

高等学校教学参考书

物质结构

下册

徐光宪 编 著

人民教育出版社

高等学校教学参考书 008149

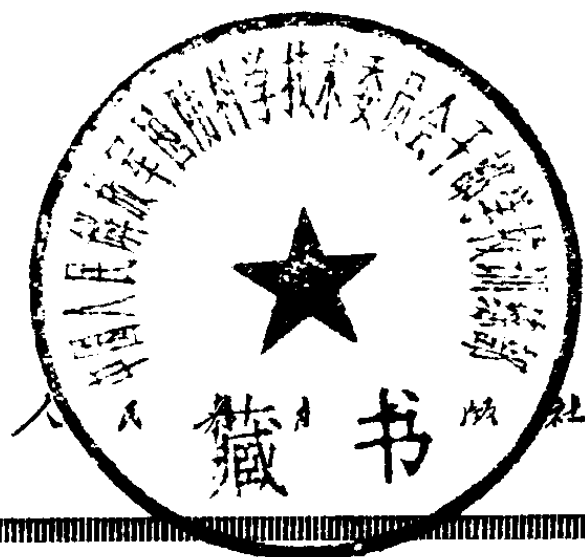


科工委学院802 2 0033208 7

物 质 结 构

下 册

徐 光 宪 编 著



本书是编者根据他在 1959 年编写, 由高等教育出版社出版的“物质结构”一书, 对绪论、第一章、第二章改写而成的。原书为一册, 现分上、下册出版。上册包括有: 绪论, 量子力学基础和氢原子的状态函数, 原子的电子层结构和原子光谱, 电子衍射法和分子中原子的空间排布, 分子的电性和磁性, 化学键理论(双原子分子结构)等六章。下册共四章: 化学键理论(多原子分子结构), 分子间和分子内键与键间的作用力, 分子光谱(双原子分子光谱, 多原子分子光谱)。

本书可作为综合大学及高等师范学校化学各专业教学参考书。

本书原有附录——本书各章学习目的和要求——因分册的关系改排在上册前面。

简装本说明

目前 850×1168 毫米规格纸张较少, 本书暂以 787×1092 毫米规格纸张印刷, 定价相应减少 20%。希鉴谅。

物 质 结 构

下 册

徐 光 宪 编 著

人民教育出版社出版(北京沙滩后街)

七二一九工厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 13012·0187 开本 787×1092 1/32 印张 8 2/16

字数 214,000 印数 50601—130,600(6) ¥0.64

1959 年 12 月合订本第 1 版(5000册)

1961 年 7 月第 1 版 1978 年 10 月北京第 7 次印刷

下 册 目 录

第七章 化学键理论(二)多原子分子结构	303
§ 7-1 多原子分子的结构和杂化轨道理论	303
1. AB_n 型分子的结构	303
2. 杂化轨道理论	306
3. sp 杂化轨道及有关分子的结构	310
4. sp^2 杂化轨道及有关分子的结构	316
5. sp^3 杂化轨道及有关分子的结构	318
*6. 不等性的 sp 杂化轨道及有关分子的结构	323
*7. 具有张力的分子	327
8. $d-s-p$ 杂化轨道	329
*9. $f-d-s-p$ 杂化轨道	332
§ 7-2 共轭分子的结构	335
1. 苯分子的结构	335
2. 1,3-丁二烯的结构	341
3. 无机共轭分子的结构	343
4. 大 π 键的各种类型	350
5. 共轭效应	352
§ 7-3 络合物的结构	359
1. 一些名词的定义	359
2. 共价配键和电价配键	361
3. 过渡金属元素的络离子的结构	365
*4. 金属羰化物	372
*5. 金属离子和烯类的络合物	377
*6. 金属离子和环戊二烯基的络合物	378
*§ 7-4 无机含氧酸的结构和 $d-p$ 配键	380
1. $d-p$ 配键	380
2. 无机含氧酸的结构	382
3. 无机含氧酸强度的规律性	383
*§ 7-5 缺电子分子的结构和多中心键	389

1. 缺电子原子的化合物·····	389
2. 六氟化二硼分子的几何构型·····	393
3. 六氟化二硼分子中化学键的性质问题·····	395
4. 双电子三中心键的分子轨道理论·····	398
5. 硼氢化合物的结构·····	400
6. 硼氢化合物的化学式·····	404
7. 金属的硼氢化合物·····	408
8. 金属的甲基化合物·····	409
参考书刊·····	411
问题·····	411
复习问题·····	413
第八章 分子间和分子内键与键间的作用力·····	414
§ 8-1 范德华引力的本质·····	414
1. 静电力(葛生力)·····	415
2. 诱导力(德拜力)·····	416
3. 色散力(伦敦力)·····	417
4. 范德华引力中三种作用能所占的比例·····	418
§ 8-2 范德华引力与物质的物理化学性质的关系·····	419
1. 范德华引力与物质的沸点和熔点·····	419
2. 熵效应与熔点的关系·····	421
3. 范德华引力与溶解度·····	421
§ 8-3 氢键的本质·····	423
§ 8-4 分子间氢键和分子内氢键·····	428
1. 分子间氢键·····	428
2. 分子内氢键(简称内氢键)·····	432
§ 8-5 氢键的形成对于化合物的物理性质和化学性质的影响·····	435
1. 对沸点和熔点的影响·····	435
2. 对溶解度、溶液密度和粘度的影响·····	437
3. 对酸性的影响·····	438
4. 对化学反应性能的影响·····	438
*5. 湿熔点法鉴别氢键类型·····	439
*6. 色层分析法鉴别氢键类型·····	439

*§ 8-6 包合物	441
1. 分子化合物的各种类型	441
2. 管道形包合物	441
3. 籠形包合物	443
参考书刊	445
問題	446

第九章 分子光譜(一)双原子分子光譜 448

§ 9-1 分子光譜的一般介紹	448
-----------------	-----

§ 9-2 双原子分子的轉动光譜	452
------------------	-----

1. 一个例子——HCl 的轉动光譜	452
2. 剛性轉体模型	453
3. 非剛性轉体模型	455
4. 研究轉动光譜得到的結果	456

§ 9-3 双原子分子的振动-轉动光譜	458
---------------------	-----

I. 振动光譜	458
---------	-----

1. 一个例子——HCl 的振动光譜	458
2. 諧振子模型	458
3. 非諧振子模型	460
4. 由振动光譜得到的結果	462

II. 振动-轉动光譜	466
-------------	-----

1. 实验結果	466
2. 理論解釋	468
3. 从振动-轉动光譜得得的結果	471

*§ 9-4 双原子分子的电子-振动-轉动光譜	371
-------------------------	-----

I. 双原子分子的电子能級和选律	471
------------------	-----

1. 分子的电子能級	471
2. 分子中电子能級的跃迁	473

II. 电子-振动光譜	474
-------------	-----

1. 实验結果	474
2. 理論解釋	477
3. 夫兰克-康登原理	478

III. 电子-振动-轉动光譜	481
-----------------	-----

1. 实验結果	481
---------	-----

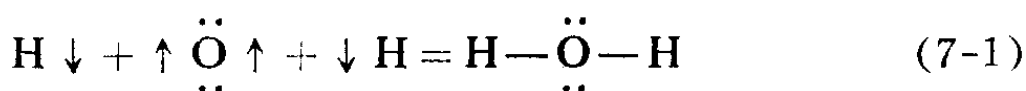
2. 理論解釋	483
*§ 9-5 綜合散射光譜	484
I. 異核双原子分子的綜合散射光譜	486
1. 實驗結果	486
2. 理論解釋	487
II. 同核双原子分子的綜合散射光譜	490
1. 實驗結果	490
2. 理論解釋	492
参考书刊	496
习题	496
問題	497
第十章 分子光譜(二)多原子分子光譜	498
§ 10-1 一般介紹	498
1. 多原子分子光譜的分类	498
2. 吸收定律	499
§ 10-2 紫外及可見吸收光譜	502
1. 仪器	502
2. 有机化合物的紫外及可見吸收光譜	506
3. 应用	511
§ 10-3 近紅外光譜和綜合散射光譜	518
1. 仪器	518
2. 多原子分子的振动能級和振动光譜	522
3. 化学鍵的特征振动頻率和鍵的力常数	525
4. 应用	531
*§ 10-4 微波譜	546
1. 一般介紹	546
2. 多原子分子的轉动能級和轉动光譜	546
3. 应用——斯塔克效应和偶极矩的測定	551
参考书刊	555
习题	556

第七章 化学键理论(二)

多原子分子结构

§ 7-1 多原子分子的结构和杂化轨道理论

1. AB_n型分子的结构 (1)H₂O 及其类似分子的结构,一般地说,在 § 6-5 中讲述的电子配对法的诸要点,同样适用于多原子分子。例如 O 原子含有两个未成对的电子, H 原子含有一个未成对的电子,所以一个 O 原子可以和两个 H 原子化合成 H₂O 分子。在化合时有两对电子偶合起来构成两个共价单键,如下式所示:



在上式中箭头表示未成对的电子,箭头的向上或向下表示电子自旋的两个方向

O 原子的两个未成对电子是 2*p* 电子,假定它们是 2*p_x* 和 2*p_y*。前者的电子云密度在 *x* 轴上最大,后者在 *y* 轴上最大。按照电子云的最大重叠原理,两个 H 原子最好分别沿着 *x* 轴和 *y* 轴的方向与 O 原子化合,这样 H—O—H 间的夹角应为 90°,但实际测得的数值却是 105°。

在 H₂O 中键角比 90° 为大的原因,可能是由于 H 原子间的互相排斥,也可能由于别的原因^①。

H₂S 结构和 H₂O 相似,它的键角只有 92°,因为 S 的电负性比 O 小,所以在 H₂S 中的 H 原子所带的正电荷也较小,而 H 原子间的距离却较大,所以它们间的排斥力要小得多,从而使键角增加的度数也要小得

^① 但是有人根据具体的计算指出,在 H₂O 分子中两个 H 原子之间的排斥只能使键角增加 5°,而实验值却比 90° 大 15°,所以 H₂O 分子中键角的增大,还有其他更重要的原因。详见下面关于“不等性的 *s-p* 杂化轨道”一段的讨论。

多。在 H_2S_8 中,这种排斥力还要小,所以实测的键角是 90° 。

(2) NH_3 及其类似分子的结构 N 原子具有三个未成对的电子,所以能够和三个 H 原子化合而成 NH_3 分子。因为原子轨道 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 的对称轴是互相垂直的,所以三个 N—H 键也应该是互相垂直的,但从实验测得的键角却是 107° , 在具有类似结构的 PH_3 分子中的键角则为 93.5° , AsH_3 为 92° , SbH_3 为 91.5° 。以上事实同样可用 H 原子间的互相排斥来解释(见上页末注①)。

(3) CH_4 的结构,理论与实验的矛盾 C 原子的基态的电子层结构是

$$(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1 \quad (7-2)$$

其中只有两个未成对的电子,所以只能构成两个共价键。但是如果把一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$:

$$(1s)^2(2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1 \quad (7-3)$$

那就有四个未成对的电子,可以构成四个共价键了。

从 C 原子的基态跃迁到激发态所需之能量为每克原子 96 千卡①,但因为在激发态可以多构成两个共价键,由此而放出的能量要比 96 千卡多(例如当两个 C—H 键形成的时候,可以放出 $2 \times 98 = 196$ 千卡的能),所以结果使体系更趋稳定。

这样虽然解释了四价碳化合物比二价碳化合物更为稳定的原因,但是还有一个困难问题没有解决。因为在四个未成对的电子中有 3 个是 p 电子,另外一个为 s 电子,所以它们构成的共价键亦将有所不同。其中 p 电子构成的三个共价键应该是互相垂直的,而由 s 电子构成的共价键则是没有方向性的,换句话说, H 原子沿任何方向向 s 电子接近,都可以构成同样强度的共价键。但因为 H 原子之间有排斥力,所以 s 电子构成的共价键将和其余三个键成 $125^\circ 14'$ 的角度,这样可使与 s

① 参见 Shenstone: Phys. Rev, 72, 411, (1947)。

电子相結合的H原子与其余三个H原子保持最大的距离。

此外, p 电子的成鍵能力較 s 电子为大, 因此四价碳化合物中應該有三个鍵比較穩定, 另一个則比較不穩定。

但是上面的推測却是和事实相矛盾的。无論从化学方面或振动轉动光譜方面或偶极距的測定都証明甲烷分子的四个 C—H 鍵是完全等同的, 它們的方向指向正四面体的四角, 鍵間的夹角等于 $109^{\circ}28'$ 。

上述矛盾迫使我們假定在四价碳的化合物中, 成鍵的軌道不是純粹的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$, 而可能是由它們“混合”起来重新組成的四个新軌道, 其中每一新軌道含有 $\frac{1}{4}s$ 和 $\frac{3}{4}p$ 的成分。这样的新軌道叫做“杂化軌道”, 而若干不同类型的原子軌道“混合”起来重新組成一組新軌道的过程叫做原子軌道的“杂化”。假如这个假設对的話, 那末碳的四个价鍵完全等同的事实就可以得到解釋了。

为了使上述假設发展成为可以使人信服的理论, 首先必須解决三个問題: (1) 原子軌道为什么可以杂化? (2) 原子軌道为什么需要杂化? (3) 如何求得杂化軌道的对称軸之間的夹角, 并从而解釋分子的几何构型問題?

保林^①和斯来脫^②在 1931 年首先提出杂化軌道理論, 解决了上述三个問題, 这一理論不但可以解釋甲烷分子的四面体結構, 而且还可解釋乙烯分子的平面型結構、乙炔分子的直綫型結構和其他許多分子的几何构型問題。所以杂化軌道理論是討論多原子分子結構的重要武器。鮑林并且把 d 軌道組合进去, 得到 $s-p-d$ 杂化軌道, 以解釋絡离子的結構問題。后来唐敖庆等^{③④⑤}提出造一般鍵函数的矩陣变换法,

① L. Pauling: J. A. C. S, **53**, 1367, (1931).

② J. C. Slater: Phys. Rev. **37**, 481, (1931).

③ 唐敖庆、卢錫鋐: 中国化学会志, **17**, 251, (1950)。

④ 唐敖庆: 中国化学会志, **18**, 15, (1951)。

⑤ 唐敖庆、刘若莊: 中国化学会志, **18**, 53, (1951)。

并把 f 轨道组合进去, 得到 $s-p-d-f$ 杂化轨道^{①②}, 使这一理论更为完善。

2. 杂化轨道理论 (1)量子力学的迭位原理和简并轨道的线性组合 令 $\psi_s, \psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$ 为 s 和 p 轨道的角度部分, 它们是归一而且互相正交的, 即

$$\int \psi_s^2 d\tau = \int \psi_{p_x}^2 d\tau = \int \psi_{p_y}^2 d\tau = \int \psi_{p_z}^2 d\tau = 1 \quad (7-4)$$

$$\begin{aligned} \int \psi_s \psi_{p_x} d\tau &= \int \psi_s \psi_{p_y} d\tau = \int \psi_s \psi_{p_z} d\tau = \int \psi_{p_x} \psi_{p_y} d\tau \\ &= \int \psi_{p_x} \psi_{p_z} d\tau = \int \psi_{p_y} \psi_{p_z} d\tau = 0 \end{aligned} \quad (7-5)$$

在这四个轨道中三个 p 轨道的能量是相同的。能量相同的状态在量子力学中叫做“简并状态”。所以 p 轨道是简并的。

按照量子力学的迭位原理, 简并状态的任何线性组合, 如

$$\psi_p = c_1 \psi_{p_x} + c_2 \psi_{p_y} + c_3 \psi_{p_z} \quad (7-6)$$

也一定是可允许的状态。如果用通俗的话来说, 就是能量相同的原子轨道是可以“混合起来”组成新的轨道。当然这种新轨道仍是 p 轨道, 只是方向改变而已。

(7-6)式所表示的 p 轨道也必需满足归一条件, 即

$$\int \psi_p^2 d\tau = \int (c_1 \psi_{p_x} + c_2 \psi_{p_y} + c_3 \psi_{p_z})^2 d\tau = 1 \quad (7-7)$$

以(7-4)和(7-5)两式代入(7-7)式得

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad (7-8)$$

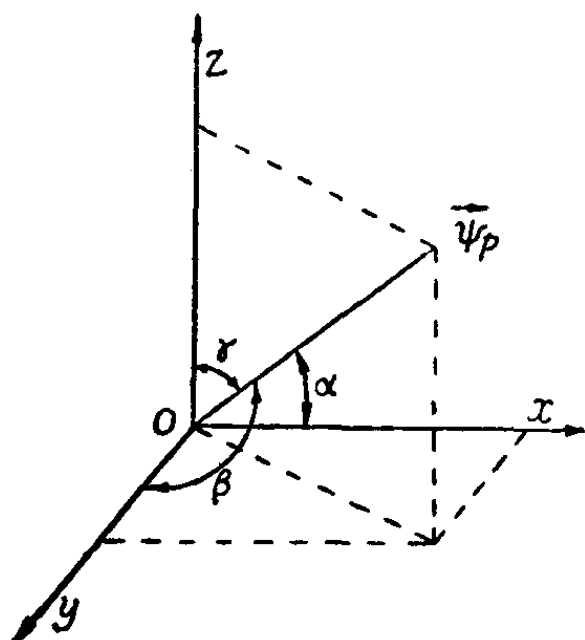
(7-8)式是常数 c_1, c_2, c_3 之间必须满足的条件。

p 轨道可用矢量 $\vec{\psi}_p$ 来表示, 矢量的方向即对称轴的方向, 矢量的长度 $|\psi_p|$ 即轨道角度部分沿对称轴方向的值, 亦即 p 轨道的角度部分

① 唐放庆、戴树珊: 东北人民大学自然科学学报, 2, 215, 1956。

② 孙聚昌: 西北大学学报(自然科学), 2, 91, 97(1957); 1, 61, 75, (1958)。

的最大值。 p 軌道角度部分沿其他任何方向之值，即此矢量在該方向的分量。用了这个矢量表示法，則 p 軌道的綫性組合就可用簡單的矢量加法来处理。



$$\overline{Ox} = |\psi_p| \cos \alpha$$

$$\overline{Oy} = |\psi_p| \cos \beta$$

$$\overline{Oz} = |\psi_p| \cos \gamma$$

图 7-1 p 軌道之矢量表示法

令 $\vec{\psi_p}$ 的方向余弦为 $\cos \alpha$ 、 $\cos \beta$ 、 $\cos \gamma$ ，則 $\vec{\psi_p}$ 沿 x 、 y 、 z 軸的分量分別为 $|\psi_p| \cos \alpha$ 、 $|\psi_p| \cos \beta$ 、 $|\psi_p| \cos \gamma$ 。又令 $\vec{i}$ 、 $\vec{j}$ 、 $\vec{k}$ 分別为 x 、 y 、 z 軸的单位矢量，則

$$\vec{\psi_p} = \vec{i} |\psi_p| \cos \alpha + \vec{j} |\psi_p| \cos \beta + \vec{k} |\psi_p| \cos \gamma$$

但 $\vec{i} |\psi_p| = \vec{\psi_{p_x}}$ ， $\vec{j} |\psi_p| = \vec{\psi_{p_y}}$ ， $\vec{k} |\psi_p| = \vec{\psi_{p_z}}$

所以
$$\vec{\psi_p} = \vec{\psi_{p_x}} \cos \alpha + \vec{\psi_{p_y}} \cos \beta + \vec{\psi_{p_z}} \cos \gamma \quad (7-9)$$

因为方向余弦满足下列关系式

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (7-10)$$

所以(7-9)式中的綫性組合系数是滿足归一条件的。

比較(7-6)式和(7-9)式，同时注意(7-8)式和(7-10)式，可知系数 c_1 、 c_2 、 c_3 就是 ψ_p 沿 x 、 y 、 z 軸的方向余弦。

(2)能量不同的原子轨道为什么可以“杂化”? 上面讲了能量相同的 p 轨道可以“混合”起来组成新轨道。至于 s 轨道的能量则比主量子数相同的 p 轨道的能量稍低, 所以在孤立的原子中, s 轨道是不可能和 p 轨道“混合”组成新轨道的。

但是在分子中的“原子”, 情况就不同了。由于共价键的形成改变了原子的状态, 这种由于外力使原来的状态发生改变的作用在量子力学中叫做“微扰”。由于共价键的形成而产生的微扰作用的能量要比 s 和 p 轨道之间的能量差别来得大。在这种情况下, 按照量子力学的“微扰理论”, 本来不是简并的 s 和 p 轨道也可以“混合”起来组成新的轨道。在这种新轨道中有 s 也有 p 的成分, 它和原来的 s 或 p 轨道不同, 因此叫做“杂化轨道”。从不同类型的原子轨道(如 s 和 p)的线性组合构成杂化轨道的过程, 叫做“杂化”。

(3)原子轨道为什么需要杂化? 解决了原子轨道可以杂化的问题以后, 现在进而研究第二个问题, 即原子轨道为什么需要杂化? 这是因为原子轨道杂化以后可使成键能力增加因而使生成的分子更加稳定的缘故。那末为什么杂化以后, 成键能力会增加呢?

在 § 6-5 中曾经讨论过, 状态函数在角度分布上的最大值可以作为它的成键能力 f 的度量。如以 s 轨道的成键能力为 1, 则 p 轨道的成键能力为 $\sqrt{3}$, 即

$$f_s = 1, f_p = \sqrt{3} \quad (7-11)$$

那么 $s-p$ 杂化轨道的成键能力等于多少呢?

$s-p$ 杂化轨道的一般形式可以写如:

$$\psi = a\psi_s + b\psi_p \quad (7-12)$$

因为 ψ_p 可以是 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 和 ψ_{p_z} 的任何线性组合, 所以(7-12)式所表示的实际上是 ψ_s 、 ψ_{p_x} 、 ψ_{p_y} 和 ψ_{p_z} 四个轨道的任何线性组合。换句话说, ψ 是 $s-p$ 杂化轨道的一般形式。

杂化轨道 ψ 也要满足归一条件, 即

$$\int \psi^2 d\tau = \int (a\psi_s + b\psi_p)^2 d\tau = a^2 + b^2 = 1 \quad (7-13)$$

(7-13)式中 a^2 称为杂化轨道 ψ 中的 s 成分, 常以 α 表示之, b^2 称为 ψ 中的 p 成分, 常以 β 表示之。由(7-13)式得

$$\alpha + \beta = 1 \quad \text{或} \quad \beta = 1 - \alpha \quad (7-14)$$

代入(7-12)式, 得

$$\psi = \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{1-\alpha} \psi_p \quad (7-15)$$

由(7-15)式可知 ψ 在 ψ_p 的对称轴上有最大值, 即 $\sqrt{\alpha} f_s + \sqrt{1-\alpha} f_p$ 。这就是它的成键能力, 即

$$f = \sqrt{\alpha} f_s + \sqrt{1-\alpha} f_p = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3(1-\alpha)} \quad (7-16)$$

表 7-1 s - p 杂化轨道的 s 成分与成键能力的关系

α	$f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3(1-\alpha)}$
0	$\sqrt{3} = 1.732 = f_p$
$\frac{1}{4}$	2 (最大)
$\frac{1}{3}$	1.991
$\frac{1}{2}$	1.933
$\frac{3}{4}$	$\sqrt{3} = 1.732$
1	$1 = f_s$

从表中可以看出, 当杂化轨道的 s 成分在 0 与 $\frac{3}{4}$ 之间时, 它的成键能力要比纯粹的 p 轨道为大。这就是原子轨道为什么需要杂化的原因。

(4) 两个杂化轨道间的夹角 最后, 为了解释分子的几何构型, 必须知道杂化轨道间的夹角。令 ψ_i 和 ψ_j 为两个杂化轨道, α_i 和 α_j 分别为它们所含的 s 成分, 则由(7-15)式:

$$\left. \begin{aligned} \psi_i &= \sqrt{\alpha_i} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_i} \psi_{p_i} \\ \psi_j &= \sqrt{\alpha_j} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_j} \psi_{p_j} \end{aligned} \right\} \quad (7-17)$$

从 ψ_i 和 ψ_j 的正交条件可得

$$\sqrt{\alpha_i \alpha_j} + \sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)} \int \psi_{p_i} \psi_{p_j} d\tau = 0 \quad (7-18)$$

如果 ψ_{p_i} 和 ψ_{p_j} 间的夹角是 θ_{ij} (这也就是 ψ_i 和 ψ_j 间的夹角), 那末 ψ_{p_j} 沿 p_i 轴的分量将是 $|\psi_{p_i}| \cos \theta_{ij}$, 所以

$$\int \psi_{p_i} \psi_{p_j} d\tau = \cos \theta_{ij} \int \psi_{p_i}^2 d\tau = \cos \theta_{ij} \quad (7-19)$$

由(7-18)及(7-19)两式得两个杂化轨道之间夹角的余弦为

$$\cos \theta_{ij} = -\sqrt{\frac{\alpha_i \alpha_j}{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}} \quad (7-20)$$

(7-20)式亦适用于未杂化的 p 轨道, 因为 p 轨道只是(7-17)式中 α 等于0的极限情况。

s 和 p 轨道杂化的方式最普通的有三种。第一种方式是两个 p 轨道不杂化, 只有一个 p 轨道和一个 s 轨道杂化, 构成两个所谓“ sp 杂化轨道”。第二种方式是一个 p 轨道不杂化, 其余两个 p 轨道和 s 轨道杂化, 构成三个所谓“ sp^2 杂化轨道”。第三种方式是三个 p 轨道和 s 轨道完全杂化, 构成四个所谓“ sp^3 杂化轨道”。此外还有更复杂的杂化方式, 将依次在下面讨论。

3. sp 杂化轨道及有关分子的结构 第一种杂化方式即一个 s 和一个 p 轨道的杂化, 为明确起见, 令此参与杂化的 p 轨道为 p_x 。现在要问: 由 s 和 p_x 可以组成几个归一而又互相正交的杂化轨道呢?

满足归一条件的 $s-p_x$ 杂化轨道可有任意个, 由(7-15)式知它们的形式应该是:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\alpha_1} \psi_s \pm \sqrt{1-\alpha_1} \psi_{px} \\ \psi_2 &= \sqrt{\alpha_2} \psi_s \pm \sqrt{1-\alpha_2} \psi_{px} \\ \psi_3 &= \sqrt{\alpha_3} \psi_s \pm \sqrt{1-\alpha_3} \psi_{px} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (7-21)$$

但是这些軌道之間还必须滿足正交条件, 即

$$\begin{aligned} \int \psi_1 \psi_2 d\tau &= \int (\sqrt{\alpha_1} \psi_s \pm \sqrt{1-\alpha_1} \psi_{px}) (\sqrt{\alpha_2} \psi_s \pm \sqrt{1-\alpha_2} \psi_{px}) d\tau \\ &= \sqrt{\alpha_1 \alpha_2} \pm \sqrt{(1-\alpha_1)(1-\alpha_2)} = 0 \end{aligned} \quad (7-22)$$

$$\int \psi_1 \psi_3 d\tau = \sqrt{\alpha_1 \alpha_3} \pm \sqrt{(1-\alpha_1)(1-\alpha_3)} = 0 \quad (7-23)$$

为了滿足(7-22)式, 必須 $\alpha_1 = 1 - \alpha_2$, 且 $\pm$ 号必須選擇异号, 同样为了滿足(7-23)式, 必須 $\alpha_1 = 1 - \alpha_3$, 所以 $\alpha_2 = \alpha_3$, 或 $\psi_2 = \psi_3$, 因此滿足正交归一条件的 $s-p_x$ 杂化軌道只有两个, 即 ψ_1 和 ψ_2 :

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\alpha} \psi_s + \sqrt{1-\alpha} \psi_{px} \\ \psi_2 &= \sqrt{1-\alpha} \psi_s - \sqrt{\alpha} \psi_{px} \end{aligned} \right\} \quad (7-24)$$

不难証明 ψ_1 和 ψ_2 与另外两个未杂化的 ψ_{py} 和 ψ_{pz} 也是互相正交的。

現在考虑 ψ_1 和 ψ_2 的成鍵能力 f_1 和 f_2 随 α 而变化的情形。

从图 7-2 中可以看出:

$$\text{当 } \alpha = \frac{1}{4} \text{ 时, } f_1 = 2(\text{极大}), f_2 = \sqrt{3}$$

$$\text{当 } \alpha = \frac{3}{4} \text{ 时, } f_1 = \sqrt{3}, f_2 = 2(\text{极大})$$

但 f_1 和 f_2 的平均值 $\frac{1}{2}(f_1 + f_2)$ 則在 $\alpha = \frac{1}{2}$, 即 ψ_1 和 ψ_2 的 s 成分相同时为最大, 此时

$$f_{sp} = \frac{1}{2}(f_1 + f_2) = f_1 = f_2 = \sqrt{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{3}{2}} = 1.933 \quad (7-25)$$

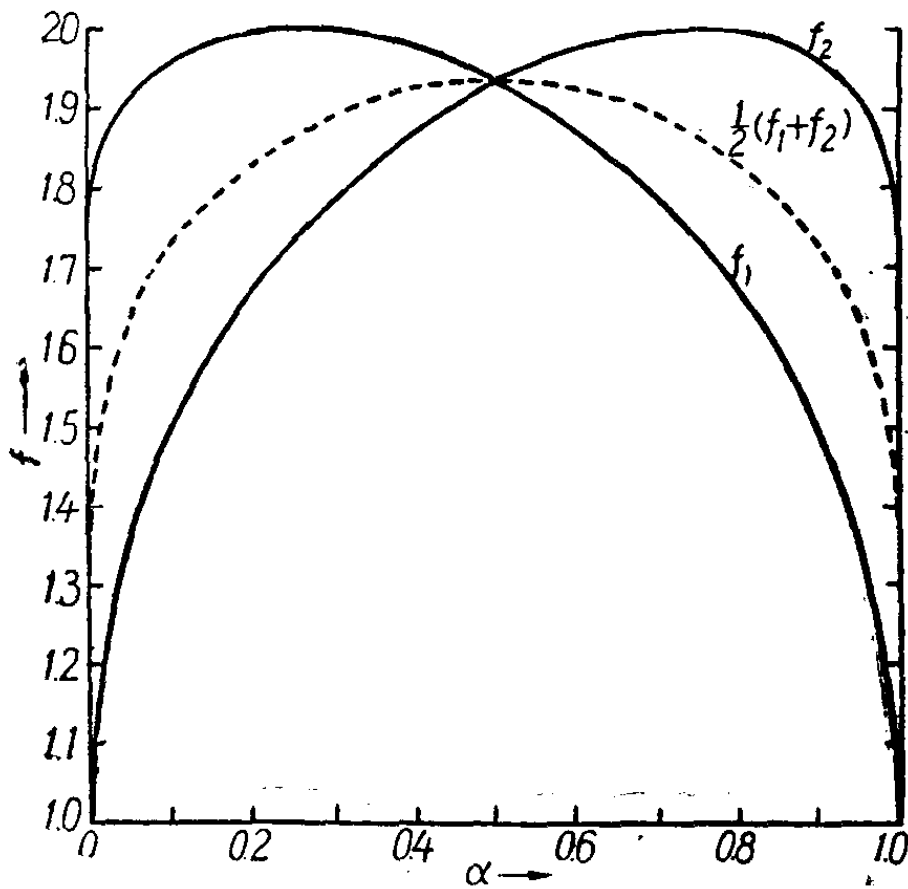


图 7-2 sp 杂化轨道的成键能力

而

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x}) \end{aligned} \right\} \quad (7-26)$$

根据上面的讨论,可以得出二个重要的结论:(1)两个原子轨道的线性组合可以构成而且只能构成两个正交归一的杂化轨道。(2)为了使平均成键能力最大,每一杂化轨道中的 s 成分必须相等,这时 p 的成分也必然相等,成键能力也相等。这样的轨道叫做“等性轨道”。等性轨道的电子云分布完全相同,所不同的只是在空间的取向。

用类似的方法可以证明,上述结论同样适用于 sp^2 及 sp^3 杂化轨道,即:(1) n 个原子轨道的线性组合可以而且只能构成 n 个正交归一的杂化轨道;(2)为了使平均的成键能力最大,杂化轨道必须是等性的。

等性轨道之间的夹角的余弦可在(7-20)式中令 $\alpha_j = \alpha_i$ 求得,如将