

# 谈谈S—P杂化轨道间的 夹角公式的导出问题

管仕斌

无论是在无机化学还是有机化学等课程的教学,为了解释多原子分子的结构,例如 $\text{BF}_3$ 的平面三角形结构、 $\text{CH}_4$ 的正四面体结构等,势必要讲授杂化轨道理论。而在结构化学课程的教学,则要更深入地从理论计算上说明多原子分子的几何构型问题,这就必须推导杂化轨道角度部分最大值方向间的夹角计算公式

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

徐光宪先生在《物质结构》一书中比较详细地推导了这个公式<sup>[1]</sup>,但还有不少人对其中的某些推导过程不甚理解,特别是其中的

$$\int \psi_{p_i}\psi_{p_j}d\tau = \cos\theta_{ij} \int \psi_{p_i}^2d\tau = \cos\theta_{ij}$$

一式,人们更感离奇,对此议论纷纷。有说:徐先生的此式有问题,不正确;有说:此式在化学上行得通,但在数学上行不通;……。由于人们对此有异议,因此讨论S—P杂化轨道间的夹角公式的导出也就成之为一个问题。

所谓“杂化”,就是从同一原子的不同类型的能量相近的原子轨道(例如S和P)的线性组合构成新的原子轨道的过程。S—P杂化轨道的一般形式是

$$\psi = a\psi_s + b\psi_p \quad (1)$$

(1)式中 $\psi_p$ 可以是 $\psi_{p_x}$ 、 $\psi_{p_y}$ 和 $\psi_{p_z}$ 的任意线性组合,因此(1)式实际上表示了 $\psi_s$ 、 $\psi_{p_x}$ 、 $\psi_{p_y}$ 和 $\psi_{p_z}$ 四个轨道的任意线性组合,即对于 $\text{SP}^3$ 、 $\text{SP}^2$ 、 $\text{SP}$ 均适用。

杂化轨道 $\psi$ 也要满足归一化条件,即

$$\begin{aligned} \int \psi^2d\tau &= \int (a\psi_s + b\psi_p)^2d\tau \\ &= a^2 + b^2 = 1 \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式中 $a^2$ 称为杂化轨道 $\psi$ 中的S成份, $b^2$ 称为杂化轨道 $\psi$ 中的P成份。并令

$$\alpha = a^2, \quad \beta = b^2$$

由(2)式,得

$$\alpha = a^2, \quad \beta = 1 - \alpha \quad (3)$$

代入(1)式,得

$$\psi = \sqrt{\alpha}\psi_s + \sqrt{1-\alpha}\psi_p \quad (4)$$

我们知道,有几个原子轨道进行线性组合可以而且只能构成几个正交归一的杂化轨

道。因此，S—P杂化至少可以组成两个杂化轨道（当然，最多也只能组成四个杂化轨道），这样就牵涉到杂化轨道与杂化轨道间的夹角的问题。设S—P杂化所组成的杂化轨道中的两个杂化轨道分别用 $\psi_i$ 和 $\psi_j$ 表示，它们所含的S成分分别用 $\alpha_i$ 和 $\alpha_j$ 表示，则由（4）式，得

$$\psi_i = \sqrt{\alpha_i} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_i} \psi_{pi} \quad (5a)$$

$$\psi_j = \sqrt{\alpha_j} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_j} \psi_{pj} \quad (5b)$$

由 $\psi_i$ 和 $\psi_j$ 的正交条件，得

$$\begin{aligned} \int \psi_i \psi_j d\tau &= \int (\sqrt{\alpha_i} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_i} \psi_{pi})(\sqrt{\alpha_j} \psi_s + \sqrt{1-\alpha_j} \psi_{pj}) d\tau \\ &= \sqrt{\alpha_i \alpha_j} \int \psi_s^2 d\tau + \sqrt{(1-\alpha_i) \alpha_j} \int \psi_{pi} \psi_s d\tau \\ &\quad + \sqrt{(1-\alpha_j) \alpha_i} \int \psi_{pj} \psi_s d\tau + \sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)} \int \psi_{pi} \psi_{pj} d\tau \\ &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

根据原子轨道的归一性，（6）式中的第一项为

$$\sqrt{\alpha_i \alpha_j} \int \psi_s^2 d\tau = \sqrt{\alpha_i \alpha_j} \quad (7)$$

因为 $\psi_{pi}$ 、 $\psi_{pj}$ 是 $\psi_{px}$ 、 $\psi_{py}$ 、 $\psi_{pz}$ 的两种不同的组合，所以根据原子轨道S与 $P_x$ 、 $P_y$ 、 $P_z$ 的正交性，（6）式中的第二项和第三项为零，即

$$\sqrt{(1-\alpha_i) \alpha_j} \int \psi_{pi} \psi_s d\tau = 0 \quad (8)$$

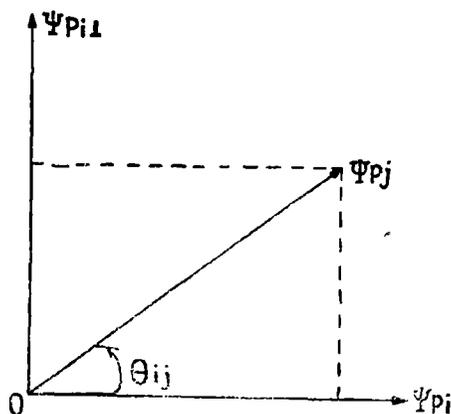
$$\sqrt{(1-\alpha_j) \alpha_i} \int \psi_{pj} \psi_s d\tau = 0 \quad (9)$$

因此，将（7）、（8）、（9）式代入（6）式，得

$$\sqrt{\alpha_i \alpha_j} + \sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)} \int \psi_{pi} \psi_{pj} d\tau = 0 \quad (10)$$

如果 $\psi_{pi}$ 和 $\psi_{pj}$ 间的夹角为 $\theta_{ij}$ ，由于S轨道的球形对称性，所以， $\theta_{ij}$ 也就是 $\psi_i$ 和 $\psi_j$ 间的夹角。

我们知道，P轨道 $\psi_{px}$ 、 $\psi_{py}$ 、 $\psi_{pz}$ 线性组合后所得的新轨道 $\psi_{pi}$ 、 $\psi_{pj}$ 仍是P轨道。这些都看作矢量，可以用矢量图来表示。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轨道的角度部分的最大值。P轨道的角度部分沿其他任何方向之值，即此矢量在该方向的分量。当把 $\psi_{pj}$ 看作一个矢量时，则可将它沿着与 $\psi_{pi}$ 平行的方向以及



分解情况如右图所示：

$$\psi_{pj} = |\psi_{pi}| \cos \theta_{ij} \rightarrow + |\psi_{pj}| \sin \theta_{ij} \rightarrow \quad (11)$$

因为  $\psi_{p_i}$ 、 $\psi_{p_j}$  和虚构的  $\psi_{p_{i\perp}}$  都是 P 轨道，只不过方向不同，其轨道角度部分沿对称轴方向的值即模的长度  $|\psi_{p_i}|$  与  $|\psi_{p_j}|$ 、 $|\psi_{p_{i\perp}}|$  相等，因此 (11) 式可写为

$$\begin{aligned}\psi_{p_i} &= \overrightarrow{|\psi_{p_i}| \cos \theta_{ij}} + \overrightarrow{|\psi_{p_{i\perp}}| \sin \theta_{ij}} \\ &= \psi_{p_i} \cos \theta_{ij} + \psi_{p_{i\perp}} \sin \theta_{ij}\end{aligned}\quad (12)$$

$$\begin{aligned}\therefore \int \psi_{p_i} \psi_{p_j} d\tau &= \int \psi_{p_i} (\psi_{p_i} \cos \theta_{ij} + \psi_{p_{i\perp}} \sin \theta_{ij}) d\tau \\ &= \cos \theta_{ij} \int \psi_{p_i}^2 d\tau + \sin \theta_{ij} \int \psi_{p_i} \psi_{p_{i\perp}} d\tau\end{aligned}$$

由于  $\psi_{p_i}$  与  $\psi_{p_{i\perp}}$  的归一性以及  $\psi_{p_{i\perp}}$  的正交性（因为虚构的  $\psi_{p_{i\perp}}$  与  $\psi_{p_i}$  垂直），故

$$\begin{aligned}\int \psi_{p_i} \psi_{p_j} d\tau &= \cos \theta_{ij} \int \psi_{p_i}^2 d\tau \\ &= \cos \theta_{ij}\end{aligned}\quad (13)$$

这就是前面提到的徐光宪先生所著《物质结构》一书中的人们普遍认为难于理解的那个式子的由来。从此推导可以看出，此式没有问题，完全正确。所谓“在化学上行得通，但在数学上行不通”的说法也是没有道理的。有些人之所以产生这种说法，是由于他们没有把  $\psi_{p_i}$ 、 $\psi_{p_j}$ 、……看作矢量，结果认为 (13) 式推不出来，或者认为那种推导在数学上行不通；或者虽然把它们看作矢量，但没有注意到其物理意义，即它们的模  $|\psi_{p_i}|$ 、 $|\psi_{p_j}|$ 、……是相等的，因此误以为此式的推导有问题，“在数学上行不通”；或者虽然把  $\psi_{p_i}$ 、 $\psi_{p_j}$ 、……当作矢量看待，并且也注意到了物理意义，认为这个推导过程“在化学上行得通”，但是没有注意到在数学上也还有个“定解条件”问题，只是机械地用数学公式看待这个推导过程，认为其中所用符号比较“混乱”，“在数学上行不通”。对此问题的以上这些看法都是片面的，不正确的。只要我们在数学的角度上注意到“定解条件”，在化学的角度上注意到“物理意义”，对此式的推导就会有一个比较全面的、正确的认识和理解。

现在，让我们将 (13) 式代入 (10) 式，就会得到

$$\sqrt{\alpha_i \alpha_j} + \sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)} \cos \theta_{ij} = 0 \quad (14)$$

由此可求得两个杂化轨道之间夹角的余弦

$$\cos \theta_{ij} = -\sqrt{\frac{\alpha_i \alpha_j}{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}} \quad (15)$$

再进而就可求得两杂化轨道之间的夹角了。

对于等性的 S—P 杂化，各杂化轨道中所含 S 成份必然相等（这时 P 的成份也必然会相等），即

$$\alpha_i = \alpha_j$$

此时  $\theta$  和  $\alpha$  之脚注都可以略去。因此，对于等性 S—P 杂化，就有

$$\cos \theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (16)$$

以上就是 S—P 杂化轨道间夹角公式的推导全过程。

### 参 考 文 献

[1] 徐光宪编著，《物质结构》下册，人民教育出版社，310（1961）。