

现在,我们转向共价键. 有两种用于解释共价键的理论: 分子轨道 (MO) 理论和价键 (VB) 理论. 二者都可解释路易氏电子配对模型为什么导致稳定的键,可是初看起来,两种理论似乎很不相同. 在以后的几章中我们将会看到,当详细地讨论这两种理论时,最简单形式的这两种理论是很近似的,并仅描述共价键的极限情况,我们也将看到更好的描述是用这两个理论之间的某种结合而得到的.

分子轨道 (MO) 理论是处理原子中电子的方法对于分子的自然推广. 倘若原子轨道存在的话,那么为什么分子轨道不存在呢? 由于原子中的电子仅以无穷远为界,我们预料这些分子轨道要延伸到整个分子. 电子能占据这些“离域”轨道,也服从象对于原子那样的同样的限制,即每个轨道不能被两个以上的电子占据.

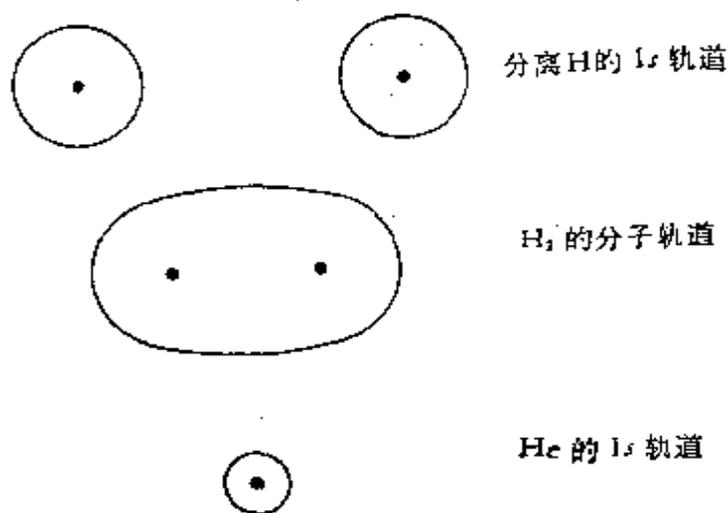


图 5.3 H 及 He 的 $1s$ 轨道与 H_2 的分子轨道之间的关联

要解释为什么氢分子比两个氢原子有更低的能量,我们仅需解释为什么氢分子的最低分子轨道比氢原子的 $1s$ 轨道有更低的能量. 这个解释是,氢的分子轨道中的电子是处在两个质子而不是一个质子所产生的势场之中. 为了比较,

可以看看下述的情况: He 的总电子能量是 74 电子伏, 而两个氢原子的总电子能量是 27 电子伏. 氢分子中原子核的排斥能 (20 电子伏) 是不足以抵偿这种电子势能的减少的.

然而, 当两个氢原子形成一个键时, 能量的变化仅为两个氢原子总能量的 18%, 所以, 断定是氢分子轨道同氢原子轨道颇有密切关系是公平的. 的确, 电子接近一个原子核将被那个原子核的势场所支配, 从而分子轨道必定象一个原子轨道. 这就是原子轨道线性组合 (LCAO) 作为对分子轨道近似的基础. 这个问题将在第十章中作细致的讨论. 从两个氢的 $1s$ 轨道形成 H_2 的最低分子轨道, 我们可图解表示为图 5.3 的样子. 假如两个原子核被合并在一起, 我们会得到氦的 $1s$ 轨道.

价键 (VB) 理论是路易氏理论直接译成量子力学的语言. 分子中的电子仍被假定占据原子轨道 (而不是占据分子轨道), 但要承认这样的事实: 假如两个原子轨道相互重叠, 我们则不能确切地知道一个电子究竟在哪个轨道中可被发现, 因为电子是不可区分的. 我们必须写出分子的波函数, 而这种波函数允许电子出现在任何一个原子轨道上. 换句话说, 描述这个电子对的波函数, 必须考虑到电子的离域作用, 象我们已在分子轨道理论中所看到的那样, 它是个稳定的效应.

在 MO 和 VB 两种理论中, 原子轨道的较大重叠导致电子的离域作用并得到强键. 所以, 原子轨道的重叠在共价键的两个理论中起着核心的作用. 这种重叠是用重叠积分来定量地衡量; 对于 ϕ_a 和 ϕ_b 两个原子轨道, 重叠积分是

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau \quad (5.3)$$

此处, 积分符号代表对整个空间的积分.

图 5.4(a) 说明原子轨道的某些取向, 它导致有效的重

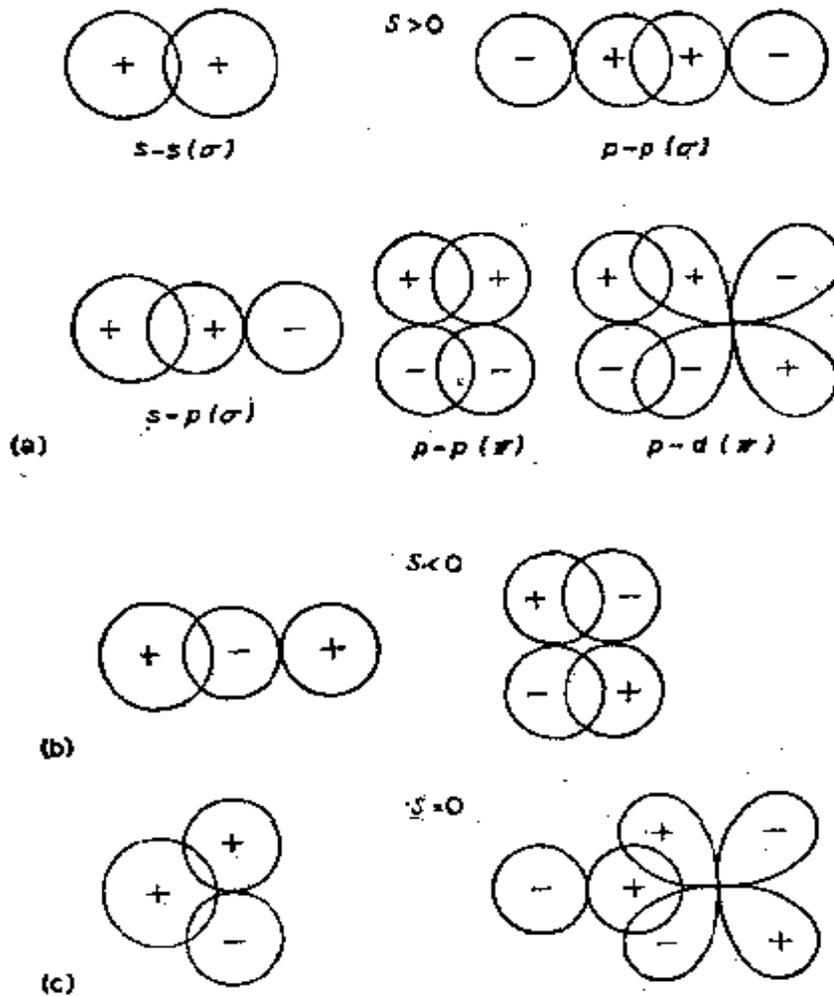


图 5.4 原子轨道的重叠

(a) 重叠积分为正 (b) 重叠积分为负 (c) 重叠积分为零

因而形成强键。应当注意，仅仅波函数的相对符号在积分 S_{ab} 的计算中起作用。稍后我们将看到，当分子轨道理论被比较详细地讨论时，若 S_{ab} 是负的，象图 5.4(b) 所示，将导致体系总能量的增加(反键的情况)。在某些情况下，两个轨道或许是重叠的，但重叠积分为零，因为正的重叠区和负的重叠区相抵销。这种情况在图 5.4(c) 中说明之。假如 $S_{ab} = 0$ ，我们获得非键的情况。

电子自旋在共价键理论中起着重大的作用。在 H_2 的 MO 描述中，最低分子轨道被两个自旋相反的电子所占据。假

如电子自旋相同的两个氢原子相靠拢,于是,只有一个电子可进入最低分子轨道,另一个电子必须进入能量较高的轨道.第二个轨道是很强的反键轨道,总的效果是一个排斥能态.在VB理论中,也发现相同情况.假如相重叠原子轨道上的电子具有相同的自旋,则导致一种排斥态.自旋相同的两个电子的排斥作用是与泡利不相容原理(不能有两个电子具有同样的空间波函数,倘若它们有相同自旋的话)符合的.当两个原子轨道重叠时,这就接近了两个电子有同样的空间波函数的情况,只有当电子自旋相反时,这才是可能的.为什么惰性气体不能形成许多化合物的原因,现在就可看出来.它们的原子轨道或者完全充满,或者空着,如果充满了电子的原子轨道与含有一个电子的任何其它轨道重叠的话,这就要违背不相容原理.由于同样的原因,分子一旦达到了它的全部电子都在低能量轨道中全配成了对的情况,那么,再加上其他原子是不容易的.

具有不完全 s 和 p 壳层的主族元素,倾向于与其它原子化合直到它们的全部电子成对为止.另一方面,过渡元素和稀土元素形成稳定的分子时,其中有不成对的电子.这是因为 d 和 f 轨道深深地被埋藏在完全充满的内层的电子密度之中(例如, $3d$ 轨道埋藏在 $3s$ 和 $3p$ 壳层之内,如从图 5.5 所看到的那样),以及满壳层的排斥作用使得 d 轨道或者 f 轨道和其相邻的原子轨道之间不易获得巨大的电子云重叠.在第十三章里,过渡元素的化学是根据一种理论来解释的,在这个理论中 d 轨道只是微弱地涉及共价键的形成.

在电子全部成对的情况来看,第二族元素是类似于惰性气体的.然而,使电子不成对所需要的能量却颇低(对于铍 Be,从 $2s$ 轨道激发一个电子到 $2p$ 轨道需要大约 4 电子伏的能量),而一旦被激发,两个电子就都可用来形成键.从形成键