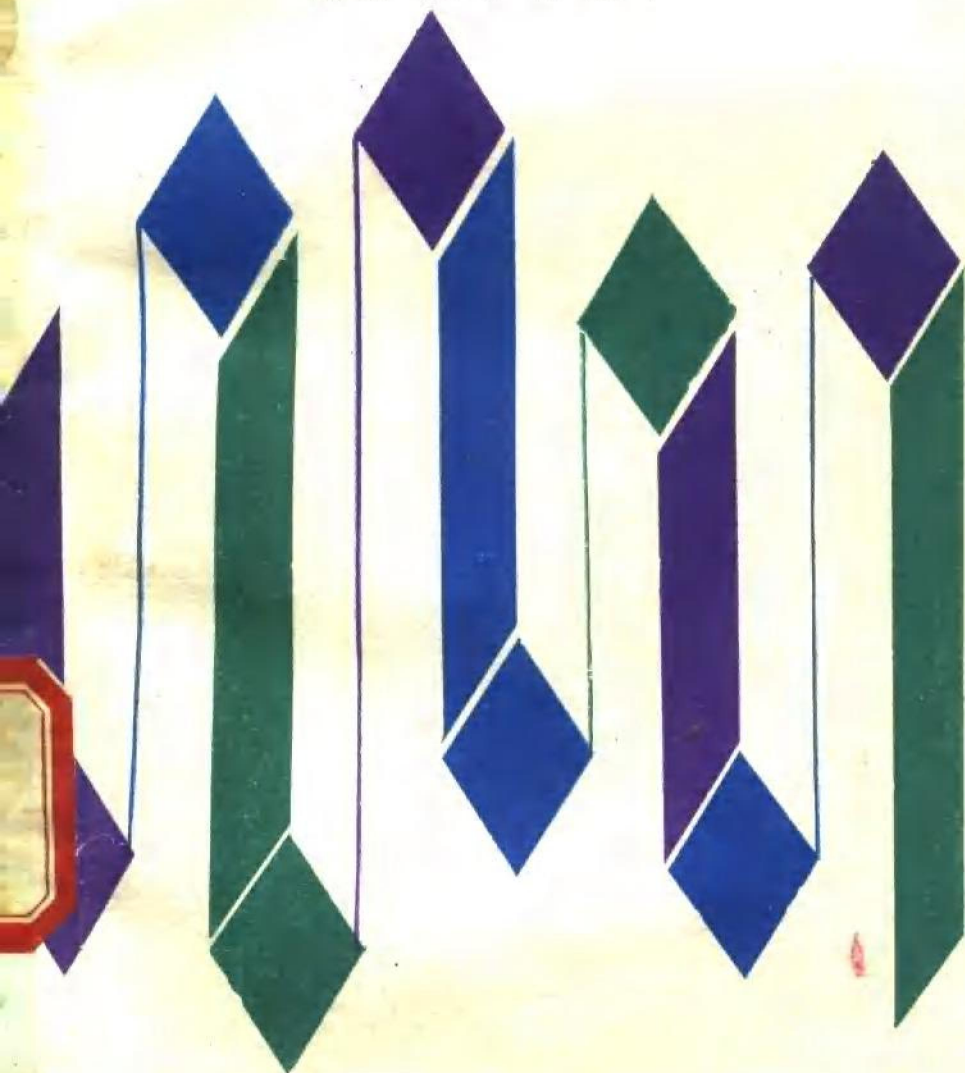


[美] A. L. Companion 著
唐立中 姚惟馨 译 姚惟馨 校

化学成键

南开大学出版社



化 学 成 键

【美】A. L. COMPANION 著
唐立中 姚惟馨 译
姚 惟 馨 校

南 开 大 学 出 版 社

1987年·天津

化 学 成 键

[美] A.L. Companion 著

唐立中 姚惟馨 译

姚 惟 馨 校

南 开 大 学 出 版 社 出 版

(天津八里台南开大学)校内

新 华 书 店 天 津 发 行 所 发 行

衡 水 地 区 印 刷 厂 印 刷

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 5.25

字数: 123千 印数: 1—5,000

ISBN7-310-0007-2/0.4 定价: 1.60元

内 容 简 介

本书采用定性、直观、图解的方法，避免使用高深的数学推导，深入浅出、简明扼要地介绍有关化学成键的知识。供大学生学习化学轨道理论、量子力学入门用，也可供中学生深入学习化学和有关教师教学参考用。附习题和答案。

I hope that all who read this small book will want to study further the mysteries of quantum mechanics and to perhaps contribute someday to the exciting theory of chemical bonding.

Audrey Companion

我希望所有阅读这本小册子的读者将要求进一步了解量子力学的奥秘，也许有一天对引人入胜的化学成键理论有所贡献。

作者为本译著题词

作者序

1964年,《化学成键》第一版问世时,其主要目的是明确的,弥补大多数普通化学教材在轨道理论方面的不足。鉴于目前大部分教科书中,关于原子和分子结构的论述已极为详尽,作为一本补充用的辅助教材显然不再需要。近年来本书的读者已经包括:希望更深入些学习的程度好的中学生;正在寻求一条“入门”途径的大学一年级学生;以及在进一步钻研量子力学之前,打算广泛定性地了解成键原理的高水平学生。

新版所提供材料的深度实质上没有什么变化。多年讲授大学一年级成键原理的经验使我感到,那些关于波函数特性的清晰论述、泛行星模型以及LCAOMO的表达式等等,是无法为一般水平的学生所理解的。对于较好的学生,一个教师在讲课时可以很容易地涉及这类论题。

本书前两章概述了量子理论的实验背景和发展历史,是特意简略了的,也可以省去。第三章关于原子的论述和第四章关于分子的论述大部分已改写,多数图表是新绘制的。第四章保留了原来的VB-MO相混的近似法,因为它对学生是适用的。第五章扩充了,特别在金属和半导体两节,新增加了硅酸盐和玻璃状物一节,用来说明材料科学理论的应用。过渡金属化学方面更深的概念,像姜-泰勒效应,本版已从第六章中删除。

其它的变动有:原来在课文中逐步展开的某些论题(例如配价键),合并成习题放在每章的后面;习题数量有所增加,大部分老习题作了修订;全部采用国际单位制(SI);增加了参

考文献的篇数。

由于这些年来许多大学的朋友提出的批评和建议，本书才成为一本我所希望的较理想的书。特别感谢我过去的同事肯尼思·舒格，感谢他早年对我的帮助和他在本版中材料科学进展方面的帮助。还特别感谢我现在的同事保尔·科里欧，感谢他在宾夕法尼亚的达彻斯姆有魅力的探讨以及其它评论。特别感谢玛丽和马丁·基尔帕特里克，感谢他们多年来的鼓励。我感谢下列评论家，感谢他们审阅了原稿并提供了有益的意见，他们是北岸公共学院的大卫·L·亚当斯教授，匹兹堡大学的弗兰克·O·埃里森教授，伊利诺斯大学俄伯纳-切姆培恩分校的G·海特教授，密西根-福林特大学的罗伯特·M·克雷恩教授，伦道夫-麦科思学院的康拉德·斯坦尼茨基博士，以及太平洋路德大学的杜安·斯旺克教授。所有遗留的错误由我本人负责。

Audrey L. Companion

目 录

第一章	量子理论的起源	1
1-1	绪言 (1)	
1-2	光的本性 (1)	
1-3	物质的二象性 (6)	
	习题 (7)	
	供进一步阅读的参考文献 (8)	
第二章	玻尔原子	
2-1	绪言 (9)	
2-2	线光谱的产生 (10)	
2-3	氢原子的结构 (11)	
2-4	其它原子 (14)	
	习题 (15)	
	供进一步阅读的参考文献 (16)	
第三章	波动力学和原子	17
3-1	绪言 (17)	
3-2	薛定谔方程和氢原子 (17)	
3-3	多电子原子 (24)	
3-4	第一过渡系的原子和离子 (30)	
	习题 (32)	
	供进一步阅读的参考文献 (34)	

第四章 分子和共价键..... 37

- 4-1 绪言：分子轨道的形成（37）
- 4-2 分子轨道的一般性质（40）
- 4-3 应用于氮分子（42）
- 4-4 某些简单的异核分子（44）
- 4-5 键的极性与电偶极矩（46）
- 4-6 杂化概念的必要（50）
- 4-7 杂化规则总结（57）
- 4-8 氮分子型等电子体系（58）
- 4-9 其它简单分子（60）
- 4-10 离域 π 分子轨道（63）
- 4-11 双原子分子中分子轨道的进一步讨论（67）
- 4-12 包含 d 轨道的杂化轨道（73）
- 4-13 惰性气体和卤素间化合物（73）

习题（79）

供进一步阅读的参考文献（83）

第五章 离子、金属以及分子固体中的成键作用.....86

- 5-1 离子成键；晶体中离子的稳定化（86）
- 5-2 离子的大小（91）
- 5-3 离子半径的变化规律（92）
- 5-4 晶体中离子的半径比与离子堆积（93）
- 5-5 离子势和部分共价（94）
- 5-6 金属（95）
- 5-7 半导体（103）
- 5-8 范德华力的本质（106）
- 5-9 氢键的本质（111）
- 5-10 硅酸盐和玻璃状物（113）

	习题 (119)	
	供进一步阅读的参考文献 (123)	
第六章	过渡金属化合物的结构	126
6-1	绪言 (126)	
6-2	颜色 (126)	
6-3	磁性 (128)	
6-4	晶体场理论基础 (131)	
6-5	吸收光谱的解释和应用 (134)	
6-6	非八面体体系 (136)	
6-7	多 d 电子体系; 强晶体场和弱晶体场 (137)	
6-8	影响场强的因素 (139)	
6-9	奇异双峰曲线的解释 (141)	
6-10	共价效应 (142)	
	习题 (145)	
	供进一步阅读的参考文献 (146)	
附录	答案或提示	148
人名对照表		153

第一章 量子理论的起源

1 - 1 绪言

二十世纪初，在自然科学中，尤其涉及那些与物质和能量的本质有关的方面，悄悄出现了各种各样的（对于经典物理的）叛逆和发难。许多新概念诞生，而又迅速地消匿了；许多老的公认的物理学定律被动摇了。在这一混乱时期出现的原子、分子和固体的现代结构理论，至今在实质上尚未面临挑战。对它的基础进行严格讨论，至少要求对微积分有充分的了解，而化学方面的初学者手中通常缺乏这个工具。幸而，没有这样的数学基础，我们也能完好地描述原子和分子的本质，因为物理学原理在通常容易被接受的图象和表格方面是极其丰富的。在这本教科书中，我们将大量地依靠它们。当然，我们将会经常碰到一些似乎是枯燥乏味的，而且公然违反了日常生活中支配事物运动规律的概念。然而，我们必须接受它们，因为它们已被确凿的实验事实所证明。这些不寻常的概念之一，涉及光这一现象所导致的二象性，我们的讨论就从这里开始。

1 - 2 光的本性

依萨克·牛顿（1642 - 1727）曾提出光的微粒（类似粒子）模型，由于他那天才的富于创造性的巨大影响，以至尽管当时支持光的波动说的实验事实堆积如山，波动说的宣传直到1850年前后才被人们真正接受。由于在那个时期，实验决定性地压倒了光

的粒子说,因此直到下一世纪,光的波动说还是无可争辩的。许多科学家认为,光的粒子说已经彻底地并且永远地被淘汰了。

直到现在,光还被看作是以波的形式通过空间传播,稍微有点像卵石投入池塘所荡起的涟漪。图1-1说明了这种波的表现的一个例子。距离A是扰动的最大振幅;由波峰到波峰(或者波谷到波谷)的距离是波长 λ ,这个距离在池塘中是十分大的,但用波描述光时它却非常小。例如,对于可见光,波长 λ 的范围是从400到700纳米(nm)。

光以大约 3×10^8 米/秒的速度c在空间运动,也就是说图1-1中的波峰或波谷以速度c沿光束方向运动。一个波长为 λ 的固定的光束微观观察器能够读出每秒钟通过的峰顶数为 c/λ ,从而可以观察到频率——每秒钟与波相联系的 c/λ 个峰顶变化的周期数 ν 。因此,对光来说,恰当地描述其波动性特征的波长和频率之间的关系,由式

$$\lambda \nu = c$$

确定。

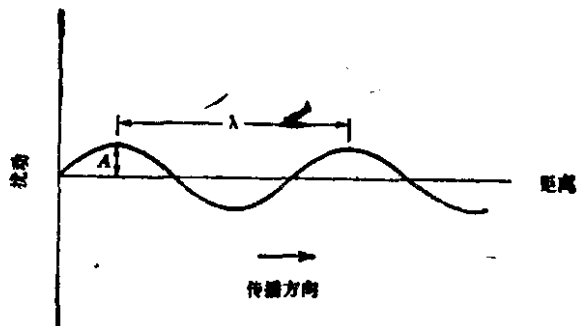


图 1-1 光波的表示

那些我们称作为可见光的,只不过是构成电磁波谱(图1-2)——包括波长极长的无线电波和波长甚短的 γ 射线在内的各种辐射类型大群中非常狭窄的一部分。所有这些辐射类型属于同一现象;在图1-2中表示的分类法主要是根据发现或产生它们的实验方法来命名的。

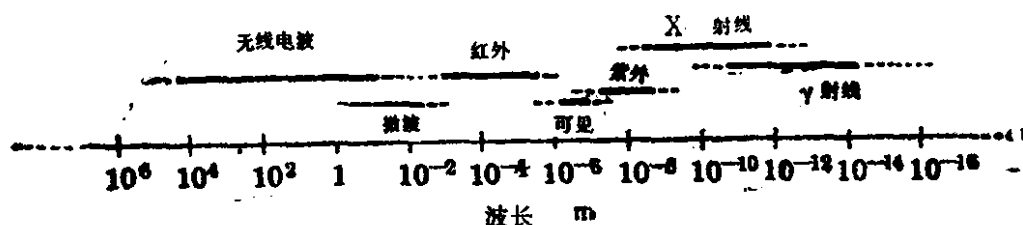


图 1-2 电磁波谱

人的眼睛仅能感受波长在400到700 纳 米 ($1\text{ 纳米} = 10^{-9}\text{ 米}$) 的辐射, 而这个数值恰恰就是电磁波谱可见部分的范围。

有许多关于光的波动性问题的实验证据。其一, 以后对我们将是特别有用的, 涉及晶体中整齐排列的原子对X射线的反射和衍射。截面图1-3表明两束波长为 λ 的X射线以 θ 角射到晶体表面, 晶体中原子排列组成的平面之间的距离为 d 。两束同位相传播的射线相遇, 即它们的振幅同时达到极大或极小, 因而彼此相互加强 (A点), 至少到达线段BE, 此后射线才从不同的平面发生反射。那么, 除非BCD的长度等于 λ 或 λ 的某一整数 (n) 倍, 两束射线间将产生位相差, 从而可以彼此抵消。

通过简单的几何关系可知BCD等于 $2d\sin\theta$, 这样从晶体获得加强反射的条件为

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots)$$

上式称作布喇格衍射定律。实验上, 若X射线在晶面上的入射角是变化的, 公式预示的角度恰好位于黑度或灰度的正中间, 此时才观察到加强反射。光的粒子模型似乎不能解释这样的实验事实。

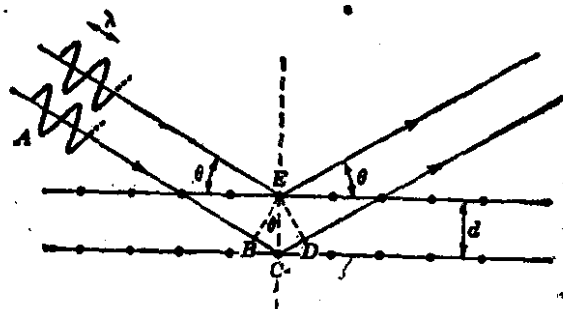


图 1-3 X射线在晶格上的反射

然而，在1900年当德国科学家麦克斯·普朗克对黑体辐射实验进行理论解释时，重新使用了光的粒子概念。假若从极热的密闭的炉壁内针孔（即黑体）中发射出的辐射，让其通过棱镜，在给定温度下辐射的总能量对其波长作图，就得到了像图1-4中的曲线。依据当时（经典物理学）所熟知的物理学定律或规则对曲线形状及曲线与温度的依从关系进行解释都以失败而告终。

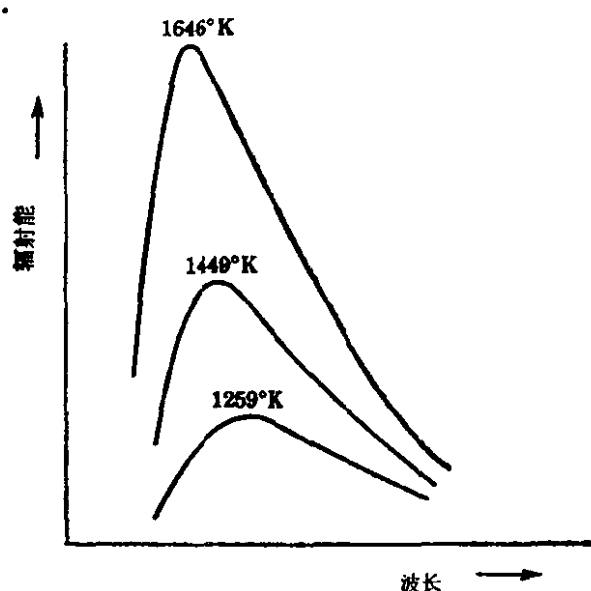


图 1 - 4 黑体辐射

普朗克着手对连接辐射能、温度以及波长的公式进行探索，推测各种函数并用常数来修正它们，直到获得变量之间的正确经验关系为止。借助于这些关系，他继而探索关于炉子体系的假想模型，并且从这个模型出发能够在理论上推导出他的经验公式。当他把构成炉壁的原子，当作吸收和发射能量的、数目巨大且具有各种振动频率的振子集合时，即刻获得了成功。对他的假设之一进行分析使人感到惊愕！振子以吸收或发射来改变其能量时，仅能以闪发或突跃的方式进行，普朗克称它为“量子”。此外，一个量子的能量与振子频率之间的关系服从方程

$$E = h\nu$$

式中 h 是比例常数，称作普朗克常数。对某类振子的吸收和发射几率进行计算时，辐射能量分布和图1-4的那些结果相一致。离开这些假设就不能得到这样的分布。

直到这时人们仍然深信振动的物体能够以任意的数值变更本身的能量（比如说 $0.111h\nu$ ， $0.697h\nu$ 等等）。幸而五年后爱因斯坦应用量子概念成功地解释了光电效应，否则，普朗克的理论也很难被人们接受。

当一束光照射到碱金属的清洁表面时，电子即从表面逸出。对作为光的频率 ν 的函数的电子逸出动能（ $\frac{1}{2}mv^2$ ）的研究，指出低于临界频率 ν_0 ——表征这个金属的特性，将没有电子逸出。对高于 ν_0 的频率，逸出电子的动能随频率 ν 线性增加（见图1-5）。这些事实违反了按照光的波动模型的解释。爱因斯坦从金属中的电子与能量 $E = h\nu$ 的光包——他称其为光子彼此碰撞的观点，很简明地解释了上述现象。当一个轰击光子击中金属表面，与此撞击的同时将能量移交给一个电子。能量中的一部分用于电子逸出金属时所做的功 W （脱出功），剩余部分作为维持电子运动的动能。爱因斯坦对此过程给出方程：

$$\underbrace{h\nu}_{\text{光子}} = \underbrace{W + \frac{1}{2}mv^2}_{\text{电子}}$$

在光子的能量低于恒定项脱出功 $W = h\nu_0$ 的情况下，没有电子能逃离金属。光子能量超过 W 的部分，作为碰撞之后逸出电子的动能出现。碰撞过程是一种粒子现象！

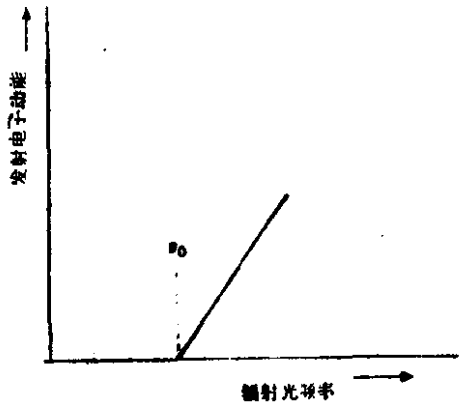


图 1 5 光电效应的观测曲线

粒子和波两个模型，似乎在光中并存。光在空间传播时显然像波，而当它与物质作用交换能量时，有时假定具有粒子性。

在玻尔原子模型（第二章）和在薛定谔方程（第三章）中我们将再次遇到重要的比例常数 h ，在它们之上，我们建立了原子、分子以及晶体的现代理论，现在 h 已作为自然界的基本常数而受到重视，它特别适用于原子规模的体系。在SI中 h 为 0.6626×10^{-34} 焦耳·秒。

根据 $E = h\nu$ 关系式，现在我们能够从能量的角度来讨论电磁波谱。既然 $\nu\lambda = c$ ， $E = hc/\lambda$ 并且由于 h 和 c 两者都是常数，光子的能量与它的波长成反比例。无线电波属于低能的， γ 射线属于高能；在可见光区及其附近，红外光（IR）和红光能量较低，紫光与紫外光（UV）能量较高。

火炉发射的光谱（图1-4）是连续光谱，呈现出各种波长，没有可察觉的间隔。许多热的固体，例如电灯泡中的钨丝就发射这样的连续光谱。各种波长混杂的光在观察者眼里就显示出白色光。

1-3 物质的二象性

电子作为粒子的观念被普遍接受至今历时已久。它的类波特性是难以想象的。

法国物理学家德布罗意基于他的自然界对称性的论证，他认为，若光具有类似粒子和类波的两种特性，那么实物必定存在同样的二重性，并且他进一步指出存在某个确定的波长与实物本身的运动相联系。

在此以前爱因斯坦已经在理论上证明了质量和能量是可以互换的量（后来该理论被核物理学家和化学家所证明），从而证明了与能量 E 的光子相联系的等价质量为 E/c^2 。光子（作为粒子性特征）的动量 p （质量 $\times$ 速度）与其波长（显然指其波动特性）有

下述关系

$$p = \text{质量} \times \text{速度} = \frac{E}{c^2} \cdot c = \frac{h\nu}{c} = h/\lambda$$

即，动量和波长通过普朗克常数成反比。

德布罗意假设，与质量为 m ，速度为 v 的实物粒子相联系的波长 λ 由下式给出

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

不久，这一关系在对电子的实验中被证实，两位科学家戴维森和杰默通过研究加速到高速的，具有确切动能（具有准确的动量和波长 λ ）的电子束，从而证明了德布罗意的假设。当电子束射向镍晶体表面时，它以与X射线极其类似的方式发生衍射；类波电子射线的加强和干涉所测知的散射角与布喇格方程预期的相同。

于是物理学家屈从于电子也具有“二重性格”特征的事实，有时显示其粒子特性，另一些时候又像波。下章中我们将使用电子的两个概念：坚实而又极小的、呈负电性的粒子，及类波的呈负电性的云。在此预先郑重告知，读者应当接受这两个观点。

习 题

1. （红色，紫色）光的光子有较高能量，而（红色，紫色）光的光子具有较长的波长。
2. 布喇格衍射定律需要用（波动性，粒子性）来解释光。
3. 光电效应要求用（波动性，粒子性）解释光。
4. 当一个粒子以速度（ 10^3 米/秒， 10^6 米/秒）运动时，与其相联系