

化学键本质与分子结构理论的进展

L. Pauling*

摘 要

本文讨论了化学键本质和分子结构理论的进展,并且特别着重于杂化键合轨道理论。

在过去的一百五十年中,关于分子结构和化学键本质的一个有权威的理论有了发展。这个理论最初根据物质的物理和化学性能的知识,大都以经验方式提出。自从量子力学诞生以来,此理论得到了扩充,使之更为精确、更有权威。

关于分子和晶体中结合原子的力的本质,第一个重要概念是瑞典化学家J. J. Berzelius 1819年提出的。他提出了电学理论,根据这个理论原子由其所带相反电荷的吸引而结合在一合。这个理论在讨论无机化合物时很有价值,但是它不能讨论同类原子例如碳原子间的键起。后来,1852年英格兰化学家F. P. Frankland提出了原子价的概念,指明每个元素和一定数量(即我们现在称为当量)的其他元素相结合而形成化合物。其后,德国化学家F. A. Kekulé和A. W. H. Kolbe于1857年把价的概念推广到碳,指出碳原子通常为四价。第二年,即1858年Kekulé提出一个碳原子能够和其他碳原子结合成长链。同年(1858),苏格兰化学家A. S. Couper曾经独立地讨论了碳的四价性以及形成链的能力。Couper的化学式很象现代的结构式;他是第一个在元素符号之间用一条短线来表示价键的化学家。

1861年俄罗斯化学家A. M. Butlerov首次使用“化学结构”这一术语,并且认为必须用单个化学式来表示结构,这种化学式应当表明在物质的分子中每个原子怎样结合其他原子的。他明确地指出化合物的所有性质由物质的分子结构所决定,并且提出,通过物质合成方法的研究应当有可能找出它的正确结构式。这些化学家都只用化学式来说明物质参与化学反应方面的一些情况,没有用以指明原子在三维空间中排布所表示的方式。于是下一步骤,即确定分子在三维空间的结构,却是由荷兰化学家J. H. Van't Hoff和法兰西化学家leBel在1874年提出的。Van't Hoff和leBel分别独自地提出了由碳的原子形成单键指向正四面体的顶点。

在两个化学元素符号之间画一根短线来表示价键,以简明方式表示了许多化学事实,但是对于分子结构只有定性的意义。在十九世纪中,对于键的本质则毫无所知。电子发现以后,曾经有过许多的努力来发展化学键的电子理论,这些集成在伯克利(Berkeley)的加利福尼亚大学化学院主席Gilbert Newton Lewis的工作中,他在1916年所发表的一篇论文奠定了现代价键电子理论的基础。他不仅讨论了由填满电子的稳定壳层的离子形成,也讨论了由两个原子间共享两个电子所形成的化学键即现在所谓的共价键。他还强调了未共享电子时和共享电子时一样的重要性,以及讨论了任一较轻的原子中四对电子组(不管是共享的或未共享

本文1983年6月10日收到。* 本文作者是诺贝尔奖金两次获得者,美国化学家。译稿曾经康衡副教授审阅。

的)的稳定性。1923年,Lewis出版了他的“价键与原子和分子的结构”(Valence and the structure of Atoms and Molecules)一书,在这书中详述了他的意见,并且在一定程度上讨论了美国化学家Irving Langmuir的工作,Langmuir在1919年和1920年发表过好几篇较长的论文,在这些论文中他把Lewis的共享电子对的化学键理论应用于许多化合物,并且也引入了几个新的概念。为描述这种键而创造“Covalent”(共价)一词的正是Langmuir。

二十世纪头十年间,关于化学键在如氯化氢这样简单的分子中的本质还是不清楚的。有些化学家把氯化氢分子描述为离子键结合,即含有带一个单位正电荷的氢离子和带一单个单位负电荷的氯离子,另外一些化学家认为此分子是共价键结合。G.N.Lewis指出:介于极端共价键(电子对位于两成键原子的正中)和极端离子键(电子对很靠近其中一个原子而远离另一个原子)之间的范围内,共享电子对的化学键可以有各种结构。但是,他没有以定量方式来讨论部分共价键的特性。

Langmuir对化学键理论作了一些很重要的补充。他把具有相同核数和相同电子数的分子叫做等排异构分子,例如二氧化碳和一氧化二氮(N_2O),Langmuir描述二氧化碳的结构中,碳原子与每个氧原子形成双键,他很巧妙地应用他的这个思想于一氧化二氮(N_2O)断定它为线性结构,并且氧原子在分子的一端而不在中间。

Langmuir还提出了电中性原理。根据这个原理,稳定的分子或晶体中的每个原子其净电荷接近于零。也就是每个原子所带电荷在-1到+1范围之内。作用在分子和晶体中的力强大到足以从一个原子移出一个电子,但是由于第二电离能太大,这些力就不足移出第二个电子。类似地,电负性能够使其带上一个荷负电的电子即呈一个负电荷,但是不能使它们自身带上第二个或第三个电子。例如,Langmuir曾经指出,在四羰基镍 $Ni(CO)_4$ 的Lewis结构中,镍原子以单键与周围的四个碳原子连接,这是不满意的,他在镍原子上安上电荷符号“4⁻”。Langmuir说镍原子是以四个双键与四个羰基键合,因此镍原子的共价为八。大约二十年后,电子衍射法测定羰基镍结构,表明镍原子和四个碳原子之间的键长具有双键性而非单键性。

Langmuir在运用电中性规则中遇到了困难,因为他没有考虑到由于共价键的部分离子性而使得电荷从一个原子转移到另一个原子。对共价键指定一定数量的部分离子性,在当时,电负性标度尚未订立,Langmuir着手于这方面的工作几乎没有什么基础。

1925年,量子学诞生后,化学家和物理学家们便开始应用量子力学原理来讨论分子结构和化学键的本质。1927年,丹麦物理学家Φ.Burrau解出了氢分子离子 H_2^+ 的Schrödinger方程。他指出,氢分子离子中的化学键(即我们现在所称的单电子键)起因于电子和两个质子之间的相互作用,这个电子密集于两质子之间的区域。他所计算的键能、键长值与实验值相符合。1928年我讨论单电子键作为含有电子在第一个质子周围的1s轨道和第二个质子周围的类似1s轨道之间的共振。

1927年,美国物理学家F.U.Condon又讨论了氢分子(H_2)中配对电子成键的结构。他把氢分子描述为含有两个Burrau对氢分子离子所说的那种类型的单电子键。他指出,他对氢分子的讨论大致与实验事实相符合。我们现在就会把他的氢分子结构说成是含有50%的离子性的共价键,离子有两种,即第一个氢原子在结构中带有正电荷和第二个氢原子在结构中带有负电荷。Conodon 1927年的工作成了处理分子结构的分子轨道理论的起点。

同年,即1927年,德国物理学家W.Heitler和F.London用价键量子力学方法讨论了氢分子结构。他们把此分子描绘为两个结构,一个结构中,正自旋的第一个电子在第一个质子上,基本上占据这个质子周围的1s轨道,而反自旋的另一个电子则在第二个质子的1s轨道

上。另一个结构则涉及两个电子的交换。这两个结构结合起来就描绘了分子的通常状态，化学键的能量可说成与两电子在两原子间交换有联系的共振能。后来证明，含有某种程度的离子结构所得到的结果是与分子正常状态的量最好近似。

我是1922年在加利福尼亚理工学院通过用X射线衍射来测定晶体结构的实验方法开始从事分子和晶体结构领域的工作。在方法上曾得到了Roscoe Gilkey Dickinson的指导，他是第一个获得加利福尼亚理工学院物理学博士学位的人。我和Dickinson一起测定的结构中，第一个晶体是辉钼矿 MoS_2 。后来，我又用此方法测定了大量无机化合物的结构，其中包括一定数目的矿物。1930年，我和我的学生们（特别是Lawrence Brockway）一起用电子衍射方法对气体分子结构进行了测定。其实验结果，特别是键长、键角值对于现代化学键理论的发展很有价值。

从1926年开始的这段时间内，我就致力于把量子力学原理应用于化学键本质以及分子和晶体的结构这一重大课题上。最重大的进展可能是1931年发现了成键轨道的杂化。1928年我在“*Proceedings of the National Academy of the United States*”上所发表的论文中，论述过碳原子的 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道杂化，可以形成指向正四面体的四角的杂化轨道。但是这个论述的证明直到1931年才发表。我之所以推迟发表，是因为不仅涉及到电子的Schrödinger波函数的角度部分的考虑而且也涉及到径向部分的考虑，问题是如此复杂，我担心这个论证不会使读者信服。于是在1931年（实际上是1930年12月）我就产生了关于如何简化计算和论证的想法。我在“*Journal of the American Chemical Society*” 1931年53卷1357—1400页所发表的论文中详细地提及过这个想法，这篇论文的题目是：“化学键的木质：从量子力学和顺磁磁化率理论所得的结果对分子结构的应用”（*The Nature of the Chemical Bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules.*）。

在这篇论文中我指出，碳原子的 $2s$ 波函数的径向部分与三个 $2p$ 函数的径向部分没有很大差别。因此我就断定：假定这些径向部分彼此相同也不会带来很大的误差。这个假定使得量子力学方程非常简单。这意味着，我们可以利用只涉及函数角度部分的论证和计算。

s 波函数的角度部分的平方对通过它球面的积分，归一化为 4π ，仅是一个常数，取其值为1。类似地，归一化了的 P_x 、 P_y 和 P_z 的波函数分别为 $3^{\frac{1}{2}}\sin\theta\cos\phi$ ， $3^{\frac{1}{2}}\sin\theta\sin\phi$ ， $3^{\frac{1}{2}}\cos\theta$ 的值。电子所占据轨道在某个方向成键的能力可认为比例于波函数在该方向上的数值。我把这个值（波函数的角度部分的数值）称为轨道的强度，用 s 表示。 s 轨道的 s 值在各个方向都相同，均等于1。 P_x 轨道的 s 值在 x 方向是1.732，其他方向较小。类似地， P_y 在 Y 轴方向的值是1.732，其他方向较小。因此，我们可以推断：含 p 轨道的键倾向于彼此互成 90° 的键角。这个推论已被某些分子的键角观察值所证实，例如硫化氢 H_2S 分子中，键角的实验值是 92.3° 。在硫化氢分子中， s 轨道被孤对电子所占据，基本上是剩下两个 p 轨道（稍具 s 性）成键。

在碳原子中不必直接用 s 轨道和三个 p 轨道来成键。代替它的是 s 和 p 轨道经线性组合所形成的杂化轨道。通过简单的计算发现，最好的 sp 杂化轨道具有25%的 s 性，75%的 p 性。而且能够形成四个这样的轨道，它们指向正四面体的四个顶点。

通过这样一个简单和直接的量子力学计算，从而获得了一个很显著的结果。这个结果就是：碳原子所能形成的最佳键轨道在互成 109.47° ，即四面体角的成键方向上有它们的极大值。因此这个简单的量子力学计算为Van't Hoff和LeBel 1874年所作的设想提供了理论基础，

当时他们假设由碳原子形成的四个单键呈四面体排布。

在1931年发表的这篇论文中,我指出过,当有两个 d 轨道可用来和 s 轨道及三个 p 轨道杂化时,能形成的六个等性键轨道的量佳组,相应于键的正八面体排布。当只利用一个 d 轨道时,可形成四个最佳杂化轨道,它们在同一平面上并且指向正方形的四个顶点。如果没有利用 d 轨道,象碳原子中那样,四个键指向四面体*的顶点。这些考虑为1893年瑞士化学家 A. Werner 对配合物所提出的结构,提供了量子力学的理论基础。

所有这些结果在我1939年初版、1940年第二版、1960年等三版的那本著作即《化学键的本质》(The Nature of the Chemical Bond)中讨论和扩充了。在这书中,还讨论了化学键理论的其他许多方面,包括分子在两个或多个价键结构间的共振、单电子键和叁电子键、共价键的部分离子性及电负性标度、键数和键长的关系、金属的电子结构和电中性原理等。

过渡金属的Werner配合物主要包括过渡金属原子和电负性很大的元素特别是氧、氮、氯等元素的原子之间的键合,几年前,我认识到,由过渡金属和电负性较小的元素,如碳、磷、砷、氢等形成的价键有很大差别。例如,钴原子有九个可用的 spd 轨道,因此它能够形成九个共价键。杂化轨道理论指出,应在理论角度为 73.15° 或 133.62° 的方向形成最佳键。1975年我讨论了过渡金属在形成共价键时其有效共价单键的半径,在后来的一系列论文中,我和同事们把杂化轨道理论用于许多化合物的研究中,其中也包括金属羰基化合物,本文的最后列出了这些论文。

spd 杂化轨道理论可以做出一些有趣的预测。例如,一个相当简单的计算表明,在一个钴原子结合着三个羰基而又和其他原子形成三个单键的这样的化合物中,羰基——钴——羰基间的键角应等于或接近 101.85° 。通过 spd 杂化轨道的简单定量处理所得到的这个理论值是十分确定的。对这种类型的钴的九个化合物发现平均值是 101.06° 。类似地,在铁原子结合着三个羰基而又和其他原子形成四个单键的这类化合物中,羰基——铁——羰基的键角预料为 94.5° 。对这种类型的四十五个化合物发现平均值是 95.6° 。对于其他种类的羰基化合物发现预算值与实测值也有类似的符合。

近年来,在金属有机化合物,特别是过渡金属有机化合物领域中有了巨大发展。而杂化轨道理论为讨论这领域的实验结果奠定了坚实的基础。

(本院化学系七七级学生管仕斌译自《分子科学与化学研究》1982年第4期)

*此处原文为octahedron(八面体)似有误,一译者,