1中 $p = m u r$ ；为了标志轨道的方位，常以矢量表示角动量，垂直于轨道面，如图所示）和能量。

量子化轨道的角动量只能有下列的值：

$$p = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi},$$

其中 h 是普朗克常数， l 是 0 或一个正整数，

$$l=0,1,2,3,\dots,$$

不但角动量的大小和在經典运动中不同，不是隨意的，而且軌道的方位也不是隨意的。軌道的方位是用角动量矢量在某一个选定的方向上的投影来描述的（这个特定方向实际上是指如果加一个外磁場在这个方向）。如果 P_z 表示投影的数值，那末，它只能有下列值：

$$p_z = m \left(\frac{h}{2\pi} \right),$$

m 是 l 到 $-l$ 間的整数，

$$m = l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -l.$$

p_z 只能取上列数值显然表示軌道被限定于某些方位；因为，假

使方位可以是隨意的，那末，角动量 $p = \sqrt{l(l+1)} \left(\frac{h}{2\pi} \right)$ 的投

影应当可以有由 $+\sqrt{l(l+1)} \left(\frac{h}{2\pi} \right)$ 到 $-\sqrt{l(l+1)} \left(\frac{h}{2\pi} \right)$ 間的任意

值（即 p 和选定的方向間可以有 0° 到 180° 之間的任意角度）。

給出了 l 和 m ，便确定了軌道运动的角动量和軌道的方位。我們称 l 为軌道量子数， m 为磁量子数。根据光譜学發展中对光譜綫的習用标志，不同的角动量(大小)常用一个特定的字母表示：

$$l=0 \text{ 称 } s\text{-軌道 } m=0;$$

$$l=1 \text{ 称 } p\text{-軌道 } m=1, 0, -1;$$

$$l=2 \text{ 称 } d\text{-軌道 } m=2, 1, 0, -1, -2;$$

$$l=3 \text{ 称 } f\text{-軌道 } m=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3;$$

.....

軌道后面注明的是每种軌道可能有的磁量子数，或者說，可能有的方位；如 s -軌道只有一个，但是可以有 3 个方位不同的 p -軌道，5 个方位不同的 d -軌道……。

完全确定一个量子化軌道还需要另一个量子数，称为主量子数 n ，它主要描述运动的能量。主量子数只能取正整数

$$n=1,2,3,4,\dots.$$

具有某一个主量子数的軌道，能量究竟等于多少，在不同的原子中是不一样的。在氫原子中，能量等于

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

(从电子摆脱原子核的束縛的状态的能量作为 0 点；所以负号表示使电子摆脱原子核的束縛須作功)，在其他原子中，实际上能量除去和 n 有关外，还和 l 有关。

有一定的主量子数后，角动量和軌道的方位还可以不同。这就是說，属于同一个 n ，可以有許多 l 和 m 不同的軌道。但是，角动量有一个上限；具体地講， l 必須比 n 小，即

$$l=0,1,2,\dots,(n-1).$$

綜上所述，在一个原子之中，电子都只能遵循一系列由三个量子数 n, l, m 所确定的量子化軌道而运动。在这个系列中，能量最低的是 $n=1$ ，按上所講，对应的 l 必須是 0；所以， $n=1$ 只有一个 s -軌道。其次是属于 $n=2$ 的軌道； l 可以是 1 和 0；因此有 3 个 p -軌道，1 个 s -軌道……。

电子运动的另一个量子特性是电子除去在空間中移动外，本身还有自旋运动，表现在它本身具有一定的角动量。这个角动量的大小是完全固定的，等于

$$\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\frac{h}{2\pi}.$$

但是，它的投影可以有两个值，

$$p_s = s\left(\frac{h}{2\pi}\right), \quad s = \pm \frac{1}{2}.$$

这实际上表示电子的自旋只能平行于上述选定的方向，或者与之相反。标志这两种相反的自旋状态的 s 称为自旋量子数。

所以，描述一个电子在原子中的运动需要 4 个量子数： n, l, m 和 s ； n, l, m 描述它的軌道运动， s 描述它的自旋运动（即平行或反平行）。

对于原子结构来讲，还有一条最重要的规律，称为泡利原理。这个原理的内容可以这样说：在同一轨道上，不能有两个自旋运动完全相同的电子。用上面的量子数来表示，就是不能有两个电子的 n, l, m, s 都相同。显然，我们还可以这样表述：在 n, l, m 所确定的一条量子轨道上面，最多只能容两个电子，它们的自旋相反。因为假设有三个电子，势必要有两个自旋一样，而它们又在同一条轨道上，这样就直接违反了泡利原理。

泡利原理的重要后果就在于，在一个多电子的原子（平常是在能量最低的状态）里面，电子不能都到能量最低的轨道中去，而只能自能量最低的轨道填起，依次地填充能量较高的轨道，每一轨道有两个自旋相反的电子，这样就形成了原子中电子的壳层结构。

根据上面简单综述的原理，便很容易了解下表所列周期表中前两个周期各元素原子的电子结构。

表 1

原子序数	元 素	电子结构的 简 用 标 志	具 体 电 子 结 构
1	H	$1s^1$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \end{array}$
2	He	$1s^2$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \end{array}$
3	Li	$1s^2 2s^1$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{} \end{array}$
4	Be	$1s^2 2s^2$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{} \end{array}$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow} \end{array}$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow} \end{array}$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\uparrow} \end{array}$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\downarrow} \end{array}$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow} \end{array}$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\begin{array}{c} 1s \quad 2s \quad 2p \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow} \end{array}$

上表的意义不需要很多解释。显然，具体结构下每一格表

示一个量子化轨道。表中表示角量子数的字母前的数码都是指主量子数。在常用标志下，能量相同的轨道合写在一起（一个壳层），右上角标出它们所含电子总数。我们注意，2p壳层中各电子具有取相同方向的倾向，例如，碳中两个电子占两个不同轨道，氮中三个电子占三个不同轨道，这样便使电子自旋能够相互平行。还值得指出，Ne的壳层却正好充满；所有惰性元素都是如此。这样的结构特别稳固。

上面还没有说明电子在空间运动的具体情况如何，而这对于原子如何结合为分子，并怎样决定分子的几何形状是特别重要的。应当知道，上面所谓量子化轨道并不表示一条确定的运动轨迹，实际上只不过是电子的一定的运动状态。这样一个运动状态是由一个所谓波函数 $\psi(x,y,z)$ 来描述的；在量子力学中，一切关于运动状态的具体分析都以 $\psi(x,y,z)$ 为依据。

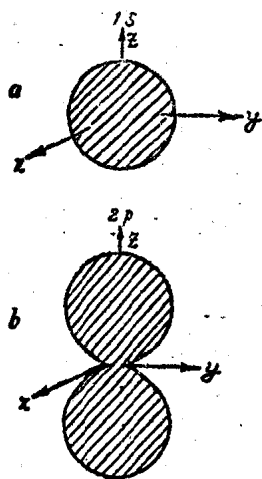


图 2

根据量子力学，我们不能再把电子看成沿一定轨迹在空间运动的粒子，但是，对于电子在运动过程中到达空间各处可以有一个确定的统计描述。具体地讲，如果电子在某状态的波函数为 $\psi(x,y,z)$ ，波函数的平方值 $|\psi(x,y,z)|^2$ 就直接给出电子在各点出现的几率； $|\psi(x,y,z)|^2$ 越大的地方也就是电子停留越多的地方。从平均效果来看，在量子轨道中的电子就如同是一个连续的电荷分布，密度为 $-e|\psi(x,y,z)|^2$ ；我们称之为电子云。电子云直接地表现出电子在它的运动中在空间分布的情形。譬如，能

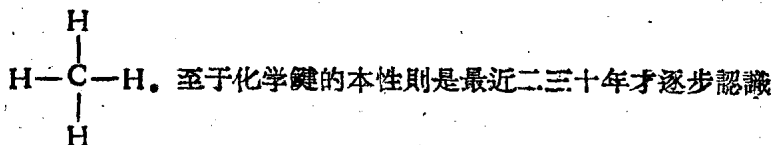
量愈低的量子化轨道，电子云愈集中在中心附近，表示电子在更为靠近原子核的区域内运动。

角动量不同的量子轨道很鲜明地反映于它们电子云的分布

情况。 s 轨道是球形对称的；3 个 p 轨道的电子云分别集中在三个垂直轴的方向。圖 2(a) 为氢原子 $1s$ 轨道电子云主要集中的区域。(b) 为一个 $2p$ 轨道电子云主要集中的区域，它对称地分布在 Z 轴的四周；其他两个 $2p$ 轨道的电子云是类似的，但环绕在 X 和 Y 轴四周。 d, f 等角动量更高的轨道在各方向分布的情形则依次地更为复杂。

三、化学键的本性

化学键理论是分子结构理论的重要组成部分，早在 1861 年，俄国化学家布特列洛夫(Бутлеров)在他的“化学结构理论”中对分子结构这个概念就已经提出了正确的说明。按照他的意见，分子不是原子的机械集合，分子中的原子是以一定相对位置结合着的，各原子间有复杂的化学力相互作用着，这种化学力作用的分配叫做化学结构，所以，分子的结构不仅包括分子中原子的相对位置(分子的空间构型)，而且包括分子中原子的相互作用的本质。布氏并且指出，分子中原子的相互作用有两种：第一种是直接連結着的原子之间的作用，是主要的；第二种是不直接相連的原子间存在的比較次要的作用。化学键即是布氏学说中的第一种作用，即直接相連的原子间强烈的互相吸引作用。通常用“价线”表示化学键的存在，例如甲烷分子 CH_4 写成



的。按照分子中原子間作用力的性質不同，在分子中存在的化学键主要有两类：离子键和共价键。(另有两类键型：金属键及分子間键。金属键只存在于晶态金属中；分子間键主要存在于所謂“分子晶体”中。这里不作詳細介紹。)

离子键

当一个容易失去电子的原子如钠原子(它有十一个电子,最外层只有一个电子,电子分布为 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$), 和一个容易获得电子的原子如氯原子(它有十七个电子,最外层有七个电子,电子层分布为 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$) 相接近时, 钠原子 Na 就失去一个电子变成荷有一价阳电的阳离子 Na^+ , 钠离子的电子层结构和稳定的惰性元素氖相同; 氯原子则得到一个电子变成具有十八个电子的负一价的离子 Cl^- , 和惰性元素氩的电子结构相同。当荷电相反的离子接近时发生强烈的库仑引力;

$$F = \frac{-e_1 e_2}{r^2} \quad (r \text{ 为二者的距离, } e_1, e_2 \text{ 为二者的电荷});$$

而在它们到达一定距离以后, 再接近时则会有斥力(斥力的产生是因为离子不是点电荷, 原子核极近时, 其间有斥力, 两个离子的电子层之间也有斥力; 实际上, 这种斥力的性质是从量子力学得到的)。只有当 Na^+ 及 Cl^- 原子核间距离 r 为 $2.51\text{\AA}$

($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$) 时, 体系的位能最低, 这时便形成稳定的气态氯化钠分子。位能的变化情况如图 3 的曲线所示。

总之, 离子型分子中的化学键——离子键的本质就是阴阳离子间的静电引力。

离子键除了存在于气态离子型化合物的分子中, 还广泛地存在于离子晶体中,

如氯化钠晶体中的钠离子和

氯离子即是以离子键结合的。但有一点要注意, 在离子晶体中, 不能分出单体的分子 Na^+Cl^- (见图 4)。因为每个 Na^+ 是和六个 Cl^- 相结合的①, 而每个 Cl^- 又和六个 Na^+ 结合, 整个

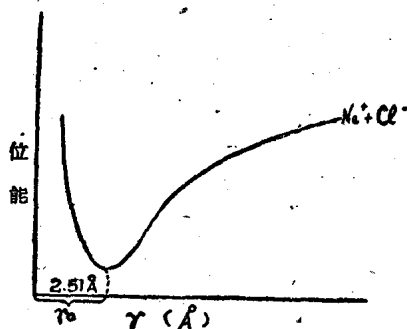


图 3 钠离子及氯离子生成 Na^+Cl^- 分子的位能曲线

晶体是一个“巨型分子”。从晶体中离子间的关系还可以看出离子键的特点，即没有饱和性和方向性，一个阳离子在空间条件允许的范围內可以和尽可能多的阴离子相连，因为接触的阴离子愈多，体系的能量就愈低，阴离子也是如此，它和阳离子的结合没有饱和性。此外，因为静电引力是无方向的力，一个阳离子可以和任何方向来的阴离子结合，形成离子键。

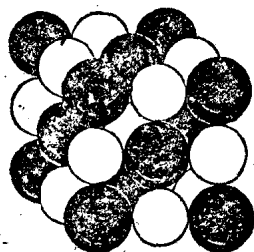


圖 4 NaCl 的晶体结构

离子型化合物的熔融物及水溶液可以导电，因为它在水溶液中解离成单独的离子，但是并不是所有在水溶液中生成离子的电解质都是离子型化合物。例如 HCl 虽在水中生成 H^+ 、 Cl^- 离子，但是在气态氯化氢分子中是以共价键结合的。

共 价 键

由于荷电不同而生成化学键的观点，对于许多化合物如双原子分子 H_2 、 N_2 等是根本无法适用的。不能想像两个完全相同的原子会变成荷电相反的离子。一般的有机化合物也无法用离子键的概念来说明。1916年路易斯 (Lewis) 提出公用一对电子可以形成一个价键的说法，但公用电子的性质并未解决，直到1927年，海特勒 (Heitler) 及伦敦 (London) 用量子力学处理了最简单的共价分子——氢分子內的共价键以后，共价键的本性才被揭示。下面我们来定性地看一下氢分子的形成过程。

若两个氢原子含有自旋方向相反(或称反平行)的电子，当它们互相接近到两个原子核相距为 $3\text{\AA}$ 左右时，两个原子間便开始有吸引力，因为这时两原子中的两个电子的电子云开始公共化，两个电子不再分别仅绕原来的原子核运动，而是绕着两

① 在离子晶体中，每个离子周围直接相连的离子数(配位数)，由离子的相对大小、离子的极化率等因数决定，不都是六。

个原子核运动；电子云公共化以后，电子云的密度在核間較大，也就是两个电子在原子核之間运动的时间較多，这种带阴电的电子云与两个核之間产生了吸力。 r 逐渐减小，吸力逐渐增大，体系能量逐渐降低，当 $r=0.74\text{\AA}$ 时能量最低，达到了平衡，形成稳定的氢分子 H_2 。

若两个氢原子的电子自旋方向相同(或称平行)，則当它們接近时，会互相排斥，体系能量随 r 渐小而渐增，不能形成稳定的分子。这是因为：根据泡利原理，在一个体系內不能有两个电子运动状态完全相同，現在这两个电子自旋状态已經相同，軌道状态便不能完全相同，而电子云是由軌道状态决定的，故两个电子的电子云不能公共化成密集在两个原子核間的分布，也就不能产生足够的吸力来联系两个原子核了。这种情况，可

用位能曲线表示(圖 5)。

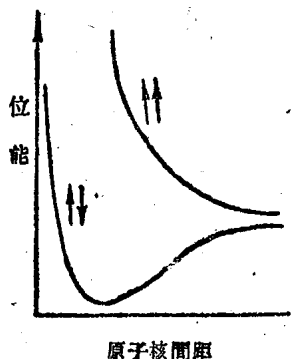


圖 5 两个氢原子間的相互作用

上面所說的情况，也可用电子云密度等位綫圖来表示。圖 6a 是当两个氢原子中电子自旋反平行时的电子云密度等位綫，圖 6b 是自旋平行时的情况。

显然，氢分子中共价鍵的形成主要是由于成鍵的一对电子的电子云密集于两个原子核間所产生的电力。而电子的下列两个特性是成鍵的关键：第一，电子的“等同性”，即当两个原子足够接近时，就区分不出那个电子原来属于那个原子了；第二，以泡利原理为形式表現出的电子的特性，即当两个电子自旋方向平行时有互相規避的性質，或同时存在于一个区域的几率很小；而当两个电子自旋相反(反平行)时，則电子云可以公共化，可以同时存在于一个小区域內，密集在核中間。

还有一点要指出，当一对电子的自旋方向相反时，其所产

生的磁矩方向也是相反的，它們之間自然会产生一定的吸引的磁力，但是这部分力对共价键的键能贡献很小，不是共价键的主要作用。

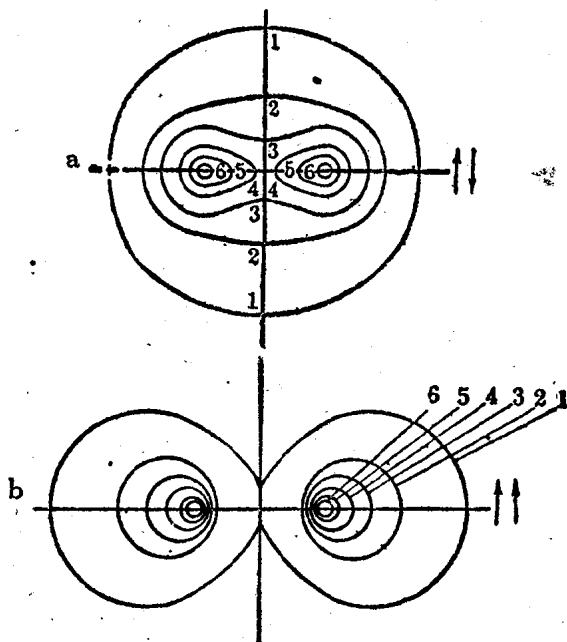


圖 6 H_2 分子中电子云密度的等位綫圖：

- a. 当两个电子自旋反平行时的情况
- b. 当两个电子自旋平行时的情况

上面对氢分子形成过程的简单说明，可以推广到其他分子中的共价键。也就是说，共价键的本质是成键原子之间电子云的公共化，而具有未成对的自旋反平行的电子是公共化的先决条件（未成对是指在原来的轨道中没有其他电子，否则这些电子将具有相反的自旋，而阻碍成键。如氢的两个电子是成对的，它们不能和其他原子中的电子成共价键）。

当一个电子与另一电子配对成键以后，就不能再和第三个电子配对，例如氢分子和第三个氢原子接近时，不能再化合成

H_2 分子, 因为氢分子中已经沒有未成对的电子了。由此可見, 氢原子只能形成一个鍵, 是一价的。一般來說, 一个原子 A 有几个未成对的电子, 就只能形成几个共价單鍵, 这种性質叫做共价鍵的飽和性。

原子 A 和 B 成鍵时, 两个电子的电子云重叠愈多, 形成的价鍵愈稳定(电子云最大重叠原理)。由理論可以証明, 电子云重叠的愈多, 成鍵电子云的密度在两个原子核間愈大, 当然体

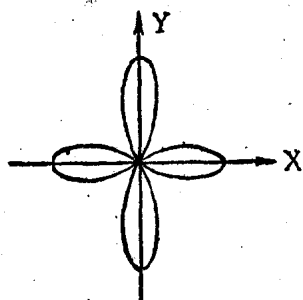


圖 7 原点为 A 的原子核

系的能也愈低。根据电子云最大重叠原理, 能解釋共价鍵的方向性, 共价化合物(如 CH_4 , H_2O 等)的几何构型。設原子 A 的电子層的最外層有两个未成对的 p 电子, 我們知道它們的电子云分布是密集在两个互相垂直的軸上的, 如圖 7 的 X, Y 軸; 当另外两个 B 原子(例如各具有一个未成

对的 s 电子) 和它接近时, 形成 AB_2 分子。这两个 B 原子必須沿着 X, Y 軸接近, 才能使电子云重叠最大, 形成稳定的共价鍵(見圖 8), 故在 AB_2 分子中两个 AB 鍵間的夹角应为 90° 。

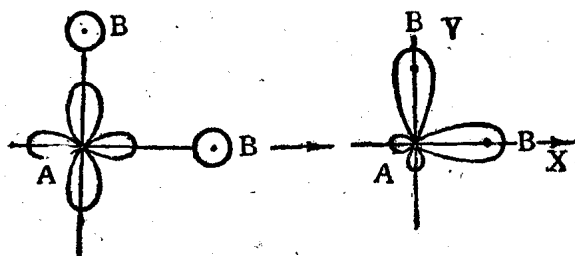


圖 8

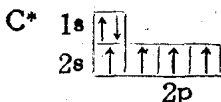
为說明很多有机化合物分子的几何构型, 还需引入一个新的概念: “軌道的杂化”。我們以 CH_4 分子为例來說明这个問題。

碳原子的电子層結構是 $1s^2, 2s^2, 2p^2$; 即有两个 $1s$ 电子和二

2s 电子，二个 2p 电子，可写成：



在正常状态下，碳应是两价的，但是有机化学的大量事实告诉我们它是四价，这是因为在化合以前碳原子中的一个 2s 电子被激发到 2p 状态去了，激发后的碳原子 C^* 有 4 个未成对的电子，故是 4 价的。



这 4 个共价键应该性质不相同。2s 电子形成的键是没有方向的，因为 2s 电子云是球形对称的，而且这个键较容易解离，因为电子云不集中在一个方向，重叠得少；另外三个 p 电子应形成三个解离能较大的互相垂直的键。但是实际上， CH_4 中四个键是完全等同的，键间夹角都是 $109^\circ 28'$ ，指向正四面体的顶点，键的解离能也一样。为了解释这个实验事实，我们认为在 C^* 与 4 个 H 化合时，4 个未成对电子的运动状态（在这里借用“轨道”的名称）都改变了（杂化了）。它们都不再按原来的规律运动，而是变成 4 个等同的、介于 s、p 状态中间的状态“ sp^3

轨道”上运动，这种状态是具有 $\frac{1}{4}$ s 电子性格和 $\frac{3}{4}$ p 电子性格的，就好像把 1 个 s 电子三个 p 电子混合起来，然后再分成四个部分。这 4 个电子的电子云是密集在互成 $109^\circ 28'$ 的对称轴上。图 9 示出其中一个电子的电子云界面图（另外还有三个 sp^3 轨道，四个轨道互成 $109^\circ 28'$ ）。当四个氢原子（或其他原子）与碳化合时，为了使电子云重叠最多，四个氢必须沿碳的四个电子云密集轴的方向；所以形成的键互成 $109^\circ 28'$ ，造成 CH_4 的正四面体结构。

杂化轨道不仅只有 sp^3 类型的，一个 s 电子和两个 p 电子