

原子价

C. A. 柯耳逊

科学出版社

C. A. COULSON

VALENCE

Oxford, 1961

内 容 简 介

本书是分子结构理论方面的一本基础理论。书中从量子力学观点出发,应用分子轨道法和价键法较详尽地论述了各种分子的结构及由此而引起的性质,并做了分析比较;还叙述了杂化轨道理论及前述理论的各种应用。此外,对非金属固体、金属结构的一般理论以及氢键等均作了介绍。

原 子 价

[英] C. A. 柯耳逊 著

陆 浩 等译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

北京市书刊出版业营业许可证书出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1966 年 5 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1966 年 5 月第一次印刷 印张: 11 1/2

精装: 0001—1,550 插页: 3

平装: 0001—2,000 字数: 302,000

统一书号: 13031·2280

本社书号: 3458·13—4

定价: [科六] 精装本 2.30 元
平装本 1.70 元

第一版序言

在过去二十五年中,原子价理论有了巨大的进展。这大部分应该归功于波动力学的问世。因此到今天已经形成这样的情况:专门研究化学的人至少也要对这种进展的脉络大纲有一个认识,否则他就不能算受过完备的化学教育。但这并不是说每个学化学的人都必须自己会作理论计算;假若这样要求就未免荒唐了,恐怕永远也不会实现。不过我们确实说,他总应该充分熟悉现代原子价理论所依据的一些主要概念以及不可缺少的工具。在已往的二十年中我们已看到有极大一部分化学内容都得到精采和美妙的说明,学化学的人对这些理论不能毫无所知。他再也不应当仍旧满足于用波动力学前的术语来表达原子价电子论了。

本书的写成就是为了使读者对这些新东西能够比较容易地得到一个正确认识。这本书不是化学教本,而且作者也无意用它来代替任何一本标准论著。它倒是要补充这些著作的不足,指明这些著作中大部分内容所适合的范型;揭示分子现实性状的底蕴以及理论化学家们观察问题的方式。实际上要做到以上这些,差不多完全用不着数学知识,因为我们所需的一切几乎都能够用形象说法表示出来。与有些人的设想恰好相反,理论化学家并不是按数学方式思考问题的数学家,而是按化学方式思考问题的化学家。正因为这个缘故,本书绝大部分内容都应当是一个很少数学修养的化学家所能理解的。

关于本书的编制有两点必须说明。第一,我们不要求读者预先具备波动力学的知识,而一切必需的方法和技术都在前几章中作了介绍。波动力学的专家会感觉这样的“掺混”多少有点奇怪。这是因为本书所讲的只是以后在化学应用中需要的理论。真想不到实际需要的理论是如何地少。

第二,在本书里我们尽力应用两个互相竞争的主要理论,即通常说的分子轨道法和价键法。这两个方法都是近似法,我们现在对它们的有效范围已经有了充分了解,认识到单独信赖任何一个方法都是愚蠢的。早先的论述总偏于强调一个方法,排斥另一个方法。这已经不行了,所以在本书里两个方法都予以讲述。起初还把它们分别阐述,但是在书的最后三分之一中,我们对二者就几乎不加区别地使用了。原子价理论的主题过去一直在迅速改变着,而且目前仍在改变,这本是一个发展中的学科应当有的现象。不过现在也有许多内容似乎已经“定居”下来了;我们尽可有理由说,前十一章内大部分材料必定会取得普遍一致的看法。最后的第十三章不同于以前各章,不同点在于指明了某些问题的现状,大家的意见肯定还有分歧,进一步的发展仍在意料之中。

本书前面若干节内,有些段落是用小号字排印的。凡是数学基础不好的读者无妨略过这些段落不读,因为这并不是论证上主要的东西。(下略)

著 者 1951.11.1

第二版序言

自从第一版付印以来,现在已经十年了。因此,我利用由再次印刷的需要所提供的机会把这本书内相当多的部分改写了一下。在这些岁月中,某些原来有争论的问题已经解决了,而另一些问题的重点有所转移。除需要让这本书赶上时代以外,我觉得还需要对 d 电子作更令人满意的阐述。这样就使我有机会合理地讲一讲无机化学理论的近来显著进展。读者会看到新的一章,专门讲述配位场理论和络合离子。但是我还是尽可能地保留象第一版中一样的顺序,甚至用同样的词句。(下略)

著者 1961.1

目 录

第一章	原子价理论	1
第二章	原子轨道	11
第三章	波动力学原理	40
第四章	双原子分子, 分子轨道理论	65
第五章	双原子分子, 价键理论	103
第六章	分子轨道理论和价键理论的初步比较	133
第七章	多原子分子	147
第八章	杂化	177
第九章	共轭分子及芳香族分子	213
第十章	配位场理论	248
第十一章	非金属固体	272
第十二章	金属	287
第十三章	氢键及其他问题	308
中外文人名对照表		349
物质索引		351
内容索引		356

附 表

1. 原子轨道的简并度.....	22
2. 各量子数间的关系.....	23
3. 原子轨道线性组合法中容许的原子轨道组合.....	70
4. H_2 在平衡距离处的能量计算值	83
5. 同核双原子分子在基态的电子构型.....	93
6. 分子轨道 $\psi_A + \lambda\psi_B$ 内的 λ 值	99
7. 使用各种近似波函数得到的 H_2 的基态的能量值	114
8. 卤化氢中的离子性百分率.....	123
9. 离子-共价共振能	125
10. 电负性值.....	127
11. 偶极矩与电负性差.....	128
12. 键 $X-X$ 的键能.....	168
13. 原子的共价半径.....	170
14. 多键能量.....	171
15. 羰基分子极性与氧孤对电子电离势间的关系.....	176
16. 产生等价键的 s, p 杂化的类型.....	185
17. 由不同杂化形成的 $C-H$ 键的性质	189
18. 按照鲍林定义的杂化轨道 $s + \lambda p$ 的强度.....	190
19. 重要的杂化类型.....	207
20. 苯结构的各种组合的能量.....	224
21. 几种烃的共振能.....	224
22. 萘的键长.....	242
23. 八面体络合物内的自旋.....	255
24. 八面体羣内的分子轨道.....	260
25. 马德伦常数值.....	280
26. 斥力势[式(11-3)]中使用的基本半径.....	282
27. $NaCl$ 的能量	283

28. 单价晶体半径.....	284
29. 多价晶体半径.....	284
30. 碱金属及双原子分子的杂化.....	299
31. 氢键的能量.....	313
32. $F \cdots H \cdots F$ 键的特性	317
33. 冰内每个分离的氢键的估计能量贡献.....	318
34. 乙烯的甲基取代体 ($C_2H_4-nMe_n$) 的电离势	320
35. CH_3X 分子的内转动的势垒高度.....	327

第一章

原子价理论

§ 1-1 原子价理论的要点

这本书讲的是原子价理论。因此宜首先回顾一下任何正确的理论都必须解释的若干主要现象。分子的详细结构往往是一个很有意义的题目；不过这里所说的这些现象主要还不是分子的详细结构，而是分子形成的基本原理；因为，只要是重要的细节，就一定是自基本原理推得出来的。

因此，首先我们必须说明究竟为什么会形成分子：这个问题按其最简单的说法，例如，我们必须解释为什么两个氢原子会彼此靠拢形成一个永久和稳定的化合物 H_2 分子，而两个氦原子却不会形成一个相应的 He_2 。不论形成了任何分子的氮，总是暂时性的，因此不能称为一个化学物类。

其次，我们必须说明为什么原子按一定比例形成化合物。自从盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 和柏齐里乌斯 (J. J. Berzelius) 的最早年代以来，倍比定律就规定不同原子间化合比的基本特性。但是，根据以后研究者如弗兰克朗 (E. Frankland) 及凯库勒 (A. Kekulé) 的研究结果，原子的样子好象一个很小的台球，在台球表面上有一定数目的固定小节头 (即价)，小节头决定有几个其他原子能与该原子直接相联。这种对化学性质的描写掩盖了一个根本问题——例如两个氢原子可以彼此吸引形成一个稳定的结合，但为什么它们不吸引第三个，或再来一个第四个以构成较大的聚集体？同样，为什么我们只发现 CH_4 ，但没有发现 CH_5 和 CH_6 ？这个现象可以叫做价的饱和现象：显然它对于任何化合理论来说都

是中心问题, 虽然我们承认存在有许多例外(如 CO 与 CO_2)。确实, 在我们的理论必须有的内容中还可以再加上一个要求, 那就是要了解为什么某些原子表现出多价的理由, 还要了解这些多价和这些原子在周期表中位置的关系。

这就引导我们到研究领域的第三部分。我们必须要求我们的原子价理论将能充分说明分子的立体化学特性。立体化学这一论题可以说是从范霍夫(J. H. Van't Hoff) 和勒贝耳(J. A. le Bel) 所提出的四面体碳原子的光辉假说开始的, 但是近年来, 化学家们对此问题又利用许多新的物理方法, 如振动光谱和转动光谱的研究, 以及 X 射线和电子衍射的研究, 这些化学家们自己已经能够绘出详细得多的分子图。例如我们已经知道很多分子内的原子间的距离和原子间的角度, 而且有时精确度是很高的。这些知识对我们的价理论提出了新要求。一个完满的理论必须不仅能够解释如甲烷中为什么所有 HCH 角都具有四面体的特性值



$109^\circ 28'$, 并且还要能解释为什么氯仿中三个 $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ 角大约增大至 $110\frac{1}{2}^\circ$, 而三个 $\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$ 角减小至 108° 左右。同样, 我们也必须能理解为什么 CO_2 内三个原子处于一条直线上, 但是在 H_2O 中三个原子形成一个近似直角三角形。

我们的价理论必须不仅能处理以上概述的分子结构三个主要方面, 并且还必须能够把这三方面连贯起来, 使它们可以很自然地彼此互推。的确, 从为什么两个原子会形成一个分子的理由, 几乎必然地首先要引到某一给定原子能联结的其他原子团的最大数目这个问题, 然后又引到这些原子团围绕中心原子的几何排列问题, 而引入这两个问题的程度就是我们的理论的价值衡量的标准。

另外对理论还有一个进一步的要求。因为在分子形状与大小方面我们的实验知识既丰富又详细, 因此便要求我们的解释也应当是详细的解释。我们决不能再满足于奥德林(W. Odling, 1860)

和凯库勒(1861)所创的传统表示法,把两个原子间的单键用一条直线表示,而双键用两条直线表示,因此把 H_2 写为 $H-H$,而把 CO_2 写为 $O=C=O$ 。因为,这种键图虽然指出原子间相对取向的某些情况,但是却完全没有谈到键长。而且这种键图也不能帮助我们解答这类问题:化学键的形状如何,或双键和两个拉紧的单键有何区别,或者到底我们能否在一个多原子分子内谈到各别的键?回答这些问题和其他类似的问题是任何可接受原子价理论的根本责任。

§ 1-2 原子价的电子性

显然,关于以上所谈的化学键的详细描述必须是本质上属于电子性的描述。一个原子的基本特性是由围绕原子核的电子的行为和分布确定的,对分子来说,必定也是这样。因此就某种意义来说,任何分子内键的描述只是分子内电子分布的描述。

很久以来人们就认识到了这件事。例如汤姆逊(J. J. Thomson)在1897年发现电子后,立刻致力于发展原子价的电子理论。在他以后又有其他人从事这种工作,最著名者如路易斯(G. N. Lewis),朗缪尔(I. Langmuir)和柯塞耳(W. Kossel)。然而所有这些人的论述都有一个严重的缺点——他们把电子大都作为静止电荷来处理。朗缪尔的几何模型尤其清楚表明了这一点;在模型中每个原子核是被一假想的立方体所包围,在立方体各个角上有电子。两个原子化合时,彼此排列好使它们的这种立方体处于类似位置,并且这些立方体如此共面以使每个顶点只有一个电子,而由于每个顶点都被占据,所以每个原子都被电子八隅体所包围。当然这个模型比起范霍夫早先那个模型已经稍有改进,范霍夫模型特别适用于碳,而把碳原子的价说成是指向以碳原子为中心的四面体的四个角,认为两个碳原子间的单键就是这两个原子四面体共一个顶点,双键为共一个边,而三键为共一个面。但是这两种模型,不管是四面体或是立方体,根本上都是错误的,因为它们都预先假定了电子的静止分布。它们可能都强调了八隅体

规则,并且对于说明价与1869年门捷列夫所发现的周期表的关系也起了一时的作用,但是我们在后面某章就会知道,它们几乎肯定地阻碍了我们对芳香族和其他共轭分子的了解。更糟的是,这些理论违背了已经确立的电行为规则。因为关于原子系统或分子系统内电荷的这种排列不管是否真实,至少我们应期待能运用厄恩肖(Earnshaw)的静电学定理,这个定理说,没有一种电荷系统能在静止时处于稳定平衡。原子或分子的稳定必定是动态稳定,而不是静态稳定。

恰恰就是这种情况阻碍了完满的价理论的发展。因为只要电子是静止的,一个原子对另一原子所施的力便必然会 是库仑式静电力。这种力很明显不能描述如 H_2 中的共价键,虽然有某些化学系统,象我们在第十一章里将要讨论的离子晶体,在其中这种力的确起着主要作用。现在我们便不难了解为什么主要由柏齐里乌斯(1819)提出的最早期的化合论的概念是属于电化学性的,特别强调化合原子的电负性与电正性。假如原子果真是静止的,就没有其他可采取的方法。但是连柏齐里乌斯本人也认识到这种描述不能应用于元素* (如 H_2 , Cl_2 , 金属 Na), 因为所有原子都是一样的,不可能有什么剩余电荷的对消。

很显然,路易斯(1916)稍后所提出的假定存在共用电子键或电子对键的理论也有类似困难。固然,这个理论俨然理清了大量化学论据;但是它纯粹是形式上的说明,一点也没有告诉我们共用电子是什么意思,或者如何发生电子共用。假如电子处于静态平衡,我们就恰好遇到和以前同样的困难;假如它们处于动态平衡,我们仍必须描绘它们的运动,并且要说明为什么由电子被两核共有这一点出发,就能圆满解答§1-1内概述的三个主要问题——即是,能推出结合能的存在,化合力的饱和,和立体化学的解释。只要我们一提出这些要求,我们立刻便可以知道这种理论就其最简形式来说是如何不够。我们对电子的动态行为需要有一个更详

* 应为单质——译者注。

细得多的说明。

玻尔 (N. Bohr) 曾首先致力于这种说明。1913 年他提出了第一个完满的原子动态模型。这个理论的一个根本新的要素就是原子中的每个电子,特别是氢的电子,按照经典的(即牛顿的)运动定律在轨道上运动。而引入某些量子条件对许可轨道数目加以限制,因此只容许电子有一组不连续的能量。光的发射或吸收相应于电子自一容许能量到另一容许能量的不连续跳跃,或跃迁。这里不打算进一步详细介绍玻尔学说,因为虽然这个理论对氢原子光谱可以给一个几近完全圆满的说明,但它对于超过一个电子的系统只能做定性计算。关于 H_2 分子,曾经假定(图 1.1¹⁾)两个电子 P_1 与 P_2 在一个圆的直径两端彼此同相运动,这个圆的位置对于核 A 与核 B 是对称的。作用于每个电子上的离心力被吸向二核的引力及另一个电子的斥力所抵消。正如在单个原子一样,也引入了量子条件(“相积分”)以选定容许轨道,而且还可以使我们能够计算出相应的能值。对此模型

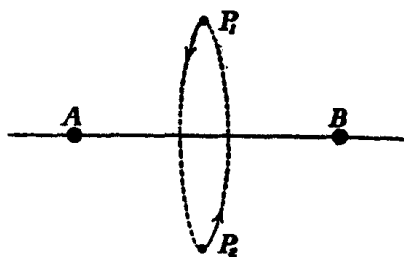


图 1.1 H_2 的玻尔模型
 P_1 与 P_2 是沿核 A 与核 B 间的虚线圆运动的两个电子

的一个极明白的反对理由就是,虽然它的确把问题作为动态问题处理,但是推断出结合能值却是错误的,而且由于电子从一个能级跃迁至另一能级引起的吸收光谱的解释也完全不正确。

玻尔理论由于从动态着眼,并且又引入量子条件,标志着一个巨大进步。它的不妥处主要在赋予电子过于确定和可度量的性质,因为它假定原子或分子中的电子可以个别辨认和精确定位,而我们现在知道根本不可能达到这样的精确性。这种缺乏精确的原因并不在于我们的测定装置有缺点或设计不良,而是电子的固有本性。在下一章内我们讲到完全替代了玻尔理论的新电子理论时,

1) 图的符号与方程标号相同,如图 4.2 表示第四章的第二图。如果只写出一个数字(如图 4.6)即指本章而言。

还要更多地谈这个问题。这个新理论现在称为波动力学，是 1926 年薛定谔 (E. Schrödinger)¹⁾ 创始的。它对原子中和分子中电子运动的说明比以往任何理论都透彻得多；而且到以后各章我们就会知道，这个理论能供给我们在 § 1-1 中所问问题的部分回答。现在才算第一次可以提出一个首尾一贯的和全面的分子结构理论。

在结束这一节以前还有一点要进一步说明。有时会问到通常的万有引力在化学键内是否参与作用。回答是这种引力的效应微不足道。首先如果万有引力非常重要，较重的双原子分子就应当比较轻的分子结合得牢固。但是，谈到这类倾向，牢固方面却正好相反：如氢分子结合比碘分子 I_2 强三倍。其次，举个简单的数字例子也就可以说明万有引力与化学力相比是如何微小。克服两个质量同为 1.7×10^{-24} 克的氢原子的万有引力并从它们的平衡距离 0.74 埃分开所需的功约为 2.5×10^{-47} 尔格。但是借热化学方法测得的键强度却告诉我们，把 H_2 中原子分开所需能量实际是 6.7×10^{-12} 尔格。这就表明了万有引力对化合并不起有效的作用。

§ 1-3 能量的重要性

按最广泛的概念而论，我们可说两个原子形成一个分子是因为两个原子靠近时有总能量的下降。就大多用场而言，这个能量主要是电子能，因为旋转能与振动能虽然在绝对量上往往也很重要，相对于电子能来说却是小的。我们以后还要谈这个问题，但是目前假定分子与其组分原子间的能量关系主要就是电子的能量关系²⁾。我们讲到后面逐渐就会知道这个同一电子能在几乎所有分子现象中都起着主导作用。例如，氢形成二原子聚集体如 H_2 ，而不形成三原子聚集体如 H_3 ，其根由就在于 H_3 的总电子能大于 H_2 与 H 的电子能的和。同样，水中的 HOH 角等于 $104\frac{1}{2}^\circ$ 而两个 O—H

1) *Ann. Physik*, 79, 361 (1926).

2) 我们这里所说的电子能是电子动能加上电子与电子间、电子与核间及核与核间的相互库仑能的总和的简称。我们要把它与分子整体的振动能、平动能或转动能(见后)区别开。

键的每个长度都是 0.96 埃,都因为在分子内坐标为这些值时能量最低。因此,一个圆满的价理论必须能够说明这些变量对电子能有如何的关系。这样,我们不仅要确定平衡构型,而且在完全同一过程中,还不得不讨论一下分子偏离这种构型时的能量变化。这就是说我们求得任意变形的回复力,并且掌握计算简正振动方式所需要的一切材料。因此,我们不能把价理论和它与红外振动光谱和喇曼 (Raman) 光谱(它们是由振动的力常数确定的)的关系,以及它与转动精细结构(它是由分子的几何形状确定的)的关系分割开来。

我们已经明了,原子价理论本质上就是计算分子能量的理论。但是必须注意把几种能量区别开。因此,除分子的总电子能外,还有其组分原子的电子能,两种能量的差就是分子的电子结合能。这种能量与离解能(即把分子离解为它的组分原子所需的能)不同,因为必须考虑其他三方面的影响:(i) 就大的多原子分子来说,零点振动能可到达一个与任一键能可比拟的总值,虽然就双原子分子而言,这个比值通常只有 $1/10$ 到 $1/20$ 间的数量级。(ii) 就原来分子和各个分离的原子或原子团来说,其平动能均为每克分子 $\frac{3}{2} RT$; (iii) 除极近 $0^\circ K$ 时以外,整个分子的转动能在非线性系统为每克分子 $\frac{3}{2} RT$,在线性系统为每克分子 RT 。双原子分子的离解能可以叫做键能,因为它就是打开键所需能量。由于有(i)—(iii)几种效应,这个键能稍微与温度有关,当然电子结合能并不如此。就多原子分子来说,我们仍可讲任一键的离解能,因为这种能代表,在这个键处把分子分裂为两部所需的能量。但是因为事实上键被打开后,两个部分中常有相当可观的电子重新排布,有时重获很多能量,这样,分子的总离解能通常便不等于各键的各个离解能的和。水分子 H_2O 就是一个简单的例子,发现水分子内的总结合能和各个键的离解能的总和之间就有所区别。总结合能约为 219 千卡/克分子,因此,如果我们愿意,可说平均键能为 109.5 千卡/克分子。然而,分别打开每个 $O-H$ 键所需的能量

都不少于 119.5 千卡/克分子。这种显著差异的解释是这样：在打开第一个 O—H 键后，打开第二个 O—H 键只需 99.4 千卡/克分子，而 119.5 与 99.4 的和象原有值 219 一样。

但还有一个另外的区别也要提一下。键能通常是由控制在一个大气常压和 18°C 温度下的反应热推断出来的。这些反应热代表总热量（有时称作焓或热函，写为 $H = E + p\nu$ ）而非代表内能 E ，假如有体积变化（这是在离解过程中常发生的情况），我们应当作 $p\nu$ 项校正。

倘使所有值都外推至零点温度，分子的原始电子结合能的许多校正全会成为不必要。但是这种校正还通常难于做到完全正确，同时，作了校正也似乎未引起键能中任何大的相对改变。因此，文献中给出的键能表都是对标准温度与压力条件而言的，从而根本不是严格的键能！在非常精确的数值计算中，必须注意区分能量与焓；但在本书中我们谈的差不多完全是电子结合能，强调能与焓区分是不必要的。

现在把特例 H_2 的某些能量项的值¹⁾列出来，这可以突出表明这些能量项的相对重要性。

H_2 的某些能量值

H_2 的总电子能	= 740.5 ± 0.1 千卡/克分子
两个 H 原子的电子能	= 631.6 千卡/克分子
电子结合能	= 109.5 千卡/克分子
零点振动能	= 6.2 千卡/克分子
H_2 的转动能	= 0.6 千卡/克分子 (在 291°K)
H_2 的平动能	= 0.9 千卡/克分子 (在 291°K)
$p\nu$ 项的校正值	= 0.5 千卡/克分子 (在 291°K)
H_2 的键能	= 104.0 千卡/克分子

从这些数字立刻可得到两个结论。首先对转动、平动及 $p\nu$ 项的校正是小的；但零点振动能的校正却很重要。其次，电子结合能只是总电子能的一小部分（在这个例子中约为 1/7）。假使我们原来选较重原子为例子，这个分数会更小。如 Li_2 的这种比值是

1) 部分引自 G. Herzberg and A. Monfils, *J. Molec. Spec.*, **5**, 482 (1960).

1:14, 而甲烷的这种比值不超过 1:38. 这样, 结合能是两个比它大得多的数量间的小差数, 假如要把它计算得相当精确, 必须能够把其他那些量 (分子的总电子能和各分离原子的电子能) 计算得更精确. 我们以后会知道, 这使从头计算结合能受到极严重的限制, 然而很幸运, 它对我们的原子价理论的主要基础并不发生影响.

从以上给出的能量值得到一个有意义的小推论. 由于结合能是两个较大数量间的一个小差数, 照理必定对成键原子极为敏感. 实际上, 键能有一种大多数其他类型的力完全缺少的相互性. 甚至早在柏齐里乌斯时代就认识到这一点, 虽然他不能象我们一样把它与电子行为的细微差别联系起来. 现在举两个例子来说明这种相互性. (a) 已知双原子分子中最强的单键¹⁾是 H—F 键, 其键能 (135.1 千卡/克分子) 大大超过无论 HH 或 FF 的键能 (各为 104 和 37.7 千卡/克分子). 显然氢与氟相互适于形成一个强键, 这比它们各自与同类的另一原子要适合得多. 关于此问题的解释可见第五章. (b) 磷与氮的单键 P—P 与 N—N 差不多具同样强度的能量 (各为 51²⁾ 和 43³⁾ 千卡/克分子), 而且在两种情况下各自的原子结构也几近相同. 但磷形成一个稳定的四面体型分子 P₄, 而氮则否. 现在对外表相似的原子间这种差异尚无完满解释. 正因为原子间存在着这类的相互效应, 才使得化学具有了本身固有的意义, 而近代原子价理论最令人满意的特质也就在于对这些相互效应的阐明.

§ 1-4 分子的势能曲线

通常所谓的分子势能曲线综括了有关分子结构的许多情况. 例如我们来看两个原子 A 与 B 相互接近形成双原子分子 AB. 当

1) 见表 12 第 168 页及 J. W. C., Johns 和 R. F., Barrow, *Proc. Roy. Soc. A*, **251**, 504 (1959).

2) F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 244 (1947).

3) Skinner, *ibid.*, **41**, 645 (1945). 但其他著者曾提出 P—P 与 N—N 有稍微不同数值 (参见表 12).