

高等无机结构化学

麦松威 (香港中文大学化学系)

周公度 (北京大学化学学院)

李伟基 (香港中文大学化学系)

北京大学出版社
香港中文大学出版社

内 容 简 介

本书是作者根据长期教研究生涯中所积累的经验 and 体会,为研究生和高年级大学生编写的教材。内容分化学键理论基础、对称性在化学中的应用和元素结构化学选论三部分,共计十六章。在第一部分的五章中,介绍量子理论导论、原子结构、化学键和分子结构、固体中的化学键、分子间作用和超分子结构等基础内容和新进展。第二部分的前三章论述分子的对称性及其在分子轨道、分子振动和配位化合物等方面的应用;后面两章则分别介绍晶体对称群及其在晶体结构测定中的应用,以及系统介绍基本的无机晶体结构和晶体材料。第三部分前五章就氢、硼、碳、硅、氮、磷、氧、硫等主族元素,用最新的观点和资料,总论它们的结构化学,最后一章介绍过渡金属元素化合物的结构、金属-金属键、金属-金属相互作用等新内容。本书还列出最新的结构数据和有关资料供读者参考。

本书可用作大学高年级学生和研究生学习微观结构有关课程,如化学键理论、高等无机化学、结构化学、晶体化学和材料科学等课程的教科书和参考书。也可供从事化学、材料、物理和生命科学等广大理工科的科技研究人员参考。

著作权合同登记号:图字 01-2001-2315

©香港中文大学 2001

本书由香港中文大学授权我社出版中文简体版

图书在版编目(CIP)数据

高等无机结构化学/麦松威,周公度,李伟基著.北京:北京大学出版社,2001.7

ISBN 7-301-04793-2

I. 高… II. ①麦…②周…③李… III. 无机化学:结构化学-高等学校-教材 IV. 0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 040898 号

书 名: 高等无机结构化学

著作责任者: 麦松威 周公度 李伟基

责任编辑: 段晓青

标准书号: ISBN 7-301-04793-2/O · 0495

出版者: 北京大学出版社 香港中文大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752032

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字服务社

印 刷 者: **中国科学院印刷厂**

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 32.75 印张 818 千字

2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月第 1 次印刷

定 价: 56.00 元

序 言

在 21 世纪来临、化学科学迅速深入发展之际,我们非常高兴地应香港中文大学出版社之约编写这本教材,并衷心地感谢北京大学出版社和香港中文大学出版社合作为本教材出简体字版。

我们三人分别在香港中文大学和北京大学长期从事化学的教学和科研工作,先后教过无机化学、化学键、结构化学、量子化学、高等无机化学、群论、X 射线晶体学等课程。在近四十年的教学生涯中,积累了一些教学经验和体会,获得若干科学研究的成果,阅读了大量的专著、教材和文章。这些背景为我们编写教材积累和储备了较好的基础和丰富的素材。

结构化学是从微观的角度认识化学规律的学科。它是以电子因素和空间因素两条主线阐明化学物质的结构、性能和应用的一个化学分支学科,它涉及化学学科的整个领域,它的基本知识对于培养和造就新一代从事化学工作的人员是十分必要的。

本书的内容分为三部分:

第 I 部分是化学键理论基础,共计五章,介绍有关原子结构、化学键和分子结构、固体中的化学键、分子间作用和超分子的结构等基础的结构化学内容,以及这方面的新发展。我们本着温故知新、循序渐进的学习规律,先简明地介绍一些基本原理、基本概念、基本规律和方法,并复习一些大学本科基础课中所学的内容。接着介绍有关的新资料,使学生在坚实的基础上了解学科的新进展。

第 II 部分介绍对称性在化学中的应用,其中前三章从基本的概念和规律开始,通过大量的实例,对分子的对称性及其在谱学中的应用加以论述。后两章是晶体的点群和空间群的推导、空间群知识的介绍,以及应用晶体对称性知识讨论常见而重要的无机晶体结构和晶体材料。

第 III 部为元素结构化学选论,分五章论述氢、硼、碳、硅、氮、磷、氧、硫等八个主族元素的基本结构化学及其新面貌。最后一章为过渡金属元素化合物的结构和金属-金属键的性质。在这六章中,我们根据长期从事结构化学的教学和科研的体会,简明地介绍有关元素的结构化学知识和经验规律,引导读者从典型元素的内容,举一反三地学习和了解各个元素结构化学的全貌。

我们在写作时,力求以简明通俗的语言表达有关理论;力求以实际化合物的结构数据说明结构化学的规律;力求引用最新的观点、最新的数据和最新的资料,引导读者进入有

关主题的前沿。

本书可用作大学高年级本科生和研究生学习微观结构有关课程,如化学键理论、高等无机化学、结构化学、晶体化学和材料科学等课程的教科书和参考书。也可供从事化学、材料、物理和生命科学等广大理工科的科技研究人员参考。

在本书出版之际,我们衷心感谢香港中文大学出版社陆国燊社长、冯溢江先生,北京大学出版社段晓青编审和张冰女士等努力促进两社合作出版本书所做的大量工作。同时,我们感谢我们的妻子叶秀卿、刘志芬、庄爱贞对我们撰写工作的关心和支持。

麦松威,周公度,李伟基

2001年5月

目 录

第 I 部分 化学键理论基础

第一章 量子理论导论	(2)
1.1 波粒二象性和测不准原理	(2)
1.1.1 光和实物粒子的波粒二象性.....	(2)
1.1.2 测不准原理和几率概念.....	(3)
1.2 电子的波函数和几率密度函数	(4)
1.3 电子的波动方程: Schrödinger 方程	(7)
1.4 Schrödinger 方程的简单应用	(10)
1.4.1 一维箱中粒子	(10)
1.4.2 三维箱中粒子	(12)
1.4.3 环中的粒子	(14)
参考文献	(15)
第二章 原子的电子结构	(16)
2.1 氢原子.....	(16)
2.1.1 氢原子的 Schrödinger 方程及其变数分离	(16)
2.1.2 氢原子轨道的角度部分	(17)
2.1.3 氢原子轨道的径向部分和总波函数	(19)
2.1.4 原子轨道的形状	(23)
2.1.5 氢原子的能级	(24)
2.2 氦原子和 Pauli 不相容原理	(25)
2.2.1 氦原子: 基态	(25)
2.2.2 行列式型波函数和 Pauli 不相容原理	(28)
2.2.3 氦原子激发态: $1s^1 2s^1$ 电子组态.....	(30)
2.3 多电子原子: 电子组态和光谱项	(32)
2.3.1 多电子原子的 Schrödinger 方程及近似解	(32)
2.3.2 多电子原子的基态电子组态	(33)
2.3.3 电子组态和光谱项	(33)
2.3.4 关于谱项的 Hund 规则	(37)
2.4 原子结构参数和元素的性质.....	(38)
2.4.1 电离能和电子亲合能	(38)
2.4.2 电负性的光谱标度(χ_s)	(41)
2.4.3 相对论效应对元素性质的影响	(45)
参考文献	(49)

第三章 分子中的共价键	(50)
3.1 氢分子离子：成键和反键分子轨道	(50)
3.1.1 变分法用于分子体系	(50)
3.1.2 氢分子离子：能量	(51)
3.1.3 氢分子离子：波函数	(53)
3.1.4 分子轨道理论简述	(55)
3.2 氢分子：分子轨道理论和价键理论的处理	(56)
3.2.1 氢分子的分子轨道模型	(56)
3.2.2 氢分子的价键模型	(56)
3.2.3 分子轨道模型和价键模型的等当性	(59)
3.3 双原子分子	(60)
3.3.1 同核双原子分子	(61)
3.3.2 异核双原子分子	(64)
3.4 线性三原子分子和 sp^n 杂化方式	(67)
3.4.1 BeH_2	(67)
3.4.2 线性三原子分子的杂化理论	(68)
3.4.3 CO_2	(69)
3.4.4 sp^n 杂化轨道	(71)
3.4.5 原子的共价半径	(75)
3.5 HMO 处理共轭多烯体系	(76)
3.5.1 用 Hückel 理论处理 π 共轭体系	(76)
3.5.2 Woodward-Hoffmann 和 Fukui 理论	(79)
参考文献	(82)
第四章 固体中的化学键	(83)
4.1 固体的化学分类	(83)
4.2 离子键	(86)
4.2.1 离子的大小：离子半径	(86)
4.2.2 离子化合物的点阵能	(88)
4.3 金属键和能带理论	(91)
4.3.1 基于分子轨道理论的化学处理	(92)
4.3.2 半导体	(93)
4.3.3 $4d$ 和 $5d$ 过渡金属晶体结构型式的变异	(95)
4.3.4 金属元素的熔点、沸点和原子化焓	(96)
参考文献	(97)
第五章 分子间相互作用和超分子结构	(98)
5.1 分子间相互作用	(98)
5.1.1 概述	(98)
5.1.2 范德华作用的物理根源	(98)
5.1.3 分子间相互作用的势能和原子的范德华半径	(100)

5.2	固体中氢键结合的组合体	(101)
5.3	超分子化学基础	(103)
5.3.1	从分子化学到超分子化学	(103)
5.3.2	历史的发展	(103)
5.3.3	大环配体稳定的碱金属负离子盐和电子盐	(104)
5.3.4	分子识别	(106)
5.3.5	晶体工程	(107)
5.3.6	自组装	(108)
5.3.7	超分子合成子	(108)
5.4	晶体工程中氢键的作用	(110)
5.4.1	氢键和晶体堆积	(111)
5.4.2	晶体工程中氢键的式样	(112)
5.4.3	氢键和晶体设计	(115)
5.5	配位键的超分子化学	(120)
5.5.1	超分子的主要类型	(120)
5.5.2	合成的谋略	(124)
5.5.3	分子多边形体和分子管	(125)
5.5.4	分子多面体	(128)
5.6	晶体工程中系统的研究	(133)
5.6.1	金刚石型网络	(133)
5.6.2	由南瓜尼构成的转子结构	(138)
	参考文献	(141)

第 II 部分 化学中的对称性

第六章	对称性和群论基础	(143)
6.1	对称操作和对称元素	(143)
6.1.1	对称操作和对称元素的分类	(143)
6.1.2	对称操作的矩阵表示	(144)
6.1.3	对称操作的“乘法”	(146)
6.2	群的定义和性质	(147)
6.3	点群的分类和分子的点群	(148)
6.3.1	点对称元素的组合	(148)
6.3.2	点群的分类和分子的点群	(150)
6.4	不可约表示和特征标表	(155)
6.4.1	可约表示和不可约表示	(155)
6.4.2	不可约表示的性质	(156)
6.4.3	特征标表	(157)
6.5	直积及其应用	(160)
6.5.1	直积	(160)

6.5.2	鉴定非零积分和光谱选律·····	(161)
6.6	特征标表在分子谱项中的应用·····	(163)
	参考文献·····	(166)
附录 6.1	常用点群的特征标表·····	(167)
第七章	群论在分子结构中的一些应用 ·····	(176)
7.1	分子轨道理论·····	(176)
7.1.1	$AH_n (n=2\sim 6)$ 分子·····	(176)
7.1.2	环共轭多烯的 Hückel 理论·····	(184)
7.2	杂化轨道的构建·····	(189)
7.2.1	杂化作用方案·····	(189)
7.2.2	杂化轨道的系数矩阵和分子轨道波函数间的关系·····	(190)
7.2.3	有 d 轨道参加的杂化轨道·····	(191)
7.3	分子的振动·····	(192)
7.3.1	对称性和正则模式的活性·····	(192)
7.3.2	几个用作说明的实例·····	(195)
7.3.3	金属羰基络合物中 CO 的伸缩振动·····	(200)
7.3.4	苯和相关化合物的振动光谱·····	(205)
	参考文献·····	(211)
第八章	配位化合物中的化学键 ·····	(212)
8.1	晶体场理论·····	(212)
8.1.1	八面体和四面体配合物 d 轨道能级的分裂·····	(212)
8.1.2	光谱化学系列,高自旋和低自旋配合物·····	(216)
8.1.3	Jahn-Teller 变形和其他晶体场·····	(217)
8.1.4	光谱项的八面体晶体场分裂·····	(219)
8.2	八面体配合物能级图·····	(220)
8.2.1	Orgel 图·····	(220)
8.2.2	$d-d$ 跃迁的强度·····	(222)
8.2.3	Tanabe-Sugano 图·····	(224)
8.2.4	弱场和强场近似的关系·····	(225)
8.2.5	在配合物中自旋-轨道相互作用: 双群·····	(227)
8.3	八面体配合物的分子轨道理论·····	(230)
8.3.1	八面体配合物中的 σ 键·····	(230)
8.3.2	有 π 键的八面体配合物·····	(232)
8.3.3	18 电子规则·····	(234)
8.4	四方平面配合物的电子光谱·····	(235)
8.4.1	四方平面配合物 ML_4 的能级图·····	(235)
8.4.2	四方平面卤化物和氰化物的电子光谱·····	(237)
8.5	在过渡金属配合物中振动-电子相互作用·····	(239)
	参考文献·····	(241)

第九章 晶体的对称群	(242)
9.1 晶体结构的周期性和点阵	(242)
9.1.1 晶体结构的周期性.....	(242)
9.1.2 结构基元和点阵.....	(243)
9.1.3 点阵单位和晶胞.....	(245)
9.1.4 实际晶体和一些与晶态有关的物质形态.....	(246)
9.1.5 准晶体.....	(249)
9.2 晶体结构的对称性	(254)
9.2.1 晶体结构的对称元素.....	(254)
9.2.2 晶系、晶族和晶胞的划分	(258)
9.2.3 晶面指标和晶面间距.....	(260)
9.3 晶体学点群	(261)
9.3.1 晶体学点群的推引和分类.....	(261)
9.3.2 点群的直观表示：极射赤平投影	(263)
9.3.3 晶体学点群的子群和母群.....	(266)
9.3.4 晶体的点群和晶体的物理性质.....	(267)
9.4 晶体的空间点阵类型	(269)
9.5 空间群	(272)
9.5.1 点操作与平移操作的组合.....	(272)
9.5.2 空间群的推导.....	(274)
9.5.3 空间群的分类.....	(277)
9.5.4 空间群图表的内容和安排.....	(278)
9.5.5 空间群的测定和应用.....	(282)
9.5.6 晶体所属空间群的分布.....	(288)
9.6 晶体结构测定	(289)
9.6.1 单晶体样品.....	(289)
9.6.2 衍射数据的收集和还原.....	(290)
9.6.3 解出和精修晶体结构.....	(291)
9.6.4 无序结构和绝对构型的测定.....	(295)
9.6.5 结构表达和结果讨论.....	(296)
参考文献.....	(300)
第十章 无机晶体结构和晶体材料	(301)
10.1 立方最密堆积及有关化合物的结构.....	(301)
10.1.1 立方最密堆积(ccp)的结构	(301)
10.1.2 NaCl 和有关化合物的结构	(303)
10.1.3 CaF ₂ 和有关化合物的结构	(307)
10.1.4 立方硫化锌的结构.....	(308)
10.1.5 尖晶石和有关化合物的结构.....	(310)
10.2 六方最密堆积和有关化合物的结构.....	(311)

10.2.1	六方最密堆积(hcp)的结构	(311)
10.2.2	六方硫化锌的结构	(312)
10.2.3	NiAs 和有关化合物的结构	(313)
10.2.4	CdI ₂ 和有关化合物的结构	(315)
10.2.5	α -Al ₂ O ₃ 的结构	(317)
10.2.6	金红石的结构	(318)
10.3	体心立方堆积和有关化合物的结构	(319)
10.3.1	体心立方堆积(bcp)的结构	(319)
10.3.2	α -AgI 的结构和性质	(320)
10.3.3	CsCl 及有关化合物的结构	(322)
10.4	钛酸钙及有关化合物的结构	(323)
10.4.1	钙钛矿的结构	(323)
10.4.2	钛酸钡的结构	(324)
10.4.3	钙钛矿型超导体	(326)
10.4.4	ReO ₃ 及有关化合物的结构	(327)
	参考文献	(328)

第 III 部分 元素结构化学选论

第十一章	氢的结构化学	(330)
11.1	氢的成键类型	(330)
11.2	氢键	(333)
11.2.1	氢键的概念和几何形态	(333)
11.2.2	氢键的强度	(334)
11.2.3	对称氢键	(335)
11.2.4	有机金属固体中的氢键	(337)
11.2.5	氢键的普遍性和重要性	(338)
11.3	非常规的氢键	(340)
11.3.1	X—H $\cdots\pi$ 氢键	(340)
11.3.2	X—H \cdots M 氢键	(342)
11.3.3	X—H \cdots H—Y 二氢键	(343)
11.4	过渡金属氢化物	(344)
11.4.1	共价型过渡金属氢化物	(344)
11.4.2	间隙型过渡金属氢化物	(345)
11.5	分子氢(H ₂)的配位化合物	(347)
11.5.1	H ₂ 配位化合物的结构和化学键	(347)
11.5.2	X—H σ 键的配位金属化合物	(349)
11.6	C—H \rightarrow M(agostic)键	(350)
	参考文献	(352)
第十二章	硼的结构化学	(353)

12.1	单质硼	(353)
12.2	硼化物	(356)
12.2.1	金属硼化物	(356)
12.2.2	非金属硼化物	(358)
12.3	硼烷和碳硼烷	(360)
12.3.1	硼烷和碳硼烷分子的几何结构	(360)
12.3.2	3c-2e BHB 和 BBB 键的描述	(362)
12.3.3	硼烷结构的拓扑描述和规则	(363)
12.4	键价和硼烷的结构	(364)
12.4.1	分子骨干中的键价	(364)
12.4.2	封闭型硼烷的化学键	(366)
12.4.3	鸟巢型和蛛网型硼烷中的化学键	(367)
12.5	硼酸和硼酸盐	(370)
12.5.1	硼酸	(370)
12.5.2	硼酸盐的结构	(371)
12.5.3	B ₁₂ H ₁₂ ²⁻ 的全取代衍生物	(374)
	参考文献	(375)
第十三章 碳和硅的结构化学		(376)
13.1	碳的同素异构体	(376)
13.1.1	金刚石	(376)
13.1.2	石墨	(377)
13.1.3	球碳	(378)
13.1.4	无定形碳	(381)
13.2	碳的化合物	(383)
13.2.1	脂肪族化合物	(383)
13.2.2	芳香族化合物	(384)
13.2.3	球碳族化合物	(386)
13.3	碳的化学键	(390)
13.3.1	碳原子形成的共价键键型	(390)
13.3.2	碳的配位数	(392)
13.3.3	C—C 键和 C—X 键的键长	(393)
13.3.4	影响键长的因素	(394)
13.3.5	C ₂ 基团在化合物中的成键型式	(396)
13.4	硅化合物和硅酸盐	(399)
13.4.1	硅和碳的比较	(399)
13.4.2	硅的配位数	(401)
13.4.3	硅酸盐	(402)
	参考文献	(405)
第十四章 氮和磷的结构化学		(407)

14.1	N ₂ 分子、纯氮离子和二氮络合物	(407)
14.1.1	N ₂ 分子	(407)
14.1.2	纯氮离子和 N 的连接性	(407)
14.1.3	二氮络合物	(409)
14.2	氮的化合物	(413)
14.2.1	分子型氮的氧化物	(413)
14.2.2	一氧化氮	(415)
14.2.3	氮的含氧酸和含氧酸离子	(417)
14.2.4	氮的氢化物	(421)
14.3	单质磷和由磷原子组成的物种	(421)
14.3.1	单质磷	(422)
14.3.2	多磷负离子	(424)
14.3.3	过渡金属配位化合物中多磷配位体的结构	(425)
14.3.4	P _n 物种中的键价	(426)
14.4	磷在化合物中的配位几何型式	(428)
14.5	磷氮化合物的结构和化学键	(432)
14.5.1	磷氮键的类型	(432)
14.5.2	磷氮烷	(432)
14.5.3	磷氮烯	(434)
	参考文献	(436)
第十五章 氧和硫的结构化学		(438)
15.1	氧气和臭氧	(438)
15.1.1	氧气的结构和性质	(438)
15.1.2	二氧的有关物种和过氧化氢	(440)
15.1.3	臭氧	(441)
15.2	氧和二氧的金属配位化合物	(442)
15.2.1	氧在金属配位化合物中的配位型式	(442)
15.2.2	二氧金属配位化合物的配位型式	(442)
15.2.3	生物的二氧载体	(444)
15.3	水和冰的结构	(446)
15.3.1	气相水的结构	(446)
15.3.2	冰的结构	(447)
15.3.3	液态水的结构模型	(449)
15.3.4	水合氢离子 H ₃ O ⁺ 和 H ₅ O ₂ ⁺	(451)
15.4	硫的同素异构体和多硫原子物种	(453)
15.4.1	硫的同素异构体	(453)
15.4.2	多硫离子	(456)
15.5	S ₂ ²⁻ 负离子配位体	(457)
15.6	硫的氧化物和含氧酸	(461)

15.6.1	硫的氧化物·····	(461)
15.6.2	硫的含氧酸·····	(464)
15.7	硫的氮化物·····	(468)
	参考文献·····	(470)
第十六章	金属-金属键和过渡金属簇合物 ·····	(472)
16.1	过渡金属簇合物的键价和键数·····	(472)
16.2	二核过渡金属配合物·····	(475)
16.2.1	符合18电子规则的二核过渡金属配合物·····	(476)
16.2.2	$M \equiv M$ 四重键·····	(477)
16.2.3	二核配合物中金属-金属键的价电子数和键价·····	(480)
16.3	三核和四核过渡金属簇合物·····	(482)
16.3.1	三核过渡金属簇合物·····	(482)
16.3.2	四核过渡金属簇合物·····	(482)
16.4	五核及五核以上过渡金属簇合物·····	(483)
16.4.1	五核过渡金属簇合物·····	(483)
16.4.2	六核过渡金属簇合物·····	(484)
16.4.3	六核以上过渡金属簇合物·····	(485)
16.5	等同键价和等同结构系列·····	(488)
16.6	金属-金属相互作用研究的新进展·····	(489)
16.6.1	亲金作用·····	(489)
16.6.2	亲银作用和混合金属络合物·····	(491)
16.6.3	金属线分子·····	(493)
	参考文献·····	(496)
	无机化学书籍推介·····	(498)
	索引·····	(504)

第 I 部分

化学键理论基础

化学键理论是指导人们了解化合物的结构和性能,以及其合成和分析的基本理论,它对于蓬勃发展的无机化学极其重要。在无机化学的研究和学习中,不论是设计化学反应的路线、探讨观察到的实验现象、解释分子和晶体中原子空间排布的几何构型以及预见分子的性质、应用的功能等等,都要有化学键理论的指导。

这部分内容分为五章:量子理论导论、原子的电子结构、分子中的共价键、固体中的离子键和金属键、以及分子间的相互作用和超分子的结构。在这部分具体内容的取舍上,不同于大学基础课的结构化学和物理化学,也不同于专门的量子化学课。主要是以提要的形式,归纳和复习结构化学的基础;以直述代替推论,介绍和引用化学键理论的新成果和新进展。

第一章 量子理论导论

为了全面地理解原子和分子的结构以及化学键理论,需要学习量子理论基础。虽然化学是一门实验科学,但是现在应用计算机和新发展的计算方法,使量子力学所起作用的重要性日益增加。将量子力学用于解决化学问题形成量子化学。

早在 20 世纪 20 年代量子力学建立之初,就已在原则上知道量子力学原理的应用能对许多化学现象给以准确的阐明。在随后的 50 年中,用量子力学原理去了解物质的电子结构已得到公认。随着新的理论和计算方法的稳定发展,以及近 20 年来价格合理的、更大的和更快速的计算机投入运算,使计算工作几乎逐渐地和实验工作的准确性相当,或者其准确性至少足够为实验工作者所利用,而计算工作比实验工作的耗资较少、耗时较短、亦较容易控制。计算所得的成果常常用以引导实验化学家去合成或发现新的分子、去解释他们在实验室中所得到的结果。所以量子化学在化学的各个分支中的作用也日益显得重要:物理化学中用量子力学计算气体的熵、热焓等热力学函数,解释分子光谱、计算化学反应中过渡态的性质、了解分子间的作用力等;有机化学家用量子力学估计分子的相对稳定性、计算反应中间物的性质、研究化学反应的机理;分析化学家用量子力学了解谱线的频率和强度;无机化学家按量子力学的方法用配位场理论解释过渡金属配位化合物的性质等等。总之,化学已离不开量子理论所起的指导作用。1998 年诺贝尔化学奖授予 W. Kohn 和 J. A. Pople,以表彰他们对量子化学发展的贡献,也是科学社会对量子化学的作用在增长的标志。

本章简略地和大部分定性地介绍一些重要的量子基本概念,以利于在以后内容中对化学键理论的学习和探讨。

1.1 波粒二象性和测不准原理

1.1.1 光和实物粒子的波粒二象性

20 世纪初,科学家们已接受光既是一种粒子,也是一种波。光的波性特征显示在光的干涉和衍射实验中。光的微粒性可在光电效应和 Compton(康普顿)效应等实验中显现。根据这些背景,法国物理学家 L. de Broglie(德布罗意)在 1924 年提出假设:既然光是一种微粒又是一种波,那么静止质量不为零的实物粒子也会有相似的二象性。他将 A. Einstein(爱因斯坦)的质能联系公式(1.1.1)和 M. Planck(普朗克)的量子化条件(1.1.2)式结合起来,得出光子的波长 λ 和动量 p 的关系式(1.1.3):

$$E = mc^2 \quad (1.1.1)$$

$$E = h\nu \quad (1.1.2)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{h\nu} = \frac{hc}{mc^2} = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p} \quad (1.1.3)$$

式中 c 是光速, h 是 Planck 常数, ν 是辐射频率。de Broglie 进一步假设具有静止质量为 m , 运动速度为 v 的实物粒子也有相似的波长:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1.1.4)$$

按(1.1.4)式可计算得到不同质量和速度的实物粒子的波长。例如，一颗质量为 10 g 的子弹以每秒 1000 m 的速度运行，按照(1.1.4)式算得它的波长 λ 为：

$$\begin{aligned} \lambda &= h/mv = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} / (0.01 \text{ kg} \times 1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}) \\ &= 6.6 \times 10^{-35} \text{ m} \end{aligned}$$

又如，电子的质量为 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，在 100 V 电场加速的电子，其动能 $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$ 为 100 eV，由此可算出它的运动速度 $v = 5.93 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。按(1.1.4)式得知它的波长 λ 为：

$$\lambda = h/mv = 1.23 \times 10^{-10} \text{ m}$$

由上述数据可见，宏观粒子和物体波长太短，观察不到波动特征。电子的波长大致和原子大小同一数量级。具有能量为 100 V 的电子，其波长数值处在 100~200 pm 之间，和晶体中原子的大小同一数量级。1927 年 C. J. Davisson(戴维逊)和 L. H. Germer(盖末尔)获得一种晶体的电子衍射图，从实验上证实 de Broglie 的假设。从此，科学家们开始接受实物粒子的二象性。电子一方面是具有有一定静止质量的带负电的微粒，另一方面是按波状铺展开的带负电的电子云，其运动规律和波的运动规律一致，其波函数 ψ 可以为正值、可以为负值，也可以为 0。电子具有波粒二象性，说明不可能用经典物理的波和粒的概念来理解它的行为。

1.1.2 测不准原理和几率概念

在量子力学建立过程中，另一个重要进展是在 1927 年由 W. Heisenberg(海森堡)提出的测不准原理。该原则最简单的表述是：“一个粒子的位置和动量不能同时地、准确地测定。”

定量地说：在 x 方向上动量的不确定度(Δp_x)和 x 坐标位置的不确定度(Δx)的乘积是和 Planck 常数 h 同一数量级：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h \quad \text{或} \quad \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1.1.5)$$

测不准原理是微观粒子波粒二象性在测量中的客观效果，说明具有波性的粒子，不能同时有确定的坐标和动量。

式(1.1.5)也提供了定量判断经典力学适用范围的标准。对宏观物体，由(1.1.5)式表达的不确定数量实在太小，以至于不起实际作用，即可把 h 当作 0，这时物体就有确定的位置和动量，即服从经典力学。但微观粒子则受此规律制约。例如若把原子中电子的位置确定到 10^{-10} m (即 100 pm)，即 $\Delta x = 10^{-10} \text{ m}$ ，按(1.1.5)式可得 $\Delta p_x = \frac{1}{\Delta x} \cdot \frac{h}{4\pi} = 0.53 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$ 。由于电子质量为 $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，在 x 方向上的速度分量的不确定度为：

$$\Delta v_x = \Delta p_x / m = 5.8 \times 10^9 \text{ ms}^{-1}$$

这一数值大于光速！所以根据测不准原理就不可能说一个已知具有准确速度的电子它是准确地在某一点上。必须强调这里所讨论的不确定性并不涉及所用的测量仪器的不完整性，它们是内在固有的不可测定性。N. Bohr(玻尔)为氢原子所提的理论中电子的位置和速度都可精确计算，说明他的模型违反了测不准原理。所以不能将 Bohr 提出的电子按确定轨道绕原子核运动的原子结构模型推广应用。

1.2 电子的波函数和几率密度函数

因为电子有波动特征,要用一个波动方程来描述它的运动,就像在经典力学中用来描述水波、弹簧或鼓(膜)的运动一样。如果是一维体系,经典的波动方程为:

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Phi(x,t)}{\partial t^2} \quad (1.2.1)$$

式中 v 是波的传播速度,波函数 Φ 是在 x 点和 t 时刻波的位移。在三维空间中,波动方程变为:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Phi(x,y,z,t) &= \nabla^2 \Phi(x,y,z,t) \\ &= \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Phi(x,y,z,t)}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

一个典型的波函数或波动方程的解,是已知的 \sin 或 \cos 函数,例如:

$$\Phi(x,t) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \quad (1.2.3)$$

可以容易地证明函数 Φ 满足方程(1.2.1)。必须记住一点,在经典力学中波函数是一个振幅的函数;在波动力学中,电子的波函数却有着完全不同的含义。

按实物粒子波的本性和测不准原理的几率概念,物理学家 M. Born(玻恩)假定粒子的波函数已不再是振幅的函数,取代它的是粒子出现的几率。当这个波函数的绝对值越大,粒子出现的几率也就越大。

从测不准原理人们已不再说一个电子的准确位置。反之,只可用几率密度函数来定义电子的位置。将几率密度函数用 $\rho(x,y,z)$ 表示,那么可说电子是在 ρ 具有最大值的区域。实际上, $\rho(x,y,z)dr$ 是电子在 (x,y,z) 点附近的微体积 $dr(=dx dy dz)$ 中电子出现的几率。注意, ρ 的单位是 $(\text{体积})^{-1}$,而 ρdr 则是几率,它没有单位。如果用不含时间的定态波函数 $\psi(x,y,z)$ 代表, Born 假定的几率密度函数 ρ 则是 ψ 的绝对值的平方:

$$\rho(x,y,z) = |\psi(x,y,z)|^2 \quad (1.2.4)$$

因为 ψ 有时是虚数,为了保证 ρ 为正值,当 ψ 为虚数时,则以共轭复数相乘;

$$|\psi(x,y,z)|^2 = \psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z) \quad (1.2.5)$$

式中 $\psi^*(x,y,z)$ 是 $\psi(x,y,z)$ 的共轭复数,即将 $\psi(x,y,z)$ 中的 i 用 $-i$ 置换。

用波函数描述具有波性的粒子的行为,是量子力学提出的第一个重要假设。将波函数和微粒出现的几率密度相联系,表达微粒运动的情况,是解决测量具有波粒二象性体系的性质的关键。当得到体系所处状态的波函数 ψ 和几率密度 $\rho = (|\psi|^2)$,有关该体系的许多问题,就可以得到解决,下面结合一个实例进行讨论。

对于一个氢原子,其基态的波函数为:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{r}{a_0} \right] \quad (1.2.6)$$

式中 r 是电子离核的距离, a_0 的数值为 52.9 pm,是氢原子的第一个 Bohr 轨道的半径。 a_0 称为 Bohr 半径。下面按波函数 ψ_{1s} 作一些计算:

a. 求算在离核为 52.9 pm(即 a_0)的空间某一点上: (i) ψ_{1s} 的数值, (ii) 电子出现的几率密度 ρ , (iii) 在 1 pm^3 体积中电子出现的几率 P 。