

高等学校教学参考书

性能—结构—化学键

Chemical Bonding
and Structure—Property
Relations

杨频 高孝恢 编著

高等教育出版社

高等学校教学参考书

性能-结构-化学键

杨 频 高孝恢 编著

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是在量子化学、结构化学基础上,系统讨论物质的结构与性能的著作。全书共分九章,即,原子和分子结构的量子理论、量子化学近似方法、电荷分布和化学键的性质、有机化合物结构与性能的关系、无机化合物结构与性能的关系、络合物的结构与性能、晶体材料的结构与性能、化学键理论在地球化学中的应用和电负性与化学键等。

本书不仅对各类理、工科院校化学系、化工系(包括:无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、地球化学、生物化学、环境化学等专业)和材料科学系的教师、研究生和高年级学生在教学中均有参考价值,并且也可供有关科技人员参考。

高等学校教学参考书

性能-结构-化学键

杨 频 高孝恢 编著

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北 京 印 刷 一 厂 印 装

开本 787×1092 1/16 印张 35.75 字数 820,000

1987年1月第1版 1987年1月第1次印刷

印数 00,001— 4,200

书号 13010·01208 定价 6.35 元

序

四化建设要依靠科学技术,科学技术要面向四化建设。在四化建设中为了使应用和开发的研究向纵深发展,我们不但要完全消化引进的外来技术和专利,而且要有所创新,有所前进。这就要求在开展应用研究的同时,必须重视基础研究,把各种新型材料,各种化学制剂(如催化剂,萃取剂等等)的宏观性能与微观结构结合起来,把合成新的化合物和材料与结构测定及表征结合起来,并总结出结构化学的规律以指导实践。

要适应这种发展趋势,量子化学与物质结构知识的普及和提高就显得十分重要。目前国内已有不少量子化学与物质结构方面的书籍出版,但特别探讨结构与性能关系的书却很少。杨频教授和高孝恢教授编著的《性能-结构-化学键》一书正好弥补了这一不足。本书的第一至第三章扼要介绍量子化学与化学键的基本原理和方法。第四章至第七章详细讨论有机化合物,无机化合物,络合物以及晶体材料的结构与性能之间的关系。这四章是本书的主要部分。第八章讨论在地球化学中的应用。第九章讨论电负性。书中大部分内容与现有的物质结构教材并不重复,对从事物质结构教学的师生是一本有用的参考书。对从事无机化学,有机化学,材料科学和地球化学的教学和研究的教师 and 科技人员也有参考价值。

徐光宪

1985年10月于北京

前 言

近十几年来,化学学科呈现出从描述性向推理性、从定性向定量、从宏观状态的研究向微观结构理论研究发展的急剧变革趋势。这种变革的表现之一就是关于物质的组成、结构和性能之间关系受到了充分重视,“结构与性能”已被列为现代化学基础研究的重要内容。由于社会生产力和化学实践的发展,需要开发新型的各种无机和有机化合物,各种功能材料,以便为人类服务,这是一个巨大的推动力。而量子化学研究的发展,光谱、波谱、能谱等现代实验技术的广泛应用,使物质的结构与性能的研究呈现出了新的面貌。可以认为,对物质的组成、结构和性能关系的充分阐明,是实现化学从经验科学向理论科学过渡的重要标志之一。

然而,迄今在量子化学和结构化学基础上系统地讨论物质结构与性能关系的著作尚不多见。一些从事无机、有机、分析、地化、生化以及材料科学等有关教学和科学研究的同志们,对这一课题具有普遍的兴趣;有关学科的大学生、研究生也缺少这方面比较系统的补充读物。有鉴于此,我们尝试编写此书。

鉴于此书的基本目的,不拟对量子化学作过多的介绍,但是,对它的基本原理、结论和方法则必须作简明扼要的交待,以便把这些概念、结论和方法用于对结构和性能规律的讨论。因此,本书第一和第二章节要介绍了化学键理论基础和一些近似方法,第三章介绍了描述化学键的理论方法如电荷分布、离子性等。应用这些原理和方法讨论不同类型化合物的结构特征和各种物理化学性质构成了本书的主干,即第四章到第八章的内容。第四章突出了化学反应性与分子结构的关系。除了介绍化学反应性的各种判别方法外,着重介绍了如轨道对称守恒原理,普遍的微扰方程等新理论。本章还对蛋白质和核酸这两类具有生物活性物质的结构与性能关系作了适当介绍。第五章重点介绍了近年来蓬勃发展起来的各类原子簇化合物的结构规律。第六章对配位场理论的叙述突出了关于微扰能级的计算方法并对各种近似模型作了介绍。在 $d-d$ 跃迁谱的介绍中我们增写了常被忽略但很有用的重迭吸收带的Gaussian曲线解析法。最后介绍了络合催化和化学模拟生物固氮模型的一些最新成果。第七章重点介绍了各种特殊功能材料(如压电、压光、半导、超导、萤光、磁性、电光和非线性光学材料等)的结构与性能的关系。这些关系和规律,对于探索新的功能材料可能具有一定的参考价值。第八章写的是化学键理论在地球化学中的应用,概括了这个领域人们关心的一些问题。考虑到电负性概念作为半经验原子参数和键参数法的重要指标在化学、固体物理、地球化学等领域有着广泛的应用,我们增写了第九章。有关量子化学积分的计算,GP方程的证明,群论原理等在正文中不宜占过多篇幅的内容,都放在书后附录中。书中对不少内容只简单提及,未能详细介绍,读者可查阅每章后面的参考文献。

化学物质的结构与性能的研究、化学键理论的应用,已超出了化学领域而延伸到物理、生物、地学等相邻学科。因此必然要涉及到某些一般化学家不太熟悉的基本概念,如能带理论,

价电子气等离子体振荡模型,极化子和激子概念等,书中对这些内容也作了简单介绍。

鉴于目前对一些物性规律尚难用严格的量子理论表达清楚,本书对物理意义清楚、观点明确的经验规律也有选择地作了介绍。

为了避免与现行“结构化学”、“量子化学”等教科书过多重复,本书在取材上并非只介绍正统的、成熟的理论,而是对一些虽有争论、但仍言之成理、具有启发性、可供借鉴的理论方法也作了适当介绍,以期引起进一步的探讨。对于诸如非线性光学性能、超导电性能、半导体性能等这些物理规律更加突出的体系,我们只限于介绍为化学家所易于接受的处理方法,显然他们并不代表研究这些课题的最有效的方法和主流。

由于我们试图提供给读者一个关于各类化学物质的结构-性能关系的概貌,这就不能不涉及到一些十分广泛而又复杂的领域,而我们自己对其中的许多问题还缺乏足够的专门知识,因此本书的一些章节是在反复学习的情况下写出的,错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

本书的编写曾得到北京大学徐光宪先生的关怀和鼓励。初稿完成后承蒙徐光宪先生和黎乐民同志在百忙中审阅本书的大部分章节,并提出了多方面的、重要的修改意见。卢嘉锡先生、唐敖庆先生、金松寿先生、刘若庄先生对本书的编写曾从不同方面给予了支持和帮助;

中国科学院上海冶金所陈念贻同志、中国科学院福建物质结构研究所刘春万同志、陈创天同志、中国科学院地球化学研究所林传易同志、中国科学院生物物理研究所陈润生同志等,分别审阅了本书的部分章节,都提出了很好的修改意见;

还有,曾成、张国义、江琳才、沈渝生、辛厚文、郑能武、金祖铨、赵敏光、刘范、翟仁通…等同志曾对本书的油印初稿提出宝贵意见;

高等教育出版社对本书的编写曾给予督促和鼓励。本书责任编辑是蒋栋成同志,他对本书的完成曾给予多方面的帮助;

以及对于曾给予我们帮助和鼓励的其他同志,在此我们一并致以衷心的感谢。

杨 频 高孝恢

982年10月于太原 山西大学

目 录

第一章 原子和分子结构的量子理论	1	1. 非简并能级的一级微扰理论	44
§ 1-1 原子波函数	2	2. 非简并能级的二级微扰理论	46
1.1.1 Schrödinger 方程	2	2.1.2 变分法	47
1.1.2 类氢原子波函数	3	1. 最低能量原理	47
1.1.3 多电子原子波函数	10	2. 线性变分法	49
1. 自洽场波函数	10	§ 2-2 简单分子轨道法	50
2. Slater 型原子轨道和 Gauss 型基函数	11	2.2.1 乙烯分子	52
1.1.4 电子自旋	13	2.2.2 丁二烯分子	53
§ 1-2 最简单分子	14	2.2.3 三次甲基甲烷	54
1.2.1 氢分子离子 H_2^+	15	2.2.4 苯分子	55
1. 氢分子离子波动方程的精确解	15	2.2.5 杂环分子	57
2. 氢分子离子波动方程的近似解	16	§ 2-3 推广的 Hückel 法	58
1.2.2 氢分子	20	2.3.1 推广的 Hückel(EHMO)法	58
1. 分子轨道法	20	2.3.2 EHMO 法用于 BF_3 分子的计算	61
2. 价键法	21	2.3.3 自洽电荷与组态法(SCCC)	62
§ 1-3 绝热近似和定核近似	24	§ 2-4 键轨道线性组合(LCBO)近似	64
§ 1-4 维里定理	25	§ 2-5 半经验的 SCF-CNDO/2 法	68
1.4.1 维里定理的证明	26	2.5.1 全略微分重叠(CNDO)近似	69
1.4.2 不同条件下的表示	27	2.5.2 CNDO 法的参量化	71
1.4.3 双原子键合行为	28	§ 2-6 静电模型	74
§ 1-5 Hellmann-Feynman 定理	30	2.6.1 分子的 Berlin 模型	75
1.5.1 广义微分 Hellmann-Feynman 定理	30	2.6.2 差密度图	78
1.5.2 Hellmann-Feynman 静电定理	32	1. 静电平衡判据和总单电子差密度图	78
1.5.3 积分 Hellmann-Feynman 定理	33	2. 差密度图与化学键合	79
§ 1-6 Koopmans 定理	35	2.6.3 Nakatsuji 的静电力(ESF)理论	83
§ 1-7 从头计算(ab initio)法	36	2.6.4 双原子键的三中心静电模型	86
1.7.1 自洽场方程	37	1. 模型	86
1.7.2 一个实例:氟化氢	39	2. 参量的推导	87
参考文献	42	参考文献	89
第二章 量子化学近似方法	44	第三章 电荷分布和化学键的性质	91
§ 2-1 微扰理论和变分法	44	§ 3-1 电荷分布	91
2.1.1 微扰理论	44		

3.1.1 Mulliken 聚居数分析	91
1. HMO 法	93
2. EHMO 法	95
3. 半经验的自洽场法	95
3.1.2 密度函数积分法	97
3.1.3 其它方法	98
§ 3-2 键级、自由价和诱导效应	99
3.2.1 键级	99
1. π 键键级	99
2. σ 键键级	101
3.2.2 自由价指数	102
3.2.3 键长	103
3.2.4 游离基反应	104
3.2.5 亲电反应与亲核反应	106
3.2.6 诱导效应	108
3.2.7 致癌活性	109
§ 3-3 离子-共价键型过渡	112
3.3.1 离子键与共价键的特征	112
3.3.2 键的离子性表示	113
1. 价键法对离子性的表示	114
2. 分子轨道法对离子性的表示	115
3.3.3 键型过渡	117
1. 键型的连续过渡	117
2. 键型的不连续过渡	118
§ 3-4 键能与键的解离能	119
3.4.1 概述	119
1. 键能	120
2. 解离能	120
3.4.2 半经验计算	121
§ 3-5 键的伸缩力常数	125
3.5.1 谐振子与非谐振子模型	125
3.5.2 力常数与解离能的关系	126
3.5.3 计算伸缩力常数的半经验方法	127

参考文献	131
------------	-----

第四章 有机化合物结构与性能的关系

关系	133
----------	-----

§ 4-1 有机分子的空间构型

4.1.1 分子几何	133
1. 键长和键角	133
2. 轨道成键能力和杂化轨道间的夹角	133

3. 分子的对称性	134
4.1.2 轨道杂化对键性的影响	137
1. 杂化与键长	137
2. 杂化与键能	137
4.1.3 双四隅律假说	138
4.1.4 弯键理论	141

§ 4-2 轨道对称守恒原理与共轭

体系的结构与成键	144
----------------	-----

4.2.1 分子轨道对称守恒原理	144
1. 实验事实	144
2. 分子轨道对称守恒	145
(1) 分子轨道的对称性 (2) 分子轨道对	
称守恒原理 (3) 分子轨道相关图 (4)	
电环合反应的选择规则 (5) 环合加成反	
应的分子轨道相关图 and 选择规则 (6) σ	
迁移反应的选择规则	

3. 轨道对称守恒半定量理论	155
----------------------	-----

4. 前线轨道理论及芳香过渡态理论	156
-------------------------	-----

(1) 前线轨道理论 (2) 芳香过渡态理论	
------------------------	--

4.2.2 苯分子的结构和成键	160
-----------------------	-----

1. 苯分子的古典结构式	160
--------------------	-----

2. 现代理论对苯分子结构的认识	161
------------------------	-----

3. 芳构化和逆芳构化	162
-------------------	-----

4. 价键异构化的对称性关系	163
----------------------	-----

4.2.3 共轭环多烯的结构和成键	164
-------------------------	-----

1. 轮烯和 $4m+2$ 规则	164
------------------------	-----

2. 芳香性和反芳香性	166
-------------------	-----

3. 稠环芳烃和 $4m+2$ 规则	167
--------------------------	-----

4.2.4 交替烃的结构和成键	167
-----------------------	-----

1. 成对定理	168
---------------	-----

2. 交替烃的电荷密度和键级	169
----------------------	-----

§ 4-3 化学键与化学反应性

4.3.1 化学反应的活化能和反应能	169
--------------------------	-----

4.3.2 判别反应活性的静态法	170
------------------------	-----

4.3.3 判别反应活性的动态法	172
------------------------	-----

4.3.4 偶交替烃的动态与静态反应	
活性指标间的关系	173

4.3.5 判别化学反应性的非定域模型	175
---------------------------	-----

§ 4-4 普遍化的微扰理论(GPT)和

化学反应性	179
-------------	-----

4.4.1 给予接受作用和交换作用	179	为生物信息的基础 (3) 从电子结构说明核酸的某些功能	
4.4.2 普遍化的微扰方程与化学反应	180	4. 核酸的构象	206
1. GP 方程	180	§ 4-7 有机分子的某些物理性质	207
2. 电荷控制反应	181	4.7.1 范德华力与饱和烃的某些物理性质	207
3. 轨道控制反应	182	1. 范德华力和氢键	207
4. 电荷控制和轨道控制反应举例	182	(1) 点电荷与偶极子间的相互作用 (2) 偶极-偶极间的相互作用 (3) 分子的诱导偶极间的相互作用 (4) 分子的瞬时偶极间的相互作用 (5) 氢键	
4.4.3 电荷控制和轨道控制原则的推广	183	2. 饱和烃的沸点和熔点	211
§ 4-5 轨道相互作用图象和化学反应性	185	3. 溶解度	212
4.5.1 轨道相互作用图象	185	4.7.2 分子能级与有机试剂的颜色	213
4.5.2 周环反应	187	1. 有机分子的电子光谱	213
1. 电环合反应	187	2. 共轭烯烃的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	213
(1) 环丁烯的开环; (2) 己三烯的环合		3. 芳香烃的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	214
(3) 维生素 D 的合成反应		4. 含杂原子体系的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	215
2. 环合加成反应	189	5. 共轭体系和颜色的关系	215
(1) 双烯加成(Diels-Alder 反应) (2) 戊二烯与顺丁烯二酸酐的环合加成		6. 助色团及其离子化对颜色的影响	216
3. 螯变反应	190	7. 螯合物的生成及其颜色	217
(1) 二氧化硫与丁二烯衍生物的螯变反应; (2) Diazene 的分裂反应		4.7.3 同系线性规律	218
4. σ 迁移反应	192	1. 经验规律	218
(1) 1,7-氢转移反应 (2) Cope 重排反应		(1) 同系因子的提出 (2) 同系因子与能级的关系 (3) 同系因子与物性的关联	
4.5.3 简单双分子反应	193	2. 同系线性规律的量子化学基础	221
1. 基元反应	193	3. 同系能级线性规律与光电子能谱	223
(1) H_2 和 D_2 的同位素交换反应 (2) 氢-碘反应	193	(1) 同系共轭体系 (2) 同系非共轭体系 (3) 应用举例	
2. 双分子亲核取代反应	194	4. 同系能级线性规律与基轨道线性组合近似	225
§ 4-6 蛋白质和核酸的结构和性能	195	参考文献	226
4.6.1 蛋白质的结构和性能	195	第五章 无机化合物结构与性能的关系	229
1. 蛋白质的化学结构和生物功能	195	§ 5-1 价电子对互斥理论(VSEPR)	229
(1) 蛋白质的一级结构与生物功能的关系		5.1.1 分子几何与价电子对互斥理论	229
(2) 蛋白质的空间构象与生物功能的关系		5.1.2 VSEPR 理论的基础和适用范围	234
2. 蛋白质的电子结构	197	§ 5-2 惰性气体化合物的键合	235
3. 蛋白酶中的电荷转接系统	199	5.2.1 一般介绍	235
4. 蛋白酶分子的静电势分布图	199	5.2.2 VSEPR 理论和惰气化合物构型	237
4.6.2 核酸的结构和性能	202	5.2.3 惰气化合物的 Rundle-Pimentel	
1. 概述	202		
2. 核酸的功能	202		
(1) 复制 (2) 转录 (3) 翻译			
3. 核酸的结构和性能	204		
(1) 氢键作为互补对的基础 (2) 碱基作			

简单分子轨道模型	240
5.2.4 惰气化合物和 Linnett-Coulson 模型	243
5.2.5 构型畸变和 Jahn-Teller 效应	245
5.2.6 惰气化合物的 X-射线光电子化学位移和库仑模型	246
§ 5-3 氢酸、含氧酸和硬软酸碱原理	247
5.3.1 氢酸	247
5.3.2 无机含氧酸	249
1. Pauling-Ricci 经验规则	249
2. 配位键与酸性强度	250
3. 键电荷稠度与酸性强度	250
4. 无机含氧酸及其盐的热稳定性	251
5. 水合正离子酸的强度	253
5.3.3 硬软酸碱对应原理	253
1. 硬软酸碱原理	253
2. 硬软酸碱原理的理论基础	255
3. 硬软酸碱原理的应用	259
(1) 化合物的稳定性 (2) 加合反应热 (3) 取代反应速度	260
§ 5-4 硼烷的结构和成键	261
5.4.1 缺电子物质的结构和成键	261
5.4.2 硼氢化合物的平衡方程	264
5.4.3 描述硼烷结构的 Wade 规则	265
5.4.4 碳硼烷的结构和成键	268
§ 5-5 原子簇化合物的结构和性能	273
5.5.1 原子簇的定义及其成键特征	273
5.5.2 不同类型的原子簇化合物	274
1. 硼原子簇	274
2. 铜(I)原子簇	275
3. 钡(II)原子簇	276
4. 镍原子簇	277
5. 过渡金属簇基原子簇化合物	277
6. 原子簇中键长的规律变化	280
5.5.3 双核原子簇及其催化模型	281
1. 双核原子簇化合物	281
2. 双核原子簇与催化	282
5.5.4 一维原子簇及其结构的特异性	285
1. 一维原子簇的成键	285
2. 四氰铂络合物——高导一维材料	287

3. 镍的二甲基乙二胺络合物——高导一维材料	291
4. 一维原子簇化合物的结构特异性	291
§ 5-6 原子簇与有关分子的普遍结构规律	293
5.6.1 ($nxcn$)格式和结构规则	293
5.6.2 结构规则应用举例	298
参考文献	300
第六章 络合物的结构与性能	303
§ 6-1 配位场理论基础	305
6.1.1 单 d 电子在电荷经典分布环境中的行为	306
1. 势能	306
2. 环境的对称性和势能 $V(r_e)$ 的显示式	307
3. 不同对称场微扰能级的计算	309
4. 能级和谱项的分裂	313
6.1.2 双 d 电子在立方场中的行为	317
1. 一般情况	317
2. 弱场图象	317
3. 强场图象	323
4. 在 O_h 对称的强场和弱场下 d^2 能级相关图	324
6.1.3 d^1-d^9 组态间的一般关系	327
§ 6-2 计算配位场微扰能级的近似模型	327
6.2.1 极化子模型	328
6.2.2 延伸了的径向函数模型	329
6.2.3 角重叠模型 AOM	330
1. 角重叠模型 AOM 的研究对象	330
2. 共价成键的角重叠参量 Θ	330
3. 径向重叠参量 e_λ 的估算	333
6.2.4 双层点电荷配位场(DSCPCF)模型	334
1. 双层点电荷配位场(DSCPCF)模型	334
2. 一些典型对称群的 DSCPCF 微扰势	334
3. 不均匀 Feynman 力效应对势场的影响	336
4. 有效核电荷的简单估算——改进的 Slater 法	337
5. 双层点电荷配位场(DSCPCF)模型用于推测基态络合物的平衡构型	337
§ 6-3 $d-d$ 跃迁谱和络合物的颜色	339

6.3.1	络合物的颜色和光谱化学序列	339
6.3.2	光谱的产生与选律	342
1.	光谱的产生	342
2.	宇称选择定则	343
3.	自旋选择定则	343
4.	光谱跃迁几率和偏振作用	344
6.3.3	$d-d$ 跃迁谱和能级图	345
6.3.4	水溶液中络离子的光谱—— 弱场图象示例	346
6.3.5	晶体中络离子的光谱——强 场图象示例	350
6.3.6	重叠吸收带按 Gaussian 误差 曲线的解析	351
§ 6-4	络合物的稳定性	353
6.4.1	配位键生成的热力学	354
6.4.2	离子势和 π 成键对络合物稳 定性的影响	355
1.	离子势	355
2.	π 成键	355
6.4.3	晶体场稳定能 (CFSE)	356
6.4.4	Jahn-Teller 畸变	359
1.	Kramers 简并度	359
2.	Jahn-Teller 效应	360
6.4.5	水溶液中金属离子的氧化态 和晶体场稳定能	362
§ 6-5	络合催化与化学模拟生 物固氮模型	363
6.5.1	过渡金属的络合催化作用	364
1.	乙烯氧化和取代反应	364
2.	乙烯加氢反应	364
3.	热禁阻的 $[2+2]$ 环加成和裂解反应	365
4.	过渡金属催化下烯烃的歧化反应	367
5.	立方烷的异构化	369
6.	过渡金属催化的电环合反应	369
7.	金属酶的络合催化	371
6.5.2	化学模拟生物固氮简介	371
1.	N_2 分子结构的特异性	371
2.	N_2 分子充分活化的几个结构条件	373
3.	固氮酶活化中心网兜状原子簇 结构模型	373
参考文献		375

第七章	晶体材料的结构与性能	377
§ 7-1	晶型与键型	377
7.1.1	晶体中的化学键	377
1.	离子键晶体	377
2.	共价键晶体	377
3.	金属键晶体	377
4.	分子晶体	378
7.1.2	单质和化合物的结合型式	378
1.	单质晶体	378
2.	化合物晶体	379
7.1.3	晶型和键型的过渡	379
1.	单质、AB 型和 AB_2 型晶体	379
2.	ABO_3 型和 ABO_4 型晶体	383
§ 7-2	晶体的力学性质	387
7.2.1	晶格位能	387
7.2.2	弹性常数	389
1.	一维晶格中的弹性方程	389
2.	三维晶格中的弹性方程	389
7.2.3	压电常数	391
1.	压电效应和电致伸缩	391
2.	电行为和弹性行为之间的联系	391
3.	压电常数与化合物离子性的关系	392
4.	压电理论的近似模型	393
§ 7-3	晶体的电学性质	397
7.3.1	晶体的等电子体振荡模型	397
7.3.2	晶体的能带理论	399
1.	自由电子的运动	399
2.	周期场中电子的运动——布里 渊区和能带	399
7.3.3	各向同性模型的介电常数	402
7.3.4	晶体中的库仑势和能隙	403
1.	键的能隙和带的能隙	403
2.	对称势和反对称势	403
3.	同极能隙	403
4.	复合能隙和共价-离子性的杂成	404
5.	异极能隙和离子性	404
7.3.5	半导体材料与化学键	405
1.	无机半导体	406
2.	有机半导体	409
7.3.6	超导电性与化学键	410
1.	超导电性现象	410

2. 迈斯纳效应和超导体的分类·····	411
3. 现代超导电性的微观理论·····	411
4. 影响超导电性临界温度的某些 结构因素·····	412
5. 有机晶体超导电性的极化子和 激子机理·····	415
(1) 极化子·····	415
(2) 激子·····	416
(3) 有机晶体的超导电性·····	416
§ 7-4 晶体的光学性质·····	417
7-4-1 基本光谱·····	417
1. 单电子激发·····	41
2. 线状光谱和连续(带状)光谱·····	418
3. 介电函数·····	418
4. 加和律·····	419
5. 直接跃迁和间接跃迁·····	419
6. 某些晶体光谱的激子机理·····	420
7-4-2 不同键型化合物的折射度·····	422
1. 极化率与折射度·····	422
2. 不同键型化合物折射度的统一算法·····	422
7-4-3 晶体的电光效应和光弹性效应·····	423
1. 外电场对折射率的影响——电光效应·····	423
2. 外加应力对折射率的影响——压光效 应·····	427
7-4-4 晶体的非线性光学效应·····	428
1. 晶体的非线性光学效应·····	428
2. 键电荷模型用于计算非线性光学系数·····	429
3. 双原子键的三中心模型用于计 算非线性光学系数·····	431
§ 7-5 晶体的磁学性质·····	435
7-5-1 概论·····	435
7-5-2 抗磁性的理论基础·····	436
1. 原子的抗磁性·····	436
2. 多原子体系的抗磁性·····	437
3. 研究化学键的磁化学法·····	438
7-5-3 物质的磁性和化学键·····	440
1. 离子键的磁性·····	440
2. 共价键的磁性·····	445
3. 离子-共价过渡型键的磁性·····	445
7-5-4 不同键型化合物的抗磁化率·····	446
1. 原子和离子的抗磁化率新系统·····	446

2. 不同键型化合物抗磁化率的统 一计算方法·····	446
--------------------------------	-----

参考文献····· 451

第八章 化学键理论在地球化学中的应用 453

§ 8-1 离子键理论与岩浆晶出次序····· 453

8-1-1 晶格能与岩浆晶出次序····· 453

8-1-2 Goldschmidt 规则····· 454

§ 8-2 键型与元素富集现象····· 455

8-2-1 化学键的离子性与共价性对 元素晶出的影响····· 455

8-2-2 矿物空间构型对元素分布的影响····· 456

§ 8-3 晶体场理论在地球化学

中的某些应用····· 457

8-3-1 择位能与过渡金属离子在晶 体中的占位····· 457

1. 尖晶石中离子的占位····· 457

2. 过渡金属离子在共生矿物间的分配····· 458

8-3-2 过渡元素的地球化学行为····· 459

1. 过渡元素的火成地球化学····· 459

2. 过渡元素的沉积地球化学····· 460

§ 8-4 分子轨道理论在矿物学

中的某些应用····· 461

8-4-1 矿物的电子能级结构····· 462

1. 橄榄石与石英的电子能级····· 462

2. 氧化矿物的电子能级····· 465

8-4-2 一些硫化矿物的性质····· 467

8-4-3 矿物的几何构型····· 469

参考文献····· 472

第九章 电负性与化学键····· 474

§ 9-1 电负性的定义与表示····· 474

9-1-1 热化学表示法····· 474

9-1-2 电离能与电子亲合能表示法····· 478

9-1-3 占据轨道能量表示法····· 480

9-1-4 由密度泛函的观点表示电负性····· 484

9-1-5 基于静电模型表示电负性····· 485

§ 9-2 电负性平均化原理····· 487

9-2-1 逻辑推测····· 487

9-2-2 分子轨道近似····· 489

§ 9-3 基团电负性····· 490

9-3-1 热化学法····· 491

9.3.2 电离能与电子亲合能的均值法.....	493
§ 9-4 电负性与化学键的关系	495
9.4.1 化学键的极性.....	495
9.4.2 电负性在量子化学计算中的 某些应用	496
§ 9-5 电负性与物性的关联	497
9.5.1 化学性质.....	497
1. 取代酸硷的强度.....	498
2. 共轭体系中 π 电子的转移方向.....	498
3. Марковников 规则	500
4. 醛酮类的某些化学活性.....	501
5. 互变异构与过渡态的形成.....	502
6. 分子重排与电负性能标.....	502
9.5.2 物理性质.....	505
1. 晶体结合的规律性.....	505

2. 元素的功函数.....	506
3. 合金中的电荷迁移.....	507
4. 固体材料的硬度.....	507
参考文献	508
附录	511
I. 椭球坐标	511
II. 两个电荷分布具有球对称的 静电排斥积分	512
III. 双中心积分	513
IV. 以 Gauss 函数为基函数的 分子积分	520
V. 普遍微扰(GP)方程	531
VI. 群论初步	533
VII. 电负性表	549

第一章 原子和分子结构的量子理论

所有的单质和化合物,能够保持其基本性质的最小单位是它们的分子,各种分子都由原子构成,原子之间则由化学键相联结(非键相邻原子间则是较弱的范德华力)。因此,化学物质的结构和性能主要由组成它们的原子的性质和化学键的性质所决定。

“化学键”是人们从化学实验事实中抽象出来的重要概念,一般把它定义为分子或晶体中两个或多个原子之间的强烈的相互吸引作用。这种强烈的相互吸引作用,能够导致一个独立的、稳定的分子(包括晶体)品种存在。

化学键有多种不同的类型。现已明确知道的有离子键,共价键和金属键三种。

化学键的本质由分子中相邻原子间的相互作用力所决定。这种力,首先是异性相吸和同性相斥的电力;电子受到原子核的吸引,电子与电子以及核与核之间相互排斥。当然,这些力不是按照牛顿力学,而是按照量子力学定律起作用。

由于这种相互作用,将导致原子之间两种不同类型的结合。第一种属于离子型结合。在这里,一个原子的电子转移到另一个原子中,去填满一个几乎闭合的电子壳层。于是两个原子都带电即形成正负离子,并由于它们的电荷相反而互相吸引。第二种属于共价型结合。在这里,一个电子以量子论所特有的方式同时属于两个(或多个)原子,或者说,电子在两个(或多个)原子核周围运动,从而把它们结合在一起。

化学键的生成,主要取决于电子云分布与核之间的相互静电势能;当然,电子平均动能的变化也起着一定的作用。对任何一种给定的定态体系来说,它的原子核排列和电子云分布,必须保证这个体系具有最低能值。这将导致在那些键联原子核之间呈现出电子云的密集并生成“电子桥”。同时,由于电子与核间的相互吸引的稳定作用而生成了化学键。

由于离子型结合和共价型结合这两种力可以以任何混合的形式存在,它不仅促使各种原子聚集体即分子和晶体的形成,而且引起了化学物质的一切复杂结构和奇异性能的产生。离子键-共价键-金属键三种基本键型之间的过渡,也正是由于这两种不同类型的力以不同程度相混合所引起的。

为了揭示化学键的本质,必须借助于能够描述原子、分子中电子运动规律的量子理论;这个理论在用于研究原子、分子的电子结构之后,的确使人们对于化学键的本质有了更深刻的认识,并能对复杂的化学现象作出更加清楚的说明。

§ 1-1 原子波函数

1.1.1 Schrödinger 方程

描写原子、分子中电子的运动规律的是 Schrödinger 方程(又称波动方程)。它主要是在实验事实的基础上建立起来的。

早在上个世纪末, Balmer 和 Ritz 就总结得出了氢原子光谱线系的如下公式:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.1.1)$$

式中 λ 是波长, $\tilde{\nu}$ 是波数, n_1 和 n_2 是正整数, 且有 $n_2 > n_1$, $\tilde{R} = 109678 \text{ cm}^{-1}$, 是 Rydberg 常数。

1913 年, Bohr 在 Rutherford 的有核原子模型的基础上, 增加了三个基本假定, 即: 定态假说, 频率定则和量子化条件。借助于这个新的原子模型, Bohr 圆满地阐明了氢光谱的 Balmer-Ritz 经验公式, 并用基本常数给出了 Rydberg 常数的数值: $\tilde{R} = 2\pi^2 e^4 m / h^3 c$, 与实验值偏差仅 0.02%。

二十世纪初, 人们还通过实验揭示了黑体辐射、光电效应、Compton 散射等用经典理论无法解释的大量事实。根据这些事实, 逐步认识到物质微粒的波性与粒性的辩证关系及量子化特征, 提出了光的二象性, 即光具有波性和粒性双重性质。它们之间可用如下关系式表出:

$$\lambda = \frac{h}{mc} \quad (1.1.2)$$

式中 λ 是光的波长, m 是光子的质量, $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 是光速, $h = 6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$, 是 Planck 常数。式的左端表现了光的波性; 右端表现了光的粒性。

1923 年法国物理学家 De Broglie 根据这些事实并通过对物理学的历史考察提出, 波粒二象性不只是存在于光的运动中, 静质量不等于零的实物微粒也具有波粒二象性。例如, 对于电子的运动也具有类似于式(1.1.2)的波粒联系公式:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \quad (1.1.3)$$

式中 m_e 是电子的质量, v 是电子的运动速度。1927 年 Davisson 和 Germer 用电子束通过镍单晶的衍射实验证实了这个关系式。

既然电子具有波动性, 它的行为应该服从波动方程, 并且应能从这个方程及其解中引出 Balmer-Ritz 公式中的正整数以及 Bohr 理论中的量子数, 稳定状态等结果。经典波动方程的驻波解与这样一些特征有某些相似点。因此我们可以从驻波解来建立电子在势场中运动的波动方程。

一维驻波振幅的表达式是

$$\Psi = A \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (1.1.4)$$

取二次导数,可得 Ψ 的微分方程:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi \quad (1.1.5)$$

在势场中运动的电子其总能量为动能 T 和势能 V 之和:

$$E = T + V$$

或写作:

$$T = E - V = \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (1.1.6)$$

由(1.1.3)式和(1.1.6)式可以得到如下关系式:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2m_e(E - V)} \quad (1.1.7)$$

将(1.1.7)式代入(1.1.5)式,经过整理就得到:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E - V)\Psi = 0 \quad (1.1.8)$$

这就是与时间无关的一维 Schrödinger 方程。若粒子作三维空间运动,则(1.1.8)式变为:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E - V)\Psi = 0$$

其中,

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.1.9)$$

称为 Laplace 算符。(1.1.9)式也可以改写成:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2m_e}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\Psi$$

或者简单地表示为:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1.10)$$

式中

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m_e}\nabla^2 + V$$

它称作 Hamilton 算符。(1.1.10)式是一种本征方程, $\hat{H}$ 称为本征算符, E 称为本征值, Ψ 称为本征函数。在量子力学中把该式叫做波动方程, Ψ 叫做波函数。

方程(1.1.10)式是就单电子在一般势场 V 中运动而建立的,在后面有关部分可以见到,用类似的方法可以写出任意多电子体系的波动方程。在方程(1.1.10)中,波函数 Ψ 具有深刻的含义。可以说,在原则上它蕴涵了所讨论体系的全部信息,包括至今尚未为人们所理解的信息在内。此外,体系的总能量 E 直接涉及到所讨论对象的稳定性,这正是化学家所最关心的。

1.1.2 类氢原子波函数

组成分子的基本单元是原子,因而对于原子的电子结构应该有明确的了解。对于最简单的单电子原子,描写它的 Schrödinger 方程如下:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1.1.11)$$

式中的 Z 为原子序数, r 是电子与核间的距离。波函数绝对值的平方 $|\psi|^2$ 表示电子在空间某点出现的几率密度。正是 $|\psi|^2$ 的这一物理意义, 要求 ψ 是单值、有限和连续的。这也就是 (1.1.11) 式这个二阶偏微分方程的边界条件。

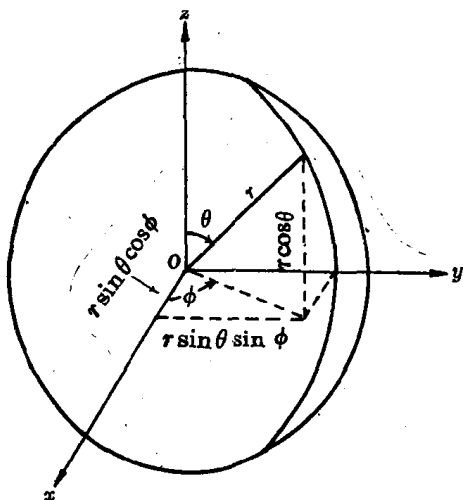


图 1-1 球极坐标与直角坐标的关系

由于单电子原子中的电子是处在一个球形对称的势场中运动, 把 (1.1.11) 式变为球极坐标求解比较容易。球极坐标与直角坐标之间的关系如图 1-1 所示, 它们之间的变换由下面的公式表出:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \\ x^2 + y^2 + z^2 &= r^2 \end{aligned} \quad (1.1.12)$$

在这种坐标变换关系下, 方程 (1.1.11) 式可以变为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \\ + \frac{8\pi^2 m_e r^2}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (1.1.13)$$

关于这个方程求解的详细手续, 可以参考有关专著^[1-3], 在这里, 我们只给出解法的主要步骤和结果。

应用分离变量法, 我们假定 (1.1.13) 式的解具有径向部分 $R(r)$ 及角度部分 $Y(\theta, \phi)$ 乘积的形式:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) \quad (1.1.14)$$

将此式代入 (1.1.13) 式中可以分离变量如下:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{8\pi^2 m_e r^2}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = - \frac{1}{Y \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \\ - \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \end{aligned}$$

因为上面这个方程, 左端只与 r 有关, 右端只与 θ 及 ϕ 有关, 若要这个方程普遍成立, 则它们左右两端必须等于一个共同的常数 λ , 于是有:

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right\} R = 0 \quad (1.1.15)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + \lambda Y = 0 \quad (1.1.16)$$

方程 (1.1.16) 仍然是一个含两个变量的微分方程, 称为球谐方程, 其解 $Y(\theta, \phi)$ 称为球谐函数, 为了求得这个解的具体表达式, 我们还假定 $Y(\theta, \phi)$ 可以由如下两个函数的乘积表示:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (1.1.17)$$