



21世纪复旦大学研究生教学用书



WuJiHuaHeWuDe

DianZiGuangPuHeZhenDongGuangPu

无机化合物的 电子光谱和振动光谱

庞 震

21 世纪复旦大学研究生教学用书

要 容 内

无机化合物的 电子光谱和振动光谱



庞 震

复旦大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机化合物的电子光谱和振动光谱/庞震. —上海:
复旦大学出版社, 2006. 7
ISBN 7-309-05042-8

I. 无… II. 庞… III. 无机化合物-光谱分析
IV. 0611. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 067253 号

无机化合物的电子光谱和振动光谱 庞 震

出版发行 复旦大学出版社 上海市国权路 579 号 邮编 200433
86-21-65642857(门市零售)
86-21-65118853(团体订购) 86-21-65109143(外埠邮购)
fupnet@fudanpress.com http://www.fudanpress.com

责任编辑 秦金妹
总 编 辑 高若海
出 品 人 贺圣遂

印 刷 上海肖华印务有限公司
开 本 787 × 960 1/16
印 张 9.25
字 数 159 千
版 次 2006 年 7 月第一版第一次印刷
印 数 1—2 100

书 号 ISBN 7-309-05042-8/O · 364
定 价 18.00 元

如有印装质量问题, 请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

责任编辑：秦金妹
封面装帧：张晖

内 容 提 要

光谱记录的是化合物能量的变化。要深刻地理解光谱,离不开对称性概念的帮助和应用。本书从化合物的对称性出发,对无机化合物的电子光谱和振动光谱进行了较为详细的讨论。全书共分五章。第一章涉及分子对称性的判断以及分子对称性的初步应用。第二章介绍了群论的基本原理以及利用群论来处理对称性及其在配合物分子轨道和能级分析中的应用。第三章介绍了光谱的普遍性质及其在定性和定量分析中的一般应用。第四章介绍了电子光谱的基本概念并讨论了影响电子吸收光谱的各种因素以及在各种无机物体系光谱中的应用。第五章介绍了分子振动光谱在分子结构鉴定中的作用、特点和限制,讨论了光谱的各种影响因素以及这些概念在各种无机物体系中的应用。书后附录提供了化学上一些重要点群的特征标表,供读者使用。

本书仅以应用为目的,对常见的无机化合物分子的电子光谱和振动光谱进行了一些讨论,但对于数学方面的论述则尽可能从简,只要能够应用即可。本书可为大学高年级学生、研究生以及有关科研人员在开展相关的研究工作时提供参考。

编辑出版说明

21 世纪,随着科学技术的突飞猛进和知识经济的迅速发展,世界将发生深刻变化,国际间的竞争日趋激烈,高层次人才的教育正面临空前的发展机遇与巨大挑战。

研究生教育是教育结构中最高层次的教育,肩负着为国家现代化建设培养高素质、高层次创造性人才的重任,是我国增强综合国力、增强国际竞争力的重要支撑。为了提高研究生的培养质量和研究生教学的整体水平,必须加强研究生的教材建设,更新教学内容,把创新能力和创新精神的培养放到突出位置上,必须建立适应新的教学和科研要求的有复旦特色的研究生教学用书。“21 世纪复旦大学研究生教学用书”正是为适应这一新形势而编辑出版的。

“21 世纪复旦大学研究生教学用书”分文科、理科和医科三大类,主要出版硕士研究生学位基础课和学位专业课的教材,同时酌情出版一些使用面广、质量较高的选修课及博士研究生学位基础课教材。这些教材除可作为相关学科的研究生教学用书外,还可供有关学者和人员参考。

收入“21 世纪复旦大学研究生教学用书”的教材,大都是作者在编写成讲义后,经过多年教学实践、反复修改后才定稿的。这些作者大都治学严谨,教学实践经验丰富,教学效果也比较显著。由于我们对编辑工作尚缺乏经验,不足之处,敬请读者指正,以便我们在将来再版时加以更正和提高。

复旦大学研究生院

序 言

在现代自然科学的许多领域中,都会遇到将被研究物质的宏观性质与它的微观结构联系起来的问题。随着仪器和方法的进展,目前可以借助化合物的物理性质来测定分子结构的手段有很多,如光谱、质谱、能谱、衍射、显微等各种手段。这意味着有了一些更加精巧有力的工具,使过去看来比较困难的问题变得容易一些,但是还远远不能夸口说已经能够解决微观世界中所有的结构问题了。特别是如何将这些仪器给出的信息来解释微观物质结构,需要有理论和技术两方面的结合。

为了适应当前无机化学教学和研究工作的需要,作者将多年来给无机化学专业硕士研究生授课的教学讲稿、实践经验加以系统整理、修改和补充,写成了这本书。本书仅对最常用的无机化合物分子的电子光谱和振动光谱进行了一些讨论,并以应用为目的介绍了用群论的方法来帮助处理这些结构信息,以提高对分子的微观结构的理解。希望本书能为大学高年级学生、研究生以及有关科研人员开展相关的研究工作提供一些方法和思路,对相关的文献阅读有所帮助。对书中涉及的许多数学问题,本书不作严格的推导。严格的推导可参见有关参考书。

庞 震

复旦大学

2006年4月

目 录

第一章 对称性和点群	1
1-1 对称性的用途和定义	1
1-2 对称元素和对称操作	1
1. 反演中心 i 和反演操作	2
2. 旋转轴 C_n 和转动操作	2
3. 对称面 σ 和反映操作	3
4. 非真轴 S_n 和非真转动	4
5. 同等元素 E 和等同操作	4
1-3 分子对称性的判断	5
1-4 对称性的应用	6
1. 对称操作的组合	6
2. 在分子中,相同的原子可能被一个对称操作分成不同的组合	6
3. 光学活性	6
4. 偶极矩	7
第二章 群论和特征标表	8
2-1 群的定义	8
2-2 群论的用处	9
2-3 矩阵的乘法	9
2-4 转换矩阵.....	10
2-5 特征标表.....	15
2-6 应用.....	17
2-7 原子轨道的线性组合 LCAO	19
2-8 分子轨道的群论处理.....	21
1. 算符	21
2. 波函数作为一组不可约表示的基	25
3. 分子轨道群论处理的一般步骤	25
4. 分子轨道的投影法	26

5. 分子轨道的 σ 、 π 分步处理	30
6. 半夹心金属有机化合物能级图的构造	38
7. 波函数可导出的性质	41
第三章 光谱的一般介绍	43
3-1 辐射的实质	43
3-2 谱线的强度和宽度	46
1. 弛豫和化学交换对谱线增宽的影响	47
2. 碰撞效应	49
3. 多谱勒变宽	49
3-3 光谱的一般应用	50
1. 测定浓度	50
2. 等吸光点	52
3. 等摩尔溶液的 Job 法	55
4. “指纹”鉴定	57
第四章 电子吸收光谱	58
4-1 Morse 势能曲线	58
4-2 3 个基本原则	60
4-3 受激分子的失活	66
4-4 谱带的指认	68
4-5 振子强度 f 和跃迁矩积分 M	69
4-6 选择性定律	72
4-7 使弱吸收增强的几个因素	74
1. 轨道—自旋耦合	74
2. 振动耦合	74
3. p , d 轨道的混合	76
4-8 磁偶极矩和电四极矩对光强的贡献	77
4-9 电荷转移谱带	77
4-10 应用	82
1. 饱和分子	83
2. 共轭分子	83
3. 羰基化合物	83

4. 无机物系统	84
5. 碘的分子加合物	84
6. 配合物几何构型的分析	86
第五章 振动光谱	91
5-1 谐振振动和非谐振振动	91
5-2 分子振动光谱的选律	93
1. 只有振动时电偶极矩变化的振动才能有红外吸收	93
2. 振动能级间跃迁只能在 $\Delta v = +1$ 时才能实现	93
5-3 拉曼光谱	93
5-4 去极化率	97
5-5 $3N-6(5)$ 规则	99
5-6 振动耦合的对称性要求及费米共振	106
5-7 应用	107
1. CO_3^{2-}	107
2. SO_4^{2-}	108
3. 配位异构体	109
4. 有关基团的红外振动频率范围	110
5. π -配合物	111
5-8 影响红外吸收峰位置的因素	117
1. 机械耦合和费米共振	117
2. 电子效应	117
3. 空间效应	118
4. 分子的对称性	118
5. 实验条件的影响	118
附录 1 化学上重要点群的特征标表	120
附录 2 有关振动类型的一些符号	132
参考文献	133

第一章 对称性和点群

1-1 对称性的用途和定义

对称性的考虑是许多领域,如化学反应性,电子结构和光谱学方面的基础,它涉及以下诸方面:

轨道的形状;能级的描述;振动形式的推断;电子跃迁和振动跃迁的“选择定律”;晶体结构数据的分析,分子轨道理论的计算(MO)及原子轨道的线性组合(LCAO);永久性电偶极矩的判断等方面。

当一个分子有两个或更多的不可区别的空间取向时,我们称这个分子具有对称性。如 H_2 分子中的两个 H 原子可分别标记为 H' 和 H'' ,则它们在空间的位置 $H'-H''$ 与 $H''-H'$ 不可区分。

为了在日常的化学实验工作中进行缜密和有成效的工作,我们可以利用量子力学理论对分子的对称性和原子周围环境对称性的严格而精密的研究成果,仅从被研究对象的对称性出发,总可以说出问题的定性特征是什么。不需任何定量的计算,也可以知道被研究对象有多少能态,它们之间可能发生哪种相互作用和能级跃迁,从而大大提升我们对实验结果的理解和认识,大大提高我们的工作效率。

1-2 对称元素和对称操作

对称操作是使被研究的物体作一种运动,完成这种运动以后,该物体在空间取向的每一点都与它在原始取向时的等价点相重合。虽然该物体的许多部分都在这种运动中发生了位移,但宏观上与它处在原始取向时的物体不可区分。

一个对称元素则是一个几何实体,如一条直线,一个平面或一个点,与它们相关联,可以完成一个或多个对称操作。因此,对称元素和对称操作虽是不可分割地联系着的,但却是不同种类的事物。在点群中,有以下 5 种对称元素和对称操作。

1. 反演中心 i 和反演操作

具有反演中心(Inversion Center, Center of Inversion)的分子经反演操作后其空间各质点的位置与操作前的位置不可区分。如乙烯 C_2H_4 和 SF_6 分子中都有反演中心,它们处在图 1-1 中箭头所指的位置:

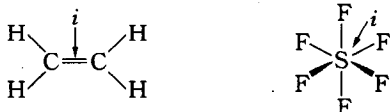


图 1-1 C_2H_4 和 SF_6 分子中的反演中心

分子中的每一个质点在空中的位置如采用直角坐标系来表示,经反演操作作用后的结果如图 1-2 所示。坐标系中的原点 O 为反演中心。当对某一质点 $A(x, y, z)$ 经反演操作后,坐标 $A'(-x, -y, -z)$ 便是该质点位移后的新的位置。当质点的位置用矩阵来表示时,整个操作的结果也可用图 1-2 右面的等式表示。

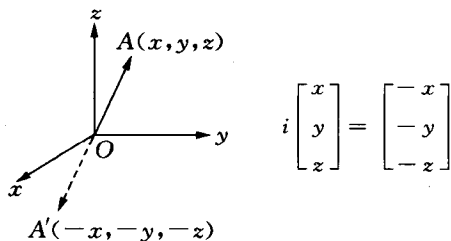


图 1-2 反演操作的效果和它的矩阵表示

任一质点经连续两次反演操作的结果是回归原位,等于没有任何变动。数学上可表示为: $i \times i = E$ 。 E 即不变的意思。 CH_4 没有反演中心 i , 而 SF_6 有 i 。

2. 旋转轴 C_n 和转动操作

C_n (The Rotation Axis) 表示绕某一旋转轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 度或 $\frac{360^\circ}{n}$, 该旋转轴也称为 n 重旋转轴或 n 次旋转轴, 简称 n 重轴或 n 次轴。具有旋转轴的分子经旋转操作后其空间各质点的位置与操作前的位置不可区分。如水分子中有一个 C_2 旋转轴如图 1-3(a) 所示。根据 VSEPR 理论推测, 分子中可以有多个旋转轴, 如苯和三氟化硼就有许多旋转轴(见图 1-3(b))。

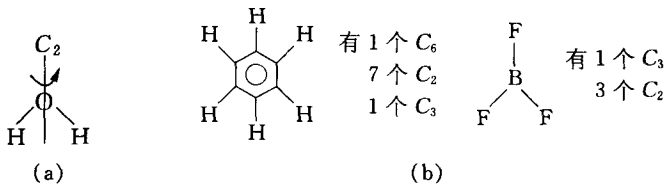


图 1-3 水、苯和三氟化硼分子中的旋转轴

分子中的每一个质点 (x, y, z) 经旋转操作作用后的结果也可以用图 1-4 中的直角坐标系所示, 坐标系中的 z 轴为旋转轴。整个操作的结果可用图 1-4 右面的等式表示。等式的右边就是这一质点经旋转操作作用后的位置, 可用矩阵来表示。图 1-4 描述了当 z 轴分别为 2 次轴和 4 次轴时的情形。

图 1-4 的下图是 z 轴为 4 次轴时在 xy 平面上的投影。投影图中 $x' = -y$, $y' = x$ 。图 1-4 的右面是旋转操作的矩阵表示。可以看到绕 z 轴旋转操作的结果是 z 坐标没有发生变化。

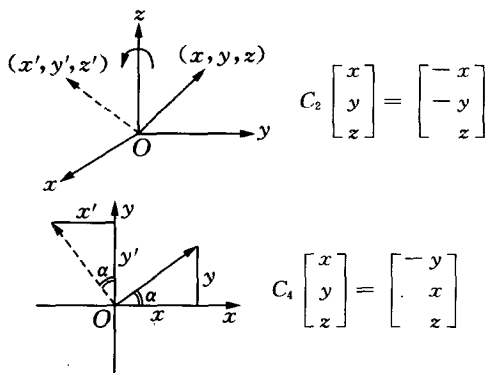


图 1-4. 旋转操作的效果和它的矩阵表示

3. 对称面 σ 和反映操作

对称面(The Mirror Plan or Plane of Symmetry)也称为镜面, 可分为水平镜面 σ_h (horizontal mirror plane) 和垂直镜面 σ_v (vertical mirror plane) 两大类。具有对称面的分子经反映操作后其空间各质点的位置与操作前的位置不可区分。分子中的某一个质点 (x, y, z) 经通过 x 轴和 z 轴的镜面的反映操作作用后的结果可用下式表示:

$$\sigma_{xz} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

可以看到经通过 x 轴和 z 轴的镜面的反映操作后的结果是坐标 x 和 z 没有变化, 而坐标 y 改变了符号。

4. 非真轴 S_n 和非真转动

具有非真轴 S_n (Improper Rotations) 的分子经非真转动操作后其空间各质点的位置与操作前的位置不可区分。非真转动操作是一个复合操作, 是反映和

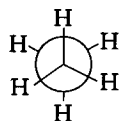


图 1-5 交叉构型的乙烷

旋转两个操作的组合, 操作的先后次序可以交换, 不影响最终结果。非真转动操作可用数学式表示为 $S_n = \sigma C_n = C_n \sigma$ 。但在数学上符号的次序不可随意交换, 即 σC_n 须是先用 C_n 作用到对象上后再用 σ 去作用。交叉构型的乙烷具有非真轴 S_6 , 见图 1-5 所示。

非真转动 $\frac{2\pi}{n}$ 度或 $\frac{360^\circ}{n}$ 用符号 S_n 表示。显然, 如果在分子中独立地存在一个 C_n 和垂直于它的反映面 σ , 就存在 S_n 。

非真轴 S_n 中的 n 并不是独立的, 在某些情况下 S_n 可以由其他对称操作所代替。元素 S_n 一般可生成一组操作 S_n, S_n^2, S_n^3, \dots 假如存在 S_n , 由于在 n 为奇数时, $\sigma^n = \sigma$; 在 n 为偶数时, $\sigma^n = E$ 。于是我们有

$$S_n^n = C_n \sigma^n \begin{matrix} n \text{ 为奇} \\ \sigma \end{matrix} \quad S_n^n \begin{matrix} n \text{ 为偶} \\ C_{n/2} \end{matrix}$$

$$S_n^m \begin{matrix} m \text{ 为偶} \\ C_{n/2}^{m/2} \end{matrix}$$

对于低阶的非真轴 S_n , 我们有:

$$S_1 = \sigma \text{ 或 } \sigma_h$$

$$S_2 = i$$

为进一步了解奇数阶的非真轴, 我们以 S_3 为例。有元素 S_3 , 即可生成 C_3, σ_v 等元素。这个序列可以写出如下:

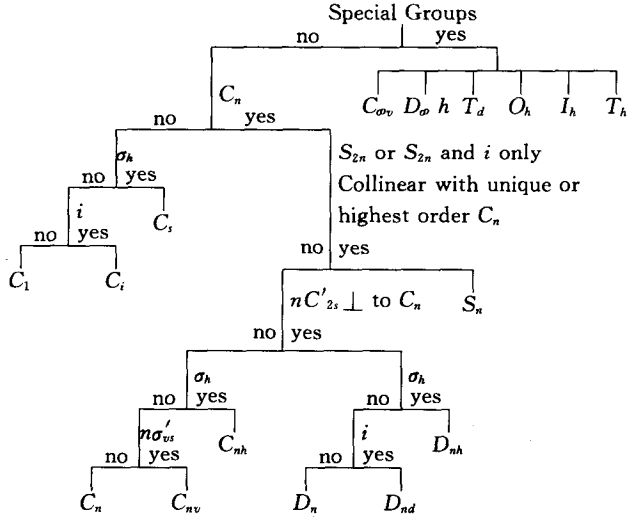
$$S_3^1, S_3^2 = C_3^2, S_3^3 = \sigma_h, S_3^4 = C_3^1, S_3^5, S_3^6 = E$$

5. 同等元素 E 和等同操作

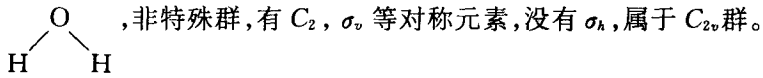
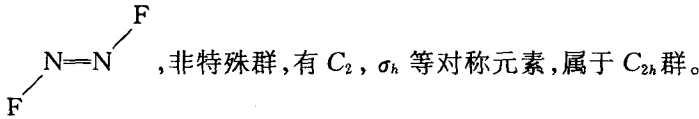
同等元素 E (The Identity) 的作用等于不动。但它是组成群的一个重要的元素。

1-3 分子对称性的判断

这里介绍的是一种常用的系统分析步骤,它将帮助我们导出分子在点群中的正确的分类^[1]。



如:



有些空间群没有旋转轴:如 C_s 群,只有 E , σ 等元素。

C_1 群,只有 E 元素。

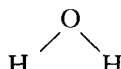
C_i 群,只有 E , i 等元素。

组成分子的轨道的对称性,必须与该分子所具有的所有的对称性相同。

1-4 对称性的应用

1. 对称操作的组合

从已知的对称元素可以找出其他的对称元素。如在 C_{2v} 对称性的水分子

 中有 C_2 和 σ'_v 两个对称元素, 则一定存在第三个对称元素 σ_v , 因为:

$$C_2 \times \sigma'_v = \sigma_v$$

又, 在 C_{2v} 对称性的水分子中, $C_2\sigma'_v = \sigma'_v C_2$, 即对称操作可交换 (product or combination can commute)。

但在 D_{3h} 对称性的 BF_3 分子中, $C_3\sigma_v \neq \sigma_v C_3$, 对称操作不可交换 (product or combination cannot commute)。

2. 在分子中, 相同的原子可能被一个对称操作分成不同的组合

同一组合 (set) 中的原子是相同的 (equivalent), 可以在对称操作的作用下互相交换。如上面水分子中的 H_a 和 H_b 是相同的, 在 C_2 对称操作的作用下可以互相交换。不同组合中的相同的原子是不同的, 它们永远不会在对称操作的作用下互相交换, 并会给出不同位移的 NMR 峰值。如反-1, 2-二氯环丙烷中就有两种氢原子, 氯代亚甲基上的一个氢原子与亚甲基上的两个氢原子是不同的, 它们不会通过对称操作而互相交换, 它们给出不同位移的 NMR 峰值。两个不同的氯代亚甲基上的氢原子是相同的, 它们可以通过 C_2 对称操作而互相交换, 它们给出相同位移的 NMR 峰值。

3. 光学活性

请注意以下两个术语:

不对称 dissymmetric;

反对称 asymmetric, 它表示无任何对称性。

任何分子中如果没有非真轴 (S_n) 就是不对称分子 (dissymmetric molecule)。与自身镜像不重叠的分子称为不对称分子。

有无光学活性的条件不是看有无 σ 或 i , 必须是看有无 S_n 。由于 $S_1 = \sigma$, $S_2 = i$, 因此有一种不完整的论述, 即一个分子如果有光学活性, 它必须没有对

称面,或没有对称中心。这种错误的论述可由图 1-6 中的 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯为例来说明,它没有对称面,也没有对称中心,但它有一个 S_4 轴。观察表明它可以与自身镜像相重叠,它没有光学活性。具有光学活性的分子必须是不对称分子。不对称分子不同于反对称分子(asymmetric molecule),因为后者完全没有对称性。如图 1-6 中的反-1, 2-二氯环丙烷没有 S_n 轴,所以具有光学活性。但它并非是反对称分子,它有一个 C_2 轴。

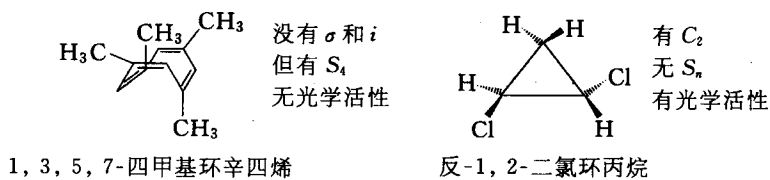


图 1-6 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯和反-1, 2-二氯环丙烷的结构

归纳下来,我们对分子的对称性问题给出如下结论:

- 1) 仅有 C_n , 分子属于 dissymmetric, 有光学活性。
- 2) 当 $n = 1$ 时, 分子既是 dissymmetric, 又是 asymmetric。
- 3) 当 $n > 1$ 时, 分子是 dissymmetric。
- 4) 如果分子具有 S_n , 无论 n 为任何数, 无光学活性。

4. 偶极矩

分子中正负电荷重心不重合,便产生了偶极矩(dipole moments),其大小为

$$\text{偶极矩} = \text{电荷} \times \text{距离}$$

偶极矩是一个向量,同时具有数量和方向的性质。

对一个刚性分子的几何体来讲,在所有的对称操作中,其偶极矩是不变的。所以,如分子的对称性中具有 i 就没有偶极矩。如分子的对称性中具有多于一个 C_n 轴,分子也无偶极矩。

所以只有以下分子才会有偶极矩:

- 1) 分子中具有一个 C_n ;
- 2) 分子中有一个 σ , 但无 C_n ;
- 3) 分子中有一个 C_n 和通过这 C_n 的 σ ;
- 4) 分子中无任何对称元素,即属于 C_1 群。