

§ 2-4、杂化轨道理论

一、概念

1、杂化及杂化轨道

同一原子中能量相近的价原子轨道，经过“微扰”，线性组合成同数目新原子轨道的过程叫杂化，所得的新原子轨道叫杂化轨道

2、杂化过程的数学表达式：

$$\phi_k = \sum_{i=1}^n c_{ki} \phi_i \left\{ \begin{array}{l} \text{杂化轨道仍为原子轨道} \\ \text{轨道数目守恒} \end{array} \right.$$

二、杂化的物理含义

- 方向和形状的改变
- 成键能力增大
- 成键后体系能量降低

三、杂化理论三条基本原则

1、归一性

$$\begin{aligned}\int \phi_k^{\text{杂}} \phi_k^{\text{杂}} d\tau &= \int \left(\sum_{i=1}^n c_{ki} \phi_i \right) \left(\sum_{j=1}^n c_{kj} \phi_j \right) d\tau \\ &= \sum_{i,j=1}^n c_{ki} c_{kj} \int \phi_i \phi_j d\tau = c_{k1}^2 + c_{k2}^2 + \cdots + c_{kn}^2 = 1\end{aligned}$$

2、单位轨道贡献

$$\sum_{k=1}^n c_{ki}^2 = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + \cdots + c_{ni}^2 = 1$$

如在 sp^3 杂化中，s轨道： $c_{1s}^2 + c_{2s}^2 + c_{3s}^2 + c_{4s}^2 = 1$

物理意义：在杂化过程中每一个杂化的价轨道在所有n个新的杂化轨道中所占成分之和为1.

等性杂化：

$$c_{1i}^2 = c_{2i}^2 = \cdots = c_{ni}^2 = \frac{1}{n}$$

不等性杂化：

$$c_{ki}^2 \neq \frac{1}{n}$$

如 H_2O 和 NH_3 —— sp^3 不等性杂化

因在O.N中其孤对电子占据的杂化轨道s成分高，其它轨道则p成分高.

3、杂化轨道的正交性

$$\int \phi_k^{\text{杂}} \phi_l^{\text{杂}} d\tau = 0 \quad l \neq k$$

四、杂化轨道间的夹角

推导后得:

$$\cos \theta_{kl} = -\left(\frac{1}{n_k n_l}\right)^{\frac{1}{2}}$$

对于等性杂化 sp, sp^2, sp^3 . $n_k = n_l$ 则:

$$\cos \theta_{kl} = -\frac{1}{n}$$

若 n 分别为 1, 2, 3. 则:

$$\cos \theta_{kl} = -1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{3}$$

$$\theta_{kl} = 180^\circ, 120^\circ, 109^\circ 28' 16.4''$$

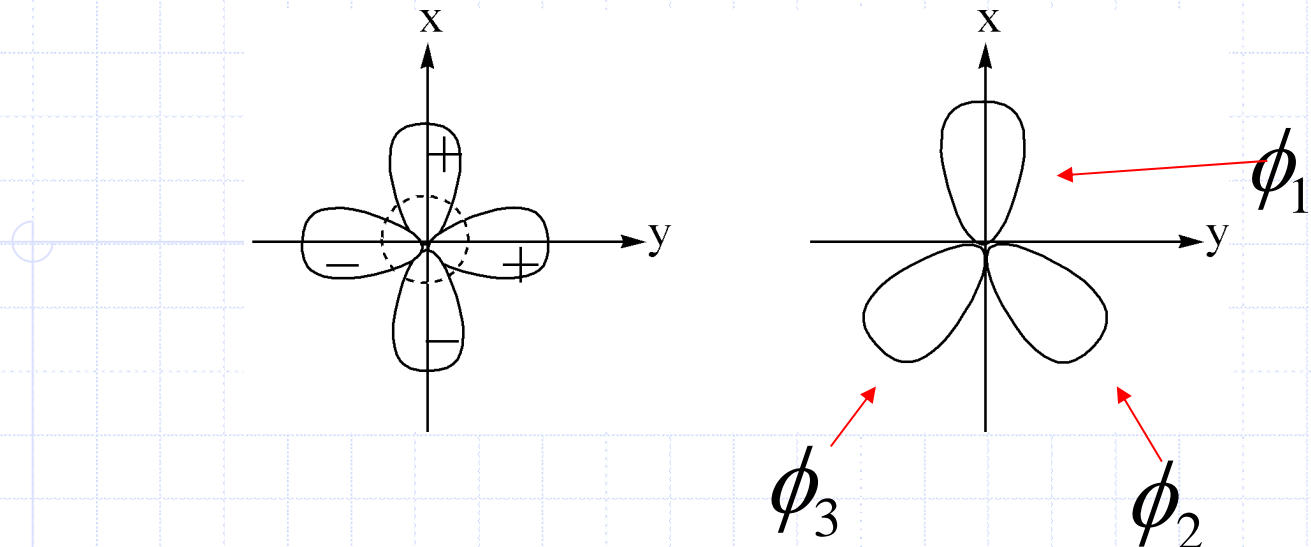
五. 杂化轨道理论的应用

求 sp^2 等性杂化轨道的表达式:

设 s, p_x, p_y 参加等性杂化[每个杂化轨道 s 成分为 $1/3$, p 成分(包括 p_x, p_y)为 $2/3$]

$$\phi = s + p_x + p_y \quad (\text{试探函数})$$

杂化轨道在 xy 平面上的取向如下图:



$\phi_1 = c_1\phi_s + c_2\phi_{px}$ 因x轴与 p_y 节面共面，则轨道 p_y 对 ϕ_1 无贡献

$$\phi_2 = c_3\phi_s - c_4\phi_{px} + c_5\phi_{py}$$

$$\phi_3 = c_6\phi_s - c_7\phi_{px} - c_8\phi_{py}$$

根据单位轨道贡献，则：

$$c_1^2 + c_3^2 + c_6^2 = 3c_1^2 = 1$$

$$c_1 = c_3 = c_6 = \sqrt{\frac{1}{3}} \quad (\text{等性杂化})$$

根据归一性, 则:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1 \quad c_2^2 = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \quad c_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

根据对称性, 则:

$$c_4 = c_7 \quad c_5 = c_8$$

$$c_2^2 + c_4^2 + c_7^2 = \frac{2}{3} + 2c_4^2 = 1 \quad c_4 = c_7 = \sqrt{\frac{1}{6}}$$

$$c_5^2 + c_8^2 = 2c_5^2 = 1 \quad c_5 = c_8 = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

故得:

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{px} \quad \phi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{px} + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{py}$$

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{px} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{py}$$