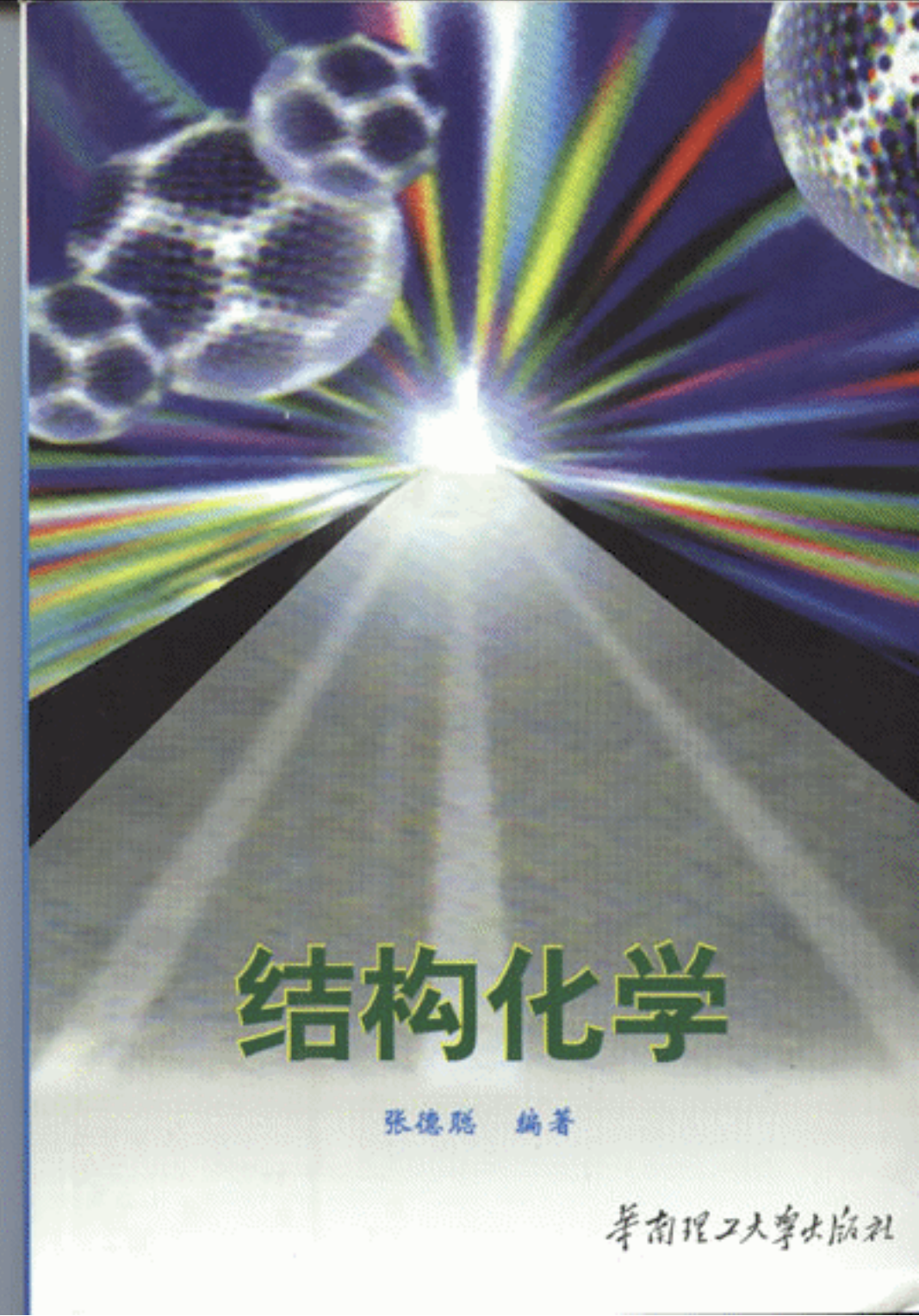




结构化学

张德聪 编著

华南理工大学出版社

结 构 化 学

张德聪 编著

华南理工大学出版社
·广州·

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/张德聪编著.—广州:华南理工大学出版社,
2000.3

ISBN 7-5623-1488-8

I.结...

P.张...

. .结构化学

2.O641

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山 邮编 510640)

责任编辑 张巧巧 胡 元

各地新华书店经销

华南理工大学印刷厂印装

*

2000年3月第1版 2000年3月第1次印刷

开本 850×1168 1C32 印张:13.75 字数 361千

印数 ⑤0 2 000册

定价 20.00元

目 录

第一章 量子力学的基本原理	1
§ 1-1 微观粒子运动的特征	1
§ 1-2 波函数——量子力学的第一个假设	5
§ 1-3 算符、量子力学假设之二	8
§ 1-4 本征状态、本征值、Schrödinger 方程和态叠加原理	17
§ 1-5 势箱中运动的质点	21
一、一维势箱中运动的质点	21
二、三维势箱中运动的质点	27
§ 1-6 氢原子及类氢离子	30
一、 $\Phi(\phi)$ 方程的解	32
二、 $\Theta(\theta)$ 方程的解	34
三、 $R(r)$ 方程的解	40
§ 1-7 氢原子或类氢离子波函数的讨论	43
一、 n, l, m 的物理意义	43
二、波函数和电子云的图像	47
三、多电子原子的结构	51
§ 1-8 电子自旋和泡利原理	55
一、电子自旋	55
二、自旋波函数	57
三、泡利原理	59
四、闭壳层分子的波函数	62
§ 1-9 原子的状态与原子光谱项	64

一、多电子原子的角动量	64
二、原子光谱项的一般推求方法——逐级消去法	67
三、洪特规则	77
习题	78
第二章 分子轨道理论	81
§ 2-1 分子轨道理论和双原子分子	81
一、分子轨道的概念	81
二、分子轨道的形成	82
三、分子轨道的类型、符号	82
四、同核双原子分子的结构	83
五、异核双原子分子的结构	87
§ 2-2 Hückel 分子轨道理论	89
一、Hückel 分子轨道理论	89
二、Hückel 分子轨道理论的应用	99
§ 2-3 Slater 原子轨道	104
§ 2-4 EHMO	108
一、EHMO	108
二、几何构型的表达	117
习题	121
第三章 从头计算及 CNDO	126
§ 3-1 分子轨道法在物理模型上的三个近似	126
一、非相对论近似	126
二、Born-Oppenheimer 近似	129
三、轨道近似	130
§ 3-2 自洽场(SCF)	131
一、变分原理	131
二、自洽场迭代	133
§ 3-3 从头计算中基集的选取	134

§ 3-4	闭壳层分子中的轨道能量	138
§ 3-5	单电子算符、Hartree-Fock 方程、Roothaan 方程 和从头计算的基本线索	143
一、	单电子算符和 Hartree-Fock 方程	143
二、	Roothaan 方程	145
三、	自洽场迭代	149
§ 3-6	CNDO	153
一、	忽略微分重叠和旋转不变性	153
二、	CNDO2 近似	155
三、	CNDO2 参量化	159
四、	CNDO2 电荷和能量的分割	164
五、	开壳层体系——自旋非限制的 Roothaan 方程	165
六、	ZDO 法的其它近似	167
习题		170
第四章	分子对称性	174
§ 4-1	对称操作和对称元素	174
§ 4-2	对称操作的乘积	178
§ 4-3	点群	182
§ 4-4	分子对称性的系统分类法	195
§ 4-5	分子的对称性和旋光性	198
§ 4-6	分子的对称性和偶极矩	200
习题		201
第五章	群的不可约表示及其应用 *	203
§ 5-1	几何变换的矩阵形式	203
§ 5-2	群的表示	205
§ 5-3	群的不可约表示	211
§ 5-4	基与群的表示	214
§ 5-5	特征标表	219

§ 5-6 广义正交定理及其推论	225
§ 5-7 原子轨道的变换矩阵	233
§ 5-8 波函数作为不可约表示的基	241
§ 5-9 杂化轨道	250
一、 σ 杂化轨道	250
二、 π 杂化轨道	258
第六章 络合物的结构和性质	265
§ 6-1 概述	265
§ 6-2 配位场理论 *	267
§ 6-3 八面体络合物的分子轨道 *	275
一、对称性匹配函数	275
二、络合物的分子轨道	281
§ 6-4 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 的分子轨道能级图 *	292
§ 6-5 配位场稳定化能与配位化合物的性质	298
第七章 晶体结构	305
§ 7-1 晶体与点阵	305
一、晶体的共同特性	305
二、晶体的点阵理论	306
§ 7-2 晶体的对称性	314
§ 7-3 7 个晶系和 14 种空间点阵	318
§ 7-4 晶体的 32 个点群	320
§ 7-5 晶体对 X 射线的衍射	323
一、X 射线的产生及其性质	324
二、衍射方向	325
三、衍射强度	332
四、粉末法及其应用	335
§ 7-6 金属晶体	344
一、金属键	344

二、金属晶体的结构类型	345
三、合金	350
四、能带理论	352
§ 7-7 离子晶体、共价晶体、分子晶体	354
一、离子晶体	354
二、共价晶体	371
三、分子晶体	372
第八章 分子光谱	379
§ 8-1 概述	379
§ 8-2 双原子分子的转动光谱	380
§ 8-3 双原子分子的振动光谱	385
§ 8-4 多原子分子的振动光谱	393
一、振动自由度和简正振动	393
二、基团的特征频率和指纹区	396
三、影响特征频率变化的因素	403
四、红外光谱的应用	406
§ 8-5 联合散射光谱简介	407
§ 8-6 分子的紫外、可见光谱及其应用	408
一、分子的紫外、可见光谱	408
二、紫外、可见光谱的应用	412
附录 化学上重要对称群的特征标表	414
参考文献	429

绪 论

结构化学是研究原子、分子及晶体的微观结构,研究这些结构和性质的关系。结构是指这些质点的几何结构和电子结构。这两者是密切联系在一起的:有怎样的几何结构,就决定了有怎样的电子运动状态和能级,电子的运动状态和能级又决定了怎样的几何结构最为稳定,由此得出这些质点的一系列物理性质、化学性质,人们能以此来研究化学键理论、分子间作用力、化学反应理论以及各种光谱、波谱和电子能谱理论,研究分子的空间构型和构象、晶体中原子的空间排布、晶体的能量状态,进而研究各种性能和结构的关系。因此,结构化学是化学中的一门重要学科。

研究物质结构的途径主要有两个:其一是以演绎法为主。它从微观质点的本性及其运动规律,即从量子力学规律出发,通过逻辑思维和数学方法处理,弄清原子及分子中电子运动、核运动以及它们相互作用的微观图像,并由此推论原子的性质与电子结构的关系。在电子计算机高度发展的今天,人们可以通过使用各种计算机软件将这些微观图像清晰地表达出来。这部分就是量子化学的内容。到今天,量子化学已经进入了成熟的阶段,量子化学的结果已应用于化学的所有分支和分子物理学,给出分子及其相互作用的定量信息。其二是以归纳法为主。凭借一些物理测试手段,如X射线、原子光谱、分子光谱、核磁共振谱和光电子能谱等的结构分析,以及通过对物质的电学、磁学、光学等性质的测定来了解物质内部原子排列及其电子运动状态等,然后再通过这些数据总结归纳出规律。这部分是物质结构的学习内容。

本书将量子化学及物质结构两部分内容合二为一,称之为《结构化学》。

绪 论

结构化学是研究原子、分子及晶体的微观结构,研究这些结构和性质的关系。结构是指这些质点的几何结构和电子结构。这两者是密切联系在一起的:有怎样的几何结构,就决定了有怎样的电子运动状态和能级,电子的运动状态和能级又决定了怎样的几何结构最为稳定,由此得出这些质点的一系列物理性质、化学性质,人们能以此来研究化学键理论、分子间作用力、化学反应理论以及各种光谱、波谱和电子能谱理论,研究分子的空间构型和构象、晶体中原子的空间排布、晶体的能量状态,进而研究各种性能和结构的关系。因此,结构化学是化学中的一门重要学科。

研究物质结构的途径主要有两个:其一是以演绎法为主。它从微观质点的本性及其运动规律,即从量子力学规律出发,通过逻辑思维和数学方法处理,弄清原子及分子中电子运动、核运动以及它们相互作用的微观图像,并由此推论原子的性质与电子结构的关系。在电子计算机高度发展的今天,人们可以通过使用各种计算机软件将这些微观图像清晰地表达出来。这部分就是量子化学的内容。到今天,量子化学已经进入了成熟的阶段,量子化学的结果已应用于化学的所有分支和分子物理学,给出分子及其相互作用的定量信息。其二是以归纳法为主。凭借一些物理测试手段,如X射线、原子光谱、分子光谱、核磁共振谱和光电子能谱等的结构分析,以及通过对物质的电学、磁学、光学等性质的测定来了解物质内部原子排列及其电子运动状态等,然后再通过这些数据总结归纳出规律。这部分是物质结构的学习内容。

本书将量子化学及物质结构两部分内容合二为一,称之为《结构化学》。

第一章 量子力学的基本原理

§ 1-1 微观粒子运动的特征

在经典力学中,人们已经习惯了这样的观点,即认为实验能精确地测定体系中所有粒子在某时刻 t 的位置和速度,据此可以描述体系的状态。而且,一旦确定了初始状态,用牛顿定律和作用于体系上的力就能够描述以后任何时刻体系的状态。实验者能测量任何粒子在任何时刻的位置、速度、能量、动量等一切数值,并完全可以把测量的结果与理论预测相比较。

在这里,无形之中就包含着下列的经典力学的基本假设:

- (1) 除了测量仪器精密度的限制以外,经典体系的一个或多个动力学变数可以测量,其准确度不受任何限制;
- (2) 能够同时准确测定的动力学变数的数目也不受任何限制;
- (3) 由于速度的表达式是时间的连续函数,因而速度和动能可以连续地变化。也就是说,动力学变数的数值可以不受任何限制。

事实上,这些假定只适合于用普朗克常数来量度时显得十分巨大的那些宏观物体。而以光速数量级的速度运动着的微观粒子,其运动规律完全不同于我们日常所熟悉的、服从牛顿定律的宏观物体。微观粒子运动的突出特点是它们具有波粒二象性,其数量量子化并需用统计的观点去描述它们。

微观粒子运动特征的揭示,首先是由光的本性研究开始的。本世纪初普朗克(M. Planck)在深入分析黑体辐射实验结果的基础上,抛弃了一切物理量都是连续变化的传统观念,提出辐射能量量

子化的概念,指出辐射能 ϵ 只能采用一个最小单位 $\epsilon\nu$ 的整数倍来表示:

$$\epsilon = \epsilon\nu$$

式中 $n=0, 1, 2, \dots, \nu$ 为辐射频率, $h=6.626\,076\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 称为普朗克常数。

1905年,爱因斯坦为了解释光电效应,提出光子学说。他指出光是一束光子流。光子有一定的能量和动量,其大小由频率及波长决定:

(1) 辐射能量有一个最小的单位,称为“光量子”,光子的能量 E 和辐射频率 ν 成正比,即

$$E = \epsilon\nu$$

(2) 辐射强度决定于单位体积内光子的数目,即光子密度。

(3) 具有能量 E 的光子具有质量 m ,按照相对论的质能联系公式 $E = mc^2$,有

$$m = E/c^2 = \epsilon\nu/c^2$$

因 $c = \lambda\nu$,故 $m = \epsilon\nu/(c \cdot \lambda\nu) = h/(\lambda\lambda)$

$$m = 2.210/(\lambda \times 10^{34}) \text{ kg}$$

例如波长等于 700 nm 的红光光子质量为 $3.157\times 10^{-36}\text{ kg}$ 。

(4) 光子具有动量 p ,它等于质量 m 和速度 c 的乘积,即

$$p = mc = h/(\lambda\lambda) \cdot c = h/\lambda$$

在爱因斯坦的光子学说启发下,法国物理学家德布罗意(L. de Broglie)在1923年提出了微观粒子具有波粒二象性的观点。在 $p = m\nu$ 的式子中, m 为质量, ν 为运动速度,由此得出微粒伴随的波长

$$\lambda = h/p = h/(m\nu)$$

由此式求出的波长称为德布罗意波长。德布罗意的假设在1927年由戴维逊(C. J. Davisson)和革末(L. S. Germer)通过电子束衍射实验所证实。后来发现质子、中子、原子和分子等都有衍射现象,而且都符合德布罗意关系式。德布罗意关于实物微粒具有波动性

的观点是微观世界的普遍现象。

在经典力学中,描述粒子状态的物理量如坐标和动量能够同时准确测定。下面我们来讨论这些经典力学的概念用于具有波动性的微观粒子时会有何限制。

设一束电子以一定的速度 v 沿 y 轴方向运动,狭缝的宽度为 Δx 。当电子束通过狭缝时,由于产生衍射而在距狭缝 l 处的感光片上产生衍射花纹,这个衍射花纹的强度分布和光波单缝衍射强度分布相同。图 1-1-1 所画的曲线就是衍射强度分布曲线。它表明,电子束经过狭缝 Δx 之后并不是全部落在中央,而是发生了衍射。曲线的不同数值是由于从狭缝不同部位传来的波发生互相叠加与互相抵消的结果。当两列波同相时,互相叠加得到更强的波;当两列波异相时,互相抵消,强度减弱。

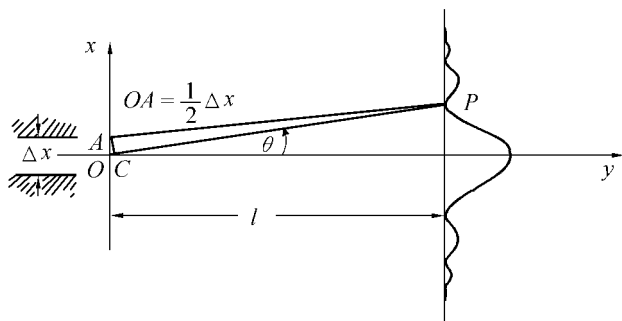


图 1-1-1 衍射强度分布曲线

在屏幕上显示的第一极小值 P 点是从狭缝顶端(A 点)发出到达该点的波比从狭缝中部(O 点)发出的波少走半个波长,这两列波刚好异相,互相抵消。因此,出现第一衍射极小值的条件是

$$\overline{OP} - \overline{AP} = \frac{1}{2} \lambda = \overline{OC}$$

由于 l 比 Δx 大得多,故认为 $\overline{CP} = \overline{AP}$, $\angle PAC$ 、 $\angle PCA$ 及 $\angle ACO$

均接近 90° ,这样 ,出现第一极小值的角度 θ 便可由下式给出 :

$$\sin\theta = \overline{OC}/\overline{AO} = \frac{1}{2}\lambda/\left(\frac{1}{2}\Delta x\right) = \lambda/\Delta x$$

电子经狭缝衍射后大部分落在 $\pm\theta$ 的范围内。狭缝越小则 θ 越大 ,电子经狭缝后运动方向分散得越宽。电子在达到狭缝前有确定的动量 P ,其分量 p_x, p_y, p_z 也是确定的。但电子坐标的位置是完全不确定的。当电子进入狭缝时 ,其坐标可以确定在 Δx 范围内。但由于狭缝衍射 ,电子可以在各个方向出现 ,电子的动量在 x 方向的分量 p_x 变得不确定。 p_x 的不确定程度可用 Δp_x 来衡量 :

$$\Delta p_x = p \sin\theta$$

即

$$\Delta p_x = \Psi \frac{\lambda}{\Delta x}$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \Psi \lambda$$

因 $\lambda = h/p$,所以有

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h$$

若将 x 方向改作 y, z 方向作类似的讨论 ,可得到 y 和 z 方向的类似关系式 :

$$\Delta y \cdot \Delta p_y = h$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z = h$$

这就是著名的测不准关系式。它表明具有波动性的粒子和经典质点有完全不同的特点 ,即不能同时有确定的坐标和动量。它的某个坐标分量被确定得越准确 ,则相应的动量分量就越不准确 ,反之亦然。坐标不确定程度和动量不确定程度的乘积等于普朗克常数 h 。这就是经典力学概念应用到微观粒子时的限制。测不准关系用于宏观粒子时 ,其位置坐标的不准确和动量的不准确不会起任何实际作用。例如粒子的质量为 $m = 10^{-11} \text{ kg}$ 时 ,假定测定它的重心位置准确到 $\Delta x = 10^{-8} \text{ m}$,这时它的速度不准确量为 :

$$\Delta v_x = \frac{h}{m \cdot \Delta x} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{10^{-11} \times 10^{-8}} = 6.6 \times 10^{-15} (\text{Cs})$$

这个不准确量的数值远远在测量精度范围之外,并不影响我们确定该粒子的速度,故此粒子仍然遵守经典力学的规律。

电子的质量 $m = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 它和普朗克常数 h 同数量级, 这时速度的不准确量 Δv_x 就直接和位置的不准确量 Δx 相关了。 Δx 越小 Δv_x 就越大。例如电子绕原子核运动, 要求确定电子的坐标并准确到原子大小范围, 即 $\Delta x \sim 10^{-10} \text{ m}$, 这时速度的不准确量为

$$\Delta v_x = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{9 \times 10^{-31} \times 10^{-10}} \sim 6.6 \times 10^6 (\text{Cs})$$

这说明速度不准确量几乎和速度本身相等, 这时经典力学的轨道运动本身已失去意义了。所以, 电子在原子内的运动不服从经典力学的规律。

§ 1-2 波函数——量子力学的第一个假设

在近代形式中, 量子力学类似于一个几何体系, 其中也提出某些公理或假定。量子力学的基本假设像几何学中的公理一样, 是不能被证明的。这些假设之所以成立, 不仅仅是由于它们能够预言和证实实验事实, 而且它们还普遍适用。

量子力学假设一 对于一个微观体系, 它的任何一个状态都可以用一个坐标和时间的连续、单值、平方可积的函数 ψ 来描述。 ψ 是体系的状态函数, 它是所有粒子的坐标函数, 也是时间的函数。

$\psi^* \psi d\tau$ 是体系在某时刻 t 及在体积元 $d\tau$ 内出现的概率。 ψ 是归一化的:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

式中是对坐标的全部变化区域进行积分。

这个假设将关于一个体系性质的所有信息都包含在一个 Ψ 函数内。这个波函数只是 N 个粒子的坐标和时间 t 的函数。如果波函数是显含时间变数的,它就称为与时间有关的波函数。如果一个体系的可观测量性质不随时间变化,这个体系就被认为是处于一个定态之中,描述这种状态的 ψ 函数称为定态函数。可将这种波函数中与时间有关的部分分离出来。在假定中还给出了 Ψ 函数的物理解释。对于限制在一维坐标上运动的单粒子体系,这个具体化量 $\Psi^* \Psi dx$ 就等于在指定时间 t 内发现粒子处于 x 和 $x + dx$ 之间的概率。

在经典力学中,最普遍的方法是用坐标和动量的函数来表示经典状态。然而,在这里我们不可能同时得到准确的位置和动量,因此,这样的表述方式对量子力学是没有意义的。这就是说,描述量子力学的态的函数,要么只能是位置和时间的函数,要么只能是动量和时间的函数。这两种表述方式可以通过某种方式互相联系,但却不能同时用既含有动量又含有位置的函数进行描述。

为了使这些函数符合物理的真实性,它们必须符合某些限制条件。符合下列条件的函数我们称之为品优函数。

(1) 波函数是用来描述粒子运动的,因此, $\psi(x, y, z)$ 就必须是单值函数,这样才代表客观物体在空间某点的确定性质。如果它是多值函数,则至少有两个以上的值,这样就没有确定的意义。

(2) 由于 ψ 要适合一定的微分方程(波动方程),因此,它和它的导数不能不连续可微。

(3) ψ 一定是坐标的有限函数。这是因为,如果在任何一点 $|\psi(x, y, z)|^2$ 的值趋于无穷大,那就表示粒子只能在这一点出现,也就是粒子恒定地出现于这一点,在其它地点不能出现,这就

得到与概率波概念相矛盾的结论。所以 ψ 必须是有限的。

既然 $|\psi(x, y, z)|^2 d\tau$ 与空间某点 (x, y, z) 发现粒子的概率成正比, 根据概率理论, 总概率应该等于 1, 即发现微粒在整个空间的概率应该等于 1, 就是

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\tau = 1$$

由于波函数只有相对的意义, 因此当 $\int |\psi|^2 d\tau \neq 0$ 时可以在 ψ 上乘上适当的系数 N (称为归一化常数), 使 $\Psi = N\psi$, 并满足下列关系式:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \int \psi^* \psi d\tau = 1$$

N 按下式求出:

$$N = \frac{1}{\sqrt{\int \psi^* \psi d\tau}}$$

这样得到的 Ψ 称为归一化了的波函数。

【例】已知一个在一维空间势箱内运动的质点, 其波函数为

$$\psi = A \sin(n\pi x/a) \quad (0 \leq x \leq a)$$

$$\psi = 0 \quad (\text{其它地方})$$

试求此波函数的归一化常数。

【解】
$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 d\tau = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

$$A^2 \cdot \frac{a}{2} = 1$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

ψ 一般是复数形式: $\psi = f + ig$, f 和 g 是坐标的实函数。 ψ 的共轭复数 ψ^* 定义为 $\psi^* = f - ig$ 。为了求 ψ^* , 只需在 ψ 出现 i 的