

杨 频 著

化学键理论 在配合物中的应用

CHEMICAL BONDING THEORY

AND ITS APPLICATION

TO COMPLEXES

山西高校联合出版社

0641.4
Y23

872069

化学键理论 在配合物中的应用

杨 频 著

山西高校联合出版社

(晋)新登字 8 号

化学键理论在配合物中的应用

杨 频 著

*

山西高校联合出版社出版发行 (太原南内环街 31 号)

山西人民印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 24.75 字数: 617 千字

1992 年 8 月第 1 版 1992 年 8 月山西第 1 次印刷

*

ISBN 7—81032—157—9

○ • 17 定价: (精)20.65 元
(平)16.65 元

内 容 简 介

本书系统地介绍了化学键理论方法、双层点电荷配位场模型在过渡和稀土金属配合物中的应用,其主要内容是:(1)提出了化学键的三中心模型及其理论方法,进而又将此模型用于配合物研究,提出了双层点电荷配位场模型;(2)将此模型用于复分子能级计算,系统地研究了不同对称性的 d^1 至 d^9 和 f^1 至 f^{13} 组态的过渡和稀土金属配合物的光谱解析;(3)提出了链式多核钛原子簇催化乙烯聚合机理;(4)研究了一系列生物、药物分子金属配合物的能级及其活性;(5)叙述了这些配合物的实验研究方法,绘入了它们的大量光谱图谱,在附录中,还提供了对 f^N 组态在二角、四角和三角场中以及 d^N 组态在四角场中的能级计算程序,以供实际应用。

本书供有关配位化学、结构化学、地球化学、光谱学等方面的研究人员和教学人员,以及有关专业的高年级大学生、研究生使用和参考。

前言

1976年秋,我收到唐敖庆先生于8月2日写给我的一封信,谈到在审阅我给《化学学报》的三篇论文时,“感到文章中有新思想,但理论基础要作更深入的探讨”。信后附了对其中六个问题作的长达六页稿纸的说明和建议。这封长信,使我原稿中不太明确、不太严格的一些想法与公式一下子澄明、严密和系统起来。1977年,又给我写了四封长信,就我提出的问题做出答复。我的论文定稿后,在唐敖庆先生的审定和推荐下,于全国第一次量子化学学术会议上,我作了题为“Hellmann—Feynman 定理在化学键研究中的应用—双原子键的三中心静电模型”的报告,后在《化学学报》上发表。此文是本书的理论基础。

这个双原子键的三中心模型,较好地描述了键的力常数、偶极矩、场梯度和二元晶体的非线性光学系数等物性规律,我们曾将它同许多物性关联,得出了许多新的、有价值的结果,这些不在本书的讨论范围。(可参看拙著:《性能—结构—化学键》和《分子中的电荷分布和物性规律》二书)。进而,又将这个模型用于研究配合物,于1978年全国第二次物质结构学术会上提出了一个双层点电荷配位场(DSCPCF)模型,并将这个模型用于阐明过渡金属和稀土金属配合物的电子光谱解析,得到了较为满意的结果。这个DSCPCF模型的特点是:(1)减少了拟含参量的任意性;(2)由于引入了键电荷概念,可把所谓电价配键和共价配键作统一处理;(3)可以把更多的结构因素(如配体的有效核电荷,配键的性质)引入配位场计算;(4)对于稀土配合物的 $f-f$ 跃迁尤为成功,这是因为它克服了经典晶场点电荷模型对微扰能计算中, A_{∞}^0 的 A_{∞}^2 太大、 A_{∞}^0 又太小的缺点,因而具有明显的优越性;(5)可以引入不均匀Feynman力效应(即因等价轨道电子占据数不同而产生的效应)对能级和配键键长的影响等。

应用这个理论模型和不可约张量方法对一系列过渡金属(包括组态 d^1 至 d^9)和稀土金属(包括组态 f^1 至 f^{13})离子在各种对称场中的矩阵元表达式作了系统推导,得出了新的结果。特别是对稀土离子的TTA—吡啶络合物和稀土发光 LaOX ; Re^{3+} ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)体系进行了系统的合成、光谱测定和理论分析工作,导出了与实测 $f-f$ 跃迁谱有关的全部DSCPCF微扰矩阵元表达式;并基于Wigner—Eckart定理,利用问题的各种对称性,通过三个系数,以一种新而简洁的形式把矩阵元表达式列表给出,简化了计算。在四角场,对波函数和能谱都按 $\text{R}(3)$ 、 O 和 D_4 群的不可约表示进行分类,阐明了矩阵元表达式在 D_{4d} 和 O_h 对称场中的约化行为。对于二角场,根据子群链关系 $\text{R}(3) \rightarrow O \rightarrow D_4 \rightarrow D_2$,把 D_2 群不可约表示的基向量进行分类标记,并得出 D_2 点群不可约表示基向量的表达式,进而得出它们的矩阵元表达式。由于 C_{2v} 与 D_2 同构, D_{2h} 是 D_2 的母群,而且 D_4 、 C_{4v} 、 D_{4h} 、 D_{2d} 以及 O_h 等群,都是 D_2 或 C_{2v} 群的母群,是它们的特殊情况,所以本推导结果也适用于这些对称群。类似地,我们还处理并得出了三角场 D_3 (包括其同构群 C_{3v} 、 D_{3d})的基向量和矩阵元表达式。为便于应用,对所有这些结果我们都编制了计算机程序。

我们还探索、建立了关于络合单元构型畸变对 d 和 f 能级的影响以及通过实测光谱推测溶液中络合物构型的研究方法。

将这个模型用于乙烯催化,发现了Ziegler—Natta催化过程的机理和活性规律,提出一个

D245/30 6

链式多核钛原子簇催化模型，为说明和提高钛型催化剂的活性提供了一个理论根据。

我们还将这个理论应用于研究维生素 B₁₂、铁卟啉、铜兰蛋白、人血清白蛋白、细胞色素和有机钴胺素等生物、药物分子配合物，探索其结构与性能关系，在弄清分子能级的基础上阐明某些生物、药物功能。

本书是对这些研究工作近百篇论文的一个总结和概括。在书的内容安排上，第一章化学键理论模型，叙述了作者主要是在70年代后期提出的几个化学键模型，这是本书的理论基础。第二章简单交代了配位场理论基础，着重叙述 DSCPCF 模型在过渡金属配合物中的应用。第三章专门介绍我们应用 DSCPCF 模型研究某些生物、药物分子与过渡金属的配合物的某些生物活性和药理药效。第四章首先简单介绍了 f^n 组态的配位场理论要点，然后着重叙述我们应用 DSCPCF 模型研究某些稀土配合物的成果，这一章是本书的应用部分的重点，总结了我们对四角、二角、三角对称（包括它们的同构群和母群）下 f^n 组态能级分布规律的研究结果。在能级计算程序中还建立了对特定点群下不同配位原子数的计算以及对配体有效核电荷的优化方法。

为了便于读者掌握具体的研究方法，我们在第二、三、四各章中都简要写入了研究体系的制备、合成和光谱测定方法，附上了相应图谱以及对实验结果的理论分析、讨论和结论。

第五章论述了 DSCPCF 模型的理论基础及其有效性，这一章主要取材于王越奎的一篇评论文章（《化学通报》（24），1（1989）），结论是肯定的。

在附录中公布了我指导研究生研究得出的有关波函数、矩阵元表达式和能级计算程序。

本书不仅叙述了这些研究结果，而且也提供了如何进行理论的抽象和概括，以及怎样把这些模型和理论应用于研究化合物性质的一套研究方法。

本书的应用部分大都是我多年指导研究生、本科生的研究论文完成的。他们是：王越奎、杨斌盛，李思殿，范英芳，方奇，朱苗力，张晓萍等，因而，他们也应属本书的作者。

还需要说明的是，对我这一研究工作曾给予极大关怀和指导的除了前面提到的唐敦庆先生外，还有卢嘉锡先生，徐光宪先生和唐有祺先生。他们都曾详细审阅过我的一部分论文并提出了中肯的修改意见，在此一并致以衷心的感谢。

山西高校联合出版社的成立催促我能下决心将此书撰写定稿。在本书素材的整理、复印、誊抄、制图和程序编排中，曾得到王玉平，田仪，张晓颖，王庆伟，杜立英，张爱萍，花尔并，杨作银等同志的帮助，谨在此一并致谢。

最后，欢迎读者对本书的不妥和错误之处提出批评指正。

杨 频

1990年春节于太原山西大学

目 录

第一章 化学键理论模型	1
§ 1—1 Hellmann—Feynman 定理和双原子键的三中心静电模型	1
1.1.1 双原子键的三中心静电模型	2
1. 有效键电荷 q 及其迁移距离 r_m	2
2. 初级极化能 ΔE	3
3. 初级极化所引起的键长缩短	4
1.1.2 一些物理常数的理论表示	5
1. 偶极矩	5
2. 力常数	7
3. 核四极矩耦合常数中的场梯度	8
4. 晶体的非线性光学系数	10
§ 1—2 基于球 Gauss 键函数的双原子键三中心模型	13
1.2.1 基于球 Gauss 键函数的双原子键三中心模型	13
1.2.2 一些物理量的理论表达式	16
1. 偶极矩	16
2. 共价单键的总能量和键解离能	16
3. 力常数	17
4. 核四极矩耦合常数中的场梯度	21
1.2.3 两种模型之间的关系	22
§ 1—3 化学键中原子有效核电荷的计算	22
1.3.1 计算方法和简单验证	23
1. 基于 $Z=Z_0$ ($1 \pm \epsilon$) 的计算方法	23
2. 基于静电平衡判据约束条件的计算方法	24
3. 基于 $Z=Z_0 \pm \epsilon$ 的计算法	26
4. 考虑静电平衡约束条件的计算法	26
1.3.2 计算说明和例证	27
§ 1—4 双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型	29
1.4.1 双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型	29
1.4.2 双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型的特点	30
§ 1—5 不均匀 Feynman 力理论	30

1.5.1 不均匀 Feynman 力理论要点	31
1.5.2 应用举例	31
1. 过渡金属催化的电环合反应	31
2. 反馈键的本质和络合活化催化机理	32
3. 具有静电畸变的络合物中 d 轨道能级的计算	34
参考文献	34
第二章 配位场理论基础和 DSCPCF 模型在过渡金属配合物中的应用	36
§ 2-1 单 d 电子在电荷经典分布环境中的行为	36
2.1.1 势能	36
2.1.2 环境的对称性和势能 $V(r_e)$ 的显示式	37
2.1.3 不同对称场微扰能级的计算	39
2.1.4 能级和谱项的分裂	43
§ 2-2 双 d 电子在立方场中的行为	46
2.2.1 一般情况	46
2.2.2 弱场图象	47
2.2.3 强场图象	53
2.2.4 在 O_h 对称的强场和弱场下 d^2 能级相关图	53
§ 2-3 d^1-d^9 组态间的一般关系	55
§ 2-4 双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型的应用	56
2.4.1 一些典型对称群的 DSCPCF 微扰势及其影响因素	56
1. 一些典型对称群的 DSCPCF 微扰势	56
2. 不均匀 Feynman 力效应对势场的影响	58
3. 有效核电荷的简单估算—改进的 Slater 法	58
4. 双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型用于推测基态配合物的平衡构型	59
2.4.2 几种配位型式下钛(Ⅲ)-氯络离子的 DSCPCF 微扰能级	61
1. 正四面体形 $[\text{TiCl}_4]^-$ 络离子的 DSCPCF 能级随键角的变化	61
2. 具有 C_{4v} 点群对称的四方单锥 $[\text{TiCl}_5]^-$ 络离子的 DSCPCF 微扰能级	62
3. 具有 C_s 对称的缺位四方单锥构型 $[\text{TiCl}_4]^-$ 络离子的 DSCPCF 微扰矩阵元	62
4. 具有 C_{3v} 点群对称的三方单锥 $[\text{TiCl}_4]^-$ 络离子的 DSCPCF 微扰能级	63
5. 具有 D_{3h} 点群对称的平面三角形 $[\text{TiCl}_3]$ 分子的 DSCPCF 微扰能级	64
6. 具有 C_{2v} 对称的缺位三角双锥 $[\text{TiCl}_4]^-$ 络离子的 DSCPCF 微扰能级	64
7. 缺位三角单锥型 $[\text{TiCl}_3]$ 络离子的微扰能级	65
2.4.3 用于乙烯聚合的钛(Ⅲ)催化作用机理	67
1. 乙烯聚合的钛(Ⅲ)催化机理	67
2. 链式多核钛原子簇催化作用机理	70
3. 模型的合理性	72
2.4.4 DSCPCF 模型用于镍(Ⅰ)、钴(Ⅲ)-乙二胺配合物电子光谱的解析	73

1. 实验测定	73
2. 理论解析	74
2.4.5 Pd(en)Cl ₂ 在不同浓度盐酸溶液中的电子吸收光谱和 DSCPCF 微扰能级	76
1. 实验测定	77
2. 理论解析	77
3. 对结果的分析	81
参考文献	82
第三章 DSCPCF 模型在生物药物配合物中的应用	84
§ 3—1 铁(Ⅱ)卟啉电子光谱的理论分析	84
3.1.1 应用 DSCPCF 模型计算铁卟啉 d 能级	85
1. C _{4v} 场中的单电子 d 能级和五重态-五重态跃迁	85
2. nd ⁶ 组态, C _{4v} 强场, 自旋允许跃迁	86
3. nd ⁶ 组态在 O _h 和 C _{4v} 场中的能级分裂	87
4. nd ⁶ 组态六配位低自旋单电子能级在不同键长下的变化	87
3.1.2 结论	88
§ 3—2 维生素 B ₁₂ 的电子光谱	89
3.2.1 维生素 B _{12s} 、B _{12r} 和 B _{12a} 电子吸收光谱的测定	89
3.2.2 应用 DSCPCF 模型计算 VB ₁₂ 的 d 能级	90
1. C _{4v} 场中的单电子 d 能级	91
2. Co ³⁺ d ⁶ 组态强场低自旋	91
3. Co ²⁺ d ⁷ 组态强场低自旋	92
4. Co ⁺ d ⁸ 组态强场低自旋	93
3.2.3 由 VB ₁₂ 的 d 能级分布得出的一些认识	94
§ 3—3 有机钴胺素的合成及光谱研究	96
3.3.1 有机钴胺素的合成	96
3.3.2 紫外-可见吸收光谱的测定	96
3.3.3 有机钴胺素的光谱解析和钴-碳键生成的判据	96
3.3.4 由光谱和能级得出的一些认识	98
§ 3—4 铜兰蛋白中兰铜中心的 DSCPCF 微扰能级	98
3.4.1 铜兰蛋白中兰铜中心的结构型式	99
3.4.2 兰铜中心的 DSCPCF 微扰能级	99
3.4.3 由理论分析得出的一些认识	101
3.4.4 一些模型化合物 CuN ₄ (SR)的 d-轨道能级	102
§ 3—5 细胞色素 C 的光谱研究	103
3.5.1 细胞色素 C 的光谱研究	103
1. 细胞色素 C 中铁氧化态的确定和转化	103
2. 细胞色素 C 与小分子的作用	104

3. 含杂原子小分子对细胞色素 C 氧化还原电位的影响	105
3.5.2 光谱解析	105
3.5.3 由光谱研究得出的一些认识	106
§ 3—6 人血清白蛋白铜输运过程的研究	106
3.6.1 人血清白蛋白的光谱研究	107
3.6.2 光谱解析	107
3.6.3 由光谱研究得出的一些认识	109
参考文献	110

第四章 DSCPCF 模型在稀土金属配合物中的应用

§ 4—1 稀土自由离子 $R_E(III)$ 的能级	112
§ 4—2 不可约张量方法在配合物能级计算中的应用	113
4.2.1 配体场哈密顿算符的张量形式	113
4.2.2 双层点电荷配位场模型(DSCPCF)	113
4.2.3 点群中态的分类与基矢的构造	114
1. 基向量的标准化	114
2. 态的分类与基函数的构造	116
4.2.4 配体场微扰算符矩阵元公式的导出	119
4.2.5 计算实例	123
§ 4—3 不可约张量法在二角对称稀土配合物中的应用	131
4.3.1 二角配位场算符的张量形式	131
4.3.2 D_2 和 C_{2v} 场中不同配位数的配位场参数 A_m^k 表达式	132
1. 双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型	132
2. D_2 场中不同配位数的 DSCPCF 参数 A_m^k 的表达式	133
3. D_2 场中 A_m^k 在 D_{2h} 、 D_{2d} 、 D_4 、 D_{4h} 、 D_{4d} 和 O_h 对称场中的约化行为	135
4. C_{2v} 场中不同配位数的 DSCPCF 参数 A_m^k 的表达式	136
5. C_{2v} 场中 A_m^k 在 C_{4v} 和 D_{4d} 对称场中的约化行为	138
4.3.3 D_2 点群中态的分类和不可约表示基向量的构造	139
4.3.4 D_2 场中配位场微扰矩阵元表达式的推导	141
1. D_2 场中配位场微扰矩阵元表达式的推导	141
2. 各个组态的不同支谱项在 D_2 场中的矩阵元系数	143
4.3.5 D_2 和 C_{2v} 对称场中的跃迁选律	147
4.3.6 DSCPCF 模型在二角场稀土配合物中的应用	149
1. $Eu(Phen)_2(NO_3)_3$	149
2. $Eu(PU)_3(NO_3)_3$	150
§ 4—4 不可约张量法在四角对称稀土发光材料中的应用	154
4.4.1 $LaOXPr^{3+}$ ($X=Cl^-$, Br^- , I^-) 体系的荧光特性及其配位场理论解析	154
1. $LaOXPr^{3+}$ 体系的发射能级	154

2. f^n 组态的配位场计算程序与 Pr^{3+} 离子的 DSCPCF 微扰能级	154
3. 荧光光谱的理论归属	158
4. 从理论分析得到的认识	159
4.4.2 Sm^{3+} 与 Nd^{3+} 离子在 LaOX 系列基质中的配位场微扰能级及其光谱解析	161
1. Sm^{3+} 和 Nd^{3+} 的光谱	161
2. Sm^{3+} 和 Nd^{3+} 离子的 DSCPCF 微扰能级	161
3. LaOX:Sm^{3+} 与 LaOX:Nd^{3+} 荧光光谱的配位场解析	164
4. 从理论分析得到的认识	165
4.4.3 LaOX:Dy^{3+} ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^-) 荧光光谱的理论解析	165
1. Dy^{3+} 的光谱	167
2. Dy^{3+} 离子的配位场微扰能级	167
3. $f-f$ 跃迁计算值与实测光谱的比较	170
4. 从理论分析得到的认识	170
4.4.4 LaOX:Ho^{3+} 体系的荧光光谱及其配位场解析	172
1. LaOX:Ho^{3+} 体系的荧光光谱	172
2. Ho^{3+} 离子在 LaOX 基质中的 DSCPCF 微扰能级	174
3. LaOX:Ho^{3+} 体系荧光光谱的理论解析	174
4. 从理论分析得到的结论	176
4.4.5 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 离子在 LaOX 系列基质中的配位场微扰能级及其光谱解析	179
1. Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 的 DSCPCF 微扰能级	179
2. 荧光光谱的理论归属	182
3. 从理论分析得到的认识	182
4.4.6 LaOX:Er^{3+} 体系荧光光谱的配位场解析	188
1. Er^{3+} 的光谱	188
2. Er^{3+} 离子在 LaOX 基质中的 DSCPCF 微扰能级	188
3. LaOX:Er^{3+} 荧光光谱的理论归属	190
§ 4—5 不可约张量法在三角对称稀土配合物中的应用	191
4.5.1 配位势函数	191
1. 配位势函数	191
2. 球谐函数的对称化	194
4.5.2 不可约张量方法在矩阵元计算中的应用	195
4.5.3 三角场下 $\text{SO}(3)$ 群与 O 群不可约表示基矢间的变换系数	196
1. 概述	196
2. S 系数的具体表达式	197
4.5.4 矩阵元的计算	200
1. f^1, f^{13} 组态	200
2. f^2, f^{12} 组态	202
3. f^3, f^{11} 组态	207

4. 其它组态矩阵元的计算	210
参考文献	210
第五章 关于双层点电荷配位场模型及其应用中的若干问题	213
§ 5—1 DSCPCF 模型基本假定的合理性	213
§ 5—2 DSCPCF 模型的特征参数	215
§ 5—3 DSCPCF 模型在过渡和稀土金属配合物中的应用	216
§ 5—4 DSCPCF 模型与经典点电荷模型比较	217
§ 5—5 结论	218
参考文献	219
附 录	
I. D_2 点群中不可约表示的基矢	221
A. 单值不可约表示的基矢	221
B. 双值不可约表示的基矢	224
II. D_2 场中配位场微扰矩阵元表达式	226
A. 单值不可约表示的非零矩阵元表达式	226
1. $J=J'$ 的矩阵元	226
2. $J \neq J'$ 的矩阵元	232
B. 双值不可约表示的非零矩阵元表达式	233
1. $J=J'$ 的矩阵元	233
2. $J \neq J'$ 的矩阵元	239
III. 二角场及四角场 f^n 组态的配位场计算程序说明	242
1. 理论方法	242
2. 程序设计与主要子程序说明	243
3. 输入输出方法	244
4. DSCPCF 模型特征参数的选择与优化	245
5. 几个算例(C_{4v})	245
参考文献	249
IV. 二角场和四角场 f^n 组态 DSCPCF 微扰能级计算程序	250
1. 四角场 f^n 组态的配位场计算程序(DSF·T)	250
2. 二角场 f^n 组态的配位场计算程序(DSF·D)	250
V. 四角场中 d^n 组态强场分裂能级计算程序	320
A. 说明	320
1. DSCPCF 模型基本公式	320
2. d 轨道在四角场中的分裂	321
3. 多 d 电子静电矩阵元计算	321
4. d 电子组态的 DSCPCF 微扰能级计算程序	324

5. TSDN 程序使用及算例	328
6. 讨论	334
7. 结束语	334
参考文献	334
B. 四角场中 d^N 组态强场分裂能级计算程序(TSDN)	336
VI. 三角场 f^N 组态 DSCPCF 微扰能级计算程序	356
A. S 系数计算程序	356
B. S 系数表	357
C. 三角场中 f^N 组态的配位场微扰矩阵元计算程序(MEFND3)	363

14

第一章 化学键理论模型

§ 1—1 Hellmann—Feynman 定理和双原子键的三中心静电模型

Hellmann—Feynman 定理揭示了由核和电子组成的体系中波动力学与经典静电力学间的关系,使库仑定律可以在一个新的(即核外电子服从 Schrödinger 方程的云状分布)基础上,用于分析这种分子体系。不少人致力于用这一定理建立分子模型。如 Berlin 关于双原子分子的静电模型^[1]和 Bader 及其合作者关于双原子分子的单电子差密度恒值轮廓图的绘制^[2],证明了在成键过程中,存在着电子云在核间的聚集和异核分子中电子云向一方的偏移。但是,正如 Berlin 本人所说,这一工作在本质上是定性的^[1],主要是说明化学键合的情态,不能广泛地、定量地处理物理化学问题,特别是对含有重元素的分子无能为力。

Nakatsuji 在静电力 (ESF) 理论中,提出一个三中心模型^[3],在解释分子形状上取得了一定成功。由于未能得出简洁的定量处理方法,使应用受到很大限制。

我们曾提出一个双原子键的三中心静电模型,并应用 Hellmann—Feynman 定理,推求几个物理参量表达式,进而求取一些重要物理常数的理论公式,试图为阐明某些物理化学现象和新材料的探索提供理论根据。

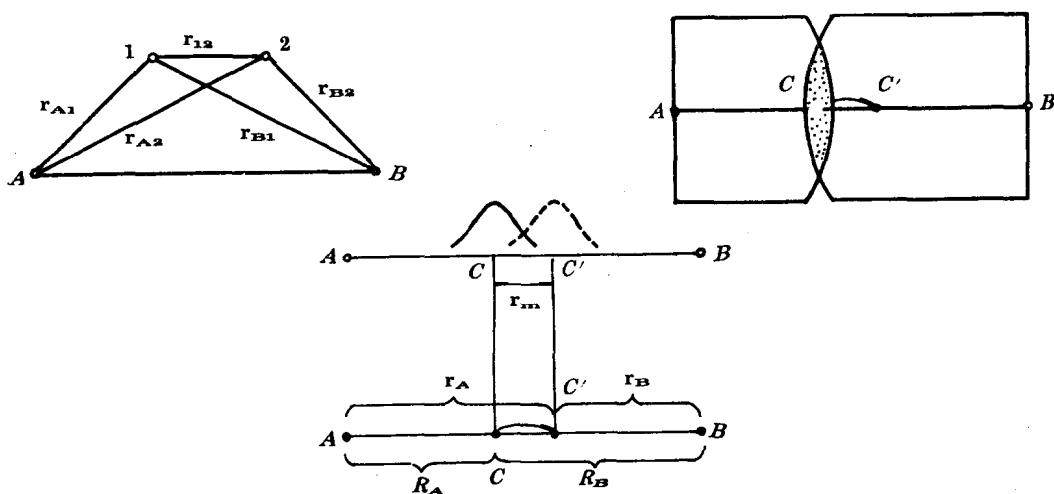


图 1—1 双原子三中心键合图式

1·1·1 双原子键的三中心静电模型

“一切化学过程都归结为化学的吸引和排斥的过程”。A、B 二原子的化合成键,正是由于在外界条件(热,光,电,磁,声)作用下,发生强烈的化学的吸引和排斥作用产生的。这个成键过程可以设想为三步:第一,当 A、B 两个分离原子的核间距离由无穷远接近到有效作用距离时,由于成键电子云受到双原子的吸引,使得吸引胜过了排斥,使之重叠和收缩至等于 A、B 共价半径之和时,完成了电子云的同极重叠和收缩。此重叠区域电荷的重心,在 A、B 共价半径的接触点 C 处(图 1-1);第二,若 A、B 的有效核电荷对 C 点的静电力不等,则负电荷中心自 C 点向吸引力大的 B 迁移, B 部分地带负电。由于屏蔽增大而使 B 的有效核电荷减小,吸引力也减小;与此同时, A 的有效核电荷增大,吸引力也增大,至负电荷重心迁移至 C' 点, A、B 对此点的静电力相等, C' 点是实际化学键中核间负电荷的重心;第三,核间负电荷的迁移将导致体系能量的降低和核间距离的缩短。

支撑这个模型的是几个物理参量的表达式。有了这几个表达式,就可以把这一模型定量的运用到许多物理化学课题的研究。

1. 有效键电荷 q 及其迁移距离 r_m

推论(1) 假定 Hellmann - Feynman 定理^[4] 对分子中每个键都适用,且由原子实 A、B 和电子 1、2 组成 AB 键(图 1-1) 的 Hamilton 量(原子单位)可写作:

$$H_{AB} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Z_A^*}{r_{A1}} - \frac{Z_A^*}{r_{A2}} - \frac{Z_B^*}{r_{B1}} - \frac{Z_B^*}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{Z_A^* Z_B^*}{R_{AB}} \quad (1 \cdot 1 \cdot 1)$$

式中 Z_A^* 和 Z_B^* 是 A 和 B 的有效核电荷,应用 H—F 定理, A、B 二核满足方程:

$$\left. \begin{aligned} F_A &= -\nabla_A E = -\nabla_A \langle \psi | H_{AB} | \psi \rangle = -\langle \psi | \nabla_A H_{AB} | \psi \rangle = 0 \\ F_B &= -\nabla_B E = -\nabla_B \langle \psi | H_{AB} | \psi \rangle = -\langle \psi | \nabla_B H_{AB} | \psi \rangle = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1 \cdot 1 \cdot 2)$$

这里 $E = \langle \psi | H_{AB} | \psi \rangle$ 是体系的总能量, H_{AB} 是由式(1·1·1)表示的 Hamilton 量, $|\psi\rangle$ 是体系的归一化电子波函数, ∇ 是劈形算符, F_A 是作用于核 A 的力。如把键 AB 的方向选作 x 轴,由于 σ 键沿键轴呈圆柱形对称,故只需考虑 x 方向,则式(1·1·2)化作:

$$\left. \begin{aligned} (F_A)_x &= -\langle \psi | \frac{\partial}{\partial x_A} H_{AB} | \psi \rangle = 0 \\ (F_B)_x &= -\langle \psi | \frac{\partial}{\partial x_B} H_{AB} | \psi \rangle = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1 \cdot 1 \cdot 3)$$

将式(1·1·1)代入(1·1·3)得到:

$$\left. \begin{aligned} -\left(\frac{2Z_A^*}{r_A^2} \cos\theta_A\right)_{AV} + \frac{Z_A^* Z_B^*}{R_{AB}^2} &= 0 \\ -\left(\frac{2Z_B^*}{r_B^2} \cos\theta_B\right)_{AV} + \frac{Z_A^* Z_B^*}{R_{AB}^2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1 \cdot 1 \cdot 4)$$

这里 $\cos\theta_A$ (或 $\cos\theta_B$) 为 r_A (或 r_B) 在 x 轴的方向余弦。式中第一项代表原子实与成键电子云之间的静电吸引力;第二项代表 A 和 B 间的静电排斥力。

推论(2) 根据双原子键的三中心静电模型,假定式(1·1·4)中第一项可以近似写作:

$$\left. \begin{aligned} -\left(\frac{2Z_A^*}{r_A^2} \cos\theta_A\right)_{AV} &= -\frac{qZ_A^*}{r_A^2} \\ -\left(\frac{2Z_B^*}{r_B^2} \cos\theta_B\right)_{AV} &= -\frac{qZ_B^*}{r_B^2} \end{aligned} \right\} \quad (1 \cdot 1 \cdot 5)$$

这里, r_A 和 r_B 是原子 A 和 B 到 q 的距离, q 是由于轨道重叠而聚集于两核间的电荷, 可称之为有效键电荷, 式(1·1·5)表征在键的平衡态 H—F 力的平衡。将式(1·1·4)和式(1·1·5)联立解之即得:

$$\left. \begin{aligned} r_A &= R_{AB} \sqrt{Z_A^*} / (\sqrt{Z_A^*} + \sqrt{Z_B^*}) \\ r_B &= R_{AB} \sqrt{Z_B^*} / (\sqrt{Z_A^*} + \sqrt{Z_B^*}) \end{aligned} \right\} \quad (1 \cdot 1 \cdot 6)$$

$$q = Z_A^* Z_B^* / (\sqrt{Z_A^*} + \sqrt{Z_B^*})^2 \quad (1 \cdot 1 \cdot 7)$$

显然, 有效核电荷 Z_A^* 、 Z_B^* 和有效键电荷 q 在 AB 键中的分布是满足 H—F 力平衡的。

假如我们按图 1—1 的标记, 在式(1·1·5)中引入关系 $r_A = R_A + r_m$, $r_B = R_B - r_m$, 即考虑到成键过程中有效键电荷 q 的迁移, 则可解得:

$$r_m = \frac{R_B \sqrt{Z_A^*} - R_A \sqrt{Z_B^*}}{\sqrt{Z_A^*} + \sqrt{Z_B^*}} \quad (1 \cdot 1 \cdot 8)$$

$$q = \frac{Z_A^* Z_B^*}{(\sqrt{Z_A^*} + \sqrt{Z_B^*})^2} \cdot \frac{(R_A + R_B)^2}{R_{AB}^2} \quad (1 \cdot 1 \cdot 9)$$

这里 R_A 、 R_B 和 Z_A^* 、 Z_B^* 是原子 A 、 B 的共价半径和有效核电荷, R_{AB} 是 AB 键长。显然, 对于一个共价性占优势的键, 其键长收缩因子为:

$$(R_A + R_B)^2 / R_{AB}^2 = 1$$

则式(1·1·9)化为:

$$q = Z_A^* Z_B^* / (\sqrt{Z_A^*} + \sqrt{Z_B^*})^2 \quad (1 \cdot 1 \cdot 10)$$

此式与(1·1·7)式全同。对于同核双原子键, r_m 、 q 化作:

$$r_m = 0 \quad (1 \cdot 1 \cdot 11)$$

$$q = Z_A^* / 4 \quad (1 \cdot 1 \cdot 12)$$

以上各式中 R_A 、 R_B 和 Z_A^* 、 Z_B^* 是相应 A 、 B 原子的共价半径和有效核电荷, R_{AB} 是 AB 键长。

2. 初级极化能 ΔE

由于键电荷迁移引起的体系能量降低值 ΔE , 度量着初级极化(Primary polarization)效应的大小。参照积分 Hellmann—Feynman 定理计算等电子过程能差的原则^[5], 应用前述双原子键的三中心模型, 可按下述方法计算此 ΔE 值:

令 ψ_I 表示键电荷迁移后体系的归一化波函数, 且具有 Hamilton 量 H_{II} 和本征能值 E_{II} 。设键电荷迁移前的未极化成键分子轨道用 ψ_I 表示且有相应的 H_I 和 E_I , 积分 H—F 定理指出^[5], 键电荷迁移前后体系的能差为:

$$\Delta E = E_{II} - E_I = \frac{\langle \psi_I | H_{II} - H_I | \psi_{II} \rangle}{\langle \psi_I | \psi_{II} \rangle} \quad (1 \cdot 1 \cdot 13)$$

对于等电子过程 $I \rightarrow II$, 可得:

$$H_{II} - H_I = \Delta V_{\pi\pi} + \sum_i H(i) \quad (1 \cdot 1 \cdot 14)$$

$\Delta V_{\pi\pi}$ 是由于跃迁, 核间排斥能的变化; $H(i) = V_{\pi\pi}^{\pi\pi}(i) - V_{\pi\pi}^{\pi\pi}(i)$ 是对于第 i 个电子在跃迁中, 电子—核间吸引能的变化。将式(1·1·14)代入(1·1·13), 化为单电子形式:

$$\Delta E = \Delta W_{..} + \int \rho_{I-II}(1) H'(1) d\tau_1 \quad (1 \cdot 1 \cdot 15)$$

这里 $\Delta W_{..}$ 是 II 和 I 态核间排斥能的变化, $H'(I)$ 是对于电子 I 在电子—核吸引算符上的变化, $\rho_{I-II}(1)$ 是 ψ_I 和 ψ_{II} 之间归一化的单电子“跃迁密度”, 即:

$$\rho_{I-II}(1) = \frac{N \int \psi_I \psi_{II} d\tau_2 \cdots d\tau_N}{\int \psi_I \psi_{II} d\tau_1 \cdots d\tau_N} \quad (1 \cdot 1 \cdot 16)$$

据此一般关系并且

推论(3) 假定键电荷的迁移是刚性移动, 其电子云的空间分布不变, 则有 $\psi_{II} = \psi_I$, 再应用推论(1)和推论(2), 参照图 1—1 写出 H_I 和 H_{II} , 求解式(1·1·15)可得:

$$\Delta E = q \frac{(R_B \sqrt{Z_A^*} - R_A \sqrt{Z_B^*})^2}{R_A R_B (R_A + R_B)} - \frac{Z_A^* Z_B^* (R_A + R_B - R_{AB})}{R_{AB} (R_A + R_B)} \quad (1 \cdot 1 \cdot 17)$$

若忽略键长缩短, 式(1·1·17)化为:

$$\Delta E = q \frac{(R_B \sqrt{Z_A^*} - R_A \sqrt{Z_B^*})^2}{R_A R_B (R_A + R_B)} \quad (1 \cdot 1 \cdot 18)$$

这里 q 是由式(1·1·9)表示的有效键电荷, R_A 、 R_B 和 Z_A^* 、 Z_B^* 是相应原子的共价半径和有效核电荷。

3. 初级极化所引起的键长缩短

当因键电荷迁移而使体系能量降低时, 必然引起原有平衡的破坏, 使得吸引胜过排斥, 以致作用于核 A 、 B 上的净力不等于零, 于是, 正性的 A 、 B 要向负性的 q 迁移; 这将引起屏蔽增大, A 、 B 的有效核电荷减小, 键电荷对 A 、 B 的吸引力也减小。至 A 、 B 各迁移微距离 r_1 和 r_2 时, 吸引和排斥相等, 作用于 A 、 B 上的净力为零, 即建立起新的平衡。

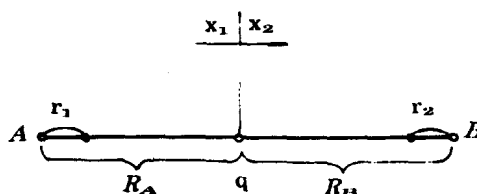


图 1—2 键合图式

因 A 、 B 的迁移电力所作功的计算, 可按图 1—2 的标记(q 为原点), 首先考虑 A 的迁移, 然后考虑 B 的迁移。应用 H—F 定理以及推论(1)和推论(2)可以直接写出:

$$\left. \begin{aligned} A \text{ 所受静电力} \quad F_A(x_1) &= -\frac{qZ_A^*}{x_1^2} + \frac{Z_A^* Z_B^*}{(x_1 + R_B)^2} \\ B \text{ 所受静电力} \quad F_B(x_2) &= -\frac{qZ_B^*}{x_2^2} + \frac{Z_A^* Z_B^*}{(x_2 + R_A - r_1)^2} \end{aligned} \right\} \quad (1 \cdot 1 \cdot 19)$$

则电力所作的总功为:

$$W = \int_{R_A}^{R_A - r_1} F_A(x_1) dx_1 + \int_{R_B}^{R_B - r_2} F_B(x_2) dx_2 \quad (1 \cdot 1 \cdot 20)$$

将式(1·1·19)代入(1·1·20), 并且计算此积分中: ① 随 x 变化的 Z_A^* 和 Z_B^* 在变化区间连续且 $1/x^2$ 不变号; ② 假定 q 为常数; ③ 取至一级近似并令 $r_1 = r_2 = \bar{r}$, 则得:

$$W = \left[q \frac{R_B^2 Z_A^* + R_A^2 Z_B^*}{R_A^2 R_B^2} - \frac{2Z_A^* Z_B^*}{(R_A + R_B)^2} \right] \bar{r} \quad (1 \cdot 1 \cdot 21)$$