

第五章 多原子分子的结构和性质

5.1 价电子对互斥理论

价电子对包括成键电子对(bp)和孤电子对(lp)，不包括形成 π 键的电子，双键和三键只算一个价电子对，若形成共轭 π 键，需参照5.5节方法处理。

原子周围各个价电子对之间由于互相排斥，在键长一定的条件下，互相间距越远越稳定。

价电子对之间斥力的来源：静电排斥；Pauli斥力。

为使价电子对间互相远离，可将价电子对看作等距排布在一个球面上，形成多面体。

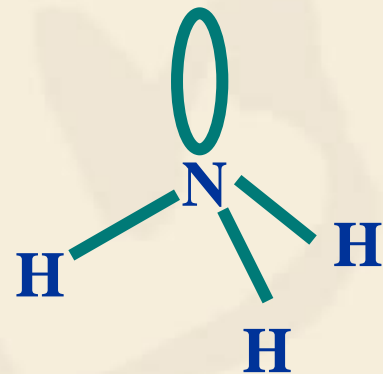
价电子对间斥力大小顺序：

孤对电子间>>孤对电子-成键电子对>成键电子对间

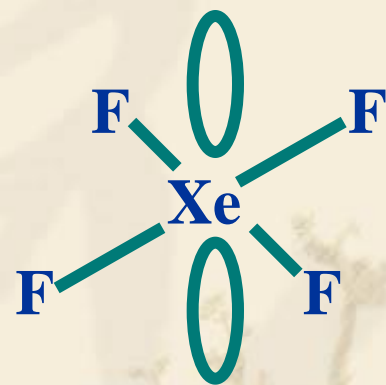
成键电子对间斥力大小顺序：三键>双键>单键

对于所有价电子对，夹角越大越稳定。由于孤对电子间斥力很大，所以，孤对电子间的夹角**一定要大于90度**，另外，成90度的孤对电子-成键电子对越少越稳定。

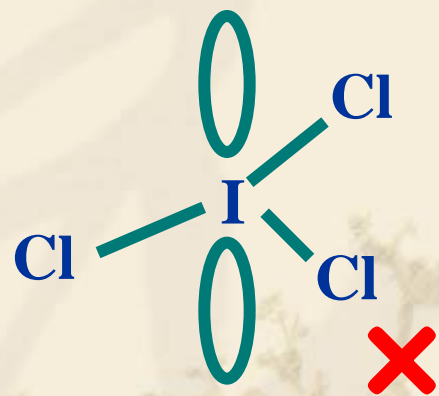
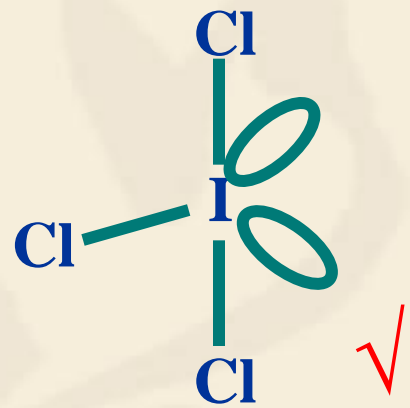
例：氨分子。氮原子与三个氢原子形成N-H键，另有一孤对电子，共四个价电子对，采用四面体排列，孤对电子是其中一个顶点。由于孤对电子斥力大，所以，N-H键之间夹角小于109度。



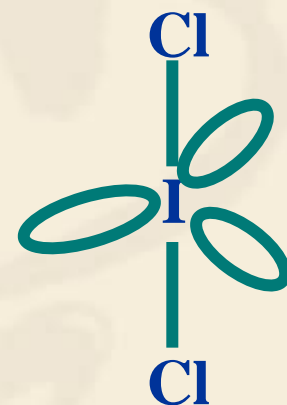
例：四氟化氙分子。中心氙原子与四个氟原子形成Xe-F键，另有两对孤对电子，共六个价电子对，采用八面体排列，由于孤对电子间斥力很大，夹角必须大于90度，所以，两对孤电子对在一直线上，四个氟原子在一个平面上，分子为正方形。



例：三氯化碘分子。中心碘原子与三个氯原子形成Cl-I键，另有两对孤对电子，共五个价电子对，采用三方双锥体排列。由于孤对电子间斥力大，它们的夹角必须大于90度。另外当孤对电子与成键电子对间的夹角是90度的构型，比夹角大于90度的构型斥力大。左边第二种构型中，由于成90度的孤对电子-成键电子对有6个，而第一个构型中只有4个，所以第一个构型更稳定，为T型。



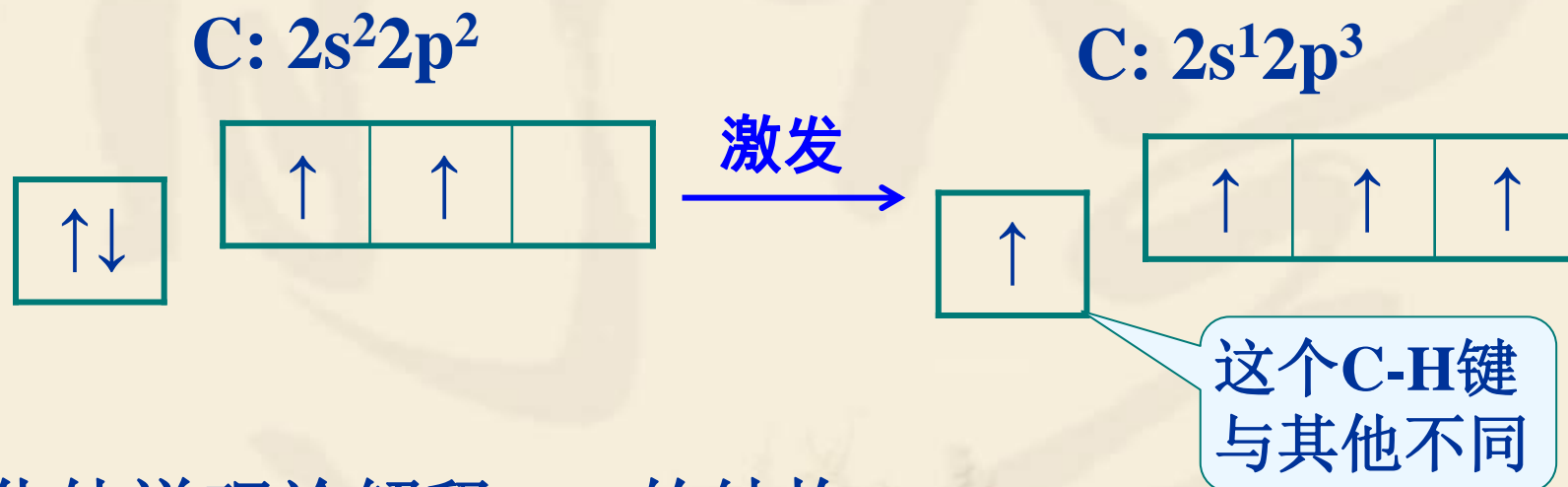
例：二氯化碘负离子。中心碘原子与两个氯原子形成I-Cl键，另有三对孤对电子，共五个价电子对，采用三角双锥排列，由于孤对电子间斥力很大，夹角必须大于90度，所以，三对孤电子对只能在一个平面上排成等边三角形，两个氯原子在一根直线，分子为直线形。



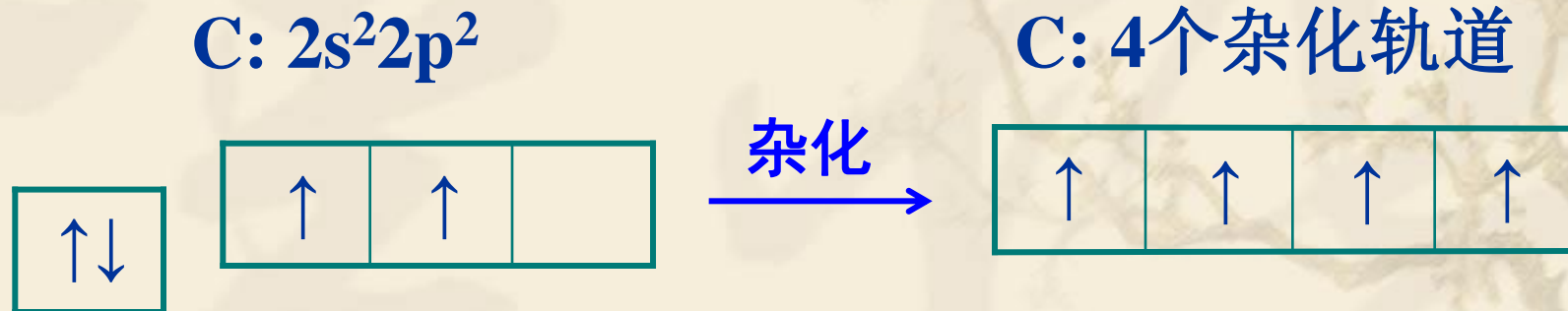
价电子对互斥理论对某些化合物判断不准，如 CaF_2 是V型而不是预期的直线，也不能用于过渡金属化合物，除非金属原子具有全充满或半充满或全空的d轨道。

5.2 杂化轨道理论

原始的价键理论解释CH₄的结构



杂化轨道理论解释CH₄的结构



杂化轨道的构成

为了更有效地形成化学键，同一个原子中能量相近的几个原子轨道能够重新组合成数目相同的几个新的原子轨道，这个过程称为杂化，新轨道称为杂化轨道。若几个杂化轨道所含有的s、p、d等轨道的成分分别相同，则称为等性杂化轨道，不相同则称为不等性杂化轨道。

杂化时，轨道数目不变，但是轨道的空间分布和能级都发生了变化。

原子轨道杂化的数学公式：s、p杂化

$$\psi_i = a_i s + b_i p_i = \sqrt{\alpha_i} s + \sqrt{\beta_i} p_i$$

其中： $p_i = c_{ip_x} p_x + c_{ip_y} p_y + c_{ip_z} p_z$

α_i, β_i 分别表示s,p轨道在杂化轨道中占的比例， $|c_{ip_x}|^2$ 表示 p_x 轨道在第*i*个杂化轨道的p成分中所占比例，余类推。这些系数必须满足归一化条件：

本章都采用
实函数形式
的波函数！

$$\int \psi_i^2 d\tau = 1 \rightarrow a_i^2 + b_i^2 = \alpha_i + \beta_i = 1$$

$$\int p_i^2 d\tau = 1 \rightarrow c_{ip_x}^2 + c_{ip_y}^2 + c_{ip_z}^2 = 1$$

其中用到：s, p_x, p_y, p_z 等原子轨道都是正交归一的。

杂化轨道的性质：

性质1：杂化轨道的个数和参与杂化的原子轨道相等。

性质2：将所有杂化轨道中的某类原子轨道所占比例相加，得到的结果就是参与杂化的这类原子轨道个数。比如sp³杂化是1个s和3个p轨道杂化，构成4个杂化轨道，那么将四个杂化轨道中p轨道所占比例相加，得到3。

性质3：杂化轨道与构成它的原子轨道一样，也满足正交归一化条件，即

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = \begin{cases} 1; & i = j \\ 0; & i \neq j \end{cases}$$

注意：虽然杂化轨道的形式与LCAO-MO一样，也是由原子轨道线性组合得到，但是意义不同。参与杂化的原子轨道都来自同一个原子，而组成分子轨道的原子轨道来自不同的原子，因此杂化轨道仍然是原子轨道，属于一个原子，而分子轨道则属于整个分子。

价键理论有逐渐被分子轨道理论所代替的趋势，但是在组成分子轨道时，先将每个原子的原子轨道杂化，然后再由不同原子的杂化轨道组成分子轨道，可以使分子轨道计算简化。

杂化轨道的方向

杂化轨道的空间取向并不是任意的，各个杂化轨道之间的夹角要尽可能大。

两个杂化轨道间的夹角公式：

$$\sqrt{\alpha_i \alpha_j} + \sqrt{\beta_i \beta_j} \cos \theta_{ij} = 0$$

其中 θ_{ij} 表示杂化轨道 i 和 j 间的夹角， α_i 、 β_i 分别表示杂化轨道 i 中 s 、 p 轨道所占的比例，显然 $\alpha_i + \beta_i = 1$ 。

对于 sp^1, sp^2, sp^3 杂化来说，上式等价于：

$$\cos \theta_{ij} = \int \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j d\tau = -\sqrt{(\alpha_i \alpha_j) / (\beta_i \beta_j)}$$

其中 \mathbf{p}_i 是杂化轨道 ψ_i 中的归一化的 p 轨道组合。

等性杂化轨道：以sp³杂化为例

每个杂化轨道中，有1/4是s轨道，3/4是p轨道

$$\psi_i = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{p}_i; \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\mathbf{p}_i = a_{ip_x}\mathbf{p}_x + a_{ip_y}\mathbf{p}_y + a_{ip_z}\mathbf{p}_z$$

$$\int |\mathbf{p}_i|^2 d\tau = a_{ip_x}^2 + a_{ip_y}^2 + a_{ip_z}^2 = 1$$

由于波函数的表达式与坐标系的选取有关，必须首先建立坐标系。一般总是将x轴与 ψ_1 重合， ψ_2 在x-y平面，这样 ψ_1 就不含 \mathbf{p}_y 和 \mathbf{p}_z ， ψ_2 就不含 \mathbf{p}_z

$$\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_x \Rightarrow \psi_1 = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{p}_x$$

ψ_2 不含 p_z :

$$\mathbf{p}_2 = a_{2p_x} \mathbf{p}_x + a_{2p_y} \mathbf{p}_y \Rightarrow \psi_2 = \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}(a_{2p_x} \mathbf{p}_x + a_{2p_y} \mathbf{p}_y)$$

下面的任务就是求出 a_{2p_x} , a_{2p_y} , 将 \mathbf{p}_2 代入归一化公式, 并将 ψ_1, ψ_2 代入表示杂化轨道正交的公式:

$$\begin{cases} \int \mathbf{p}_2^2 d\tau = a_{2p_x}^2 + a_{2p_y}^2 = 1 \\ \int \psi_1 \psi_2 d\tau = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} a_{2p_x} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a_{2p_x} = -\frac{1}{3} \\ a_{2p_y} = \pm \frac{2\sqrt{2}}{3} \end{cases}$$

上面的积分式中要用到s轨道和p轨道的正交归一性。

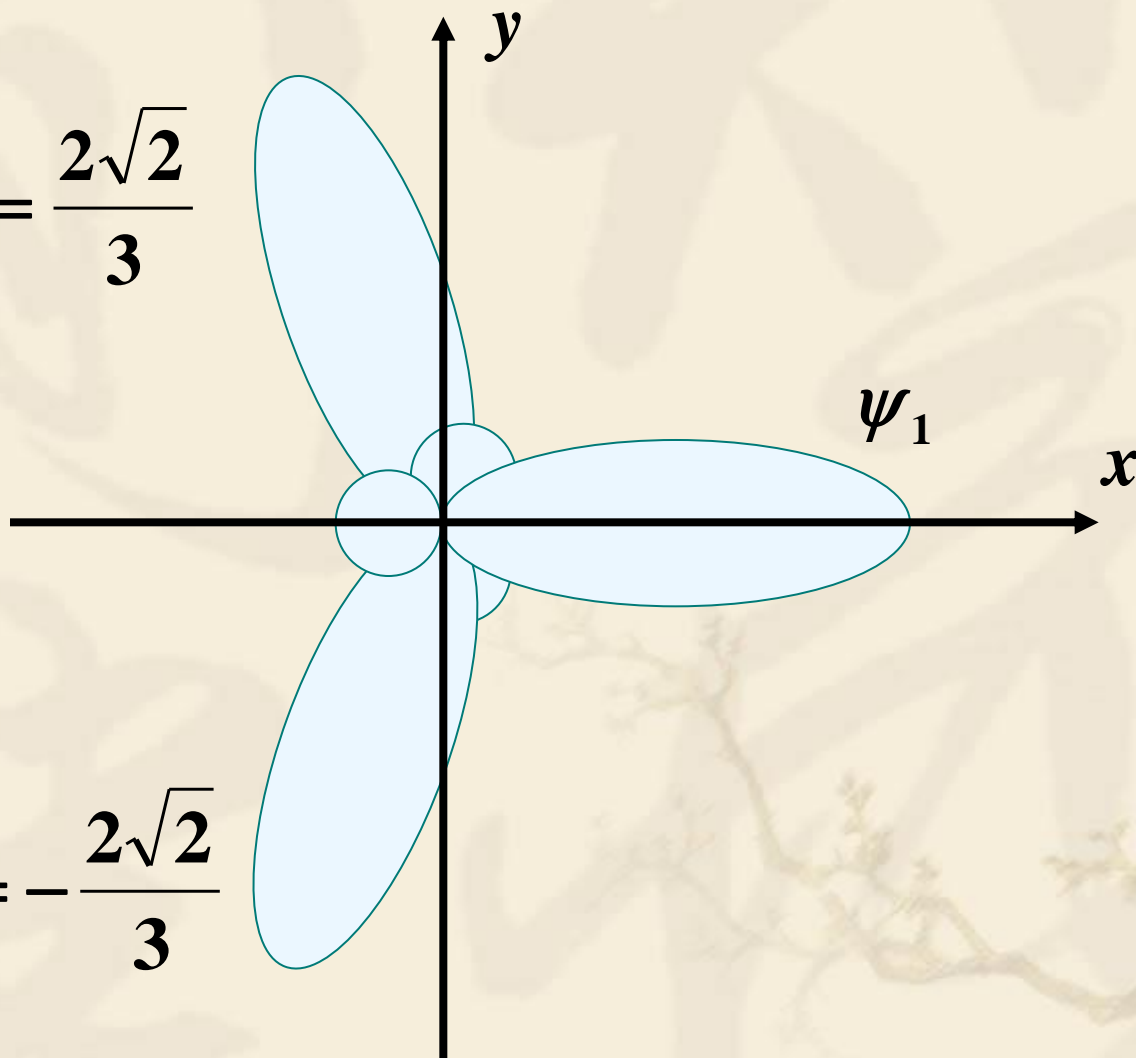
$$\int s^2 d\tau = \int p_x^2 d\tau = \int p_y^2 d\tau = 1$$

$$\int sp_x d\tau = \int sp_y d\tau = \int p_x p_y d\tau = 0$$

有两组解，代表两种情况：

$$\psi_2 : a_{2p_y} = \frac{2\sqrt{2}}{3}$$

$$\psi_2 : a_{2p_y} = -\frac{2\sqrt{2}}{3}$$



两个解任意取一即可，不妨取 $a_{2p_y} = \frac{2\sqrt{2}}{3}$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}s - \frac{\sqrt{3}}{6}p_x + \frac{\sqrt{6}}{3}p_y$$

下面求第三个杂化轨道，

$$p_3 = a_{3p_x}p_x + a_{3p_y}p_y + a_{3p_z}p_z$$

$$\begin{cases} a_{3p_x}^2 + a_{3p_y}^2 + a_{3p_z}^2 = 1 \\ \int \psi_1 \psi_3 d\tau = (1 + 3a_{3p_x})/4 = 0 \\ \int \psi_2 \psi_3 d\tau = (1 - a_{3p_x} + 2\sqrt{2}a_{3p_y})/4 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a_{3p_x} = -1/3 \\ a_{3p_y} = -\sqrt{2}/3 \\ a_{3p_z} = \pm\sqrt{6}/3 \end{cases}$$

两个解任意取一即可，不妨取 $a_{3p_z} = \sqrt{6}/3$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}s - \frac{\sqrt{3}}{6}p_x - \frac{\sqrt{6}}{6}p_y + \frac{\sqrt{2}}{2}p_z$$

同理，我们得：

$$\psi_4 = \frac{1}{2}s - \frac{\sqrt{3}}{6}p_x - \frac{\sqrt{6}}{6}p_y - \frac{\sqrt{2}}{2}p_z$$

用夹角公式计算各杂化轨道间夹角

比如1，2间夹角， $\alpha = 1/4$ $\beta = 3/4$

$$\cos\theta_{12} = -1/3 \Rightarrow \theta_{12} = 109.5^\circ$$

不等性杂化

例：水

氧原子的2s和2p轨道进行 sp^3 杂化，其中两个杂化轨道与氢原子组成共价键，另两个杂化轨道为孤对电子。两个共价键的s,p成分相同，两个孤对电子的s,p成分相同，但共价键与孤对电子不同。

由于是不等性杂化，杂化轨道的成分与等性杂化不同，轨道间的夹角也不同，一般情况下，要么已知轨道间夹角，求出轨道成分，要么已知轨道成分，求出轨道夹角。以前一种情况为例。

水分子中，两根H-O键间的夹角为 104.5°

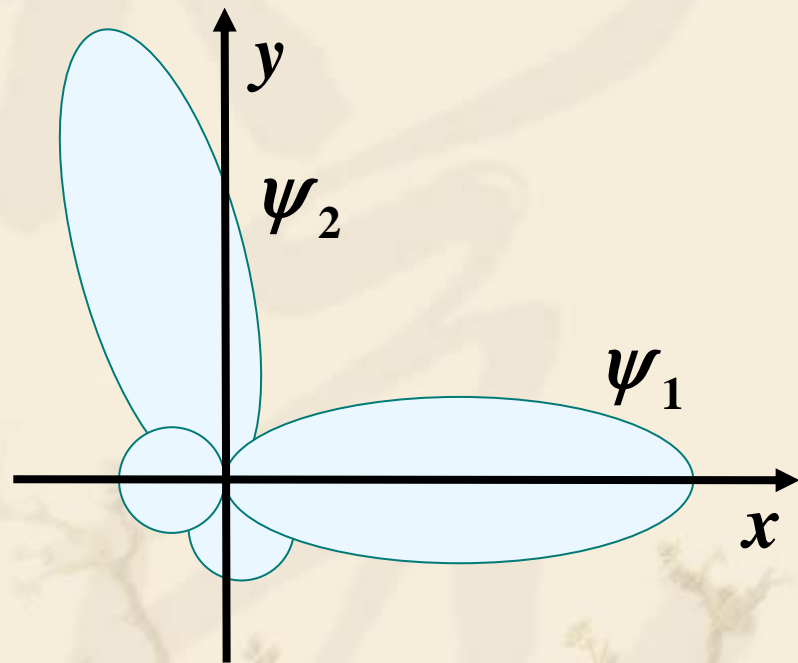
首先建立坐标系，将其中一根H-O键的杂化轨道放在x轴上，另一个在x-y平面：

$$\psi_1 = \sqrt{\alpha_1}s + \sqrt{\beta_1}\mathbf{p}_1 \quad \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_x$$

$$\psi_2 = \sqrt{\alpha_2}s + \sqrt{\beta_2}\mathbf{p}_2$$

$$\mathbf{p}_2 = a_{2p_x}\mathbf{p}_x + a_{2p_y}\mathbf{p}_y$$

$$a_{2p_x}^2 + a_{2p_y}^2 = 1$$



由于两个H-O键是相同的，所以他们的成分相同

$$\alpha_1 = \alpha_2; \quad \beta_1 = \beta_2$$

归一化: $\int \psi_1^2 d\tau = \alpha_1 + \beta_1 = 1$

正交性: $0 = \int \psi_1 \psi_2 d\tau = \alpha_1 + \beta_1 \int p_1 p_2 d\tau$

$\xrightarrow{\text{夹角公式}} \alpha_1 + \beta_1 \cos 104.5$

$$\begin{cases} \alpha_1 + \beta_1 = 1 \\ \alpha_1 + \beta_1 \cos 104.5 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha_1 = 0.2002 \\ \beta_1 = 0.7998 \end{cases}$$

不妨取 $\sqrt{\alpha_1} = \sqrt{\alpha_2} = 0.4474$; $\sqrt{\beta_1} = \sqrt{\beta_2} = 0.8943$

将 $p_1 = p_x$, $p_2 = a_{2p_x} p_x + a_{2p_y} p_y$ 代入夹角公式:

$$\cos 104.5 = \int p_1 p_2 d\tau = a_{2p_x} = -0.2504$$

$$a_{2p_y} = \pm \sqrt{1 - a_{2p_x}^2} = \pm 0.9681 (\text{任意取其中一个})$$

结果:

每个H-O键中s轨道成分占20.02%， p轨道占79.98%

每对孤对电子中s轨道占 $(1-2 \times 20.02\%)/2=29.98\%$,
p轨道占 $(3-2 \times 79.98\%)/2=70.02\%$

H-O键中杂化轨道的表达式为:

$$\psi_1 = 0.4474s + 0.8943p_x$$

$$\begin{aligned}\psi_2 &= 0.4474s + 0.8943(-0.2504p_x + 0.9681p_y) \\ &= 0.4474s - 0.2239p_x + 0.8658p_y\end{aligned}$$

例：氨

氮原子的2s和2p轨道进行 sp^3 杂化，其中三个杂化轨道与氢原子组成共价键，另一个杂化轨道为孤对电子。三个N-H共价键的s,p成分相同，但共价键与孤对电子不同。实验测定N-H键之间的夹角为107.3度，仿照前面水分子的做法，我们可以求得，N-H杂化轨道中，s轨道占23%，p轨道占77%。

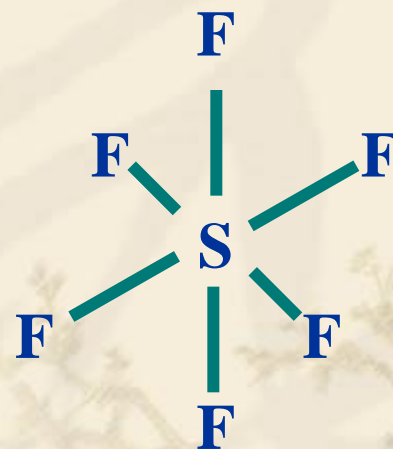
有d轨道参加的杂化

d^2sp^3 或 sp^3d^2 对应正八面体构型

其中的d轨道为： $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2}

注：一般不区分d轨道来自s，p轨道的内层还是同一层。

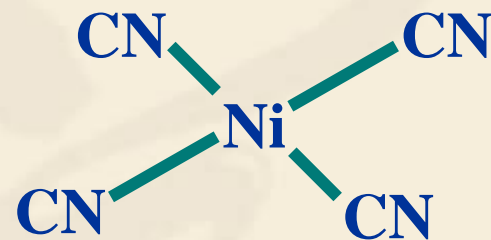
这样构成的六个杂化轨道都在坐标轴上，每个坐标轴上分别有两个杂化轨道。比如 SF_6 。



dsp^2 对应平面正方形构型

其中的p,d轨道为: $p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$

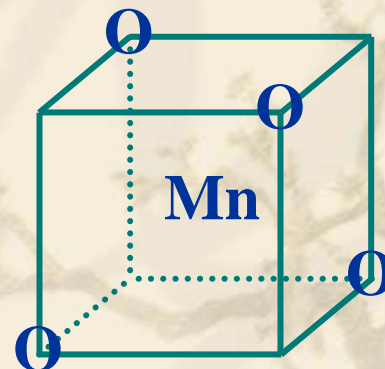
这样构成的四个杂化轨道坐落在x和y坐标轴上, 每个坐标轴上分别有两个杂化轨道。比如 $Ni(CN)_4^{2-}$ 。



sd^3 对应正四面体构型, 与甲烷(sp^3)类似

其中的d轨道为: d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}

这样构成的四个杂化轨道位置如右图。比如 MnO_4^- 。

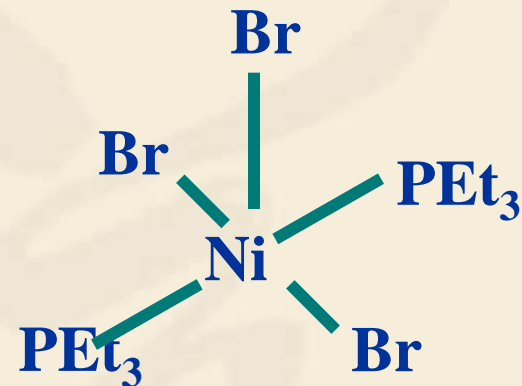


dsp^3 对应两种构型

如果其中的d轨道为 $\text{d}_{x^2-y^2}$ ，对应四方锥，中心一般为过渡金属原子。

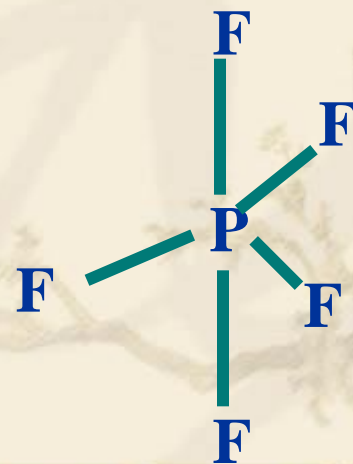
这样构成的5个杂化轨道，其中4个指向底面四个角，一个在z轴上。

比如 $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\text{Br}_3$ ， IF_5



如果其中的d轨道为 d_{z^2} ，对应三角双锥

这样构成的5个杂化轨道，其中三个在xy平面上，二个在z轴上。比如 PF_5 。



一些常见的杂化轨道

杂化轨道	参与杂化的原子轨道	构型(无孤对)	实例
sp	s, p_z	直线形	CO_2, N_3^-
sp^2	s, p_x, p_y	平面三角形	BF_3, SO_3
sp^3	s, p_x, p_y, p_z	四面体形	CH_4
sd^3	$s, d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}$	四面体形	MnO_4^-
dsp^2	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	平面四方形	$Ni(CN)_4^{2-}$
dsp^3	$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	三方双锥形	PF_5
dsp^3	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	四方锥形	$Ni(PEt_3)_2Br_3$
d^2sp^3	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	正八面体形	SF_6

讨论



对特定构型，其杂化类型不是唯一的。

例： sp^3 ， sd^3 均为四面体构型， MnO_4^- 为 sd^3 杂化



对特定构型，同类原子轨道的选择也不是任意的。

例：正八面体的 $sp^3d^2(d^2sp^3)$ 只能是 d_{z^2} ， $d_{x^2-y^2}$

用杂化轨道理论讨论分子性质

杂化轨道形成较强 σ 键，剩余轨道可以形成 π 键

例：乙烯

在 C_2H_4 中，碳以 sp^2 杂化，三个杂化轨道分别与另一个碳原子和两个氢原子形成三个 σ 键，碳还有一个未杂化的 2p_z 轨道电子，与另一个碳的未杂化的 2p_z 电子形成 π 键。

σ 键比 π 键稳定，当化学反应中前者转变为后者时，一般为吸热反应，反之为放热反应。

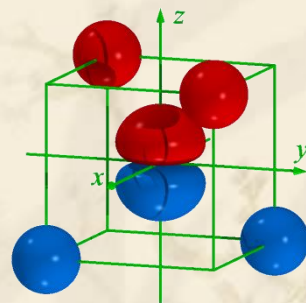
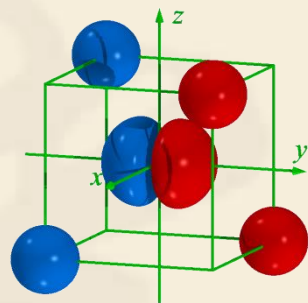
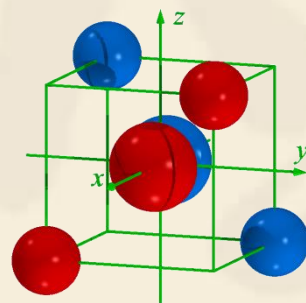
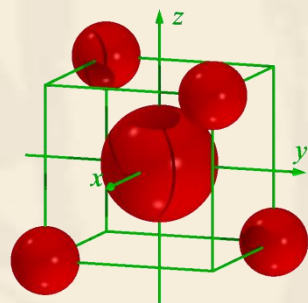
例：乙烷裂解生成乙烯和氢。

5.3 离域分子轨道理论

在单电子近似下，由变分原理直接求得的分子轨道是单电子薛定谔方程的本征函数，它具有确定的能量，称为正则分子轨道。参与构成正则分子轨道的原子轨道遍及整个分子中的所有原子，所以轨道中的电子属于整个分子，是离域的。

由于是单电子薛定谔方程的本征函数，离域分子轨道对于电离、激发等单电子过程的描述较为符合实际。

例：甲烷。采用四个氢原子的1s轨道和碳原子的2s, 2p_x, 2p_y和2p_z轨道构成八个分子轨道。



对称性匹配的原子轨道安排方式

CH₄的成键和反键离域分子轨道 (即正则分子轨道CMO)

成键离域分子轨道

(正则分子轨道CMO)

$$a_1 : \psi_s = s + \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_x = p_x + \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_y = p_y + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_z = p_z + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$$

反键离域分子轨道

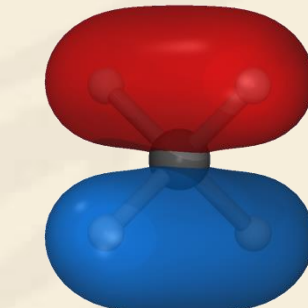
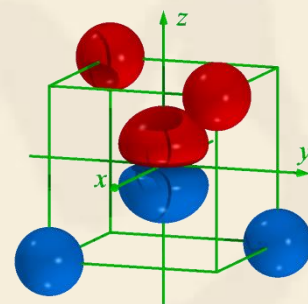
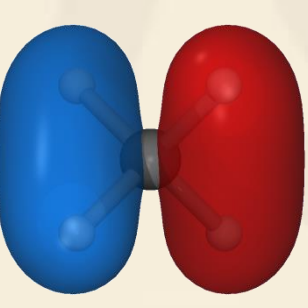
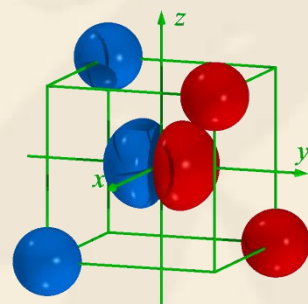
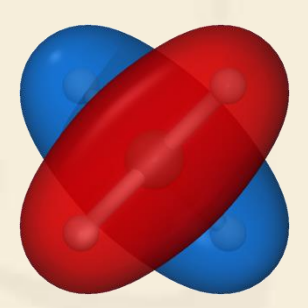
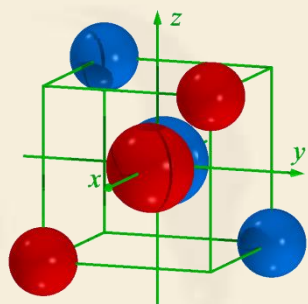
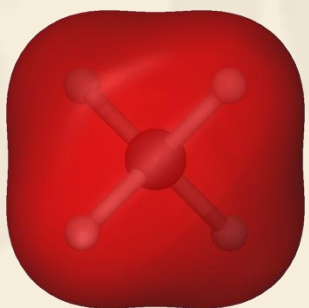
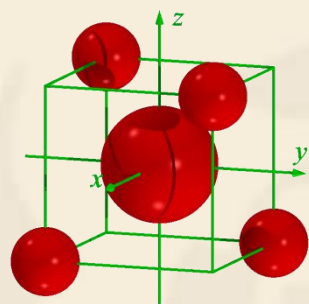
(正则分子轨道CMO)

$$a_1^* : \psi_s^* = s - \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1^* : \psi_x^* = p_x - \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$$

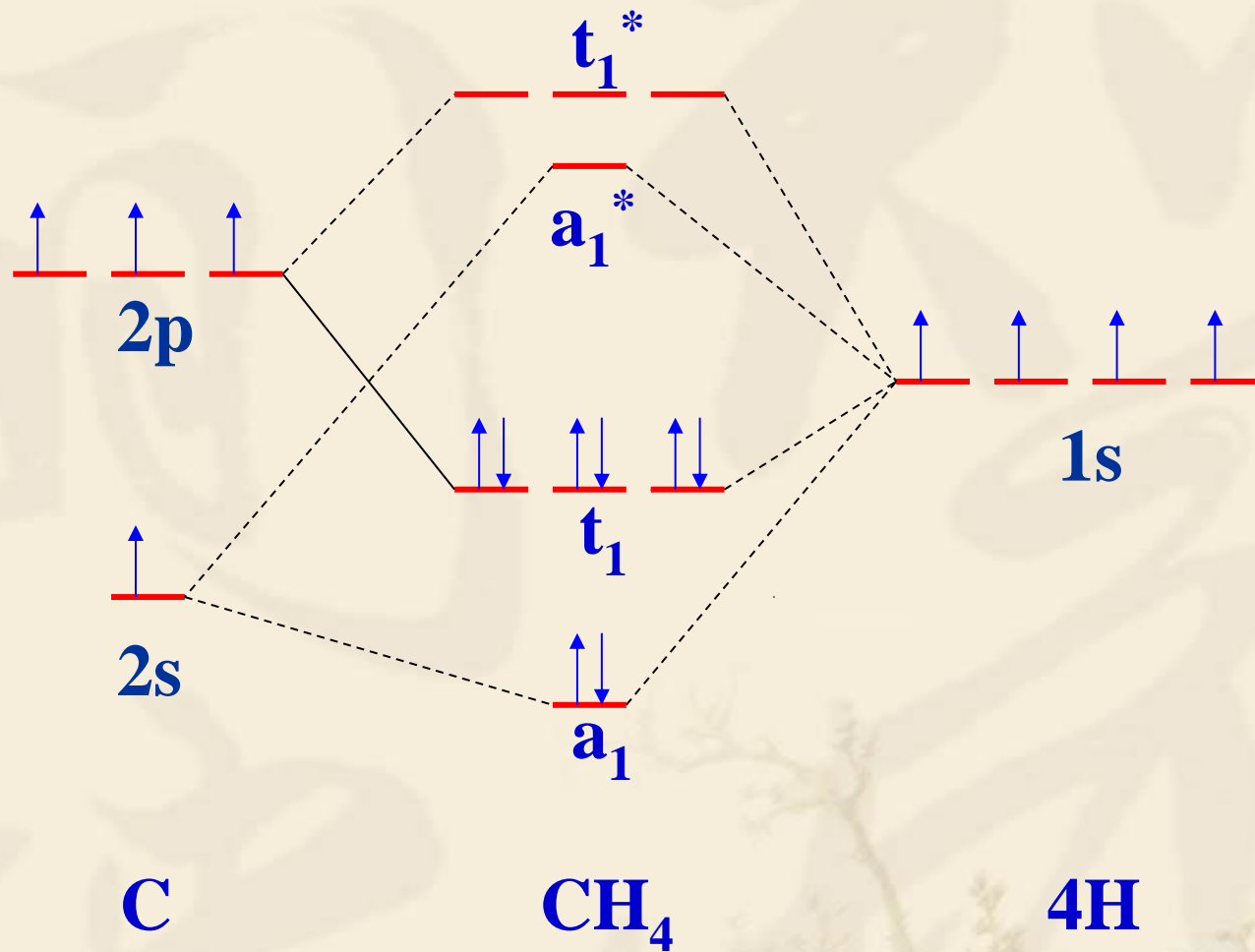
$$t_1^* : \psi_y^* = p_y - \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1^* : \psi_z^* = p_z - \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$$

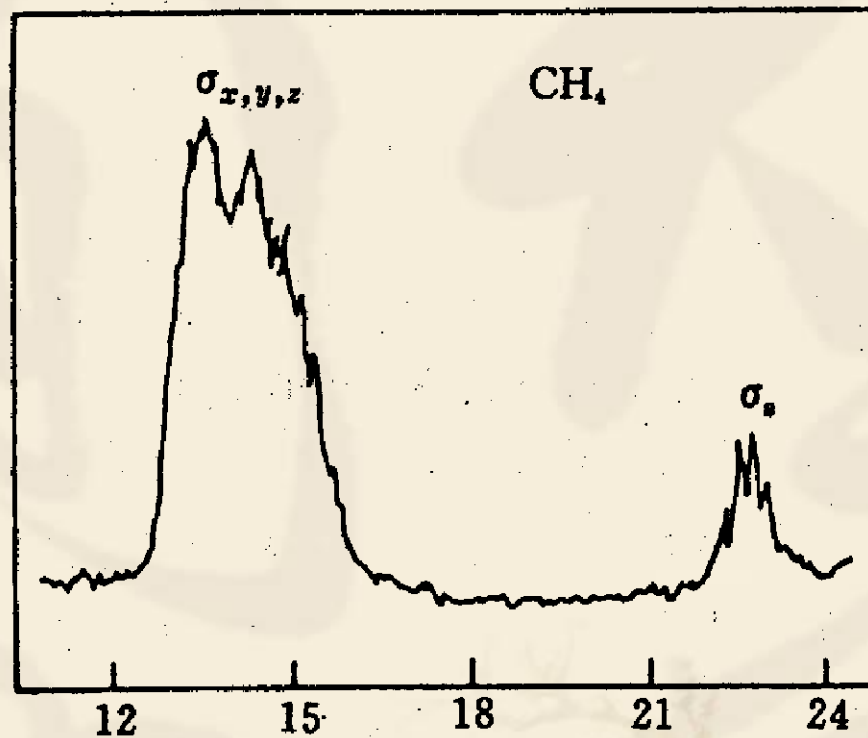


四个成键分子轨道的波函数形状

每个轨道的电子云分布在整個分子范围，电子云并不是局限在分子的某个局部，因此称为“离域”。它与传统化学键局限在两个原子之间的图象不符，**不能把分子轨道理论中的成键轨道简单与化学键联系起来。**



CH_4 离域分子轨道能级图



I/eV

CH_4 的光电子能谱图

将离域分子轨道重新线性组合得到定域分子轨道。

成键离域分子轨道

成键定域分子轨道

$$a_1 : \psi_s = s + \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_x = p_x + \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_y = p_y + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$$

$$t_1 : \psi_z = p_z + \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$$

$$\psi'_a = 1s_a + \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\psi'_b = 1s_b + \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\psi'_c = 1s_c + \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$\psi'_d = 1s_d + \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

碳原子四个 sp^3 杂化轨道

一个杂化轨道和一个氢原子构成一个 σ 键，电子云就定域在碳和一个氢原子之间，与化学键图像吻合。

CH₄ 正则 MO 与定域键模型的联系

正则MO上的8个电子，每个电子都遍及所有原子，这8个电子在整个分子中分摊，其结果是每个C与H之间分摊到两个电子，相当于C—H键。

当处理单电子过程，比如电离，激发等只涉及一个电子的过程，单电子薛定谔方程求解得到的离域分子轨道才能说明问题。

当处理的性质涉及电子的空间分布时，比如四个C—H键的键能相同，甲烷是正四面体等，由定域分子轨道更容易说明问题。

当处理与所有电子整体有关的性质时，两者相同。

以下例子取自我们的物理化学第10.6节

水分子 H_2O : **单电子近似**下, 波函数可表示为多个分子轨道乘积, 而**分子轨道由氢和氧的原子轨道线性组合而成**, 即**LCAO-MO**。

采用两个氢原子的1s轨道和氧原子的1s, 2s, 2px, 2py和2pz轨道, 这些轨道分别记为: $(\text{H}_{(1)}1\text{s})$, $(\text{H}_{(2)}1\text{s})$, $(\text{O}1\text{s})$, $(\text{O}2\text{s})$, $(\text{O}2\text{p}_x)$, $(\text{O}2\text{p}_y)$, $(\text{O}2\text{p}_z)$ 。其中氧原子的2s轨道先要和部分1s轨道发生混杂, 以保证原子轨道的正交性, 记为: $(\text{O}2\text{s}\perp)$ 。

试探波函数:

$$\begin{aligned}\psi = & c_1(\text{H}_{(1)}1\text{s}) + c_2(\text{H}_{(2)}1\text{s}) + c_3(\text{O}1\text{s}) + c_4(\text{O}2\text{s}\perp) \\ & + c_5(\text{O}2\text{p}_x) + c_6(\text{O}2\text{p}_y) + c_7(\text{O}2\text{p}_z)\end{aligned}$$

$$1a_1 = 1.000(\text{O}1s) + 0.015(\text{O}2s \perp) + 0.003(\text{O}2p_z) - 0.004(\text{H}_{(1)}1s) - 0.004(\text{H}_{(2)}1s) \quad \leftarrow \text{O}1s$$

$$2a_1 = -0.027(\text{O}1s) + 0.820(\text{O}2s \perp) + 0.132(\text{O}2p_z) + 0.152(\text{H}_{(1)}1s) + 0.152(\text{H}_{(2)}1s) \quad \leftarrow \text{O}2s, \text{O}2p_z, \text{H}1s$$

$$1b_2 = 0.624(\text{O}2p_y) + 0.424(\text{H}_{(1)}1s) - 0.424(\text{H}_{(2)}1s) \quad \leftarrow \text{O}2p_y, \text{H}1s$$

$$3a_1 = -0.026(\text{O}1s) - 0.502(\text{O}2s \perp) + 0.787(\text{O}2p_z) + 0.264(\text{H}_{(1)}1s) + 0.264(\text{H}_{(2)}1s) \quad \leftarrow \text{O}2s, \text{O}2p_z, \text{H}1s$$

$$1b_1 = (\text{O}2p_x) \quad \leftarrow \text{O}2p_x$$

$$4a_1 = 0.08(\text{O}1s) + 0.840(\text{O}2s \perp) + 0.70(\text{O}2p_z) - 0.75(\text{H}_{(1)}1s) - 0.75(\text{H}_{(2)}1s) \quad \leftarrow \text{O}2s, \text{O}2p_z, \text{H}1s$$

$$2b_2 = 0.99(\text{O}2p_y) - 0.89(\text{H}_{(1)}1s) + 0.89(\text{H}_{(2)}1s) \quad \leftarrow \text{O}2p_y, \text{H}1s$$

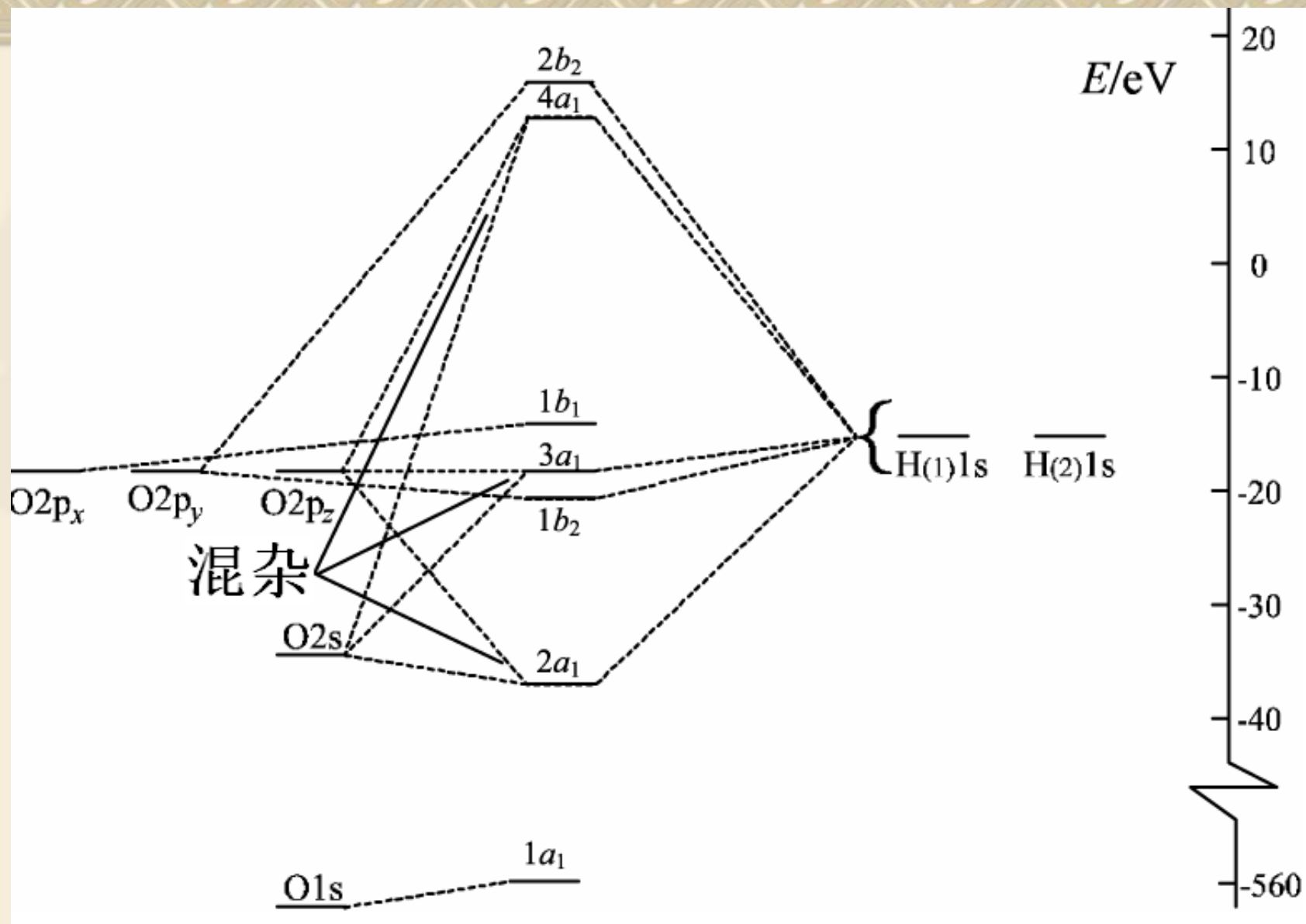
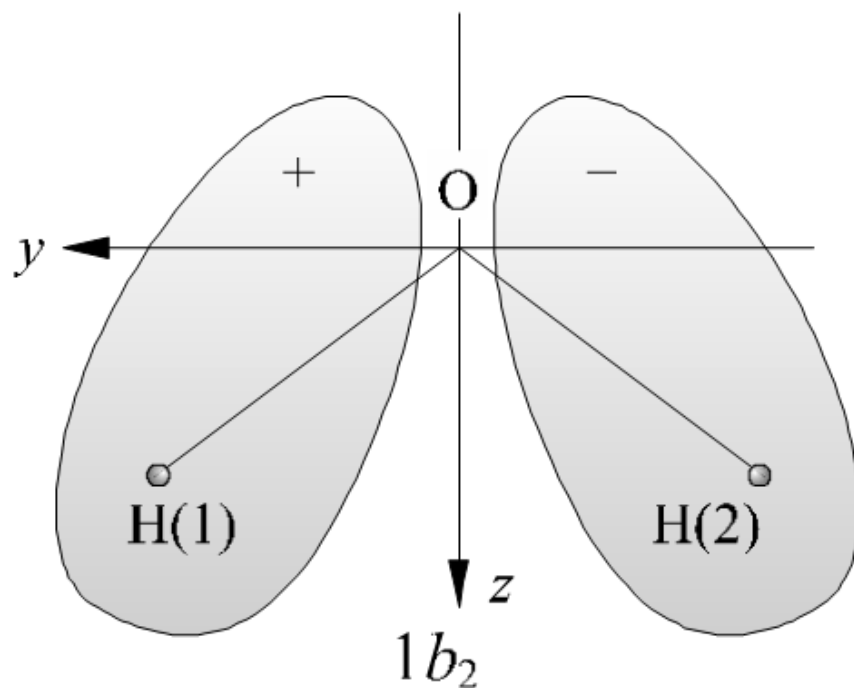
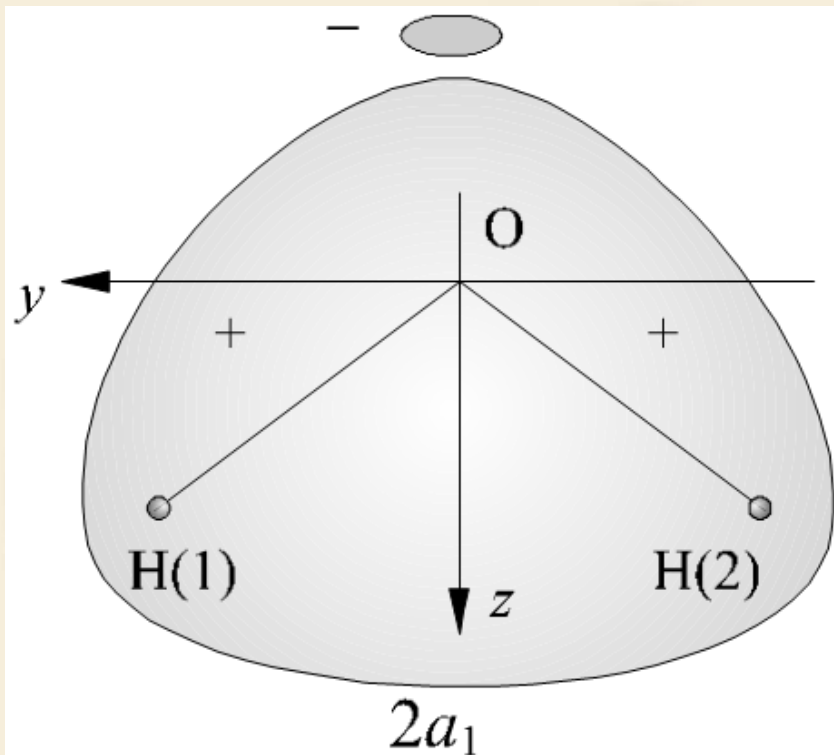


图10-10 H_2O 分子由原子轨道组合成的分子轨道



每个电子的电子云在整个分子范围都有明显的分布，
电子云并不是局限在分子的某个局部，**不能把分子轨道理论中的成键轨道简单与化学键联系起来。**

定域分子轨道

将正则分子轨道重新组合，可以构成定域分子轨道。

$$i(\text{O}) = 0.99(\text{O}1s) - 0.12(\text{O}2s \perp) + 0.03(\text{O}2p_z) \\ - 0.007(\text{H}_{(1)}1s) - 0.007(\text{H}_{(2)}1s)$$

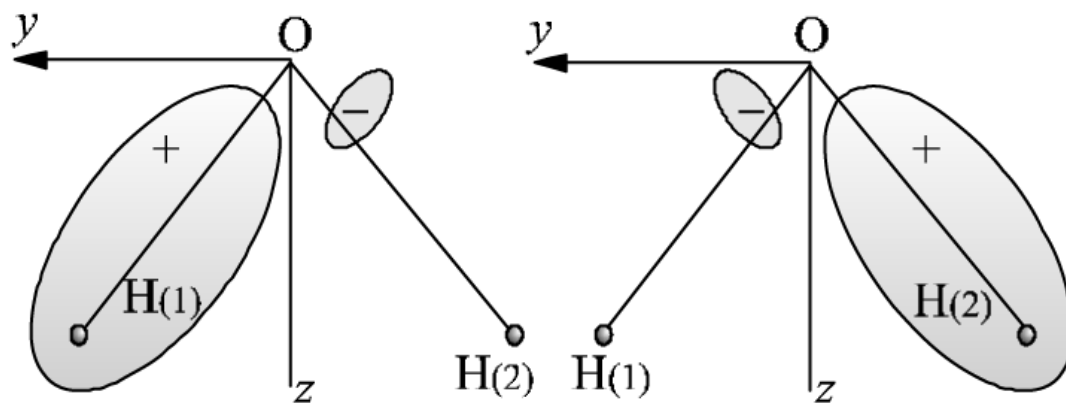
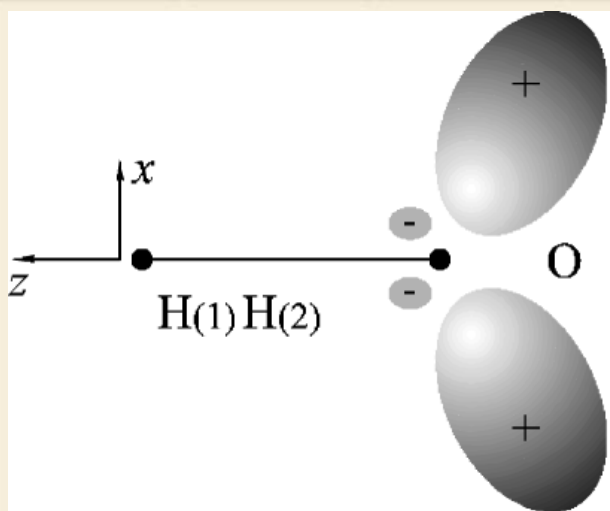
氧内层电子

$$b(\text{OH}_1) = 0.02(\text{O}1s) + 0.25(\text{O}2s \perp) + 0.407(\text{O}2p_z) \\ + 0.441(\text{O}2p_y) + 0.5(\text{H}_{(1)}1s) - 0.1(\text{H}_{(2)}1s)$$
$$b(\text{OH}_2) = 0.02(\text{O}1s) + 0.25(\text{O}2s \perp) + 0.407(\text{O}2p_z) \\ - 0.441(\text{O}2p_y) - 0.1(\text{H}_{(1)}1s) + 0.5(\text{H}_{(2)}1s)$$

OH键

$$l_1(\text{O}) = 0.09(\text{O}1s) + 0.63(\text{O}2s \perp) - 0.39(\text{O}2p_z) \\ - 0.71(\text{O}2p_x) - 0.09(\text{H}_{(1)}1s) - 0.09(\text{H}_{(2)}1s)$$
$$l_2(\text{O}) = 0.09(\text{O}1s) + 0.63(\text{O}2s \perp) - 0.39(\text{O}2p_z) \\ + 0.71(\text{O}2p_x) - 0.09(\text{H}_{(1)}1s) - 0.09(\text{H}_{(2)}1s)$$

氧的外层
孤对电子



孤对电子的电子云

两个氢氧键的电子云

经过重新组合得到的分子轨道的电子云基本局限于空间某处，而不是分布在整个分子上。