

定。计算得成键曲线  $E_1$  在  $1.32a_0$  处有一极小值,说明  $\text{H}_2^+$  能稳定存在,对应的波函数为

$$\psi_1 = (2 + 2S_{ab})^{-1/2} (\varphi_a + \varphi_b) \quad \psi_2 = (2 - 2S_{ab})^{-1/2} (\varphi_a - \varphi_b)$$

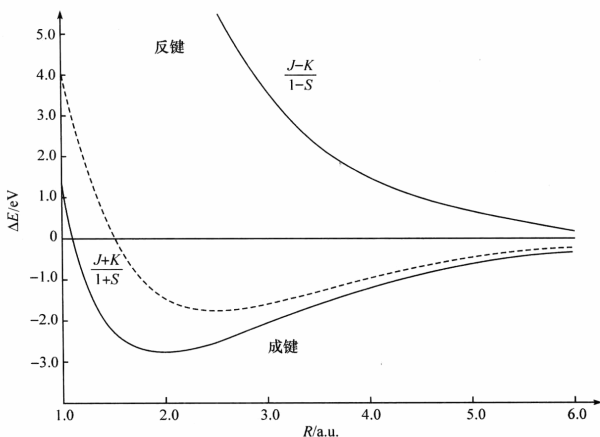


图 4-3  $\text{H}_2^+$  的能量曲线

### 4.3 分子轨道理论和双原子分子结构

#### 4.3.1 分子轨道理论

(1) 分子中每个电子是在原子核与其他电子组成的平均势场中运动,运动状态可用波函数来描述。体系总波函数可写成单电子函数的乘积,即

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_n(n)$$

体系总 Hamilton 算符  $\hat{H}$  可写为单电子算符  $\hat{h}(i)$  之和

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i)$$

通过变数分离,可得到单电子函数满足的 Schrödinger 方程

$$\hat{h}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$$

这就是 MO 采用的独立电子物理模型。

(2) 分子轨道可用原子轨道线性组合(linear combination of atomic orbitals, LCAO)得到。由  $n$  个原子轨道组合可得到  $n$  个分子轨道,线性组合系数可用变分法或其他方法确定。两个原子轨道形成的分子轨道,能级低于原子轨道的称为成键

轨道,能级高于原子轨道的称为反键轨道,能级接近原子轨道的一般为非键轨道。

(3) 两个原子轨道要有效地组合成分子轨道,必须满足对称性匹配、能级相近和轨道最大重叠三个条件(图 4-4)。其中对称性匹配是先决条件,其他影响成键的效率。

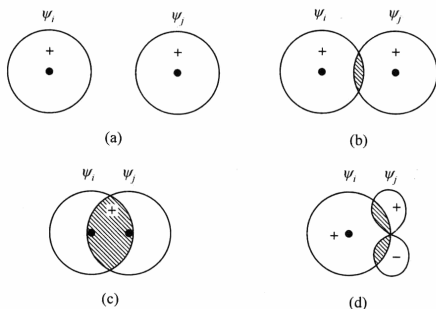


图 4-4 形成分子轨道的对称性匹配条件

(4) 根据 Pauli 原理,每个分子轨道至多能容纳两个自旋反平行的电子。分子中的电子按能量顺序由低到高两两填入分子轨道。

### 4.3.2 双原子分子轨道的特点

双原子形成的分子轨道根据轨道总角动量可分为  $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $\delta$  等类型(图 4-5),现分类介绍。

#### 1. $\sigma$ 轨道

两个符号相同的 s 轨道相互靠拢,正重叠可形成  $\sigma$  成键轨道。 $\sigma$  轨道是以两个原子核连线为轴心的椭球形,轨道图形中心对称。当两个 s 轨道负重叠时,则形成  $\sigma^*$  反键轨道。轨道图形为两个球形,一正一负,中间有一垂直节面,是中心反对称图形。

两个符号相同 p 轨道头顶头正重叠,也形成  $\sigma$  成键轨道,轨道图形除中间一个大椭球外,两侧各有一个异号的小球,三个球间为两个垂直节面所分开。当两个 p 轨道头顶头负重叠,则形成  $\sigma^*$  反键轨道,这种  $\sigma^*$  轨道图形为两侧两个异号的大球,中间两个异号的小球,球间为三个垂直节面所隔开。

s 轨道若向 p 轨道或  $d_{z^2}$  轨道一端靠近,也可以形成  $\sigma$  成键与反键轨道,这些  $\sigma$  轨道图形就失去中心对称性。另外,两个  $d_{z^2}$  轨道沿 z 轴靠近,正重叠也可形成  $\sigma$  成键轨道,负重叠可形成  $\sigma^*$  反键轨道。

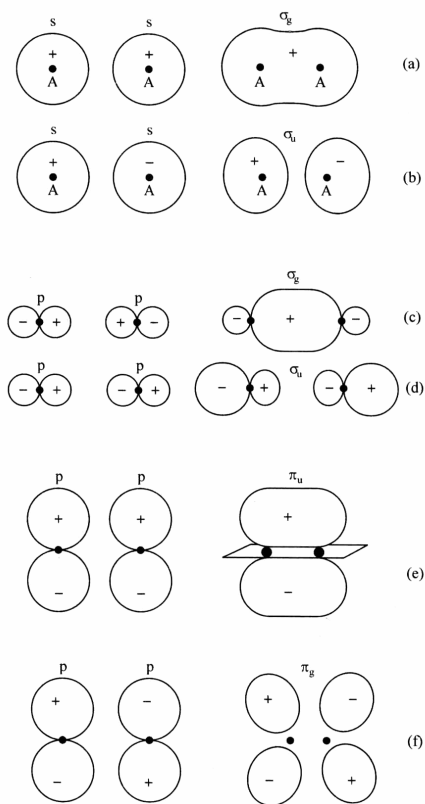


图 4-5 双原子分子轨道特征

## 2. $\pi$ 轨道

两个符号相同的 p 轨道肩并肩排列,相互靠拢正重叠可形成  $\pi$  成键轨道。 $\pi$  轨道图形如上下两弧形沙袋。符号一正一反,中间为一水平节面隔开。若以两核连线中点为中心,则  $\pi$  轨道图形是中心反对称的。当两个 p 轨道负重叠时,即形成  $\pi^*$  反键轨道,图形由四个球形组成,为水平和垂直两个节面分开, $\pi^*$  反键轨道是中心对称的。

当符号相反的两个  $d_{xz}$  轨道沿  $x$  轴或两个  $d_{yz}$  轨道沿  $y$  轴靠近并重叠,也可形

成  $\pi$  成键轨道。d-d  $\pi$  键与 p-p  $\pi$  键类似,中间是两个符号相反的大弯椭圆两侧各有两个小球,上下为一个水平节面所分割,两边还各有一个垂直节面。整个图形是中心反对称的。若两个符号相同的  $d_{xz}$  或  $d_{yz}$  重叠,则可形成  $\pi^*$  反键轨道。

p 轨道与 d 轨道重叠,也可形成  $\pi$  成键或反键轨道。

### 3. $\delta$ 轨道

当两个  $d_{xy}$  或  $d_{x^2-y^2}$  轨道沿  $z$  轴方向正重叠,则形成  $\delta$  成键轨道。 $\delta$  轨道与四瓣的 d 轨道图形相近,只不过更厚一些,也有两个垂直的节面。与  $\sigma$  轨道一样, $\delta$  成键轨道是中心对称的,若  $d_{xy}$ 、 $d_{x^2-y^2}$  轨道各自负重叠,可得到  $\delta^*$  反键轨道。 $\delta^*$  轨道由八瓣组成,被三个相互垂直的节面隔开,是中心反对称的(图 4-6)。

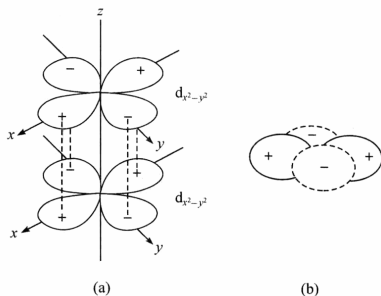


图 4-6  $\delta$  轨道成键示意图

## 4.3.3 同核双原子分子

### 1. 电子组态

将分子体系中电子按 Pauli 规则填充在轨道中,分子轨道按能量顺序排列,可得到体系的电子组态。

$H_2$  由两个氢原子的  $1s$  轨道组合成两个分子轨道  $\sigma_{1s}$ 、 $\sigma_{1s}^*$ ,两个电子填充在  $\sigma_{1s}$  上, $H_2$  的电子组态记为  $(\sigma_{1s})^2$ 。

$He_2$  有 4 个电子,电子组态为  $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$ ,由于成键与反键轨道都填满,成键作用与反键作用相互抵消,因此它们基本上属于原来的原子轨道。

$Li_2$ 、 $B_2$  等分子的电子组态如表 4-1 所示。



表 4-1 同核双原子分子和离子的电子组态

分子 (离子)	电子	电子组态	键级	光谱项	键长/pm	键解离能/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	( $\sigma_{1s}$ ) <sup>1</sup>	0.5	$^2\Sigma_g^+$	106	255.48
H <sub>2</sub>	2	( $\sigma_{1s}$ ) <sup>2</sup>	1	$^1\Sigma_g^+$	74.12	431.96
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3	( $\sigma_{1s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{1s}^*$ ) <sup>1</sup>	0.5	$^2\Sigma_u^+$	108.0	322.2
Li <sub>2</sub>	6	KK( $1\sigma_g$ ) <sup>2</sup>	1	$^1\Sigma_g^+$	267.2	110.0
B <sub>2</sub>	10	KK( $1\sigma_g$ ) <sup>2</sup> ( $1\sigma_u$ ) <sup>2</sup> ( $1\pi_u$ ) <sup>2</sup>	1	$^3\Sigma_g^-$	158.9	274.1
C <sub>2</sub>	12	KK( $1\sigma_g$ ) <sup>2</sup> ( $1\sigma_u$ ) <sup>2</sup> ( $1\pi_u$ ) <sup>4</sup>	2	$^1\Sigma_g^+$	124.25	602
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13	KK( $1\sigma_g$ ) <sup>2</sup> ( $1\sigma_u$ ) <sup>2</sup> ( $1\pi_u$ ) <sup>4</sup> ( $2\sigma_g$ ) <sup>1</sup>	2.5	$^2\Sigma_g^+$	111.6	842.15
N <sub>2</sub>	14	KK( $1\sigma_g$ ) <sup>2</sup> ( $1\sigma_u$ ) <sup>2</sup> ( $1\pi_u$ ) <sup>4</sup> ( $2\sigma_g$ ) <sup>2</sup>	3	$^1\Sigma_g^+$	109.76	941.69
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2p}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2p}$ ) <sup>4</sup> ( $\pi_{2p}^*$ ) <sup>1</sup>	2.5	$^2\Pi_g$	112.27	626
O <sub>2</sub>	16	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2p}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2p}$ ) <sup>4</sup> ( $\pi_{2p}^*$ ) <sup>2</sup>	2	$^3\Sigma_g^-$	120.74	493.54
F <sub>2</sub>	18	KK( $\sigma_{2s}$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2s}^*$ ) <sup>2</sup> ( $\sigma_{2p}$ ) <sup>2</sup> ( $\pi_{2p}$ ) <sup>4</sup> ( $\pi_{2p}^*$ ) <sup>4</sup>	1	$^1\Sigma_g^+$	141.7	155

从 B<sub>2</sub>、C<sub>2</sub> 分子可看出,由于 2s、2p 轨道能级靠近, $\sigma_{2s}$  与  $\sigma_{2p}$  轨道发生混杂, $\sigma_{2s}$ 、 $\sigma_{2s}^*$  能量降低, $\sigma_{2p}$ 、 $\sigma_{2p}^*$  轨道能量升高, $\sigma_{2p}$  轨道被推到  $\pi_{2p}$  上面,即能量顺序为  $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p} < \sigma_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$ 。N<sub>2</sub> 分子形成一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键,由于存在三重键,N<sub>2</sub> 分子十分稳定。由于组成的原子轨道发生 sp 混杂,因此这几个分子轨道用  $\sigma_g$  或  $\sigma_u$  表示。

到了 O<sub>2</sub>、F<sub>2</sub> 分子,2s 与 2p 能级相差较远, $\sigma_{2p}$  轨道能量又回到原来位置(参考附录 3)。

## 2. 键级

分子键级定义为成键电子数与反键电子数的差除以 2。表 4-1 也列出了双原子分子的键级,从 B<sub>2</sub> 至 N<sub>2</sub> 分子键级逐渐增多,实验测定键长逐渐缩短,解离能逐渐增大。从 N<sub>2</sub> 至 F<sub>2</sub>,键级逐渐降低,实验测得键长逐渐拉长,解离能逐渐减少,理论分析与实验完全符合。

## 3. 分子光谱项

双原子分子光谱项用符号  $^{2S+1}\Lambda$  表示:

$$\Lambda = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$

符号为  $\Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \Phi \quad \Gamma$

$\Lambda$  为大写希腊字母,对应分子的总轨道角动量的值。 $2S+1$  是自旋多重度,类似原子光谱项。一个分子的电子组态,如果所有的轨道是全满或全空,称为满壳层结

构,总轨道角动量为 0,总自旋角动量也为 0,这种结构呈 $^1\Sigma$ 态。 $H_2, Li_2, C_2, N_2$  等基态光谱项均为 $^1\Sigma$ 。对同核双原子分子,各状态对于反演动作的对称性,可根据公式确定

$$g \times g = u \times u = g \quad u \times g = u$$

总对称性由各个电子的对称性相乘而得,只有在反对称轨道上有奇数个电子时,才有  $u$  状态。对于二重简并的  $\pi, \delta, \phi$  等轨道,它们的  $\Delta$  值分别对应  $\pm 1, \pm 2, \pm 3$ 。例如,  $B_2$  分子,两个电子分别占据  $\pi_u(+1)$  和  $\pi_u(-1)$  轨道,总轨道角动量的和仍为 0,电子自旋角动量为 1,则多重度为 3,其基态光谱项为 $^3\Sigma_g$ ,自旋三重态则意味着该分子是顺磁性的;两个电子也可分别占据  $\pi_u(+1)$  和  $\pi'_u(-1)$ ,自旋相反,则光谱项为 $^1\Sigma_g$ 。两个电子还可占据同一个  $\pi$  轨道,则  $\Delta=2$ ,自旋角动量为 0,光谱项为 $^1\Delta_g$ 。后两种状态都是  $B_2$  的激发态。光谱项右上角的 +、- 号则是根据分子轴所在的平面,波函数是对称的记为 +,反对称的记为 -。异核双原子分子光谱项则无  $g, u$  之分。

#### 4. 轨道能级示意图

图 4-7 为  $O_2$  分子的分子轨道能级示意图。图 4-7 中,左、右两侧为 O 原子的原子轨道,能级从低往高自下而上排列。根据对称性匹配,能级相近形成分子轨道,画在图中间。1s、2s 轨道能量较低,各自形成两个  $\sigma, \sigma^*$  轨道。三个 2p 轨道,其中一个形成  $\sigma_{2p}$ , 能量比 2p 轨道低,还有两个 p 轨道形成  $\pi_{2p}$  和  $\pi_{2p}^*$  轨道,  $\pi^*$  轨道上两个单占据电子。

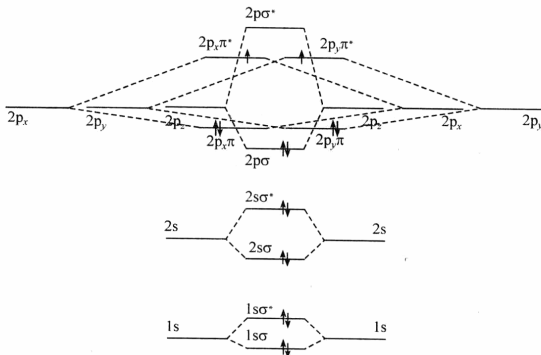


图 4-7  $O_2$  分子的分子轨道能级示意图

## 4.3.4 异核双原子分子

## 1. 电子组态

异核双原子分子,因不同原子有不同的电子结构,它们不像同核双原子分子可利用相同的原子轨道进行组合(表 4-2)。例如, LiH 分子, Li 原子的 1s 轨道能级低至  $-64.87\text{eV}$ , 无法与氢原子的 1s 轨道 ( $-13.6\text{eV}$ ) 成键, 因此  $1\sigma$  基本还是 Li 原子的 1s 内层电子, Li 的 2s 轨道与 H 的 1s 轨道能量相近, 对称性匹配, 可有效形成  $\sigma$  键。LiH 的电子组态为  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2$ 。又如, HF 分子, F 原子的内层 1s、2s 电子能级都很低,  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2$  属于非键轨道, 2p 轨道能级为  $-18.6\text{eV}$ , 与 H 的 1s 轨道能级相近, 可形成  $\sigma$  键, 还有两个 p 轨道各有两个电子, 形成分子时, 能级基本保持不变——两个孤对电子, 在分子轨道中用简并的  $(1\pi)^4$  非键轨道表示这两个孤对电子, 即 HF 分子的电子组态为  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$ 。

表 4-2 异核双原子分子的电子组态

分 子	电子数	电子组态	光谱项
LiH	4	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2$	$1\Sigma^+$
BeH	5	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^1$	$2\Sigma^+$
CH	7	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^1$	$2\Pi$
NH	8	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^2$	$3\Sigma^-$
OH	9	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3$	$2\Pi$
HF	10	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$	$1\Sigma^+$
BeO, BN	12	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4$	$1\Sigma^+$
CN, BeF	13	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1$	$2\Sigma^+$
CO	14	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$	$1\Sigma^+$
NO	15	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$	$2\Pi$

## 2. 等电子原理

某些异核双原子分子与同核双原子分子电子总数相同, 周期表位置相近, 它们的分子轨道、成键的电子排布也大致相同, 即等电子原理。我们可用它来推测异核双原子分子电子组态。

例如, CO 的电子数与  $\text{N}_2$  相同, 它们的电子组态也相类似, 即它和  $\text{N}_2$  的区别是氧原子比碳原子多提供两个电子, 形成一个配键。氧原子的电负性比碳原子的

高,但在 CO 分子中,由于氧原子单方面向碳原子提供电子,抵消了碳、氧之间的由电负性差别引起的极性,因此 CO 分子  $\mu = 0.37 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ , 是偶极矩较小的分子,与  $\text{N}_2$  分子相似,有三重键,较稳定,是一碳化学中的重要原料,也是羰基化合物中很强的配体。

应用等电子原理, BN 分子与  $\text{C}_2$  分子相似,电子组态  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4$ , 基态光谱项为  $^1\Sigma^+$ 。

### 3. 轨道能级示意图

根据能级相近和对称性原理,我们可画出 NO 分子轨道能级示意图(图 4-8)。两个原子中,原子序数较大的轨道能量相对较低。 $2s$  与  $2p_z$  轨道杂化成键,在轨道连线上体现了这一情况。

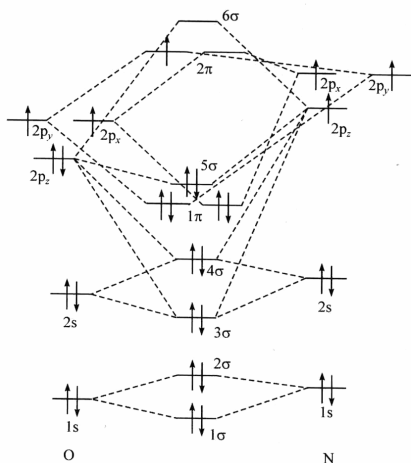
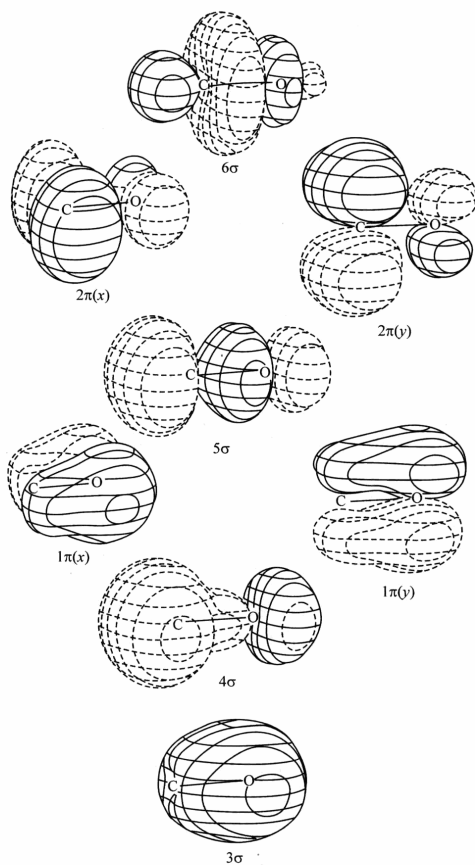


图 4-8 NO 分子轨道能级示意图

### 4. 分子轨道图

通过量子化学计算,我们可以很方便地获得分子轨道图。图 4-9 是计算获得的 CO 分子轨道立体图。所有价轨道按能级高低下而上排列。实线为正、虚线为负。图 4-9 中,能级较低的  $3\sigma$ 、 $4\sigma$  轨道由 C、O 的  $2s$  轨道形成成键和反键轨道,  $1\pi$  和  $5\sigma$  是  $2p$  轨道形成的 3 个成键轨道。

图 4-9 CO 的分子轨道(忽略内层  $1\sigma, 2\sigma$  轨道)

## 4.4 价键理论和 $H_2$ 分子结构

### 4.4.1 价键理论

价键理论强调电子配对,其要点如下:

(1) 原子 A 和原子 B 各有一未成对的电子,且自旋相反,则可配对形成共价

单键。例如, A 和 B 原子各有两个或三个未成对电子, 则可两两配对形成共价双键、共价叁键。

Li 原子虽有三个电子, 但未成对电子仅有一个, 所以 Li—Li 只能形成共价单键。N 原子含有三个未成对电子, N—N 间可形成共价叁键。两个 He 原子互相靠近, 但不能形成共价键, 因为 He 没有未成对电子。

(2) 如果 A 原子有两个未成对电子, B 原子有一个未成对电子, 则 A 原子就能和两个 B 原子形成  $AB_2$  分子, 如 O 原子有两个未成对电子, H 原子有一个未成对电子, 于是 O 与两个 H 形成  $H_2O$  分子。N 原子有三个未成对电子, H 原子有一个未成对电子, N 与三个 H 形成  $NH_3$  分子。

(3) 两个原子电子配对后, 就不能再与第三个原子配对, 这叫共价键的饱和性。例如, 两个氢原子各有一个未成对电子, 它们形成  $H_2$  分子后, 第三个氢原子再靠近, 就不能化合成  $H_3$  分子。

(4) 电子云最大重叠原理——共价键的方向性。两个原子间的电子云重叠越多, 所形成的共价键越稳定。若原子轨道径向部分相同, s、p、d、f 轨道的角度分布用球谐函数表示。

$$Y_{00}=1 \quad Y_{10}=\sqrt{3}\cos\theta \quad Y_{20}=\frac{\sqrt{5}}{2}(3\cos^2\theta-1) \quad Y_{30}=\frac{\sqrt{7}}{2}\cos\theta(5\cos^2\theta-3)$$

Pauling 把波函数的角度分布最大值称为成键能力, 这样 s、p、d、f 轨道的成键能力比为  $1 : \sqrt{3} : \sqrt{5} : \sqrt{7}$ 。对主量子数相同的轨道, p-p 重叠形成的  $\sigma$  键比 s-s 轨道重叠形成的  $\sigma$  键键能要高得多。同样, d-d 轨道重叠形成的  $\pi$  键也比 p-p 轨道重叠形成的  $\pi$  键稳定。

#### 4.4.2 $H_2$ 的价键处理

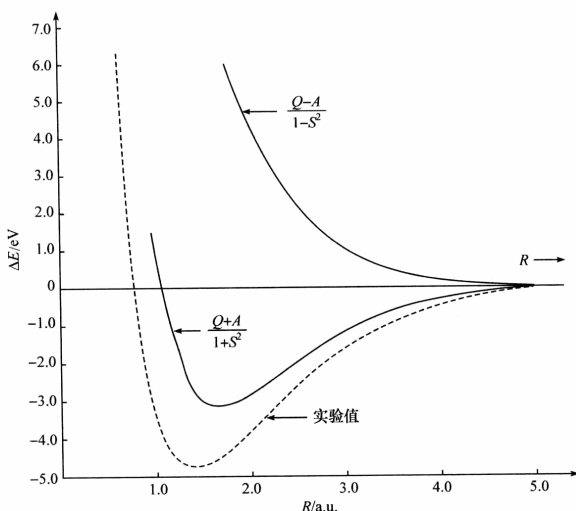
20 世纪 30 年代, Heitler-London 对  $H_2$  的变分处理是价键理论的开创性工作。 $H_2$  分子有两个原子核 a、b 和两个电子, 当两个核远离时, 体系的基态就是两个氢原子。我们可以假定电子  $e_1$  和核 a 相结合, 电子  $e_2$  和核 b 相结合, 两个原子间的相互作用能是核间距  $r_{ab}$  的函数, 当  $r_{ab}$  不断缩小时, 它迅速地变为强烈的排斥作用(图 4-10 中右上曲线)。

从计算看, 这两个原子不会结合成稳定的分子。但是这里我们忽略了另一种结构, 即电子  $e_2$  和核 a 的结合、电子  $e_1$  和核 b 的结合, 与上面假定的结构有相同的稳定性。根据量子力学原理, 我们不能取其中某一结构单独来描述这个体系的基态, 而要采用两种结构的组合来反映这一体系。

结构 I :  $H_a \cdot 1 \quad 2 \cdot H_b$ 。

结构 II :  $H_a \cdot 2 \quad 1 \cdot H_b$ 。

这样得出来的相互作用能曲线具有明显的极小值(图 4-10 下面的实线)。我

图 4-10  $H_2$  的能量曲线

们用  $\psi_1(1,2), \psi_2(1,2)$  分别表示结构 I, II 的状态:

$$\begin{aligned}\psi_1(1,2) &= \varphi_a(1)\varphi_b(2) \\ \psi_2(1,2) &= \varphi_a(2)\varphi_b(1)\end{aligned}\quad (4-23)$$

体系总波函数是两种状态的线性组合,即

$$\Psi(1,2) = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (4-24)$$

设  $\Psi$  为变分试探函数。

氢分子的 Hamilton 算符可表示为两个电子的动能、电子与核的吸引能、电子与电子排斥能、核与核排斥能之和。

$$\hat{H} = \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \right) + \left( -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \right) + \left( -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \quad (4-25)$$

再把它们组合成  $H_a$  原子 Hamilton 算符、 $H_b$  原子 Hamilton 算符和其他相互作用能,即

$$\hat{H} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}' \quad (4-26)$$

根据变分法

$$E(c_1, c_2) = \frac{\int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) \hat{H} (c_1\psi_1 + c_2\psi_2) d\tau}{\int (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)^2 d\tau} \quad (4-27)$$

令

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 d\tau \\
 &= \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) [\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'] \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau \\
 &= 2E_H + \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \hat{H}' \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau \\
 &= 2E_H + Q
 \end{aligned} \tag{4-28}$$

$$\begin{aligned}
 H_{12} &= \int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 d\tau \\
 &= \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) [\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'] \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau \\
 &= 2E_H S_{ab}^2 + \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \hat{H}' \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau \\
 &= 2E_H S_{ab}^2 + A
 \end{aligned} \tag{4-29}$$

从变分法得

$$\begin{aligned}
 c_{11}(H_{11} - E) + c_{12}(H_{12} - ES_{ab}^2) &= 0 \\
 c_{21}(H_{21} - ES_{ab}^2) + c_{22}(H_{22} - E) &= 0
 \end{aligned} \tag{4-30}$$

解久期方程,得

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{ab}^2} = 2E_H + \frac{Q + A}{1 + S_{ab}^2} \tag{4-31}$$

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{ab}^2} = 2E_H + \frac{Q - A}{1 - S_{ab}^2} \tag{4-32}$$

把  $E$  代回方程(4-30),得

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}} [\varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1)] \\
 \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}^2}} [\varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1)]
 \end{aligned} \tag{4-33}$$

这样,计算所得的键能约为实验测定值的 67%,以后有人进一步改进试探波函数,计算得到的键能达正确值的 80%。Pauling 分析以上的处理,认为只考虑氢分子的两个电子在运动中分别靠近不同的核的结构,未考虑两个电子同时靠近某个核的情况,即离子结构Ⅲ:  $(\text{H}_a:)^- \text{H}_b^+$ 、结构Ⅳ:  $\text{H}_a^+ (: \text{H}_b)^-$ 。这类结构包含一个正氢离子  $\text{H}^+$  和一个具有氢电子结构的负氢离子  $\text{H}^-$ 。在负离子中也满足了电子配对的要求,结构Ⅲ、结构Ⅳ在基态氢分子中也占有一定比例。

计算表明,考虑这两种结构的能量约占总键能的 5%。Pauling 认为,实验键



能中余下的 15% 可能是由分子变形作用引起的, 在前面简单处理中忽略了复杂的相互作用。直至 1958 年, James 等对基态  $H_2$  做了精确的理论处理, 获得的分子键能为  $428.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与实验测定一致, 平衡核间距、振动频率等也与实验相符。

### 习 题 4

4.1 比较价键理论与分子轨道理论处理  $H_2$  体系的异同点。

4.2 对  $H_2^+$  体系, 根据极值条件

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial \epsilon}{\partial c_2} = 0$$

以及

$$\epsilon = \frac{c_1^2 H_{aa} + 2c_1 c_2 H_{ab} + c_2^2 H_{bb}}{c_1^2 S_{aa} + 2c_1 c_2 S_{ab} + c_2^2 S_{bb}}$$

导出

$$c_1 (H_{aa} - ES_{aa}) + c_2 (H_{ab} - ES_{ab}) = 0$$

$$c_1 (H_{ab} - ES_{ab}) + c_2 (H_{bb} - ES_{bb}) = 0$$

4.3 比较  $O_2^+$ 、 $O_2$ 、 $O_2^-$ 、 $O_2^{2-}$  的键长及磁性, 并按顺序排列。

4.4 根据分子轨道理论说明  $Cl_2$  的化学键比  $Cl_2^+$  强还是弱。为什么?

4.5 根据  $N_2^+$ 、 $N_2$ 、 $N_2^-$  的电子组态, 预测各体系 N—N 键长度, 并比较它们的稳定性。

4.6 用两种分子轨道记号写出  $O_2$  的分子轨道, 并画出轨道能级图。

4.7  $CF$  和  $CF^+$  哪一个的键长短些?

4.8 画出  $CN^-$  的分子轨道能级示意图, 写出基态的电子组态, 计算键级及不成对电子数。

4.9 试用分子轨道理论讨论  $SO$  分子的电子结构, 说明基态时有几个不成对电子。

4.10 下列 AB 型分子:  $NO$ 、 $O_2$ 、 $C_2$ 、 $CN$ 、 $CO$ , 哪几个是得电子变为  $AB^-$  后比原来中性分子能量低? 哪几个是失电子变为  $AB^+$  后比原来中性分子能量低?

4.11  $OH$  分子已在星际空间发现:

(1) 试按分子轨道理论只用氧原子 2p 轨道和氢原子的 1s 轨道叠加, 写出其电子组态。

(2) 在哪个分子轨道中有不成对电子?

(3) 此轨道是由氧和氢的原子轨道叠加形成, 还是基本上定域于某个原子上?

(4) 已知  $OH$  和  $HF$  的第一电离能分别为 13.2 eV 和 16.05 eV, 它们的差值几乎和 O 原子与 F 原子的第一电离能 (15.8 eV 和 18.6 eV) 的差值相同, 为什么?

4.12 对于  $H_2^+$  或其他同核双原子分子, 采用  $c_a \Phi_a + c_b \Phi_b$  为分子轨道时, 且  $\Phi_a$ 、 $\Phi_b$  均为 1s 或 2s 轨道, 仅仅通过变分计算而不求助于对称性原理, 能推出  $c_a = \pm c_b$  吗?

4.13 以 z 轴为键轴, 按对称性匹配原则, 下列各对原子轨道能否组成分子轨道? 若能形成, 写出分子轨道的类型。

(1) s  $d_{z^2}$  (2)  $d_{xy}$   $d_{xy}$  (3)  $d_{yz}$   $d_{yz}$  (4) s  $d_{xy}$

4.14  $N_2$  的电子组态是  $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^4(\sigma_{2p_z})^2$ ,  $O_2$  的电子组态是  $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_y})^4(\pi_{2p_y}^*)^2$ , 其中  $(\sigma_{2p_z})^2$  与  $(\pi_{2p_y})^2$  次序颠倒的原因是什么?

- 4.15 比较下列分子磁矩,并按大小顺序排列:



- 4.16 将  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  填入表中,使其与实验测定的  $\text{N}-\text{O}$  键长相匹配:

分 子				
$\text{N}-\text{O}$ 键级				
$\text{N}-\text{O}$ 键长/ $\text{\AA}$	1.062(光谱)	1.154(微波)	1.188(微波)	1.256(中子)

- 4.17  $\text{CO}$  的键长为  $112.9\text{pm}$ ,  $\text{CO}^+$  的键长为  $111.5\text{pm}$ ,试解释其原因。
- 4.18 试从双原子分子轨道的能级解释:
- (1)  $\text{N}_2$  的键能比  $\text{N}_2^+$  大,而  $\text{O}_2$  的键能比  $\text{O}_2^+$  小;
- (2)  $\text{NO}$  与  $\text{NO}^+$  键能大小及它们磁性的差别。
- 4.19 试从  $\text{MO}$  理论写出双原子分子  $\text{OF}$ 、 $\text{OF}^-$ 、 $\text{OF}^+$  的电子构型,求它们的键级,并解释它们的键长、键能和磁性的变化规律。
- 4.20 现有  $4s$ 、 $4p_x$ 、 $4p_y$ 、 $3d_{z^2}$ 、 $3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{xy}$ 、 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$  等 8 个原子轨道,若规定  $z$  轴为键轴方向,则它们之间(包括自身间)可能组成哪些分子轨道?各是何种分子轨道?
- 4.21 请写出  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2^+$  和  $\text{CN}^-$  基态时价层的分子轨道表达式,并说明是顺磁性还是反磁性。
- 4.22  $\text{HF}$  分子以何种键结合?写出这种键的完全波函数。
- 4.23 分别用  $\text{MO}$  与  $\text{VB}$  方法分析  $\text{CO}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{NO}$  的化学键。
- 4.24 实验测定卤素分子及负离子的平衡键距、振动波数与解离能如下:

	$r_e/\text{pm}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
$\text{F}_2$	1.411	916.6	1.60
$\text{F}_2^-$	1.900	450.0	1.31

试从分子的电子组态说明这些数据。

- 4.25 若  $\text{AB}$  型分子的原子  $\text{A}$  和  $\text{B}$  的库仑积分分别为  $H_{\text{AA}}$  和  $H_{\text{BB}}$ ,且  $H_{\text{AA}} > H_{\text{BB}}$ ,并设  $S_{\text{AB}} \sim 0$  (忽略  $S_{\text{AB}}$ )。试证明成键  $\text{MO}$  的能级和反键  $\text{MO}$  的能级分别为

$$E_{\text{成}} = H_{\text{BB}} + \frac{H_{\text{AB}}^2}{H_{\text{BB}} - H_{\text{AA}}}$$

$$E_{\text{反}} = H_{\text{AA}} + \frac{H_{\text{AB}}^2}{H_{\text{AA}} - H_{\text{BB}}}$$

- 4.26 试写出在价键理论中描述  $\text{H}_2$  运动状态的符合 Pauli 原理的波函数,并区分单态和三重态。
- 4.27  $\text{H}_2^+$  成键轨道能量曲线可表示如下:

$$E = E_{\text{H}} - \frac{V_1 + V_2}{1 + S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

式中:  $V_1$  为一核电子中心与另一核电荷间的吸引能;  $V_2$  为核与电荷密度间的吸引能。根据下表数据画出分子成键轨道势能曲线,寻找平衡键长与键解离能。

$R(a_0)$	0	1	2	3	4
$V_1(E_h)$	1.00	0.729	0.473	0.330	0.250
$V_2(E_h)$	1.00	0.736	0.406	0.199	0.092
$S$	1.00	0.858	0.587	0.349	0.189

注:  $E_h = 27.3 \text{ eV}$ ,  $a_0 = 52.9 \text{ pm}$ ,  $E_H = -1/2E_h$ 。

4.28 习题 4.27 数据也可用来计算反键轨道势能曲线

$$E' = E_H - \frac{V_1 - V_2}{1 - S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

### 参 考 文 献

- 徐光宪等. 1965. 物质结构简明教程. 北京: 高等教育出版社
- 周公度, 段连运. 1995. 结构化学基础. 第二版. 北京: 北京大学出版社
- Atkins P W. 2002. Physical Chemistry. 7th ed. London: Oxford University Press
- Karplus M, Porter R N. 1971. Atoms & Molecules. London: Benjamin
- Ladd M F C. 1998. Introduction to Physical Chemistry. London: Cambridge University
- Levine I N. 1975. Quantum Chemistry. 2nd ed. Boston: Allyn & Bacon
- Murrell J N, Kettle S F A, Tedder J M. 1978. The Chemical Bond. Chichester: John Wiley & Sons
- Pauling L. 1966. 化学键的本质. 卢嘉锡等译. 上海: 上海科学技术出版社

## 第 5 章 多原子分子结构(一)

### 5.1 杂化轨道理论

在形成分子的过程中,某原子因周围一些原子靠近,该原子轨道能级发生重新排列组合,以利于形成稳定的分子,这一过程称为轨道杂化。例如,C 原子基态电子排布为  $(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$ , 当四个 H 原子靠近时,C 原子为了与 H 原子形成四个等价的 C—H 键,  $2s$ 、 $2p$  轨道发生杂化,形成  $sp^3$  杂化轨道。杂化前后轨道数目不变,空间排布方向发生变化。常见的杂化轨道有  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 、 $dsp^2$ 、 $d^2sp^3$  等。下面介绍如何用态叠加原理写出杂化轨道,并讨论杂化轨道的方向和轨道杂化后的成键能力。

#### 5.1.1 杂化轨道波函数

$sp$  杂化是由一个  $s$  轨道与一个  $p$  轨道组合而成的两个  $sp$  杂化轨道,若用  $h_i$  表示杂化轨道,  $\phi_i$  表示未杂化的原子轨道,则

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_s + \phi_p) \quad h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_s - \phi_p)$$

参与  $sp^2$  杂化的两个  $p$  轨道设为  $p_x$ 、 $p_y$ , 则  $sp^2$  杂化轨道可写为

$$h_i = a_i \phi_s + b_i \phi_{p_x} + c_i \phi_{p_y}$$

先讨论等性杂化,即在三个杂化轨道中,  $s$  轨道都占有  $1/3$  成分,即  $a_i = \sqrt{1/3}$ , 再假定  $sp^2$  杂化中,  $h_1$  沿  $x$  轴方向, 则

$$h_1 = \sqrt{1/3}\phi_s + b_1\phi_{p_x}$$

根据波函数的归一性,可很快写出

$$h_1 = \sqrt{1/3}\phi_s + \sqrt{2/3}\phi_{p_x}$$

第二杂化轨道  $h_2$  必须与  $h_1$  正交且归一, 即

$$\begin{cases} a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1 \\ a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 = 0 \\ \frac{1}{3} + b_2^2 + c_2^2 = 1 \\ \frac{1}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}} b_2 + 0 \times c_2 = 0 \end{cases}$$

解出

$$b_2 = -\sqrt{1/6} \quad c_2 = \sqrt{1/2}$$

所以

$$h_2 = \sqrt{1/3}\phi_s - \sqrt{1/6}\phi_{p_x} + \sqrt{1/2}\phi_{p_y}$$

同理可得

$$h_3 = \sqrt{1/3}\phi_s - \sqrt{1/6}\phi_{p_x} - \sqrt{1/2}\phi_{p_y}$$

杂化轨道  $sp$ 、 $sp^2$  如图 5-1 所示,原子轨道经过杂化,可使轨道重叠度增大,成键强度加大。

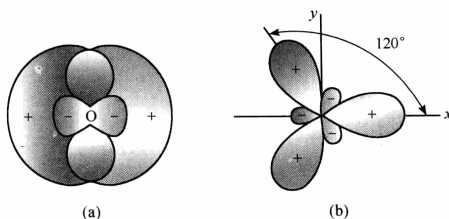


图 5-1 杂化轨道

(a)  $sp$  杂化轨道; (b)  $sp^2$  杂化轨道

### 5.1.2 杂化轨道的方向

先讨论  $sp^n$  杂化轨道,用  $\alpha$  表示轨道中  $s$  成分,  $1-\alpha$  表示轨道中  $p$  成分,令  $h_i$  与  $h_j$  为两个  $sp^n$  杂化轨道,则

$$h_i = \sqrt{\alpha_i}\phi_s + \sqrt{1-\alpha_i}\phi_{p_i}$$

$$h_j = \sqrt{\alpha_j}\phi_s + \sqrt{1-\alpha_j}\phi_{p_j}$$

其中,  $\phi_{p_i}$  是  $\phi_{p_x}$ 、 $\phi_{p_y}$ 、 $\phi_{p_z}$  的组合

$$\phi_{p_i} = x_i \phi_{p_x} + y_i \phi_{p_y} + z_i \phi_{p_z}$$

$\phi_{p_i}$ 、 $\phi_{p_j}$  两个矢量的夹角也是杂化轨道  $h_i$  与  $h_j$  之间的夹角,有

$$\int \phi_{p_i} \phi_{p_j} d\tau = x_i x_j \int \phi_{p_x}^2 d\tau + y_i y_j \int \phi_{p_y}^2 d\tau + z_i z_j \int \phi_{p_z}^2 d\tau = \cos\theta$$

根据  $h_i$  与  $h_j$  正交可得

$$\int h_i h_j d\tau = 0$$

所以

$$\begin{aligned} \int h_i h_j d\tau &= \sqrt{\alpha_i} \sqrt{\alpha_j} \int \phi_s^2 d\tau + \sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)} \int \phi_{p_i} \phi_{p_j} d\tau \\ &= \sqrt{\alpha_i} \sqrt{\alpha_j} + \sqrt{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)} \cos\theta = 0 \end{aligned}$$

$$\cos\theta = -\sqrt{\frac{\alpha_i\alpha_j}{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}}$$

因为讨论等性杂化,  $\alpha_i = \alpha_j$ , 所以  $\cos\theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}$ 。

sp 杂化中,  $\alpha = 1/2$ ,  $1-\alpha = 1/2$ ,  $\cos\theta = -1$ ,  $\theta_1 = 180^\circ$ , 即 sp 杂化轨道之间夹角为  $180^\circ$ 。

sp<sup>2</sup> 杂化中,  $\alpha = 1/3$ ,  $1-\alpha = 2/3$ ,  $\cos\theta = -1/2$ ,  $\theta_2 = 120^\circ$ 。

sp<sup>3</sup> 杂化中,  $\alpha = 1/4$ ,  $1-\alpha = 3/4$ ,  $\cos\theta = -1/3$ ,  $\theta_3 = 109^\circ 18'$ 。

对于 d-s-p 杂化, 我们可用以下公式来讨论它们间的夹角, 即

$$\alpha + \beta \cos\theta + \gamma \left( \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) = 0$$

式中:  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  分别为 s、p、d 轨道在杂化轨道中的比例。例如, d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> 杂化,  $\alpha = 1/6$ ,  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1/3$  代入, 得

$$\frac{1}{6} + \frac{1}{2} \cos\theta + \frac{1}{3} \left( \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) = 0$$

解得

$$\cos\theta_1 = 0 \quad \theta_1 = 90^\circ$$

$$\cos\theta_2 = -1 \quad \theta_2 = 180^\circ$$

即 d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> 杂化轨道间有两种夹角: 有的为  $90^\circ$ , 有的为  $180^\circ$ 。

d-s-p 杂化, 除了 d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> 杂化形成八面体以外, 常见的还有以下几种:

(1) dsp<sup>2</sup> 平面正方形杂化。d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 轨道与 s 轨道、p<sub>x</sub>、p<sub>y</sub> 轨道组合, 得到一组四瓣等价的杂化轨道, 轨道处于 xy 平面, 指向正方形的四个角。

(2) sd<sup>3</sup> 正四面体杂化。s 轨道和一组 d<sub>xy</sub>、d<sub>xz</sub>、d<sub>yz</sub> 轨道组合, 可以得到一组指向四面体顶点方向的杂化轨道。

(3) dsp<sup>3</sup> 三角双锥杂化。轨道 s、p<sub>x</sub>、p<sub>y</sub>、p<sub>z</sub> 和 d<sub>z<sup>2</sup></sub> 可以形成一组非等价的五个杂化轨道, 这些轨道指向三角双锥体五个顶点。

(4) dsp<sup>3</sup> 四方锥杂化。s、p<sub>x</sub>、p<sub>y</sub>、p<sub>z</sub> 和 d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 轨道可以形成一组非等价的五个杂化轨道, 这些轨道指向四方锥的五个顶点。

### 5.1.3 成键能力

根据轨道角度分布的最大值, 可定义 s、p、d 轨道的成键能力比为  $1 : \sqrt{3} : \sqrt{5}$ , 由此形成的杂化轨道成键能力为  $f$ , 则

$$f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + \sqrt{5\gamma}$$

$$\text{sp 杂化} \quad f_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} + \sqrt{3 \times \frac{1}{2}} = 1.932$$

$$\text{sp}^2 \text{ 杂化} \quad f_1 = \sqrt{\frac{1}{3}} + \sqrt{3 \times \frac{2}{3}} = 1.992$$

$$\text{sp}^3 \text{ 杂化} \quad f_1 = \sqrt{\frac{1}{4}} + \sqrt{3 \times \frac{3}{4}} = 2.00$$

$$\text{d}^2\text{sp}^3 \text{ 杂化} \quad f_1 = \sqrt{\frac{1}{6}} + \sqrt{3 \times \frac{1}{2}} + \sqrt{5 \times \frac{1}{3}} = 2.925$$

比较各种杂化轨道的成键能力,  $\text{sp}^n$  杂化中  $\text{sp}^3$  成键能力最大, 即原子形成杂化轨道时, 尽可能形成  $\text{sp}^3$  杂化, 其次  $\text{sp}^2$  杂化, 再次  $\text{sp}$  杂化,  $\text{d-s-p}$  杂化比  $\text{sp}^n$  杂化能力要大得多。

以上讨论的是等性杂化轨道之间的夹角。对于不等性杂化, 准确的几何构型要通过实验测定, 理论可定性地预测杂化轨道中各组分比例。下面举例说明。

### 5.1.4 应用

#### 1. $\text{H}_2\text{O}$

以水分子为例说明杂化轨道如何重叠成键。氧原子采用  $\text{sp}^3$  杂化, 其中两个轨道与氢原子形成  $\text{O-H}$  键, 另外两个轨道为孤对电子占据, 由于孤对电子的电子云较弥散, 电荷斥力也较大, 在空间占较大位置, 所以  $\angle\text{HOH}$  小于  $109^\circ$ , 实验测定  $\angle\text{HOH}$  为  $104.5^\circ$ 。图 5-2 为从头算获得的  $\text{H}_2\text{O}$  价层分子轨道图 (No. 1 为 O 内层轨道, 在此忽略)。

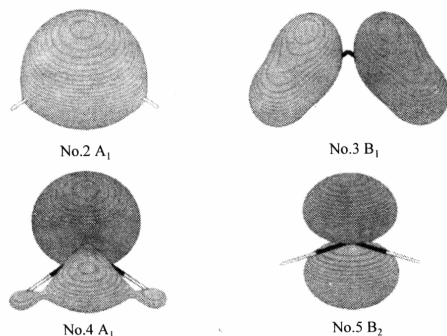


图 5-2 从头算获得的  $\text{H}_2\text{O}$  价层分子轨道图

#### 2. $\text{NH}_3$

$\text{NH}_3$  分子中氮原子采用  $\text{sp}^3$  杂化, 与 H 原子形成的三个  $\text{N-H}$  键中 s、p 成分

相同,实验测定 $\angle\text{HNH}$ 为 $107.3^\circ$ ,设 $\text{N}-\text{H}$ 键中 $s$ 的成分为 $\alpha$ , $p$ 成分为 $1-\alpha$ ,则

$$\cos\theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha} = \cos 107.3^\circ$$

可求出

$$\alpha = 0.23 \quad 1-\alpha = 0.77$$

即形成 $\text{N}-\text{H}$ 键的杂化轨道中 $s$ 轨道占 $0.23$ , $p$ 轨道占 $0.77$ 。

还有一个孤对电子中

$$L_s = 1.00 - 3 \times 0.23 = 0.31$$

$$L_p = 3.00 - 3 \times 0.77 = 0.69$$

即孤对电子轨道中 $s$ 成分占 $0.31$ , $p$ 成分占 $0.69$ 。

### 3. 硫的氧化物

由于 $\text{S}$ 的化合价可在 $-2 \sim +6$ 变化,硫的氧化物种类繁多,有 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、亚硫酸根 $\text{SO}_3^{2-}$ 、硫酸根 $\text{SO}_4^{2-}$ ,还有硫代硫酸根等,部分结构示意图如图5-3所示。

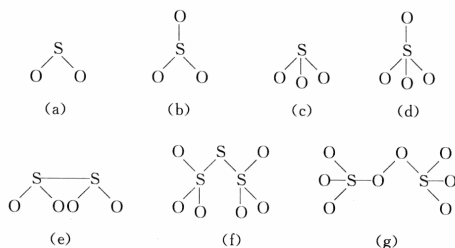


图 5-3 硫的氧化物结构

(a)  $\text{SO}_2$ ; (b)  $\text{SO}_3$ ; (c)  $\text{SO}_3^{2-}$ ; (d)  $\text{SO}_4^{2-}$ ; (e)  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ; (f)  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ; (g)  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

在 $\text{SO}_2$ 中, $\text{S}$ 以 $\text{sp}^2$ 杂化,与两个 $\text{O}$ 形成 $\sigma$ 键,还有一个杂化轨道为孤对电子占据,分子为 $\text{V}$ 形, $\text{S}-\text{O}$ 间除了形成 $\sigma$ 键外,还形成一个共轭 $\pi$ 键 $\Pi_3^4$ 。 $\text{S}-\text{O}$ 键带双键性质,键长 $143\text{pm}$ , $\angle\text{OSO}$ 为 $119.5^\circ$ 。

$\text{SO}_3$ 有三个变体,单体的 $\text{SO}_3$ 中 $\text{S}$ 同样是 $\text{sp}^2$ 杂化,与三个 $\text{O}$ 形成 $\sigma$ 键,分子为平面三角形,四个原子还形成 $\Pi_4^6$ 离域键。三聚的 $\text{S}_3\text{O}_9$ 成环状分子,多聚的 $(\text{SO}_3)_n$ 成螺旋长链。

$\text{S}$ 在 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 中采用 $\text{sp}^3$ 杂化,与 $\text{O}$ 形成 $\sigma$ 键,氧还把多余电子反馈到 $\text{S}$ 的外 $d$ 轨道, $\text{S}-\text{O}$ 键也是双键。 $\text{SO}_3^{2-}$ 有一对孤对电子,分子构型为三角锥, $\text{SO}_4^{2-}$ 为四面体构型。

$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 中, $\text{S}$ 采用 $\text{sp}^3$ 杂化,与两个 $\text{O}$ 、一个 $\text{S}$ 形成 $\sigma$ 键,另一杂化轨道为孤对电



子占据, S—O 间为单键, 键长 151pm,  $\angle\text{SOS}$  为  $108^\circ$ ,  $\angle\text{SSO}$  为  $99^\circ$ , 是瓦楞形结构。

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  中, S 为  $\text{sp}^3$  杂化, 与四个氧成键, 每个  $\text{SO}_4^{2-}$  中一个 O 与另一个  $\text{SO}_4^{2-}$  的一个 O 连接, 形成链状分子。

#### 4. 氮的化合物

$\text{NO}_2$  与其正、负离子的构型都有差别(图 5-4),  $\text{NO}_2$  中性分子中, N 采用  $\text{sp}^2$  杂化, 与两个 O 形成  $\sigma$  键, 还有一个杂化轨道为孤对电子占据, O 也是  $\text{sp}^2$  杂化, 一个成  $\sigma$  键, 两个为孤对电子占据。N、O 均还有一个价电子形成一个离子域  $\pi$  键( $\Pi_3^1$ ), 分子构型为 V 形。

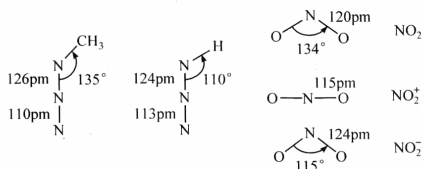


图 5-4 氮的化合物结构

$\text{NO}_2$  很容易失去一个电子形成正离子  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2^+$  与  $\text{CO}_2$  是等电子体系, 也是直线形分子, N、O 都是  $\text{sp}$  杂化, N 还有两个价电子, O 还有三个价电子, 三个原子组成两个离域  $\pi$  键( $\Pi_3^2$ )。

$\text{NO}_2$  的负离子亚硝酸根  $\text{NO}_2^-$  也是 V 形分子, 但  $\angle\text{ONO}$  明显变小。在  $\text{NO}_2^-$  中, N 为  $\text{sp}^3$  杂化, 还有两对孤对电子, N 与 O 除了形成  $\sigma$  键外, 还形成离域  $\pi$  键( $\Pi_3^2$ )。

叠氮化合物是很特殊的化合物, 极易爆炸, 是炸药的主要原料。叠氮酸第一个 N 原子采用  $\text{sp}^3$  杂化, 第二、三个 N 原子采用  $\text{sp}$  杂化。N<sub>(1)</sub>—N<sub>(2)</sub> 间形成单键, 由 N<sub>(2)</sub> 提供电子, N<sub>(2)</sub>—N<sub>(3)</sub> 间形成双键, 除此之外, N<sub>(2)</sub>、N<sub>(3)</sub> 还余一个价电子, 三个 N 还形成  $\Pi_3^1$  的离域键。叠氮甲烷中第一个 N 原子采用  $\text{sp}^2$  杂化, 其余类同叠氮酸, 只是三个 N 形成的离域键为  $\Pi_3^1$ 。

### 5.2 价电子对互斥理论

价电子对互斥理论(VSEPR)于 1940 年提出, 主要应用于  $\text{AB}_n$  型分子或离子。中心原子仅含 s、p 价电子(或仅含有球对称分布的 d 电子)。这些分子的几何构型完全由价电子对数来决定。所谓价电子对包括成键电子和孤对电子。

VSEPR 源于价电子对之间不仅有静电库仑斥力, 还有 Pauli 斥力。在键长一

定的条件下,价电子对相互之间尽量保持较远的距离。该理论虽然简单,但能较好地解释许多化合物的几何构型。

根据立体几何定理可以证明:

- (1) 球面上相距最远的两点是通过球心的直径两端。
- (2) 球面上相距最远的三点是球的内接正三角形的三个顶点。
- (3) 球面上相距最远的四点是球的内接正四面体的四个顶点。
- (4) 球面上相距最远的五点是球的内接三角双锥的五个顶点。
- (5) 球面上相距最远的六点是球的内接八面体的六个顶点。

设中心原子 A 周围存在  $m$  个配体和  $n$  对孤对电子,两者的和为  $x$ ,则分子结构如表 5-1 所示,并将其中部分例子绘成图 5-5。

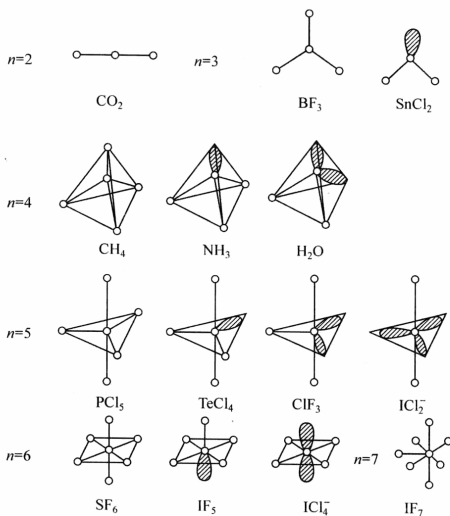


图 5-5 价电子对空间分布图

表 5-1  $AB_n$  型分子的几何构型

$x$	$m$	$n$	分子构型	分子实例
2	2	0	直线形	$\text{CO}_2, \text{HgX}_2 (\text{X 为卤素})$
3	3	0	平面三角形	$\text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{SO}_3$
	2	1	V 形	$\text{SnCl}_2, \text{SO}_2, \text{O}_3$

续表

$x$	$m$	$n$	分子构型	分子实例
4	4	0	四面体形	$\text{CH}_4, \text{TiCl}_4, \text{SO}_4^{2-}$
	3	1	三角锥形	$\text{NH}_3, \text{PCl}_3, \text{ClO}_3^-$
	2	2	V形	$\text{H}_2\text{O}, \text{ClO}_2^-$
5	5	0	三角双锥	$\text{PCl}_5, \text{NbCl}_5$
	4	1	不规则四面体形	$\text{SF}_4, \text{TeCl}_4$
	3	2	T形	$\text{BrF}_3$
	2	3	直线形	$\text{ICl}_2^-, \text{I}_3^-$
6	6	0	八面体形	$\text{SF}_6, \text{FeF}_6^{3-}, \text{Sb}(\text{OH})_6^-$
	5	1	四角锥形	$\text{IF}_5, \text{XeOF}_4$
	4	2	四边形	$\text{ICl}_4^-, \text{XeF}_4$

根据这一规律,预测的  $\text{AB}_n$  型分子的几何构型与实验结果完全符合。对于含双键或叁键的分子,价电子对互斥理论仍能使用,但双键、叁键都作为一个电子对计算。

在定性推测分子构型时,我们忽略了孤对电子和成键电子、单键与多重键的区别,但在考虑键角等一些问题时,应考虑这些差别。成键电子对受两个原子核的吸引,电子云比较紧缩;孤对电子只受中心原子的吸引,电子云比较松散,对邻近的电子对的斥力较大,电子对之间斥力顺序如下:

孤对电子与孤对电子 > 孤对电子与成键电子对 > 成键电子对与成键电子对  
重键包含的电子较多,所以斥力顺序如下:

叁键 > 双键 > 单键

例如,  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  分子中存在键角依次递减的现象。这是因为  $\text{CH}_4$  中没有孤对电子,  $\angle\text{HCH}$  恰好为  $109^\circ 28'$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  中有两个孤对电子,它们间夹角较大,使  $\angle\text{HOH}$  压缩到  $104.5^\circ$ , 而  $\text{NH}_3$  有一对孤对电子,  $\angle\text{HNH}$  介于两者之间,为  $107.3^\circ$ 。

我们用价电子对互斥理论来推测某些 Xe 化合物的结构,如图 5-6 所示。

$\text{XeF}_2$ : Xe 含有八个价电子,两个配体与其成键后,还有六个电子形成三对孤对电子, Xe 采用  $\text{sp}^3\text{d}$  杂化,三对孤对电子占据水平方向,电子结构呈三角双锥形,分子结构为直线形。

$\text{XeF}_4$ :  $m=4$ , 孤对电子  $n=(8-4)/2=2$ , Xe 形成  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化,上下两个轨道

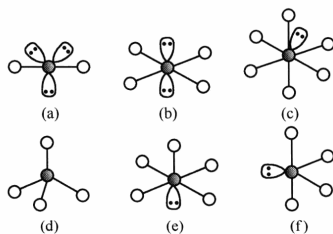


图 5-6 某些 Xe 化合物的结构

(a)  $\text{XeF}_2$ ; (b)  $\text{XeF}_4$ ; (c)  $\text{XeF}_6$ ; (d)  $\text{XeO}_4$ ;  
(e)  $\text{XeOF}_4$ ; (f)  $\text{XeO}_2\text{F}_2$

为孤对电子占据,其余四个形成 Xe—F 键,按 VSEPR,分子应为平面四边形结构。

$\text{XeF}_6$ : 六个配体,一对孤对电子。Xe 采用  $\text{sp}^3\text{d}^3$  杂化,形成五角双锥的电子结构,分子构型为畸变的八面体。

$\text{XeOF}_4$ : 五个配体,其中 Xe—O 应成双键,还有一对孤对电子,则电子结构为八面体,分子构型成四角锥。

## 5.3 离域 $\pi$ 键

### 5.3.1 一般 $\pi$ 键

多原子分子中两个原子之间除了形成  $\sigma$  键外,还形成  $\pi$  键。例如,乙烯分子  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,每个 C 原子价轨道采用  $\text{sp}^2$  杂化,与另一个 C 原子、两个 H 原子形成三个  $\sigma$  键,还有一个 p 轨道与另一个 C 原子的 p 轨道重叠,形成双原子的  $\pi$  键。乙烯分子属于  $D_{2h}$  对称点群,两个  $\text{CH}_2$  碎片组合成的乙烯价轨道按能级高低排列,如图 5-7 所示。分子轨道按  $D_{2h}$  群不可约表示分类分别为  $a_{1g}, b_{1u}, \dots$ , 再按出现顺序排序。其中  $3a_g, 1b_{3u}$  分别为 C—C 间  $\sigma$  和  $\pi$  键轨道,其余为 C—H 间成键轨道。

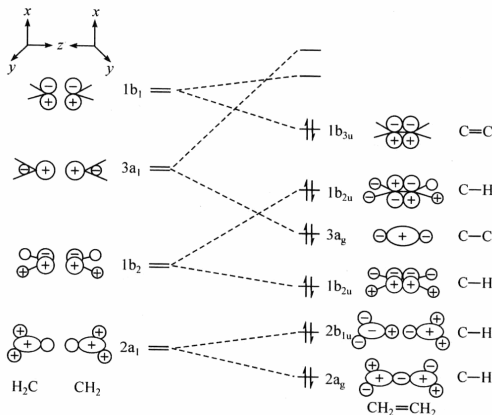


图 5-7 乙烯分子轨道能级图

### 5.3.2 离域 $\pi$ 键

分子中形成  $\pi$  键的电子不局限于两个原子的区域,而是在参加成键的多个原子形成的分子骨架中运动,这种化学键称为离域  $\pi$  键。若满足以下两个条件,就可

形成离域  $\pi$  键:

(1) 成键的原子共面(或共曲面),每个原子可提供一个垂直于平面的 p 轨道。

(2)  $\pi$  电子数小于参加成键原子的 p 轨道总数的 2 倍。

离域  $\pi$  键一般用  $\Pi_n^m$  表示,  $n$  为参与成键的原子轨道数,  $m$  为电子数。一些分子的共轭大  $\pi$  键如图 5-8 所示。有机芳香化合物和烯烃类含有共轭  $\pi$  键,最典型的苯分子,共轭  $\pi$  键为  $\Pi_6^6$ ,萘为  $\Pi_{10}^{10}$ ,而硝基苯的  $\text{NO}_2$  基团中 N 除了形成 3 个  $\sigma$  键外,还有 2 个 p 电子, O 采用  $\text{sp}^2$  杂化,形成 1 个  $\sigma$  键和 2 对孤对电子,还有 1 个 p 电子,这 4 个 p 电子和苯环上的 6 个 p 电子形成 10 个电子的大  $\pi$  键  $\Pi_8^{10}$ 。一些富电子无机物也含有共轭  $\pi$  键,如硼酸根离子  $\text{BO}_3^{3-}$ , B、O 均采用  $\text{sp}^2$  杂化,形成 3 个  $\sigma$  键外,每个 O 还有 1 个 p 电子,再加上 3 个负电荷,形成 4 中心 6 电子的大  $\pi$  键  $\Pi_4^6$ 。

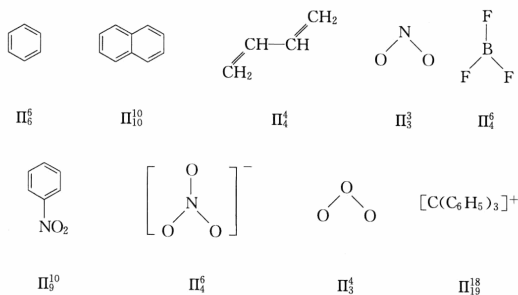
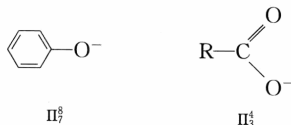


图 5-8 一些共轭大  $\pi$  键分子

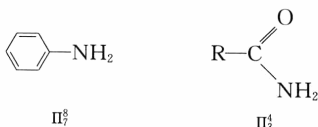
还有些化合物能形成两个大  $\pi$  键,如  $\text{CO}_2$ , C 以  $\text{sp}$  杂化轨道与两个 O 原子形成  $\sigma$  骨架后,还有 2 个 p 轨道、2 个电子,每个 O 原子除了形成 1 个  $\sigma$  键 1 对孤对电子外,还有 2 个轨道、3 个电子,所以  $\text{CO}_2$  还能形成 2 个  $\Pi_3^4$  的大  $\pi$  键,  $\text{N}_2\text{O}$  也是如此,如下所示:



苯酚和羧酸电离出  $\text{H}^+$  后形成大  $\pi$  键,苯酚与羧酸均呈酸性,如下所示:



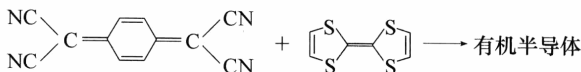
苯胺与酰胺都形成大  $\pi$  键,且显碱性,如下所示:



### 5.3.3 共轭效应

分子形成离域  $\pi$  键而表现出的特有性能称为共轭效应或离域效应,是化学中的一种基本效应。它除了使分子更稳定外,还影响分子的构型和构象(单键缩短、双键增长、原子保持共面等)、分子的电性、颜色等。

芳香烃稠环化合物,随着苯环数目的增加,离域  $\pi$  键电子数目成倍增长,能量间隙减少,分子电阻率下降几个数量级。例如,萘的电阻率约  $10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ ,蒽减少至  $10^{16}$ ,戊省则降到  $3 \times 10^{13}$  数量级。在石墨层中离域  $\pi$  键扩展到整个二维平面,因此它具有金属光泽,能导电。共轭分子聚合物通过掺杂,使电子的给体、受体发生转移,导电性大大提高。例如,聚乙炔通过掺杂  $\text{AsF}_5$ ,电导率可达到  $2.2 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。又如,  $(\text{SN})_n$  聚合物也是共轭体系,其单晶在分子链方向的电导率达  $330 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。四氰代二甲基苯醌(TCNQ)能与四硫代富瓦烯(TTF)组成有机半导体,也是由于离域  $\pi$  键的形成,如下所示:



形成共轭  $\pi$  键还可使化合物颜色发生变化。例如,含双烯化合物吸收光子后,发生  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁,最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$  约 220nm,随着共轭体系增大,相邻分子轨道能级差减少,最大吸收波长向长波移动。含苯环的  $\lambda_{\text{max}}$  约 260nm。含杂原子的发色基团( $-\text{C}=\text{N}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{O}$  等)分子中最高占据轨道为杂原子的非键轨道  $n$ ,发生  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁,如 $-\text{C}=\text{O}$  的  $\lambda_{\text{max}}$  约 280nm。 $-\text{N}=\text{O}$  基团的  $\lambda_{\text{max}}$  为 660nm。这些数据反过来成为光谱测定有机化合物结构的依据。一些染料或指示剂,由于形成大  $\pi$  键,电子活动范围增大,因而改变它的显色范围。例如,指示剂酚酞原为无色,中心 C 原子  $\text{sp}^3$  杂化,3 个苯环各自形成  $\Pi_6^6$  离域键,与碱反应形成 23 个原子参与的大  $\pi$  键,颜色变红,如图 5-9 所示。

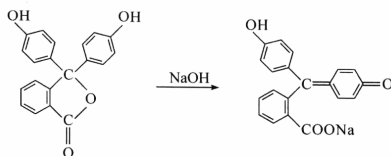


图 5-9 酚酞变色机理

## 5.4 HMO 方法

为了讨论共轭大  $\pi$  键的分子轨道,1931 年德国科学家休克尔(Hückel)提出一种近似的计算方法来处理共轭烯烃类分子,称为 HMO 方法。通过较简单的计算,即可获得有机分子中共轭  $\pi$  键的轨道和能量,在预测同类物的性质、分子的稳定性、解释电子光谱等方面显示出高度的准确性。直至今日,对一些较大的生物分子,这种方法仍能做出一些定性的预测。

20 世纪 50 年代又发展了改进的 HMO 方法,即 EHMO,不仅能处理共轭  $\pi$  键,也能讨论  $\sigma$  电子的运动。

### 5.4.1 HMO 方法简介

分子轨道理论处理离域  $\pi$  键,先用组成  $\pi$  键的原子轨道线性组合构成分子轨道  $\psi$ ,即

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n = \sum_i c_i \phi_i$$

式中: $\phi_i$  为组成  $\pi$  轨道的第  $i$  个原子的 p 轨道; $c_i$  为该原子轨道的系数。

根据线性变分法,为获得体系能量最低值,需对参数(轨道系数)偏微商,即

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad \cdots \quad \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$$

可得久期方程式:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = 0$$

其中

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau \quad S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau$$

在线性变分法的基础上,Hückel 引入以下近似,即

设库仑积分

$$H_{11} = H_{22} = \cdots = H_{nn} = \alpha$$

交换积分

$$H_{ij} = \begin{cases} \beta (i=j\pm 1) & \text{相邻原子} \\ 0 (i \neq j\pm 1) & \text{不相邻原子} \end{cases}$$

重叠积分

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 (i=j) & \text{同一原子轨道} \\ 0 (i \neq j) & \text{不同原子轨道} \end{cases}$$

化简上述久期行列式,可求出能量  $E$ ,再将  $E$  代入方程,可得分子轨道系数  $c_i$ ,由此得出  $\psi_i$ 。

#### 5.4.2 丁二烯的 HMO 处理

以丁二烯为例说明 HMO 方法。

丁二烯分子中, C 原子以  $sp^2$  杂化与 C、H 形成  $\sigma$  骨架,  $\pi$  电子的分子轨道为  $\psi_1 \sim \psi_4$ , 是由  $C_1 \sim C_4$  原子参与  $\pi$  轨道的 p 轨道组成, 轨道系数  $c_{ij}$  为变分参数, 能量  $E$  对参数偏微商可得久期方程:

$$\begin{pmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} & H_{14}-ES_{14} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & H_{23}-ES_{23} & H_{24}-ES_{24} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{33}-ES_{33} & H_{34}-ES_{34} \\ H_{41}-ES_{41} & H_{42}-ES_{42} & H_{43}-ES_{43} & H_{44}-ES_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

令同一原子的库仑积分

$$H_{11}=H_{22}=H_{33}=H_{44}=\alpha$$

相邻原子的交换积分

$$H_{12}=H_{21}=H_{23}=H_{32}=H_{34}=H_{43}=\beta$$

非相邻原子的交换积分

$$H_{13}=H_{31}=H_{14}=H_{41}=H_{24}=H_{42}=0$$

同一原子的重叠积分

$$S_{11}=S_{22}=S_{33}=S_{44}=1$$

不同原子的重叠积分

$$S_{12}=S_{21}=S_{31}=S_{13}=S_{14}=S_{41}=S_{23}=S_{32}=S_{24}=S_{42}=S_{34}=S_{43}=0$$

上述行列式化为

$$\begin{pmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

再用  $\beta$  除各项, 并令

$$x = \frac{\alpha-E}{\beta}$$

行列式化为



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

行列式可降阶为

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ x & 1 & 0 \\ 1 & x & 0 \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1)$$

$$= x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

解方程得

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \quad x_{1,4}^2 = 2.618 \quad x_{2,3}^2 = 0.382$$

$$x_1 = -1.62 \quad E_1 = \alpha + 1.62\beta$$

$$x_2 = -0.62 \quad E_2 = \alpha + 0.62\beta$$

$$x_3 = 0.62 \quad E_3 = \alpha - 0.62\beta$$

$$x_4 = 1.62 \quad E_4 = \alpha - 1.62\beta$$

$\beta$  积分是负值, 所以  $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ , 代入久期行列式可求得四组轨道系数  $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$ 、 $c_4$  (有时还要结合分子轨道的正交归一性, 才能求得四组解)。

$$\psi_1 = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4$$

$$\psi_2 = 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4$$

$$\psi_4 = 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4$$

这样, 我们用 HMO 方法得到了丁二烯的  $\pi$  电子的波函数和能量, 丁二烯共有四个  $\pi$  电子, 根据能量最低原理,  $\psi_1$ 、 $\psi_2$  是占据轨道,  $\psi_3$ 、 $\psi_4$  是未占据轨道。

电子离域可降低体系的能量, 称为离域能。丁烯中每两个电子的  $\pi$  键键能为  $2\beta$ , 丁二烯离域结果比单纯两个双键能量要低  $0.48\beta$ 。

$$E_n = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$$

$$E_{\text{离域能}} = 4.48\beta - 2 \times 2\beta = 0.48\beta$$

### 5.4.3 电荷集居与分子图

得到分子轨道后, 我们可用它来计算体系的电荷密度、原子间的键级、原子的自由价, 从而绘出分子图。

#### 1. 电荷密度 $\rho_i$

第  $i$  个原子附近  $\pi$  电子出现的概率, 可用该原子占据轨道的组合系数  $c_{ki}$  平方

乘以占据数  $n_k$ , 再对所有占据轨道求和, 即

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{k_i}^2$$

例如, 计算丁二烯  $C_{(1)}$  原子上的电荷密度, 取  $\psi_1, \psi_2$  上  $\phi_1$  的系数  $c_{11}, c_{21}$  平方乘以占据电子数 2, 即计算某原子的  $\pi$  电子密度, 并对所有占据轨道求和, 然后相加

$$\rho_1 = 2 \times (0.372)^2 + 2 \times (0.602)^2 = 1.00$$

同理可得

$$\rho_2 = 2 \times (0.602)^2 + 2 \times (0.372)^2 = 1.00$$

$$\rho_3 = 2 \times (0.602)^2 + 2 \times (-0.372)^2 = 1.00$$

$$\rho_4 = 2 \times (0.372)^2 + 2 \times (-0.602)^2 = 1.00$$

## 2. 键级

原子  $i$  和  $j$  之间的键级  $P_{ij}$ , 用两个原子轨道系数相乘, 再乘以占据数, 对所有占据轨道求和, 即

$$P_{ij} = \sum_k n_k c_{k_i} c_{k_j}$$

$$P_{12} = 2 \times 0.372 \times 0.602 + 2 \times 0.602 \times 0.372 = 0.896$$

$$P_{23} = 2 \times 0.602 \times 0.602 + 2 \times 0.372 \times (-0.372) = 0.448$$

$$P_{34} = 2 \times 0.602 \times 0.372 + 2 \times (-0.372) \times (-0.602) = 0.896$$

计算结果表明, 丁二烯分子中  $C_{(1)} \sim C_{(2)}$  间  $\pi$  电子键级为 0.896,  $C_{(2)} \sim C_{(3)}$  间  $\pi$  电子键级为 0.448,  $C_{(3)} \sim C_{(4)}$  之间为 0.896。

## 3. 自由价 $F_i$

自由价是一个从实验推测出的理论数据, 对 C 原子来说, 若已形成了 3 个  $\sigma$  键 (每个  $\sigma$  键级为 1.0), 则碳原子  $\pi$  键键级最大值为  $\sqrt{3}$ 。用最大值减去某个 C 原子与其他原子的  $\pi$  电子的键级, 剩余值即为这个 C 原子的自由价。对丁二烯来说,  $C_{(1)}$  只与  $C_{(2)}$  之间有  $P_{12}$  键级, 所以  $C_{(1)}$  自由价为

$$F_1 = 1.732 - 0.896 = 0.836$$

$C_{(2)}$  与  $C_{(1)}, C_{(3)}$  都有  $\pi$  键

$$F_2 = 1.732 - 0.896 - 0.448 = 0.388$$

同理,  $C_{(3)}$  的自由价为

$$F_3 = 0.388$$

$C_{(4)}$  的自由价为

$$F_4 = 0.836$$

## 4. 分子图

在获得电荷密度、键级、自由价的基础上, 我们可把每个 C 原子的电荷密度写

在元素符号下,原子间  $\pi$  电子键级写在原子连线上,用箭头标出原子的自由价,这样就得到一个分子的分子图。图 5-10 为丁二烯的分子图。

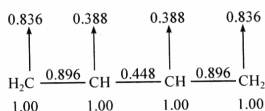
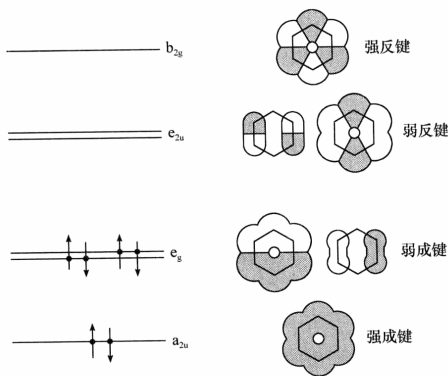


图 5-10 丁二烯的分子图

从以上数据可看出  $C_{(1)}-C_{(2)}$ 、 $C_{(3)}-C_{(4)}$  之间  $\pi$  电子键级较高(0.896),  $C_{(2)}-C_{(3)}$  之间  $\pi$  电子键级较低(0.448),实验证明了理论计算结果,实验测得  $C_{(1)}-C_{(2)}$ 、 $C_{(3)}-C_{(4)}$  键长为 134.4pm,  $C_{(2)}-C_{(3)}$  键长为 146.8pm,而 C—C 单键的典型键长为 154pm,双键键长为 133pm,则  $C_{(1)}-C_{(2)}$ 、 $C_{(3)}-C_{(4)}$  比双键略长,  $C_{(2)}-C_{(3)}$  键比单键短得多,这说明形成共轭  $\pi$  键后,键长均匀化了,从分子图还可看出,  $C_{(1)}$ 、 $C_{(4)}$  原子自由价较高,这也为实验所证明,当丁二烯与卤素( $Br_2$ )等发生加成反应,在 1,4-位易于加成。

#### 5.4.4 环烯烃体系

从 HMO 计算得到苯的离域  $\pi$  轨道如图 5-11 所示,三个占据轨道中能量最低的是全对称轨道,还有两个轨道能量简并,垂直轨道平面各有一个节面。随着能量升高,轨道节面逐渐增多。

图 5-11 苯分子的  $\pi$  轨道

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad \psi_1(a_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta \quad \psi_2(e_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_3(e_{1g}) = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta \quad \psi_4(e_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_5(e_{2u}) = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta \quad \psi_6(b_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

经过大量 HMO 计算,发现环烯烃  $\pi$  电子轨道能级有一规律:最低能级非简并,向上能级都是两重简并,而  $n$  为偶数的  $\pi$  电子体系,最高能级也是非简并的。我们可用正  $n$  边形代表含  $n$  个碳原子的环烯烃。以  $2\beta$  为半径画圆,内接正  $n$  边形,使多边形的一个顶点处于圆的最低点,每个顶点对应一个轨道,轨道能量等于各顶点到水平直径的距离(以  $\beta$  为单位),如图 5-12 所示。

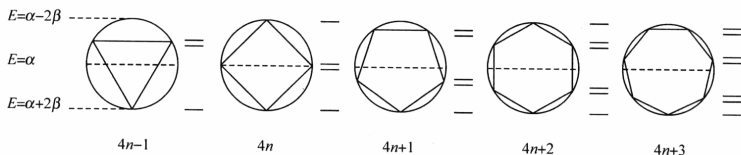


图 5-12 环烯烃  $\pi$  轨道能级图

由于每个轨道可容纳两个电子,只有  $(4n+2)\pi$  电子体系是闭壳层(HOMO 双占据),化学上是稳定分子,  $(4n+1)\pi$  电子体系是自由基,  $4n\pi$  电子体系基态为三重态(简并轨道各有一电子)。例如,环戊二烯  $C_5H_5$  为自由基,实验中得到稳定的五元环是环戊二烯基负离子  $C_5H_5^-$ ,同理七元环正离子  $C_7H_7^+$  是稳定的。

## 5.5 分子轨道先定系数法

### 5.5.1 介绍

本节介绍张乾二教授等提出的 Hückel 先定系数法。

从 HMO 法的论述可以看到,通常的计算是根据久期方程求解得到能量本征值,然后将其一一代入久期方程,求得相应分子轨道的系数。虽然应用群论的方法可以简化计算,但必须计算原子轨道的库仑积分、同一不可约表示的原子轨道的共振积分,这些都是很冗长的。

张乾二教授等注意到:在一些共轭体系中,分子轨道的系数是其几何构型的直接反映,并考虑到共轭分子排列的“准周期”性特点,提出了解 HMO 的图形方法,称为先定系数法,它不仅把求系数和解久期方程的方法统一起来,使计算简化,而且对于同系物或结构类型相同的共轭分子能给出统一的解析表达式。现结合丁二

烯介绍如下:

丁二烯的久期方程为

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta &= 0 \\ c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta &= 0 \\ c_3\beta + c_4(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \quad (5-1)$$

令  $-2\cos\theta = \frac{\alpha - E}{\beta}$ , 则方程的第一式化为

$$-2\cos\theta \cdot c_1 + c_2 = 0$$

即

$$c_2 = 2\cos\theta \cdot c_1 \quad (5-2)$$

如取组合系数  $c_1$  的相对值为

$$c_1 = \sin\theta$$

则

$$c_2 = 2\cos\theta \cdot \sin\theta = \sin 2\theta$$

再依方程式(5-1)的第二式

$$\begin{aligned} 2\cos\theta \cdot c_2 &= c_1 + c_3 \\ c_3 &= 2\cos\theta c_2 - c_1 = 2\cos\theta \sin 2\theta - \sin\theta = \sin 3\theta \end{aligned}$$

同理可得

$$c_4 = \sin 4\theta$$

因此,对于直链多烯烃,可得到一般系数(称为 AO 系数)图式如下:



即

$$c_n = \sin n\theta \quad (5-3)$$

同时,综合式(5-2)和式(5-3)可以得到循环公式如下:

$$2\cos\theta c_r = c_{r-1} + c_{r+1} \quad (5-4)$$

即任一原子的 AO 系数乘以  $2\cos\theta$  等于邻近原子的 AO 系数之和。

参数  $\theta$  可由边界条件  $c_{n+1} = 0$  得到,即

$$\sin(n+1)\theta = 0$$

所以

$$\theta = \frac{m\pi}{n+1} \quad (5-5)$$

能级表达式为

$$E = \alpha + 2\beta\cos\theta \quad (5-6)$$

而相应的分子轨道为

$$\psi_m = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{r=1}^n \sin \frac{rm\pi}{n+1} \varphi_r \quad (5-7)$$

式中,  $\sqrt{\frac{2}{n+1}}$  为归一化因子。

例如, 丁二烯,  $n=4$ , 边界条件为  $\sin 5\theta=0$ ,  $\theta=\frac{m\pi}{5}$ , 所以

$$\begin{aligned} \theta_1 &= 36^\circ (m=1) & \theta_2 &= 72^\circ (m=2) & \theta_3 &= 108^\circ (m=3) & \theta_4 &= 144^\circ (m=4) \\ 2\cos\theta_1 &= 1.6180 & 2\cos\theta_2 &= 0.6180 & 2\cos\theta_3 &= -0.6180 & 2\cos\theta_4 &= -1.6180 \\ E &= \alpha + 1.6180\beta & \alpha + 0.6180\beta & & \alpha - 0.6180\beta & & \alpha - 1.6180\beta \end{aligned}$$

$$\psi_m = \sqrt{\frac{2}{5}} \left( \sin \frac{m\pi}{5} \varphi_1 + \sin \frac{2m\pi}{5} \varphi_2 + \sin \frac{3m\pi}{5} \varphi_3 + \sin \frac{4m\pi}{5} \varphi_4 \right)$$

$$\psi_1 = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4$$

$$\psi_2 = 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4$$

$$\psi_3 = 0.6015\varphi_1 - 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 + 0.6015\varphi_4$$

$$\psi_4 = 0.3717\varphi_1 - 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 - 0.3717\varphi_4$$

结果与前面(5.4节)一致。

对于己三烯,  $n=6$ , 边界条件为  $\sin 7\theta=0$ , 相应的能级和分子轨道为

$$E_m(\pi) = \alpha + 2\beta \cos \frac{m\pi}{7} \quad (m=1, 2, 3, 4, 5, 6)$$

直链多烯烃的轨道 AO 系数可用正弦函数直接写出, 而  $\theta$  由边界条件确定。

$$\psi_m(\pi) = \sqrt{\frac{2}{7}} \sum_{r=1}^6 \sin \frac{rm\pi}{7} \varphi_r$$

计算结果如表 5-2 所示。

表 5-2 己三烯的  $\pi$  分子轨道与相应能级

$m$	$\theta$	$2\cos\theta$	$E$	$\psi_m(\pi) = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{r=1}^n \sin \frac{rm\pi}{n+1} \varphi_r$
1	$25^\circ 42'$	1.8019	$\alpha + 1.8019\beta$	$\psi_1(\pi) = 0.2319\varphi_1 + 0.4179\varphi_2 + 0.5211\varphi_3 + 0.5211\varphi_4$ $+ 0.4179\varphi_5 + 0.2319\varphi_6$
2	$51^\circ 25'$	1.2470	$\alpha + 1.2470\beta$	$\psi_2(\pi) = 0.4179\varphi_1 + 0.5211\varphi_2 + 0.2319\varphi_3 - 0.2319\varphi_4$ $- 0.5211\varphi_5 - 0.4179\varphi_6$
3	$77^\circ 8'$	0.4450	$\alpha + 0.4450\beta$	$\psi_3(\pi) = 0.5211\varphi_1 + 0.2319\varphi_2 - 0.4179\varphi_3 - 0.4179\varphi_4$ $+ 0.2319\varphi_5 + 0.5211\varphi_6$
4	$102^\circ 51'$	-0.4450	$\alpha - 0.4450\beta$	$\psi_4(\pi) = 0.5211\varphi_1 - 0.2319\varphi_2 - 0.4179\varphi_3 + 0.4179\varphi_4$ $+ 0.2319\varphi_5 - 0.5211\varphi_6$

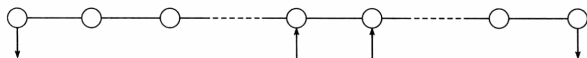
续表

$m$	$\theta$	$2\cos\theta$	$E$	$\psi_m(\pi) = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_{r=1}^n \sin y \frac{m\pi}{n+1} \varphi_r$
5	$128^\circ 34'$	-1.2470	$\alpha - 1.2470\beta$	$\psi_5(\pi) = 0.4179\varphi_1 - 0.5211\varphi_2 + 0.2319\varphi_3 + 0.2319\varphi_4$ $- 0.5211\varphi_5 + 0.4179\varphi_6$
6	$154^\circ 17'$	-1.8019	$\alpha - 1.8019\beta$	$\psi_6(\pi) = 0.2319\varphi_1 - 0.4179\varphi_2 + 0.5211\varphi_3 - 0.5211\varphi_4$ $+ 0.4179\varphi_5 - 0.2319\varphi_6$

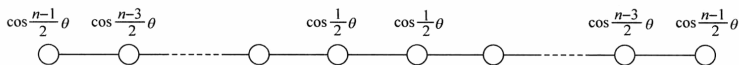
由丁二烯和己三烯的分子轨道表示式我们看到,直链多烯烃分子轨道可以分为对称和反对称两种类型。若分子轨道对于 2 次轴为对称的,则对于对称面为反对称;若分子轨道对于对称面为对称的,则对于 2 次轴就为反对称。因此,直链多烯烃体系可以按其对称性质进行分类。在此情况下,我们对偶分子和奇分子分别进行讨论。

### 5.5.2 偶数碳链分子

当  $n$  为偶数,选取中间两个等价原子作为“始点”原子,端点两个原子为“终点”原子,如下所示:



对于对称状态轨道系数用余弦表示,如取始点原子的 AO 系数为  $\cos 1/2\theta$ ,依式(5-4),某一原子的 AO 系数乘以  $2\cos\theta$  等于邻近原子 AO 系数的和,则其余的 AO 系数图如下:



边界条件为

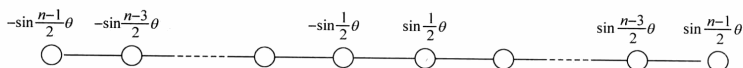
$$\cos \frac{n+1}{2} \theta = 0$$

所以

$$\theta = \frac{2m+1}{n+1} \pi \quad \left( m=0, 1, 2, \dots, < \frac{n}{2} \right)$$

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m+1}{n+1} \pi$$

对于反对称状态轨道系数用正弦表示,取始点原子的 AO 系数为  $\sin \frac{1}{2} \theta$  和  $-\sin \frac{1}{2} \theta$ ,则依式(5-4),其余 AO 系数如下:



终点原子的边界条件为

$$\sin \frac{n+1}{2} \theta = 0$$

所以

$$\theta = \frac{2m\pi}{n+1} \quad \left( m=1, 2, \dots, \leq \frac{n}{2} \right)$$

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m\pi}{n+1}$$

例如, 己三烯  $n=6$ , 由对称状态可解得三个分子轨道能级为

$$E_m = \alpha + 1.8019\beta \quad (m=0) \quad \alpha + 0.4450\beta \quad (m=1) \quad \alpha - 1.2470\beta \quad (m=2)$$

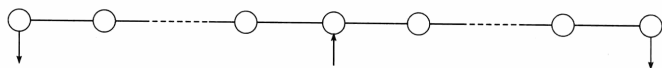
由反对称状态可解得三个轨道能级为

$$E_m = \alpha + 1.247\beta \quad (m=1) \quad \alpha - 0.4450\beta \quad (m=2) \quad \alpha - 1.8019\beta \quad (m=3)$$

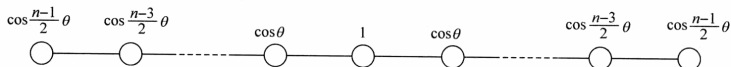
其归一化后的分子轨道与表 5-2 相同。

### 5.5.3 奇数碳链分子

当  $n$  为奇数, 取中心原子为“始点”原子, 表示如下:



对于对称状态, 选取中心原子的 AO 系数为 1 ( $\cos 0^\circ$ )。注意到分子轨道的对称性质及循环公式(5-4), 可得其余的 AO 系数为

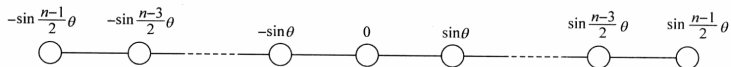


所以

$$\cos \frac{n+1}{2} \theta = 0 \quad \theta = \frac{2m+1}{n+1} \pi \quad \left( m=0, 1, 2, \dots, < \frac{n}{2} \right)$$

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m+1}{n+1} \pi$$

对于反对称状态, 由于中心原子不参与组合, 可选取其 AO 系数为 0 ( $\sin 0^\circ$ ), 而其余的 AO 系数如下:





所以

$$\sin \frac{n+1}{2} \theta = 0 \quad \theta = \frac{2m\pi}{n+1}$$

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m\pi}{n+1}$$

例如, 戊二烯基( $n=5$ ), 由对称状态可得到三个轨道能为

$$E_1 = \alpha + 1.732\beta \quad (m=0) \quad E_2 = \alpha \quad (m=1)$$

$$E_3 = \alpha - 1.732\beta \quad (m=2)$$

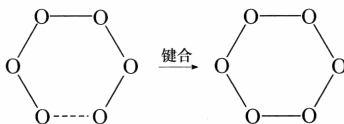
由反对称状态解得两个分子轨道能为

$$E_4 = \alpha + \beta \quad (m=1) \quad E_5 = \alpha - \beta \quad (m=2)$$

从上面的讨论看到, 当采用对称和反对称形式表示时, 其结果与前面统一讨论链状的情况完全一致。

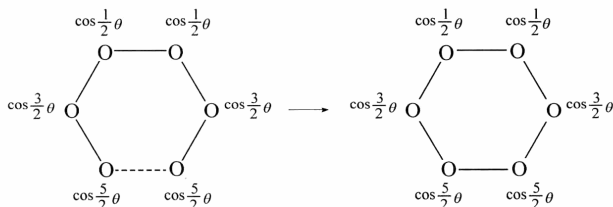
#### 5.5.4 共轭环链之一

把分子轨道系数分为对称和反对称类型之后, 共轭环链问题就很容易解决。因为从先定系数法来看, 环链和直链并不是截然分开的, 环链可以看成是直链的两个端点原子键合或重合的结果。例如, 苯环可以看成是一条六原子链的两端原子键合组成的共轭体系, 表示如下:



因此, 苯环与六原子链的差别仅在终点原子(两个端点原子)的边界条件不同。现按其对称情况分述如下:

对称状态



对于六原子直链体系, 边界条件为

$$\cos \frac{7}{2}\theta = 0$$

而对于苯环,其边界条件为

$$2\cos\theta\cos\frac{5}{2}\theta = \cos\frac{5}{2}\theta + \cos\frac{3}{2}\theta$$

利用三角函数的积化和差的关系,上式化为

$$\cos\frac{7}{2}\theta - \cos\frac{5}{2}\theta = 0$$

再用三角函数和差化积关系:

$$-2\sin 3\theta \sin \frac{1}{2}\theta = 0$$

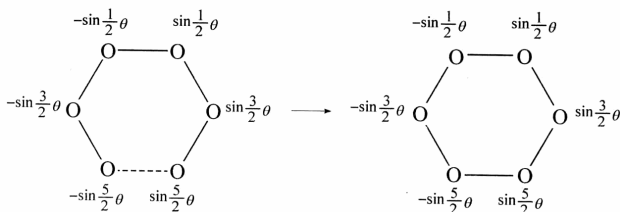
取循环周期较短的解,有

$$\theta = 0, \pi/3, 2\pi/3$$

即

$$2\cos\theta = 2, 1, -1$$

反对称状态



它们的边界条件分别为

$$\sin \frac{7}{2}\theta = 0 \quad 2\cos\theta\sin \frac{5}{2}\theta = \sin \frac{3}{2}\theta - \sin \frac{5}{2}\theta$$

利用积化和差,上式化为

$$\sin \frac{7}{2}\theta + \sin \frac{5}{2}\theta = 0$$

再用和差化积得

$$2\cos 3\theta \cos \frac{1}{2}\theta = 0 \quad \theta = \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \pi$$

$$2\cos\theta = 1, -1, -2$$

所以苯环的  $\pi$  轨道能为

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad E_2 = E_3 = \alpha + \beta \quad E_4 = E_5 = \alpha - \beta \quad E_6 = \alpha - 2\beta$$

其波函数为

$$\psi_m = \sum_{i=1}^6 c_i \varphi_i(\pi)$$

把  $\theta$  的值代入并经归一化后,得六个分子轨道波函数如下:

$$\psi_1(\pi) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\psi_2(\pi) = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_3(\pi) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$$

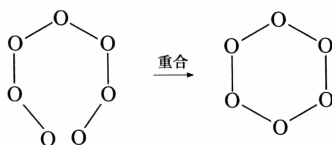
$$\psi_4(\pi) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

$$\psi_5(\pi) = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

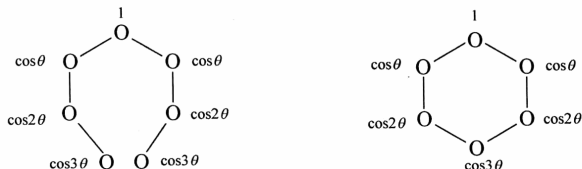
$$\psi_6(\pi) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$$

### 5.5.5 共轭环链之二

从另一角度看,苯环也可以看成是由七个原子链的两个端点原子重合的结果,表示如下:



对于对称状态,AO系数为



由边界条件得

$$2\cos\theta\cos3\theta = 2\cos2\theta$$

先积化和差得

$$\cos4\theta - \cos2\theta = 0$$

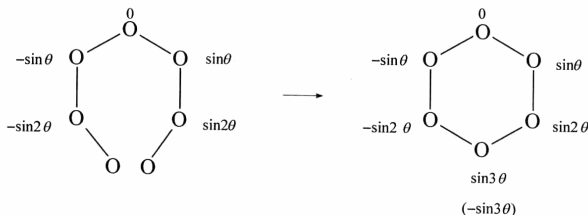
再和差化积得

$$-2\sin 3\theta \sin \theta = 0$$

取循环周期较短的解,所以

$$\theta = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \pi \quad (\text{相应于 } m=0, 1, 2, 3) \quad 2\cos\theta = 2, 1, -1, -2$$

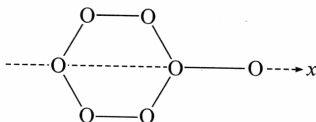
对于反对称状态



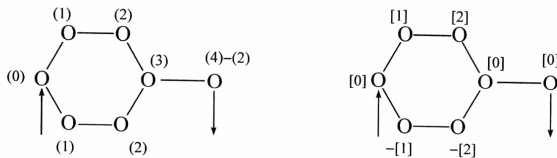
当七个原子链的两个端点原子重合时,要求  $\sin 3\theta = -\sin 3\theta$ ,相当于  $\sin 3\theta = 0$ ,因此重合原子的 AO 系数为 0,由  $\sin 3\theta = 0$  解得  $\theta = \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}$  (相应  $m=1, 2$ )。所以我们看到,运用分子轨道先定系数法,直链和共轭单环的计算非常简便。

### 5.5.6 复杂共轭体系

上述方法不仅限于共轭链和单环,对更为复杂的共轭体系也有普遍的适用性。例如,苯基



分子具有过  $x$  轴的对称面,因而可以分为对称和反对称部分进行讨论,它们的 AO 系数分别如下所示:



其中:  $\sin\theta$  以  $[ ]$  标记;  $\cos\theta$  以  $( )$  标记。对于对称状态,由循环公式得邻接于苯环原子的 AO 系数,从而得方程

$$2\cos\theta(\cos 4\theta - \cos 2\theta) = \cos 3\theta$$

解得

$$2\cos\theta=0, \pm(3\pm\sqrt{2})^{1/2}$$

而反对称状态中,  $x$  轴上的原子 AO 系数为零, 相当于轴上原子不参与组合, 因此它相当于两个独立成反对称分布的乙烯分子, 所以

$$2\cos\theta=\pm 1$$

因此苯基分子的轨道能量共有七个。

对于萘, 按其两个垂面的对称性质, 可以立即标出各种对称状态下的 AO 系数, 即

$$A_1(S_x S_y)$$

$$2\cos\theta=1, \frac{1}{2}(1\pm\sqrt{13})$$

$$A_2(A_x A_y)$$

$$2\cos\theta=2\cos\frac{2m\pi}{5} \quad (m=1,2)$$

$$=\frac{\sqrt{5}-1}{2}, -\frac{\sqrt{5}+1}{2}$$

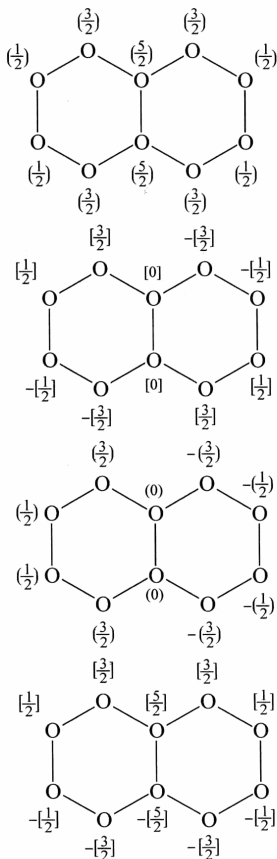
$$B_1(S_x A_y)$$

$$2\cos\theta=2\cos\frac{2m\pi+1}{5} \quad (m=0,1)$$

$$=\frac{\sqrt{5}+1}{2}, \frac{1-\sqrt{5}}{2}$$

$$B_2(A_x S_y)$$

$$2\cos\theta=-1, \frac{1}{2}[-1\pm\sqrt{13}]$$

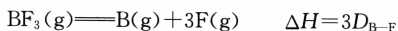


## 5.6 共价键能与半径

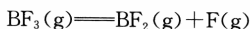
## 5.6.1 共价键键能

根据热化学概念,双原子分子键能指反应体系在标准状态下焓的改变量,双原子分子的解离能就是它的键能。

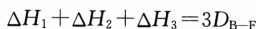
但多原子分子就不同了。首先考虑较简单的情况,即  $AB_n$  型分子,其中 A 与 B 成键, B 与 B 之间不成键,如  $BF_3$ , 所有的 B—F 键都是等同的,则所有 B—F 键能  $D_{B-F}$  必须相等,即



若有  $BF_3(g)$ 、 $B(g)$ 、 $F(g)$  的生成热数值,就可计算  $D_{B-F}$ ,但这个值不等于一个 B—F 键的解离能  $\Delta H_1$



第 2 个、第 3 个 B—F 的解离能  $\Delta H_2$ 、 $\Delta H_3$  也不见得相等,但

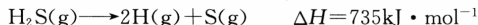


实际分子分解成全部原子时所需要的能量恰好等于这个分子中全部化学键能的总和,因此可以从解离能计算键能,反过来也可以从键能计算解离能,某些化学键的键能如表 5-3 所示。

表 5-3 某些化学键(单键)的键能(单位:  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

单 键	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Ge	As	Se	Br	Te	I
H	436														
C	415	344													
N	389	293	159												
O	465	343	201	138											
F	570	486	272	184	159										
Si	320	281		368	540	197									
P	318	264	300	352	490	214	214								
S	364	289	247		340	226	230	264							
Cl	432	327	201	205	256	360	318	272	243						
Ge	289	243			465				239	163					
As	247				465				289		178				
Se	314	247			306				251			193			
Br	366	276	243		280	289	272	214	218	276	239	226	193		
Te	268				343									126	
I	298	239	201	201	271	214	214		211	214	180		179		151

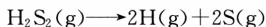
例如,  $\text{H}_2\text{S}$  的解离能为



S—H 键键能为

$$D_{\text{S-H}} = 735 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2 = 367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知 S—S 键能为  $266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 可估算解离能



$$\Delta H = 266 + 2 \times 367 = 1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\text{H}_2\text{S}_2$  分子实验测定的解离能为  $984 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 5.6.2 键长和共价半径

通过衍射、光谱等实验, 可获得各种分子几何构型的数据。在不同分子中两个原子形成相同类型化学键时, 键长相近, 即共价键键长有某种恒定性。







我们可将形成共价单键的双原子分子, 如  $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等, 键长的一半取为该原子的共价半径, 对于不形成双原子分子的元素, 也可用估算法, 如金刚石与有机分子中 C—C 键长为  $(154 \pm 1) \text{ pm}$ , 因此 C 的共价半径取  $77 \text{ pm}$ 。为了得到 N 的共价半径, 从  $\text{N}_3\text{C-NH}_2$  中 C—N 键长  $147 \text{ pm}$  扣去  $77 \text{ pm}$ , 得到 N 的共价半径  $70 \text{ pm}$ 。表 5-4 列出常见元素的共价半径。

表 5-4 原子的共价半径(单位: pm)

共价单键		共价双键		共价三键					
原子	半径	原子	半径	原子	半径	原子	半径	原子	半径
				H	32				
				Li	134	Na	154	K	196
				Be	90	Mg	130	Ca	174
B	64	B	71	B	82	Al	118	Ga	126
C	60	C	67	C	77	Si	113	Ge	122
N	55	N	62	N	75	P	106	As	119
O	55	O	60	O	73	S	102	Se	116
S	87	S	94	F	72	Cl	99	Br	114
				Cu	138	Ag	153	Au	150
				Zn	131	Cd	148	Hg	149

多重键半径也可得到, 如 C 和 N 的叁键共价半径可从  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  和  $\text{N}\equiv\text{N}$  键长得到, 分别为  $60 \text{ pm}$  和  $55 \text{ pm}$ , 两者相加得  $115 \text{ pm}$ , 与实验测定  $\text{C}\equiv\text{N}$  键长  $116 \text{ pm}$  十分相近。表 5-5 列出不同 C—C 键键长和键能。

表 5-5 不同 C—C 键键长和键能

键 型	C 原子的杂化形式	C—C 键长/pm	C—C 键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
	sp <sup>3</sup> -sp <sup>3</sup>	154	346.3
	sp <sup>3</sup> -sp <sup>2</sup>	151	357.6
	sp <sup>3</sup> -sp	146	382.5
	sp <sup>2</sup> -sp <sup>2</sup>	146	383.2
	sp <sup>2</sup> -sp	144	403.7
	sp-sp	137	433.5

用异核原子间键长计算共价半径比实验测定值偏大。例如,实验测定 SnCl<sub>4</sub> 中 Sn—Cl 键长为 231pm,而共价半径加和为 141pm+99pm=240pm。这是因为实际分子中,原子间电负性差异较大时,原子间有较强吸引力,使键长缩短。另外,化学键对不同分子也有特殊性,键长略有差异。

### 5.6.3 范德华半径

有些原子既不形成离子键,也不形成共价键,但原子间保持某种距离。例如,惰性气体可以完全液化、固化的事实,证明它们之间存在某种吸引力,同时它们冷却时要求的较低温度证明这种力极其微弱。荷兰科学家 van der Waals 指出这种力的存在,后人就以他的名字命名这种力。van der Waals 力是决定物质熔点、沸点、溶解度、表面张力等物理性质的主要因素。

van der Waals 力由静电力、诱导力和色散力三个部分组成。

(1) 静电力。极性分子的偶极矩间有静电相互作用,作用力大小与它们的相对位置方向有关。若偶极矩分别为  $\mu_1$ 、 $\mu_2$ ,  $R$  为它们的间距,则静电力为

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTR^6} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kTR^6} \quad (\text{对同类分子})$$

即势能与温度成反比。

(2) 诱导力。在场强为  $F$  的电场中,极化率  $\alpha$  的分子会产生诱导偶极矩  $\mu = \alpha F$ ,诱导力为  $E_D = -2\alpha\mu^2/R^6$ 。

(3) 色散力。惰性气体没有静电力、诱导力,但它仍有 van der Waals 力,所以还有第三种力存在,用量子力学可近似计算获得,它的数学表达式与光色散力相似,由此得名。色散力为

$$E_L = -\frac{3}{4} \alpha^2 I/R^6 \quad (I \text{ 为电离能})$$



van der Waals 力总的可以表达为

$$E = E_K + E_D + E_L = -\frac{2}{R^6} \left( \frac{\mu^4}{3kT} + a\mu^2 + \frac{3}{8}a^2I \right)$$

van der Waals 力具有以下特点:①它是一种引力,作用能的数量级是每摩尔几千焦,比化学键键能小一两个数量级;②它没有方向性和饱和性;③van der Waals 引力的作用范围约几百个皮米;④van der Waals 力中主要是色散力,而色散力与极化率平方成正比。

例如,惰性气体形成的晶体中,这些球形的单原子分子间用 van der Waals 引力结合成分子晶体,原子间距的一半取为 van der Waals 半径,表 5-6 列出一些原子的 van der Waals 半径。

表 5-6 一些原子的 van der Waals 半径(单位:pm)

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Pauling	110	140				172	150	140	135	154
Alliger	162	153	255	223	215	204	193	182	171	160
Hu	108	134	175	205	147	149	141	140	139	168
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
Pauling					190	185	180	192		
Alliger	270	243	236	229	222	215	207	199	309	281
Hu	184	205	211	207	192	182	183	193	205	211
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Pauling										
Alliger	261	239	229	225	224	223	223	222	226	229
Hu	216	187	179	189	197	194	192	184	186	210
	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Sb	Te	I	Xe
Pauling			200	200	195	198	220	220	215	218
Alliger	246	244	236	229	222	215	252	244	236	228
Hu	208	215	206	193	198	212	225	223	223	221

## 5.7 前线轨道理论和轨道对称守恒原理

本节主要介绍 1981 年诺贝尔奖获得者福井谦一和霍夫曼(Hofmann)的工作,这些工作着重讨论化学反应机理,主要适用于基元反应、协同反应。

### 5.7.1 前线轨道理论

#### 1. 引言

20 世纪 50 年代,福井谦一在研究芳香烃的亲电取代反应时指出,这些分子的

最高占据分子轨道(HOMO)上电荷密度最大位置,最易发生反应,而亲核芳香取代反应中最低未占据分子轨道(LUMO),假想电荷集居数最大处反应活性最大。60年代他又进一步提出 HOMO 与 LUMO 相互作用时,不仅是电荷的分布,而且是这些轨道的对称性决定反应的选择性,只有轨道对称性匹配时,反应才能进行。前线轨道理论认为两种分子间的相互作用主要来自 HOMO 与 LUMO 之间的作用。该理论在讨论化学反应活性时发现,前线轨道之间作用越大,预测过渡态能量越低,反应势垒越小,反应速率就越快。

在定性讨论中,我们只需知道这些前线轨道的对称性质,就可以推测:反应分子以不同方式相互作用时,若轨道的重叠情况是对称性匹配的,则此反应在动力学上是可能的,或称对称允许;反之,则为对称禁阻的。对称允许的反应,一般反应条件加热即可进行。对称禁阻的反应,即分子在基态很难进行反应,必须经光照成激发态才能使反应进行。

## 2. 乙烯加氢反应



从热力学角度看,反应放热,应该容易进行,但实际上这个反应需要催化剂。对这反应可用前线轨道理论分析如下:

当  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子 HOMO 和  $\text{H}_2$  分子的 LUMO 接近,彼此对称性不匹配;当  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子 LUMO 和  $\text{H}_2$  分子的 HOMO 接近,彼此对称性也不匹配,如图 5-13(a)、(b)所示。只有进行催化反应,如利用金属镍作催化剂,将  $\text{H}_2$  的反键轨道和 Ni 的 d 轨道叠加, Ni 的 d 轨道提供电子给 H 原子,使其 LUMO 成为 HOMO,再和  $\text{C}_2\text{H}_4$  的 LUMO 结合,  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子加  $\text{H}_2$  反应才可进行,如图 5-13(c)所示。

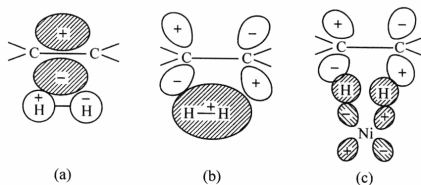
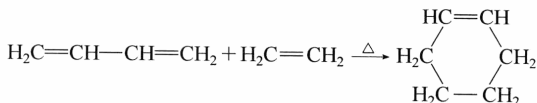


图 5-13 乙烯加氢反应

## 3. 丁二烯和乙烯环加成生成环己烯的反应

丁二烯和乙烯环加成生成环己烯的反应如下:



这一反应加热即能进行,因为它们的前线轨道对称性匹配,如图 5-14 所示。

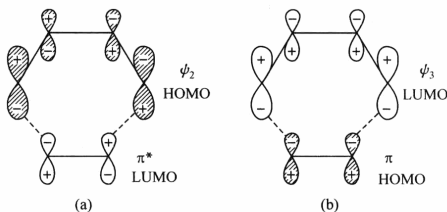


图 5-14 丁二烯和乙烯的环加成反应

但是两个乙烯分子环加成变为环丁烷的反应,单纯加热并不能进行。

### 5.7.2 分子轨道对称守恒原理

Hofmann 提出的分子轨道对称守恒原理是将整个分子轨道一起考虑,即在一步完成的化学反应中,若反应物分子和产物分子的分子轨道对称性一致时,反应容易进行,也就是说整个反应体系从反应物、中间态到产物,分子轨道始终保持某一点群的对称性(顺旋过程保持  $C_2$  对称性,对旋过程保持  $\sigma_v$  对称性),反应容易进行。根据这一考虑,可将反应进程分子轨道的变化关系用能量相关图联系起来,绘制能量相关图要点如下:①将反应物、产物分子轨道按能量高低顺序排列,分别置于图的左、右侧;②判断反应物与产物分子轨道对称性;③相关轨道的能量相近、对称性相同,用一直线相连;④对称性相同的关联线不相交。

在能量相关图中,如果产物的每个成键轨道都只和反应的成键轨道相关联,即相关线不越过 HOMO、LUMO 分界线,则反应的活化能低,易于反应,称为对称允许,一般加热就能实现。如果双方有成键轨道和反键轨道相关联,则反应活化能高,难于反应,称为对称禁阻,要实现这种反应,需把反应物的基态电子活化到激发态。对称性相同的轨道间会产生相互排斥的作用,所以对称性相同的关联线不相交。

#### 1. 丁二烯衍生物

丁二烯衍生物在不同条件下电环合,可得不同构型的环丁烯衍生物。在加热条件下,分子保持  $C_2$  对称性,进行顺旋反应,如图 5-15 (a)所示;在光照条件下,分子保持  $\sigma_v$  对称性,进行对旋反应,如图 5-15(b)所示。

丁二烯环合后,两端  $\pi$  电子结合成  $\sigma$  键,中间两个  $\pi$  电子形成小  $\pi$  键。按图 5-15 将丁二烯和环丁烯的分子轨道的能级高低和对称性列在一起,画出顺旋和对旋两种方式,并按能量相关图的几个要点连线,得如图 5-16 所示的结果。

由图 5-16 可见,在进行顺旋闭环时,反应物的成键轨道是与产物的成键轨道相关联的,说明反应物处于基态时就可直接转化为产物的基态,一般加热条件下即

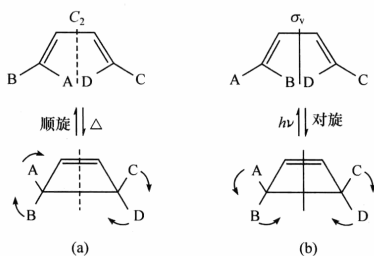


图 5-15 丁二烯环合顺旋(a)、对旋(b)示意图

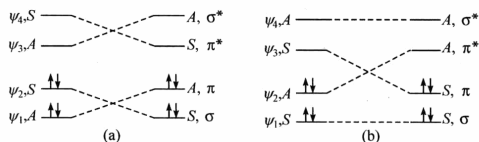


图 5-16 丁二烯环合顺旋(a)、对旋(b)的轨道能级相关图

可进行。在进行对旋闭环时,反应物的一些成键轨道与产物中的反键轨道相关联,而产物中的有些成键轨道却与反应物中的反键轨道相关联,这说明反应物必须处在激发态的情况,即  $\psi_2$  的电子激发到  $\psi_3$  才能转化为产物的基态,反应的活化能较大,在光照( $h\nu$ )条件下反应才能进行。

## 2. 乙烯二聚(环加成反应)

两个乙烯分子靠近,对称守恒元素选择两个互相垂直的 $\sigma$ 和 $\sigma'$ :一个镜面平分两个要破裂的 $\pi$ 键;另一个镜面平分两个要生成的 $\sigma$ 键。反应物两个乙烯的 $\pi$ 和 $\pi'$ 轨道线性组合成成键轨道 $\pi_1$ 和 $\pi_2$ ,两个乙烯的反键轨道 $\pi^*$ 和 $\pi^{*'}$ 组合成反键轨道 $\pi_3^*$ 和 $\pi_4^*$ ,即

$$\begin{aligned}\pi_1 &= \pi + \pi' & \pi_2 &= \pi - \pi' \\ \pi_3^* &= \pi^* + \pi^{*'} & \pi_4^* &= \pi^* - \pi^{*'}\end{aligned}$$

反应物轨道

生成物轨道

$$\begin{aligned}\pi_1, \pi_2, \pi_3^*, \pi_4^* \\ \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3^*, \sigma_4^*\end{aligned} \quad (\text{按能量顺序排列})$$

$\pi_1$ 、 $\pi_2$  轨道对  $\sigma$  镜面为对称(S),对  $\sigma'$  镜面分别为对称(S)和反对称(A)。 $\pi_3^*$ 、 $\pi_4^*$  对  $\sigma$  镜面均为对称(S),对  $\sigma'$  镜面分别为(S)、(A)。生成物环丁烷在反应中生成的 $\sigma$ 键(另外两个 $\sigma$ 键反应中不变,可不考虑)的成键轨道分别为 $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ ,反键轨道为 $\sigma_3^*$ 、 $\sigma_4^*$ 。对于垂直镜面, $\sigma_1$ 和 $\sigma_2$ 轨道分别为对称和反对称, $\sigma_3^*$ 、 $\sigma_4^*$ 也是一个对称一个反对称;对于水平镜面, $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ 都是对称的, $\sigma_3^*$ 、 $\sigma_4^*$ 都是反对称的。再根据

对称性相同能级相关,得到乙烯二聚的轨道能量相关图(图 5-17)。从图 5-17 中可看出,乙烯二聚是加热反应禁阻的,必须光照反应才能进行。

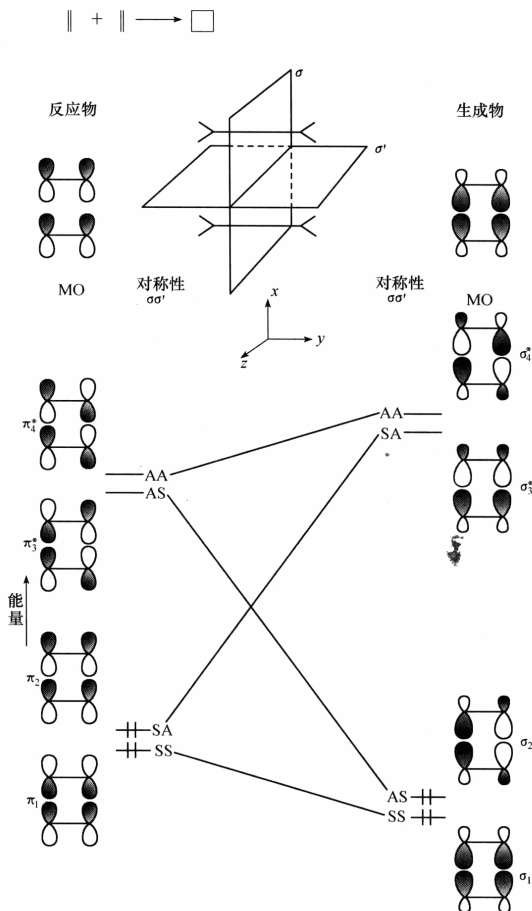


图 5-17 乙烯二聚环加成反应

### 3. 丁二烯与乙烯的环加成反应

丁二烯与乙烯环加成是对称允许的,即加热反应即可进行。比较反应物丁二

烯的 4 个  $\pi$  分子轨道  $\psi_1 \sim \psi_4$  与乙烯的  $\pi$  轨道、 $\pi^*$  轨道能量高低,  $\psi_1$  是离域  $\pi$  键, 能量比乙烯  $\pi$  键低;  $\psi_2$  轨道有一个垂直节面, 能量比乙烯  $\pi$  键高。同理,  $\pi^*$  轨道介于  $\psi_3$  与  $\psi_4$  之间。丁二烯两侧 p 轨道与乙烯 p 轨道形成两个  $\sigma$  键, 中间两个 p 轨道形成小  $\pi$  键, 这样生成物六个轨道按能量顺序排列为  $\sigma_a$ 、 $\sigma_b$ 、 $\pi$ 、 $\pi^*$ 、 $\sigma_c^*$ 、 $\sigma_d^*$ 。再根据对称性相同能级连线, 得到丁二烯与乙烯环合的能级相关图(图 5-18)。它们是

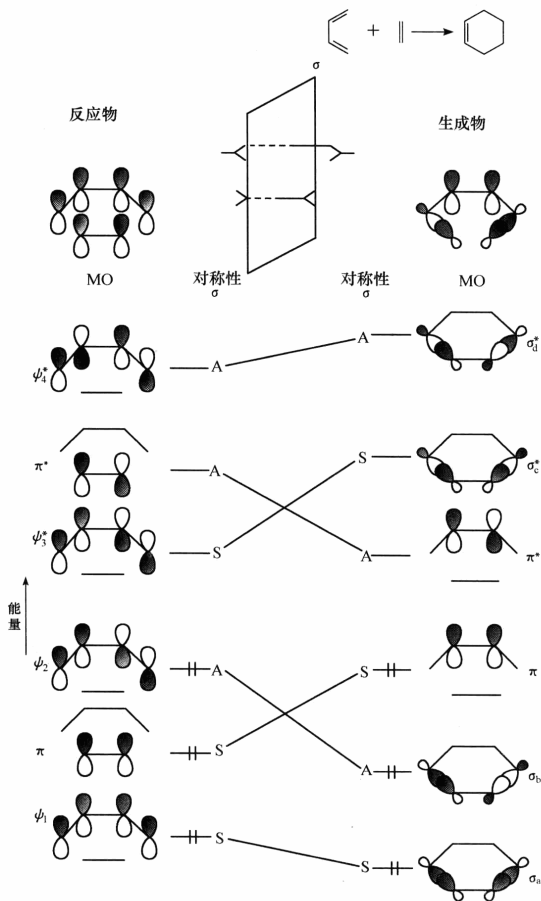


图 5-18 丁二烯与乙烯环合能级相关图

对称允许的,即加热反应即可进行。

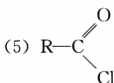
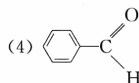
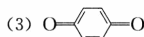
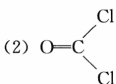
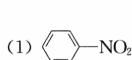
### 习 题 5

- 5.1 试写出  $sp^3$  杂化轨道的表达形式。  
 5.2 从原子轨道  $\phi_s$  和  $\phi_{p_x}$  的正交性,证明两个  $sp$  杂化轨道相互正交。

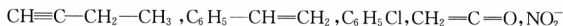
$$h_1 = \sqrt{\alpha}\phi_s + \sqrt{1-\alpha}\phi_{p_x}$$

$$h_2 = \sqrt{1-\alpha}\phi_s - \sqrt{\alpha}\phi_{p_x}$$

- 5.3 写出下列分子或离子中,中心原子所采用的杂化轨道:  
 $CS_2$ ,  $NO_2^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $BF_3$ ,  $CBr_4$ ,  $PF_4^+$ ,  $IF_6^+$   
 5.4 试求等性  $d^2sp^3$  杂化轨道的波函数形式。  
 5.5 试用杂化轨道理论说明  $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$  的化学键。  
 5.6 实验测定水分子的  $\angle HOH$  为  $104.5^\circ$ ,试计算 O—H 键与孤对电子杂化轨道中 s、p 轨道的成分。  
 5.7 用价电子对互斥理论解释下列分子夹角变化:  
 (1)  $NH_3$  ( $107.3^\circ$ ),  $PH_3$  ( $93.3^\circ$ ),  $AsH_3$  ( $91.8^\circ$ );  
 (2)  $H_2O$  ( $104.5^\circ$ ),  $H_2S$  ( $92.2^\circ$ ),  $H_2Se$  ( $91.0^\circ$ ),  $H_2Te$  ( $89.5^\circ$ )。  
 5.8 依 VSEPR 理论预测  $SCl_3^+$  和  $ICl_4^-$  的几何构型,给出各自情况下中心原子的氧化态和杂化方式。  
 5.9 实验测定  $N_2H_2$  能以三种异构体存在,写出各种异构体的形式,并讨论它们的稳定性。  
 5.10 对下列分子和离子:  $CO_2$ ,  $NO_2^+$ ,  $NO_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $ClO_2$ ,  $O_3$ , 依 VSEPR 判断它们的形状,指出中性分子的极性及各体系的不成对电子数。  
 5.11 利用价电子对互斥理论说明  $A_3H_3$ 、 $ClF_3$ 、 $SO_3$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $CH_3^+$ 、 $CH_3^-$ 、 $ICl_3$  等分子和离子的几何形状,说明哪些分子有偶极矩。  
 5.12 对于极性分子 AB,如果分子轨道中的一个电子有 90% 的时间在 A 的原子轨道  $\phi_A$  上,10% 的时间在 B 的原子轨道  $\phi_B$  上,试描述该分子轨道波函数的形式(此处不考虑原子轨道的重叠)。  
 5.13 用杂化轨道理论讨论下列分子的几何构型:  
 $C_2H_2$ ,  $BF_3$ ,  $NF_3$ ,  $C_6H_6$ ,  $SO_3$ ,  $PCl_5$   
 5.14 下列分子形成何种离域  $\pi$  键?



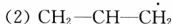
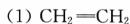
- 5.15 判断下列分子是否形成大  $\pi$  键,若有请写出  $\Pi_m^n$  :



- 5.16 比较  $\text{ROH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{RCOOH}$  的酸性, 并说明理由。
- 5.17 试比较  $\text{CO}$ 、 $\text{R}-\text{COH}$ 、 $\text{CO}_2$  碳氧间键长的大小, 并说明理由。
- 5.18 环己烷-1,4-二酮有五种可能构象: 椅式, 两种船式, 两种扭转式(对称性一高一低)。请画出这五种构象, 并确定它们所属的点群。
- 5.19  $\text{XeO}_n\text{F}_m$  化合物是稳定的( $n, m=1, 2, 3, \dots$ ), 请用 VSEPR 模型推导所有具有这一通式的化合物结构。
- 5.20 大部分五配位化合物采用三角双锥或四方锥结构, 请解释:
- (1) 当中心原子为主族元素时, 在三角双锥结构中轴向键比水平键长, 而在四方锥中则相反。
- (2) 当中心原子为过渡金属时, 如四方锥  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  中,  $\text{Ni}-\text{C}$  轴向键 217 pm, 水平键 187 pm; 而在三角双锥  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$  中,  $\text{Cu}-\text{Cl}$  轴向键 230 pm, 水平键 239 pm。
- 5.21 根据 Hückel 近似, 写出下列分子  $\pi$  电子分子轨道久期行列式:



- 5.22 写出下列各分子的 Hückel 行列式:



- 5.23 用 HMO 处理环丙烯自由基, 计算  $\pi$  电子能量与轨道。
- 5.24 用 HMO 或先定系数法求出戊二烯基阴离子  $\pi$  电子的分子轨道及其对应的能量, 并计算离域能。
- 5.25 用 HMO 或先定系数法求出  $\text{C}_6\text{H}_6$   $\pi$  电子分子轨道的表达式及其对应的能量。
- 5.26 试求下列分子的  $\pi$  电子分子图:



- 5.27 富烯 3 个能量较低的  $\pi$  轨道是:

$$\psi_1 = 0.247\varphi_1 + 0.523\varphi_2 + 0.429(\varphi_3 + \varphi_6) + 0.385(\varphi_4 + \varphi_5)$$

$$\psi_2 = 0.5(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5)$$

$$\psi_3 = 0.602(\varphi_3 - \varphi_6) + 0.372(\varphi_4 - \varphi_5)$$

计算各个 C 原子的电荷密度和 C 原子间的  $\pi$  电子键级。

- 5.28 试用前线轨道理论说明乙烯在光照的条件下发生二聚反应生成环丁烷的机理。
- 5.29 试用前线轨道理论说明反应:  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$  不可能是基元反应。
- 5.30 试用轨道对称守恒原理讨论己三烯环合反应对热与光的选择性。
- 5.31 二硫二氮( $\text{S}_2\text{N}_2$ )是有机金属聚合的前驱体, 低温 X 射线分析指出  $\text{S}_2\text{N}_2$  是平面正方形结构( $D_{2h}$ ), 假设该结构是 S、N 为  $\text{sp}^2$  杂化形成  $\sigma$  键, N 的 2p 轨道与 S 的一个 3p、一个 3d 轨道形成  $\pi$  键。
- (1) 试描述  $\text{S}_4\text{N}_2$  可能的成键情况( $\text{S}_4\text{N}_2$  为平面结构);
- (2) 比较  $\text{S}_4\text{N}_2$  中 2 个不同 S—N 键与  $\text{S}_2\text{N}_2$  中 S—N 键长。
- 5.32 等物质的量对苯醌与氢醌溶液混合, 可制得醌氢醌, 以前认为是氢键把两个分子结合在



一起,但用氢醌醚或六甲基苯代替氢醌,也能形成类似化合物,试讨论其化学键。

### 参 考 文 献

- 胡盛志等. 2003. 晶体中原子的平均范德华半径. 物理化学学报, 19: 1073
- 徐光宪等. 1965. 物质结构简明教程. 北京: 高等教育出版社
- 张乾二, 林连堂, 王南钦. 1982. Hückel 图形理论方法. 北京: 科学出版社
- 周公度, 段连运. 2002. 结构化学基础. 第三版. 北京: 北京大学出版社
- Atkins P W. 2002. Physical Chemistry. 7th ed. London: Oxford University Press
- Dewar M J S. 1979. 有机化学分子轨道理论. 戴树珊等译. 北京: 科学出版社
- Murrell J N, Kettle S F A, Tedder J M. 1978. 原子价理论. 文振翼等译. 北京: 科学出版社
- Wells A F. 1984. Structural Inorganic Chemistry. 5th ed. London: Oxford University Press
- Woodward R B, Hofmann. 1978. 轨道对称守恒. 王志中等译. 北京: 科学出版社

## 第6章 多原子分子结构(二)

### 6.1 缺电子多中心键

第5章介绍的离域 $\pi$ 键存在于价电子数较多的原子形成的分子中。这样的原子除了形成 $\sigma$ 键,还有多余的电子可形成离域 $\pi$ 键。这一节要讨论的是一些价电子缺乏、多个原子共用电子对的多中心键,在硼烷、金属烷基化合物中常存在这种缺电子多中心键。

#### 6.1.1 硼烷的结构

早期对硼烷 $B_2H_6$ 的结构有很长时间的争论,一种意见认为 $B_2H_6$ 类似乙烷的结构[图6-1(a)],每个B原子与3个氢原子成键,再与另一个B原子成键。但从B的价电子数来看, $B_2H_6$ 仅有12个价电子,而乙烷式构型需要14个价电子成键,况且 $B_2H_6$ 与乙烷相比,化学、物理性质都有很大差别。因此,有人提出硼烷应是桥式结构[图6-1(b)],即每个B原子与两个H原子形成一般的B—H键,还与两个H原子形成桥键,桥键中的H原子只有1个价电子,如何形成两个共价键,也不好处理。Lipscomb支持桥式结构,他认为2个B与1个H形成的桥键是三中心双电子键,而不是2个B—H键。后来电子衍射实验证明气态中与晶体中的 $B_2H_6$ 确实是桥式的结构。B与两端的H原子形成的普通B—H键键长是119.2pm,B与H形成的桥键键长达132.9pm。



图6-1 硼烷 $B_2H_6$ 的两种结构

(a) 乙烷式;(b) 桥式

现在普遍接受的观点是: $B_2H_6$ 中的B以 $sp^3$ 杂化参与成键,每个B原子与两个H原子形成普通的B—H键,剩余的两个杂化轨道各以一个电子与另一个同样的B原子、两个H桥原子形成两个三中心键,即缺电子原子的特殊共价键形式——三中心双电子键。除了 $B_2H_6$ 以外,还有许多硼烷,这些化合物中有三种类型的化学键,说明如下:

- (1) 正常的共价单键, 如  $B-H$ ,  $B-B$ 。  
 (2)  $B \begin{smallmatrix} H \\ \curvearrowright \end{smallmatrix} B \begin{smallmatrix} B \\ \curvearrowright \end{smallmatrix} B$  三中心双电子桥键[图 6-2(a)、(b)]。  
 (3) 3 个以上的 B 原子形成的多中心键[图 6-2(c)、(d)]。



图 6-2 几种缺电子多中心键的形式

(a) 三中心双电子氢桥键; (b) 三中心双电子硼桥键; (c) 三中心双电子硼键; (d) 五中心六电子硼键

现分析几种硼烷成键情况(图 6-3)。巢状硼烷  $B_5H_9$ , 5 个 B 原子形成四方锥骨架, 每个 B 原子形成 1 个  $B-H$  键, 四方锥底的 4 个 B 两两与氢形成三中心双电子键  $B \begin{smallmatrix} H \\ \curvearrowright \end{smallmatrix} B$ , 锥底每个 B 原子还有 1 个价电子, 锥顶 B 原子还有 2 个价电子, 形成一个五中心的六电子键——四方锥骨架。网状硼烷  $B_4H_{10}$ , 除了 6 个一般  $B-H$  键外, 还有 4 个  $B \begin{smallmatrix} H \\ \curvearrowright \end{smallmatrix} B$  三中心双电子键。

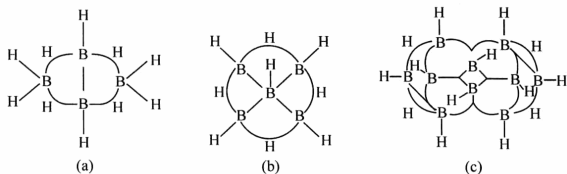


图 6-3 几种硼烷的结构

(a)  $B_4H_{10}$ ; (b)  $B_5H_9$ ; (c)  $B_{10}H_{14}$

### 6.1.2 Lipscomb 的拓扑结构

Lipscomb 对硼烷结构进行了大量研究后, 对开放型硼氢化合物(巢状与网状)  $B_nH_{n+m}$  的拓扑结构提出一种推算方法。

设  $n$  为 B 原子个数, 也是  $B-H$  定域单键个数,  $m$  为 H 原子多于 B 原子的个数,  $s$  为  $B \begin{smallmatrix} H \\ \curvearrowright \end{smallmatrix} B$ ,  $t$  为  $B \begin{smallmatrix} B \\ \curvearrowright \end{smallmatrix} B$  三中心双电子键个数,  $x$  为构型中 B 形成  $BH_2$  键的个数,  $y$  为  $B-B$  普通定域键个数,  $s, t, y, x$  要满足下列关系式才能稳定存在, 即

$$\begin{cases} x = m - s \\ t = n - s \\ y = (2s - m) / 2 \end{cases} \quad (6-1)$$

$n, m$  取正整数, 方程组可获得  $P$  组  $(styx)$  的正整数解, 它们对应  $P$  个可能的异构体(文献中以  $styx$  编号标记不同的异构体)。例如,  $B_6H_{10}$  体系, 从推算可

得到 3 种异构体 (4220), (3311), (2402), 如图 6-4 所示。

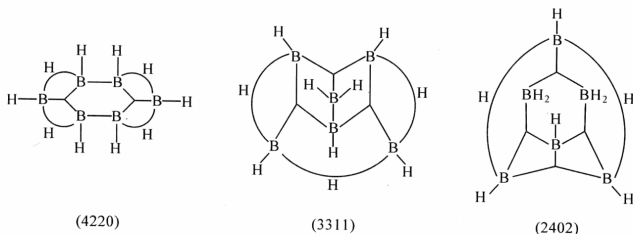


图 6-4  $B_5H_{10}$  的拓扑结构

同理, 对  $B_5H_9$ , 我们可推算出 3 种异构体 (4120), (3211), (2302); 对  $B_5H_{11}$  也有 3 种异构体 (5021), (4112), (3203)。

### 6.1.3 封闭硼笼 $B_nH_n^{2-}$ 与 Wade 规则

硼氢化合物中还有一类是 B、H 按等原子比化合, 形成三角面组成的封闭多面体笼, 每个化合物还带两个负电荷的  $B_nH_n^{2-}$ 。

根据 Wade、Stone、Mingos 提出的封闭多面体成键规则, 封闭多面体骨架轨道可分为两类: 一类是  $s, p_z$  轨道杂化形成的向心轨道; 一类是  $p$  轨道组成的切向  $\pi$  轨道,  $n$  个向心轨道相互作用, 生成 1 个能量最低的成键轨道和  $(n-1)$  个反键轨道。  $2n$  个切向轨道组成  $n$  个成键轨道和  $n$  个反键轨道。 这样  $n$  个顶点的封闭多面体的成键骨架轨道共有  $(n+1)$  个, 这就是多面体成键的 Wade  $(n+1)$  规则。 例如,  $B_nH_n^{2-}$  体系,  $B_n$  骨架形成  $(n+1)$  个骨架轨道,  $n$  个 B 还与 H 形成  $n$  个 B—H 键, 整个体系共有  $(2n+1)$  个成键轨道, 需要  $(4n+2)$  电子,  $n$  个 B 和 H 可提供  $4n$  个电子, 因此每个体系还需要带两个负电荷, 才能稳定存在 (图 6-5)。  $B_5H_5^{2-}$  是三角双锥构型, 除了 5 个 B—H 键外, 封闭笼还形成 6 个骨架轨道, 即形成 6 个  $B \begin{smallmatrix} \text{B} \\ \text{B} \end{smallmatrix} B$  中心双电子键。

唐敖庆先生提出的拓扑结构规则: 若硼烷骨架结构是一个三角面多面体, 硼原子数为  $n$ , 多面体面数为  $f$ , 则该硼烷价电子成键轨道数为

$$BMO = 4n - F \quad (6-2)$$

其中

$$F = f + 3(s+1)$$

式 (6-2) 既适用于封闭硼笼, 也适用于巢状与网状结构。 对封闭多面体  $s=0$ 。 例如,  $B_6H_6^{2-}$  八面体构型  $F=8+3=11$ , 则

$$BMO = 4 \times 6 - 11 = 13$$

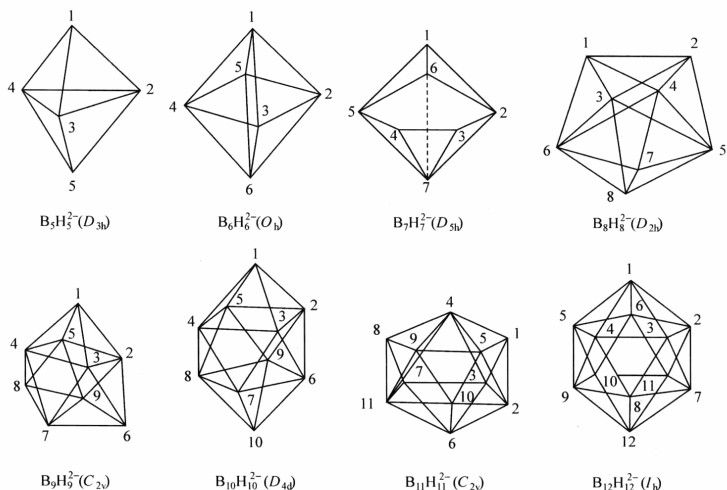


图 6-5 封闭硼笼的结构

$B_6H_6^{2-}$  的成键轨道为 13 个, 减去 6 个 B—H 键, 骨架成键轨道数为 7 个, 与 Wade( $n+1$ ) 规则相同。巢状、网状结构可看成多面体减少一两个顶点,  $s$  取负值; 若是戴帽多面体,  $s$  取正值。例如,  $B_5H_9$  可看成八面体缺少 1 个顶点,  $n=5$ ,  $f=8$ ,  $s=-1$ , 则

$$F = 8 + 3 \times (-1 + 1) = 8$$

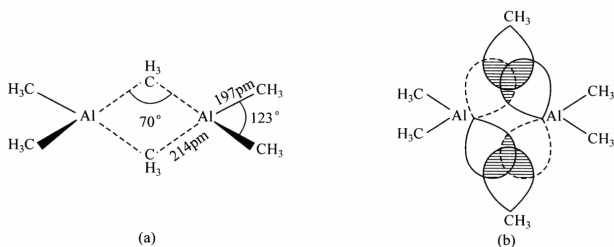
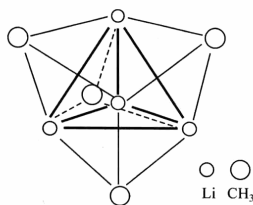
$$BMO = 4 \times 5 - 8 = 12$$

有 12 个成键轨道, 扣去 5 个 B—H 键, 还有 7 个骨架成键轨道。图 6-5 中的其他封闭硼笼同样可用 Wade 规则或唐敖庆拓扑规则计算骨架成键轨道。

#### 6.1.4 其他缺电子多中心键

##### 1. 硼族

B、Al、Ga、In、Tl 均可和甲基形成三甲基化合物  $M(CH_3)_3$ , 气态时以单体存在, 固相中  $Al(CH_3)_3$  以二聚体存在,  $In(CH_3)_3$ 、 $Tl(CH_3)_3$  以多聚体形式存在。二聚体  $Al_2(CH_3)_6$  的结构与  $Al_2Cl_6$  很相似: 甲基中 C 原子  $sp^3$  杂化, 除了与氢原子成键外, 还有 1 个杂化轨道以 1 个电子与 2 个 Al 形成三中心双电子键, Al 与两端甲基形成的 Al—C 的共价键长为 197pm, 而 2 个电子为 3 个原子共用的桥键中 Al—C 键长达 214pm, 为使 3 个原子更好共用 1 对电子, 2 个 Al 原子的 C 原子尽可能多重叠, 这要求  $\angle AlCAI$  尽可能小, 实验观察到三原子间夹角为  $70^\circ$ , 如图 6-6 所示。

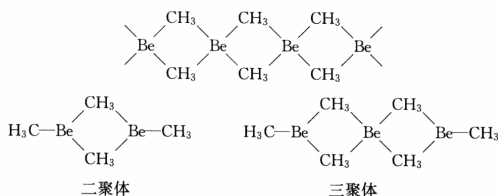
图 6-6  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  的三中心双电子键示意图图 6-7  $(\text{LiCH}_3)_4$  的结构

## 2. 碱金属、碱土金属

碱金属、碱土金属也能和烷基形成缺电子多中心键。

(1)  $(\text{LiCH}_3)_4$  四聚烷基锂的结构如图 6-7 所示。Li 原子处在四面体的 4 个顶点上, 相互间距离为 268 pm, 每个甲基与三角面上的 3 个 Li 原子通过桥键结合, C—Li 距离为 231 pm, 形成多中心键。

(2)  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ 。固态的  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$  为多聚体的结构, 形成无限长链, 如图 6-8 所示, 也可形成二聚体、三聚体。

图 6-8  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$  的链状结构与多聚体

## 6.2 配合物的化学键

### 6.2.1 简介

配位化合物是一类由中心金属原子 M 和若干个配位体(L)形成的化合物, 配体少至三四个, 如  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_4$ , 多至七八个, 如  $\text{Mo}(\text{CN})_8$ 。当然最常见的是四或六配位的化合物如  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  等。中心原子一般是过渡

金属,根据配体与中心原子配位情况,可分为单啮配体、多啮配体,还有一个配体多配位点,形成螯合物(如 EDTA)。早期研究配合物的理论有价键理论与晶体场理论,都是定性理论。

价键理论将配键分为电价配键和共价配键。电价配合物中,中心离子与配体以静电力结合,d 电子采用自旋最大状态为最稳定,故电价配合物多是高自旋。在共价配合物中,配体的孤对电子与中心原子空轨道形成共价配键。为了空出 d 轨道容纳配体,d 电子尽可能自旋成对,共价配合物一般是低自旋配合物。中心原子与配体除了形成  $\sigma$  键外,若满足生成大  $\pi$  键条件,也可形成大  $\pi$  键,如  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  形成  $\Pi_3^0$ 。举例说明见表 6-1。

表 6-1 配合物中的电子排布

	配合物	中心离子	杂化	电子排布			未成对电子	构型
				3d	4s	4p		
电价	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}$		$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$			5	八面体
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$		$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$			4	八面体
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$		$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$			2	八面体
共价	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$		$d^2 sp^3$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$			0	八面体
	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$		$d^2 sp^3$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$			1	八面体
	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$		$dsp^2$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$		$\uparrow$	1	四边形
	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$		$sp^3$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$			0	四面体

晶体场理论是静电作用模型,把中心离子 M 与配体 L 相互作用看成类似离子晶体中正、负离子的静电作用。中心离子 d 轨道受配体的作用,用微扰理论处理,可计算 d 轨道分裂能大小。例如,在六配位的八面体配合物中, $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$  轨道与配体轨道正相对,由于静电斥力,这两个轨道能量升高; $d_{xy}$ 、 $d_{zx}$ 、 $d_{yz}$  位于配体的间隙中,能量较低。这样五个 d 轨道按八面体  $O_h$  群对称性,分裂成  $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$  和  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  两组,如图 6-9 所示。设两组能量差为  $\Delta_o = 10Dq$ ,即

$$\Delta_o = E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10Dq$$

设未分裂 d 轨道能级为零,则

$$6E_{t_{2g}} + 4E_{e_g} = 0$$

$$E_{e_g} = +6Dq = \frac{3}{5}\Delta_o \quad E_{t_{2g}} = -4Dq = -\frac{2}{5}\Delta_o$$

即  $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$  轨道能量比分裂前升高  $\frac{3}{5}\Delta_o$ ,  $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  轨道能量比分裂前降低

$\frac{2}{5}\Delta_o$ 。 $\Delta_o$  因配合物不同而异,但对某一离子,配体按其产生  $\Delta_o$  的大小可排成一个

顺序。实验表明,不论考虑哪一种中心离子,配体的强弱顺序几乎是相同的,因为

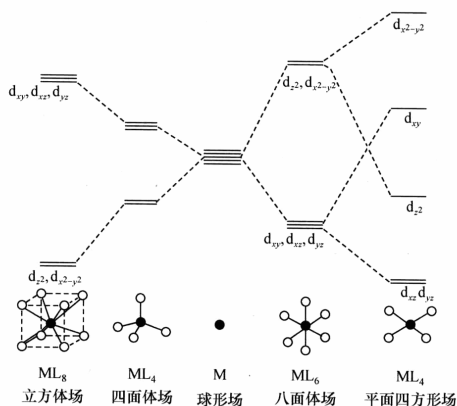


图 6-9 d 轨道在不同配位场中的能级分裂

$\Delta$  是以光谱确定, 所以这个顺序称为光谱化学序列:



对第一过渡系的二价离子,  $\Delta_o$  约为  $12000\text{cm}^{-1}$ , 而对三价离子约为  $20000\text{cm}^{-1}$ , 第二、三过渡系的离子有更大的  $\Delta_o$  值。

中心离子 d 电子填入  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道时, 要考虑电子成对能 ( $P$ ) 和配位场分裂能 ( $\Delta_o$ ) 的相对大小, 当  $P > \Delta_o$  时, 电子倾向多占据轨道, 形成弱场高自旋 (HS) 配合物; 当  $P < \Delta_o$  时, 形成强场低自旋配合物。d 电子填入这些轨道后, 若不考虑电子成对能, 能级降低总值称为配位场稳定化能 (LFSE), 列于表 6-2。

表 6-2 不同 d 电子组态的 LFSE 的数值 ( $-\Delta_o$ )

d 电子 数目	HS(弱场)				LS(强场)			
	$t_{2g}$		$e_g^*$	LFSE	$t_{2g}$		$e_g^*$	LFSE
0	—	—	—	0	—	—	—	0
1	↑	—	—	0.4	↑	—	—	0.4
2	↑	↑	—	0.8	↑	↑	—	0.8
3	↑	↑	↑	1.2	↑	↑	↑	1.2
4	↑	↑	↑	0.6	↓↑	↑	↑	1.6
5	↑	↑	↑	0	↓↑	↓↑	↑	2.0
6	↓↑	↑	↑	0.4	↓↑	↓↑	↓↑	2.4
7	↓↑	↓↑	↑	0.8	↓↑	↓↑	↓↑	1.8
8	↓↑	↓↑	↓↑	1.2	↓↑	↓↑	↓↑	1.2
9	↓↑	↓↑	↓↑	0.6	↓↑	↓↑	↓↑	0.6
10	↓↑	↓↑	↓↑	0	↓↑	↓↑	↓↑	0



中心离子若处在不同配位场中, d 轨道分裂情况有很大差异。四个配体组成的平面正方形场, 可看作八面体场沿  $z$  轴方向压缩的极限情况,  $t_{2g}$  的三个简并 d 轨道中,  $d_{xy}$  因与配体在同一平面而能量升高, 其余两个 d 轨道能量降低并保持简并。 $e_g$  的两个 d 轨道也发生能级分裂:  $d_{x^2-y^2}$  因正对配体而能级升高,  $d_{z^2}$  则能级下降。d 轨道在四方场中分裂成四个能级。对于四面体场, 由于配体位置不同, 分裂与八面体场恰好相反: 三简并  $t_2$  能级上升,  $e$  能级下降, 两组轨道能量差  $\Delta_t$  为八面体场的  $\frac{4}{9}$ 。立方体场可看作是两组四面体场的加和, d 轨道能级分裂与四面体场相同, 但分裂能  $\Delta_c$  比四面体场  $\Delta_t$  大近一倍。d 电子根据晶体场分裂能( $\Delta$ )和电子成对能( $P$ )的相对大小填在两组轨道上, 形成强场低自旋或弱场高自旋结构。晶体场理论成功地解释了一些配合物的结构与性质, 但由于模型过于简单, 无法解释不同配体影响分裂能大小的变化次序。以后又有人用分子轨道理论来讨论配合物的能级分裂。

## 6.2.2 $\sigma$ 键配合物的结构

根据分子轨道理论, 中心金属原子提供空的价轨道, 配体提供孤对电子, 形成  $\sigma$  配键。六个配体一般呈八面体或变形八面体的结构, 中心离子价轨道采用  $d^2sp^3$  杂化( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ )与对称性匹配的配体群轨道形成  $\sigma$  键。中心离子的 s 轨道与六个配体全对称的群轨道形成  $a_{1g}$  的分子轨道,  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  分别与  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴上两个配体形成  $t_{1u}$  的三重简并轨道,  $d_{z^2}$ 、 $d_{x^2-y^2}$  轨道还与配体群轨道形成  $e_g$  二重简并的分子轨道。我们可写出对称性匹配的分子轨道(未归一):

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \varphi_{4s} \pm \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \\ \psi_2 &= \varphi_{4p_x} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4) \\ \psi_3 &= \varphi_{4p_y} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5) \\ \psi_4 &= \varphi_{4p_z} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6) \\ \psi_5 &= \varphi_{3d_{z^2}} \pm \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5) \\ \psi_6 &= \varphi_{3d_{x^2-y^2}} \pm \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5)\end{aligned}$$

其中  $\psi_1$  属  $a_{1g}$  不可约表示,  $\psi_2$ 、 $\psi_3$ 、 $\psi_4$  属  $t_{1u}$  不可约表示,  $\psi_5$ 、 $\psi_6$  属  $e_g$  不可约表示。八面体配合物中心原子与配体形成的对称性匹配轨道如图 6-10 所示, 它的能级分裂如图 6-11 所示。

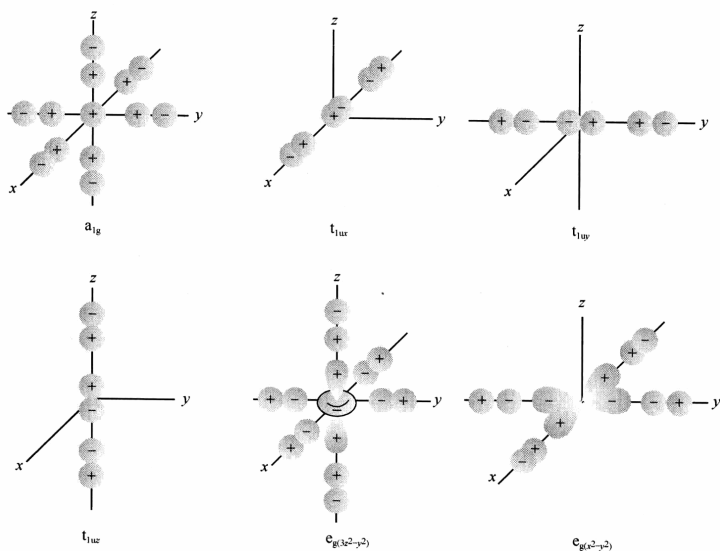


图 6-10 八面体配合物中心原子与配体形成对称性匹配的  $\sigma$  键分子轨道图

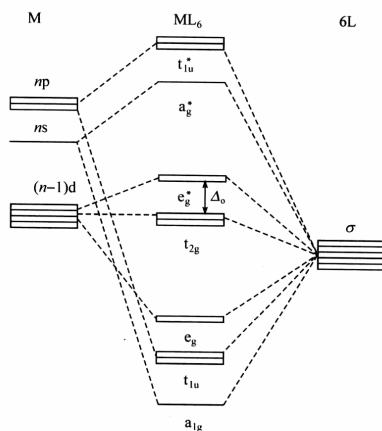
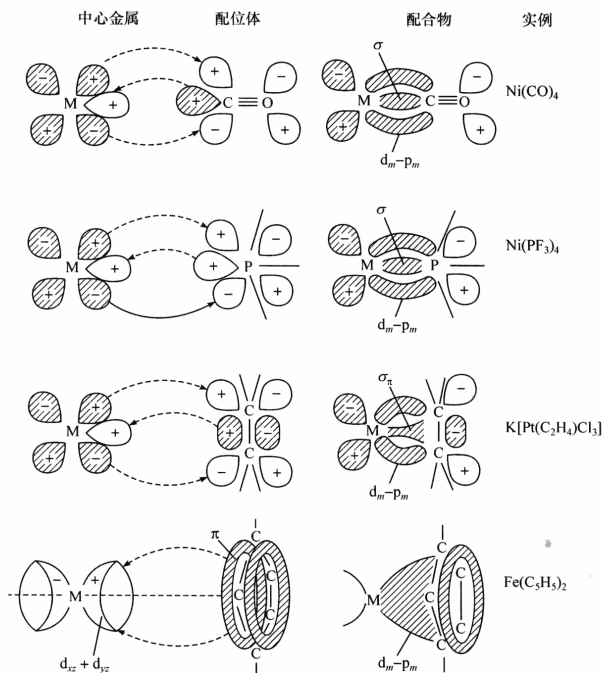


图 6-11 八面体配合物的  $\sigma$  键分子轨道能级图

6.2.3 金属羰基配合物( $\sigma$ - $\pi$  配键)

许多过渡金属能以  $\sigma$ - $\pi$  配键与 CO 配体形成配合物,如  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  等。在羰基配合物中,配体 CO 以 C 的孤对电子与金属的空 d 轨道形成  $\sigma$  配键,金属 d 轨道上电子再反馈到 CO 的  $\pi^*$  轨道上形成反馈  $\pi$  键,两种作用结合起来,称为  $\sigma$ - $\pi$  授受键(图 6-12),使金属与碳之间的键比单键强,C—O 间键比 CO 分子中要弱,因为反键  $\pi^*$  轨道上也有一些电子。

图 6-12 配合物中各种  $\sigma$ - $\pi$  授受键示意图

大多数羰基配合物都要满足 18 电子规则,即金属原子的价电子与周围配体提供的电子数加起来等于 18。一般 CO 配体提供两个电子,而中心金属原子的价电子数若为奇数时,配合物倾向于形成双核羰基化合物,如  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  等。在  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  中,Mn—Mn 形成单键,与 5 个 M—CO 形成四角锥构型,两组  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  为了减少空间阻碍引起的斥力,相互错开  $45^\circ$  排列。除 CO 外, $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、

$C_2H_2$  等小分子均能与过渡金属形成类似的  $\sigma-\pi$  授受键配合物。 $PF_3$ 、 $PCl_3$ 、 $PR_3$  等分子与过渡金属也形成  $\sigma-\pi$  授受键的配合物,在  $PR_3$  中 P 有一孤对电子可提供电子对给中心金属原子,它还有空 d 轨道可接受金属反馈的电子,如  $Pd(PF_3)_4$ 、 $Ni(PF_3)_4$  等。

#### 6.2.4 烯烃配位化合物

早在 19 世纪初,蔡斯(Zeise)合成出蔡斯盐  $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ , 其中一价负离子  $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$  的结构如图 6-13 所示。 $Pt^{2+}$  按平面正方形和 4 个配体成键,其中 3 个  $Cl^-$  为正常配体。1 个  $C_2H_4$  的分子轴与四方平面相互垂直,它的  $\pi$  轨道像孤对电子一样,向金属  $Pt^{2+}$  提供电荷,形成侧面  $\sigma$  配键,而  $Pt^{2+}$  再以占据的 d 轨道与  $C_2H_2$  的  $\pi^*$  反键重叠,形成反馈  $\pi^*$  键。其他烯烃也能和过渡金属形成配合物,如  $Fe(CO)_3(C_4H_6)$ 、 $Co(CO)_6(C_2H_2)$  等,结构如图 6-14 所示。

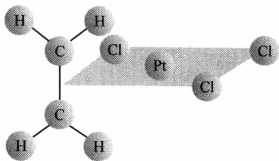


图 6-13  $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$  的结构

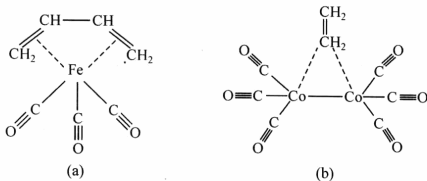


图 6-14  $Fe(CO)_3(C_4H_6)$  (a) 和  $Co(CO)_6(C_2H_2)$  (b) 结构示意图

20 世纪 50 年代合成出一种新物质二茂铁  $Fe(C_5H_5)_2$ , 两个环戊烯基与一个 Fe 原子形成夹心面包式的分子结构, 西方俗称三明治结构, 以后陆续合成出一系列过渡金属与环戊烯基的配合物, 如  $Ru(C_5H_5)_2$ 、 $Co(C_5H_5)_2$ 、 $Mn(C_5H_5)_2$ 、 $Ni(C_5H_5)_2$  等; 过渡金属与苯基也可以形成三明治化合物, 如二苯铬  $Cr(C_6H_6)_2$  等。后来进一步研究发现, 环烯烃(三元环、四元环直至七元环、八元环)都能与过渡金属形成这种夹心化合物, 但以五元环、六元环为最常见。这种夹心化合物也可以是混合环体系, 如一个五元环与一个三元环的  $Ti(C_5H_5)(C_3Ph_3)$ , 一个七元环与一个五元环的  $(C_5H_5)V(C_7H_7)$ 。有些是金属与一个环烯基配位, 再与 3 个羰基配位, 如  $Cr(CO)_3(C_6H_6)$  (图 6-15)。二茂铁刚合成出来时, 许多化学家对它的化学键发生很大兴趣。 $Fe$  原子的价轨道仅有 5 个 3d、1 个 4s 轨道、3 个 4p 轨道, 即使用金属 9 个价轨道也不够与上下 10 个 C 原子的 p 轨道成键。分子轨道计算表明,  $Fe(C_5H_5)_2$  为  $D_{5d}$  对称性, 上下环戊烯阴离子各以 6 个  $\pi$  电子参与成键, 两个环

戊烯形成  $a_{1g}$ 、 $a_{2u}$ 、 $e_{1u}$ 、 $e_{1g}$  6 个配体占据轨道,这 6 个轨道与 Fe 对称性匹配的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 、 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  轨道形成 6 个分子轨道  $a_{1g}$ 、 $a_{2u}$ 、 $e_{1g}$ 、 $e_{1u}$ 。Fe 的  $4s$ 、 $d_{xy}$ 、 $d_{x^2-y^2}$  则形成非键的  $a_{1g}$ 、 $e_{2g}$  轨道,即 Fe 原子以 6 个价轨道与两个环戊烯基形成共轭  $\pi$  轨道,其余的 3 个价轨道为非键的孤对电子占据。

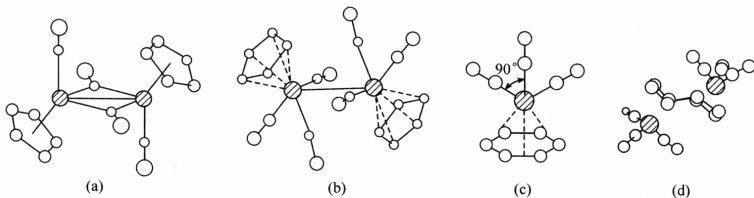


图 6-15 几种金属环烯烃配合物结构

(a)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ; (b)  $\text{Mo}(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ; (c)  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)$ ; (d)  $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_8)$

### 6.3 配位场理论

配位场理论是在晶体场理论基础上,用分子轨道理论讨论配位化合物,并结合群论方法,使计算得到很大的简化。以下简要介绍配位场理论。

配位场理论认为,配合物中心离子的  $d$  轨道能级分裂由两个因素决定,一个是  $d$  电子间的相互作用,另一个是周围配体对中心离子的作用。根据光谱测定,配体强弱按以下次序排列:



从配合物中化学键的讨论可看出,配体若与中心离子可形成  $\sigma$ - $\pi$  授受键即为强配体,若只与中心离子形成  $\sigma$  键的则是较弱的配体。当配体对中心离子的作用大于中心离子本身价电子的相互作用时,此配位场称为强场。中心离子价电子间作用大于配体作用时,则称为弱场。

#### 6.3.1 中心离子电子组态的谱项

在原子光谱项中,我们已介绍,原子或离子价电子的相互作用会导致等价电子能级分裂,此现象可在光谱中观察到不同的光谱项。

配合物中心离子主要是过渡金属,在此我们主要讨论  $d^n$  电子组态的能级分裂。由于“空穴”效应,  $d^1$  与  $d^9$ 、 $d^2$  与  $d^8$ 、 $d^3$  与  $d^7$ 、 $d^4$  与  $d^6$  的能级分裂都是相同的,所以只要讨论 5 种电子组态的能级分裂。

(1)  $d^1(d^9)$ 。一个  $d$  电子填在 5 个  $d$  轨道上,并有自旋向上向下两种选择,则有 10 种可能状态,根据

$$M_l(\max)=2 \quad M_s=1/2$$

光谱项为 $^2D$ 。

(2)  $d^2(d^8)$ 。两个 d 电子的 10 种可能选择产生  $C_{10}^2 = \frac{10 \times 9}{2} = 45$  种微观状态,  $M_l$  最大值可以取 4, 对应的  $M_s=0$ , 即光谱项为 $^1G$ (包括 9 个状态:  $M_l=4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, M_s=0$ )。

两个 d 电子  $M_s$  最大值可以取为 1, 对应  $M_l$  最大值可取 3, 即光谱项为 $^3F$ (包括 21 个状态,  $M_l=3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, M_s=1, 0, -1$ )。

$\sum M_l$  取 1 时,  $\sum M_s$  取 1 的状态不只 1 个 [ $M_l(1)=1, M_l(2)=0, M_s(1)=1/2, M_s(2)=1/2; M_l(1)=2, M_l(2)=-1, M_s(1)=1/2, M_s(2)=1/2$ ], 因此光谱项还可能有 $^3P$ (9 个状态), 剩余的 6 个状态只能是 $^1D$ 和 $^1S$ 。

$d^2$  组态可分裂为 $^1G, ^3F, ^3P, ^1D, ^1S$ 等 5 个光谱项, 根据量子化学计算可知, 光谱项按能级从低到高排列顺序为 $^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S$ 。

(3)  $d^3(d^7)$ 。 $d^3$  电子组态对应 120 种微观状态 ( $C_{10}^3=120$ )。光谱项为 $^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P, ^4P, ^4F$ , 其中 $^2D$ 谱项出现两次。

(4)  $d^4(d^6)$ 。 $d^4$  组态可产生 210 种微观状态, 组成光谱项为 $^5D, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H, ^3P, ^3F, ^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I, ^1S, ^1D, ^1G$ , 其中 $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$ 均出现两次。

(5)  $d^5$ 。 $d^5$  组态有 252 种微观状态, 组成光谱项为 $^6S, ^4D, ^4G, ^4F, ^4P, ^2S, ^2D, ^2F, ^2G, ^2I, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2D$ 。

### 6.3.2 原子轨道在不同环境中的能级分裂

原子轨道波函数  $\psi$  可表示为径向函数与球谐函数的乘积, 即

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

在转动作用下, 径向函数保持不变, 仅与角量子数  $l$ 、球谐函数  $Y_{lm}$  有关。某一  $l$  值的球谐函数在转动下产生的表示  $\chi$  是所有分量值的加和

$$\chi_l = \sum_m e^{ima}$$

转动角度为  $\alpha$  的对称操作作用在角量子数为  $l$  的球谐函数上, 产生的表示为

$$\chi = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (\alpha \neq 0) \quad (6-3)$$

在不同对称性的配体场中, 这些轨道函数可分裂为不同不可约表示的基, 现以  $O$  群对称性场为例说明: 当  $l=0$  时, 即 s 轨道, 有

$$\chi_s = \frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} = 1$$

无论转动多大角度,  $\chi_s$  恒为 1, s 轨道的可约表示与 O 群中的  $A_1$  不可约表示完全相同。

当  $l=1$  时, 即 p 轨道, 在恒等元素 E 作用下, 3 个 p 分量保持不变, 在  $C_4$  (转动  $\frac{\pi}{2}$ ) 作用下:

$$\chi_p(C_4) = \frac{\sin \frac{3}{4}\pi}{\sin \frac{1}{4}\pi} = 1$$

在  $C_3$  (转动  $\frac{2}{3}\pi$ ) 作用下:

$$\chi_p(C_3) = \frac{\sin\left(\frac{3}{2} \times \frac{2\pi}{3}\right)}{\sin \frac{\pi}{3}} = 0$$

在  $C_2$  (转动  $\pi$ ) 作用下:

$$\chi_p(C_2) = \frac{\sin\left(\frac{3}{2} \times \pi\right)}{\sin \frac{\pi}{2}} = -1$$

得到的可约表示与  $T_1$  不可约表示完全相同, 即 p 轨道可作为 O 群  $T_1$  不可约表示的基函数。

当  $l=2$  时, d 轨道在恒等元素 E 作用下, 仍有 5 个分量。

在  $C_4$  作用下:

$$\chi_d(C_4) = \frac{\sin\left(\frac{5}{2} \times \frac{\pi}{2}\right)}{\sin \frac{\pi}{4}} = -1$$

在  $C_2$  作用下:

$$\chi_d(C_2) = \frac{\sin \frac{5\pi}{2}}{\sin \frac{\pi}{2}} = 1$$

将可约表示  $\Gamma_d$  代入公式

$$a = \frac{1}{h} \sum_n \Gamma(R) \chi(R) \quad (6-4)$$

$\Gamma_d$  在 O 群中可分解为 e 和  $t_2$  表示的直和

$$\Gamma_d = e \oplus t_2$$

式中: e 为二重简并;  $t_2$  为三重简并, 即 d 轨道可分裂为 e 和  $t_2$  两个能级。

当  $l=3$  时,  $f$  轨道也可得到一组可约表示(见  $O$  群特征标表), 进行可约表示向不可约表示分解, 可得  $\Gamma_f = a_2 \oplus t_1 \oplus t_2$ , 即  $f$  轨道在  $O$  群作用下可分解成  $a_2$ 、 $t_1$  和  $t_2$  三个不可约表示的直和。

同理,  $g$  轨道可分解为  $a_1$ 、 $e$ 、 $t_1$  和  $t_2$  四个不可约表示的直和。

以上为各种原子轨道在  $O$  群(八面体场)对称元素作用下进行的群分解。用相同方法, 我们也可以得到各种原子轨道在  $D_{4h}$ (四方场)、 $T_d$ (四面体场)、 $D_{3d}$ (三角场)等不同对称群作用下的轨道能级分裂(图 6-16)。

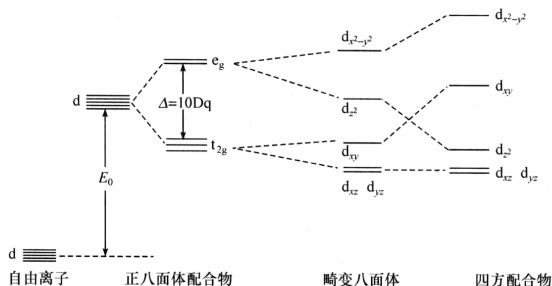


图 6-16 d 电子在各种场中的能级分裂

例如, 在  $O_h$ (八面体场)作用下  $d$  轨道可分裂为  $e_g$  和  $t_{2g}$  两个能级,  $t_{2g}$  能级较低; 在  $T_d$ (四面体场)作用下,  $d$  轨道也分裂为  $e$  和  $t_2$  两个能级, 但  $e$  能级较低; 在  $D_{4h}$ (正方形)中,  $d$  轨道分裂为  $a_{1g}(d_{z^2})$ 、 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 、 $b_{2g}(d_{xy})$  和  $e_g(d_{xz}, d_{yz})$  四个能级, 其中  $e_g$  能级最低,  $a_{1g}$  其次,  $b_{2g}$  再次,  $b_{1g}$  最高。

### 6.3.3 弱场方案

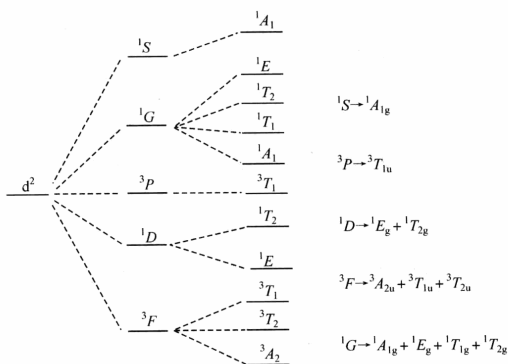
当中心离子电子间的相互作用大于配体对中心离子的作用时, 配合物的分子轨道能级分裂时, 先进行中心离子电子组态的能级分裂, 然后进行在不同对称性配位场中的能级分裂, 这种处理称为弱场方案。

现以  $d^2$  在八面体场中分裂为例说明(图 6-17)。 $d^2$  组态由于电子的相互作用, 能级分裂为  $^3F$ 、 $^1D$ 、 $^3P$ 、 $^1G$ 、 $^1S$  等 5 个谱项, 在  $O_h$  场中,  $F$ 、 $D$ 、 $P$ 、 $G$ 、 $S$  谱项进一步分裂如下:

单电子原子轨道得到的能量分裂结果, 也可以应用于多电子谱项的能级分裂。

从某一谱项分裂出来的全部状态, 具有和原来谱项相同的自旋多重性。在配位场中分裂的能级高低可通过量子化学计算获得。



图 6-17  $d^2$  组态在八面体弱场能级分裂

### 6.3.4 强场方案

当配体与中心离子间的作用很强,大于中心离子价电子间的作用时,我们处理配合物分子轨道时,先考虑配位场对中心离子 d 电子的影响,再考虑 d 电子间的相互作用,这样处理称为强场方案。

中心离子的 d 轨道在八面体场( $O_h$ )分裂成  $e_g$  和  $t_{2g}$  两个能级,我们以  $d^2$  为例说明。两个 d 电子填充在两个能级不同的轨道上有 3 种可能:两个电子都填充在能量较低  $t_{2g}$  轨道上;一个填在  $t_{2g}$ ,另一个填在  $e_g$  上;或两个都填在能量较高的  $e_g$  轨道上,即  $t_{2g}^2$ 、 $t_{2g}e_g$ 、 $e_g^2$ 。

(1)  $t_{2g}^2$  (由于  $O_h$  场中都是对称表示,以下略去 g 下标)。 $t_2$  是三重简并的轨道,每个电子又可以自旋向上,自旋向下两种方式填入这 3 个轨道,即有 6 种选择。2 个电子在 6 种选择中填充,共有 15 种状态。2 个电子填充在  $t_2$  轨道上,它们以某种方式偶合,该状态可用 2 个单电子不可约表示的直积来表示,即以 2 个  $t_2$  不可约表示的特征标相乘,得到一个可约表示,再用以下公式将可约表示分解为不可约表示的直和

$$a = \frac{1}{h} \sum_R n(R) \chi_i(R) \chi_j(R)$$

$$t_2 \otimes t_2 \rightarrow A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$$

还要进一步确定这些谱项的多重性,  $A_1$  为一种状态,  $E$  为二重简并状态,  $T_1$ 、 $T_2$  为三重简并,若每个都是单态,只包含 9 种状态,还应有 1 个三重简并的三重态,或  $(A_1 + E)$  是三重态,我们参考一下弱场方案的谱项,可定出  $T_1$  为三重态,即  $1A + 1E + 3T_1 + 1T_2$ 。

(2)  $t_2^1 e^1$ 。对于 1 个电子填在  $t_2$  轨道有 6 种选择, 1 个电子填在  $e$  轨道有 4 种选择, 合起来共有 24 种状态, 即

$$t_2 \otimes e \rightarrow 2T_1 \oplus 2T_2$$

$t_2$  与  $e$  不可约表示的直积为一可约表示  $\Gamma(t_2^1 e^1)$ , 再进行群分解, 可得到 2 个  $t_1$  和 2 个  $t_2$  共 4 个不可约表示的直和, 若都是单态, 仅有 12 个状态, 故应是 2 个单态、2 个三重态, 即

$${}^1T_1 + {}^1T_2 + {}^3T_1 + {}^3T_2$$

(3)  $e^2$ 。一个电子填在  $e$  轨道有 4 种选择, 2 个电子填在  $e$  轨道 ( $C_4^2 = \frac{4 \times 3}{2} = 6$ ) 有 6 种选择, 即

$$e \otimes e \rightarrow {}^1A \oplus {}^1E \oplus {}^3A_2$$

这样, 我们得到了  $d^2$  组态在强场中先分成  $t_2^2$ 、 $t_2^1 e^1$ 、 $e^2$  3 种情况, 然后对 3 种情况的状态用点群不可约表示直积处理, 最后群分解, 得到 3 种情况中两个电子相互作用产生的谱项能级分裂, 将这些结果画在图的右边, 与弱场的左图联系起来, 得到  $d^2$  离子在八面体场中的能级相关图(图 6-18)。

对于弱配体(卤素等)配合物, 图 6-18 的左边可用于光谱的磁学数据的解释。对于强配体(如  $\text{CO}$ 、 $\text{CN}^-$  等)配合物, 则遵循图右边的能级分裂关系。对于介于强弱配体之间的, 如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等配体形成的化合物, 我们可从两种方案的连线中的某一位置, 得到化合物基态与激发态的关系。

同理, 我们也可得到  $d^3$ 、 $d^4$ 、 $d^5$  组态在八面体场中的能级相关图。

(4) 空穴规则。前面曾提到:  $d^2$  与  $d^8$ 、 $d^3$  与  $d^7$ 、 $d^4$  与  $d^6$  即  $d^n$  与  $d^{10-n}$  对弱场体系有完全相同的能级分裂, 对强场体系  $d^2$  与  $d^8$

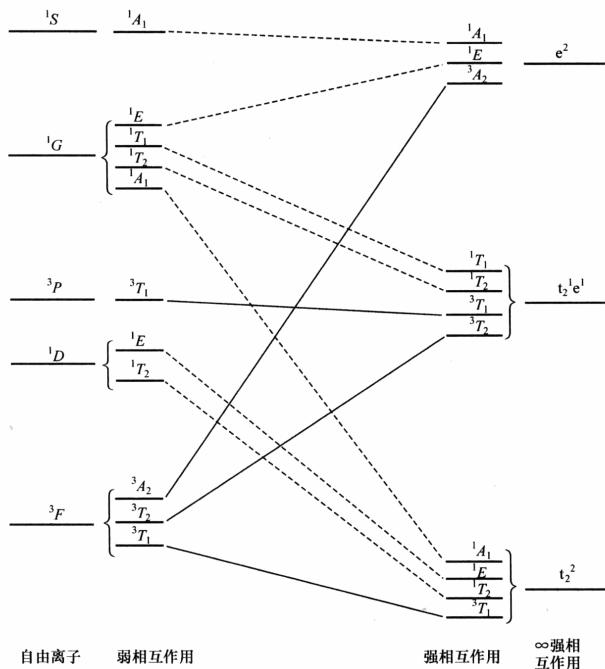
$$t_{2g}^2 - t_{2g}^4 e_g^4 \quad t_{2g}^2 e_g^1 - t_{2g}^3 e_g^3 \quad e_g^2 - t_{2g}^6 e_g^2$$

$t_{2g}$  轨道能级较低,  $t_{2g}$  轨道电子填得越多, 能级越低, 所以  $d^8$  组态的三种情况中  $t_{2g}^6 e_g^2$  能量最低,  $t_{2g}^5 e_g^3$  其次,  $t_{2g}^4 e_g^4$  能级最高, 在  $d^8$  组态中要把  $t_{2g}^6 e_g^2$  部分的能级分裂整体移到最低处,  $t_{2g}^4 e_g^4$  这部分放在最高, 即可得到  $d^8$  组态八面体场中的能级相关图。

(5) 更普遍的关系。以上是讨论  $d^n$  组态在八面体场中能级相关, 对四面体场( $T_d$ ),  $d$  轨道分裂也是  $e$  与  $t_2$ , 只是能量颠倒过来, 所以我们可以提出更普遍的关系:

$$d_{\text{八面体}}^n = d_{\text{四面体}}^{10-n} \quad \text{与} \quad d_{\text{四面体}}^n = d_{\text{八面体}}^{10-n}$$

互为颠倒关系。我们只要作出下列几种相关图:  $d_{\text{八面体}}^1$ 、 $d_{\text{八面体}}^2$ 、 $d_{\text{八面体}}^3$ 、 $d_{\text{八面体}}^4$ 、 $d_{\text{八面体}}^5$  就能得到  $d^1 \sim d^9$  在八面体和四面体环境中 18 种可能情况的相关图。其中  $d^5$  是特殊的, 它的 4 种相关图是等同的, 因为  $n=5$  时,  $d^n = d^{10-n}$ , 且  $d_{\text{八面体}}^5 = d_{\text{四面体}}^5$ 。

图 6-18  $d^2$  组态在八面体场中的能级分裂图

## 6.4 过渡金属原子簇化合物

### 6.4.1 簇合物中 M-M 间多重键

最早发现金属-金属之间存在四重键的化合物是  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , 金属 Re 晶体中 Re-Re 间距 276pm, 但  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  中 Re-Re 间距仅 224pm, 每个 Re 与四个 Cl 形成的四边形配位, 一般情况下两组  $\text{ReCl}_4$  若交错排列, 可获得较小的空间排斥能, 如  $\text{C}_2\text{H}_6$  中两组  $\text{CH}_3$  是交错排列。而实验证明在  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  中, 两组  $\text{ReCl}_4$  却是正重叠排列, 这是证明 Re-Re 间存在多重键, 无法旋转。

Re 原子的电子组态为  $[\text{Xe}]5d^5 6s^2$ , Re 以  $dsp^2$  杂化轨道与四个 Cl 形成  $\sigma$  键外, 还有 4 个 d 轨道各有 1 个 d 电子, 当两组  $\text{ReCl}_4$  沿  $z$  轴方向靠近时, 两个  $d_{z^2}$  轨道重叠形成  $\sigma$  键,  $d_{yz}-d_{yz}$ 、 $d_{xz}-d_{xz}$  相互重叠形成简并的  $\pi$  键,  $d_{xy}-d_{xy}$  形成  $\delta$  键, 如图

6-19(a)所示。后来发现  $\text{Cr}_2(\text{COOR})_4$ 、 $\text{Tc}_2(\text{COOR})_4\text{Cl}_2$  等金属簇合物也存在金属四重键,金属原子间除了形成三重键外,4个羧基与双金属还形成1个离域大  $\pi$  键,如图 6-19(b)所示。

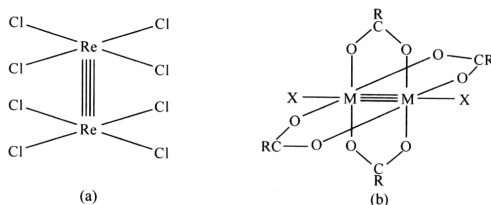


图 6-19 金属四重键化合物

(a)  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ; (b)  $\text{M}_2(\text{COOR})_4\text{X}_2$

#### 6.4.2 金属簇合物的几何构型与电子计数法

金属配合物是一个金属原子与几个配体形成的化合物。20 世纪 80 年代以来,合成出一类化合物——由几个金属原子轨道相互重叠形成多面体骨架结构,每个金属原子还带有配体,这样的化合物称为金属原子簇化合物。金属多面体骨架多取四面体、八面体构型,如  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ ,也有蝶形、锥形、三棱柱等其他构型。现介绍电子计数法,可用 18 电子规则来推测金属原子簇化合物的骨架构型(图 6-20)。

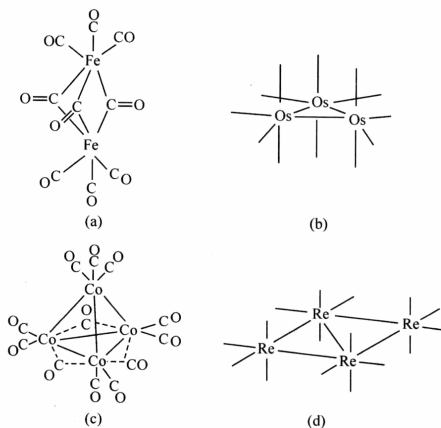


图 6-20 几种金属原子簇羰基化合物

(a)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ; (b)  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ; (c)  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ; (d)  $\text{Re}_4(\text{CO})_{16}$

## 1. 骨架多面体与金属键轨道

根据拓扑学,  $n$  个金属原子可形成封闭的几何图形与相应的金属轨道数, 如图 6-21 所示。4 个金属原子可形成正方形(4 个骨架轨道)、蝶形(5 个骨架轨道)、四面体(6 个骨架轨道); 5 个、6 个金属原子形成四方锥、三棱柱、八面体等构型, 分别对应 8 个、9 个、12 个骨架轨道。

## 2. 电子计数法

过渡金属原子(M)有 9 个价轨道(5 个 d 轨道, 3 个 p 轨道, 1 个 s 轨道), 在化合物中每个 M 周围可容纳 18 个电子达到稳定结构。在含  $n$  个金属原子的多核

原子簇合物中, 除金属原子本身的价电子和配体提供的电子外, 金属-金属间还互相重叠形成金属键。形成的金属键个数用  $b$  表示, 则

$$b = \frac{1}{2}(18n - g)$$

式中:  $g$  为价电子总数, 包括  $n$  个金属原子的价电子、所有配体提供的电子(CO 提供两个电子)、簇合物所带电荷数, 有时还包括嵌在金属原子簇骨架中的 H 或 C 原子的价电子。

现以  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  为例说明:

$$g = 4 \times 9 + 12 \times 2 = 60$$

$$b = \frac{1}{2} \times (18 \times 4 - 60) = 6$$

即 4 个 Co 原子形成 6 个金属键轨道, 几何构型应为四面体骨架。

又如  $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ :

$$g = 6 \times 9 + 15 \times 2 + 4 + 2 = 90$$

价电子总数包括 6 个 Rh 的价电子, 15 个羰基提供的电子, Rh<sub>6</sub> 骨架中 C 的 4 个价电子和簇合物带的二价负电荷, 总计为 90 个电子, 则

$$b = \frac{1}{2}(18 \times 6 - 90) = 9$$

6 个 Rh 之间形成 9 个金属键, 该金属簇合物的骨架结构为三棱柱。

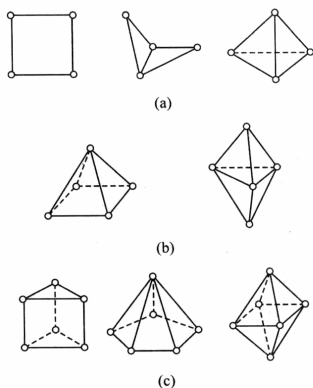


图 6-21  $n$  个金属原子可形成的多面体骨架  
(a) 4 个 M; (b) 5 个 M; (c) 6 个 M

## 6.5 原子团簇

20 世纪 80 年代初,化学家结合激光、分子束等先进技术,发现了一种介于原子与凝聚态之间的新的物质层次——原子团簇(简称团簇)。团簇是由几个乃至数百个原子或离子结合成相对稳定的微观或亚微观聚集集体,其物理和化学性质随所含的原子数目而变化。团簇广泛地存在于自然界各种过程,如宇宙尘埃的形成和演化、大气烟雾的成核和凝聚、燃烧中元素的合成和分解等,而实验室则可在极端化学条件(如激光溅射、电弧放电)下合成各种团簇。原子团簇的空间尺度在几纳米至几百纳米的范围内,许多性质既不同于单个原子、分子,又不同于固体、液体。人们把原子团簇看成是物质由原子、分子向大块物质转变的过渡状态,也称纳米团簇。

最早合成的碱金属团簇由几个原子至几十个原子,甚至上百个原子组成。这些团簇大多是通过质谱检测到它们的存在。实验发现团簇在生长过程中会出现幻数,即某些数目形成的团簇稳定性明显比相邻数目形成的团簇稳定性大(图 6-22)。对碱金属离子、稀有气体团簇(价层电子层为 8、18 满壳层),理论计算预测它们的结构是从多面体(如四面体、八面体、十二面体等)堆积长大的,如  $\text{Na}_n^+$  团簇的幻数  $n=8, 20, 40, 58, 70, 92, \dots$ ,  $\text{Xe}_n$  的幻数  $n=13, 55, 147, 309, \dots$ , 而  $\text{C}_n$  团簇则是近年研究较多的,下面分别介绍碳笼与碳纳米管。

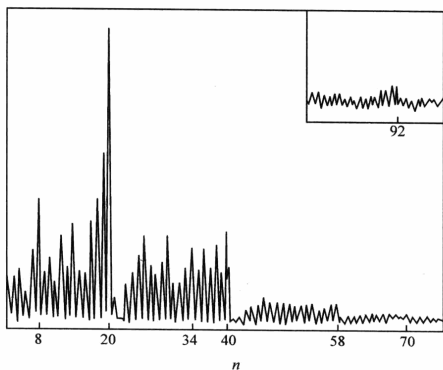


图 6-22  $\text{Na}_n^+$  团簇的激光质谱图

### 6.5.1 富勒烯碳笼

1985 年, Kroto 与 Smalley 等用激光溅射石墨,在质谱仪上检测到一系列碳原

子簇,其中  $C_{60}$  的丰度最高,其次为  $C_{70}$ 。他们预言  $C_{60}$  是由 12 个五边形和 20 个六边形构成的笼状圆球。1990 年, Kratschmer 等用电弧放电获得微量的  $C_{60}$ , 以后又证明了  $C_{60}$  确实是  $I_h$  对称性的直径 0.7nm 的足球烯。其中每个 C 原子都采用  $sp^2$  杂化, 与相邻 3 个 C 原子形成  $\sigma$  键, 还有 1 个 p 轨道参与整个笼的 60 个轨道的曲面大  $\pi$  键。常温下  $C_{60}$  分子不停地转动, 温度降到 90K 以下才会停下来。

$C_{60}$  的发现引发了全球的  $C_{60}$  热, 许多实验室争相合成  $C_n$  团簇。实验证明  $C_n$  团簇的幻数  $N=20, 24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, \dots$   $C_{70}$  是稳定性仅次于  $C_{60}$  的碳笼, 具有  $D_{5h}$  对称性, 可看成  $C_{60}$  从中剖开, 再接上 5 个六边形。从拓扑学分析, 碳笼所含的 12 个五边形必须分隔排列结构才稳定, 而 C 原子数少于 60 的团簇, 无法使 12 个五边形完全分离, 所以很难得到稳定结构。 $C_{60}$  以上的高碳富勒烯, 目前分离得到的也只有  $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{84}$  等。它们分别由 12 个五边形和 25、28、29、32 个六边形组成。从拓扑学观点, 每个分子都可能有几种以至几十种异构体, 但实际上只获得  $C_{76}(D_2)$ 、 $C_{78}(D_3, C_{3V})$ 、 $C_{84}(D_{2d}, D_2)$  (图 6-23) 等几种构型, 说明决定构型稳定性还有其他因素。

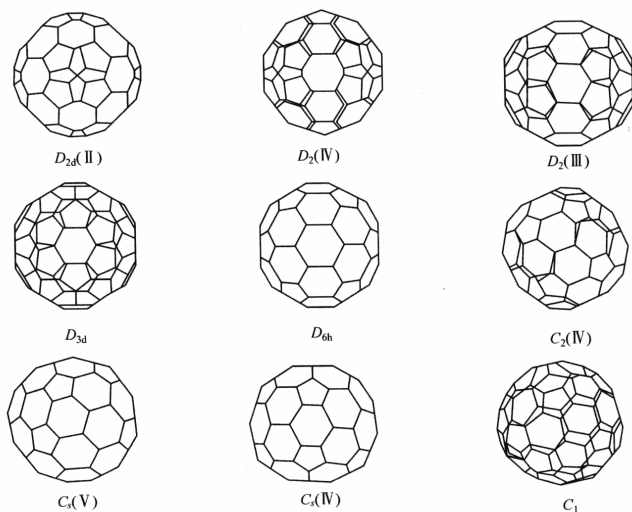


图 6-23  $C_{84}$  几种可能的拓扑结构

二十几年来, 富勒烯在碳笼外、碳笼内和碳笼上的化学修饰取得很大进展。

碳笼上的化学反应, 特别是  $C_{60}$ , 已合成各种各样的衍生物。例如,  $C_{60}$  与 H 反应生成  $C_{60}H_{36}$ 、 $C_{60}H_{18}$  等, 也可以直接卤化生成  $C_{60}X_n, \dots$

由于  $C_{60}$  笼较大, 内空腔可能填入某些原子或小分子, 一研究组将石墨浸泡在金属盐 ( $LaCl_3$ ) 溶液中, 通过激光溅射, 在质谱仪上检测到  $[C_{60}La]^+$  存在。为证明金属原子确实在笼内, 用激光束轰击碳笼, 碳笼每次失去一个  $C_2$ , 而不会失去金属原子, 激光不断轰击, 碳笼不断缩小, 直至某临界值, 以后碳笼分裂成碎片, 不同的金属有不同的临界值, 如  $[Cs@C_{48}]^+$ 、 $[K@C_{44}]^+$  (科学家用 @ 表示笼内嵌原子或分子)。若笼内不含金属原子时最小碳笼为  $C_{32}^+$ 。另一研究组用电弧放电处理稀土氧化物与石墨, 经分离获得纯净的碳笼嵌合物  $La@C_{82}$ 、 $Sc_3@C_{82}$  等。这也给人们一个启示, 不稳定的碳笼可通过嵌入金属原子达到稳定。近来相继合成出富勒烯内嵌金属  $Sc_3N@C_{66}$ 、 $Sc_3N@C_{68}$  等, 如图 6-24 (a)、(b) 所示。空的碳笼都不稳定, 且  $C_{66}$ 、 $C_{68}$  都不满足 12 个五边形分离原则, 但嵌入金属簇后能稳定存在。

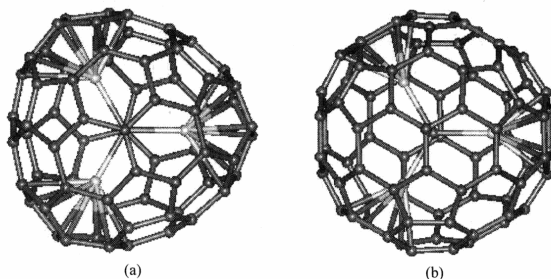
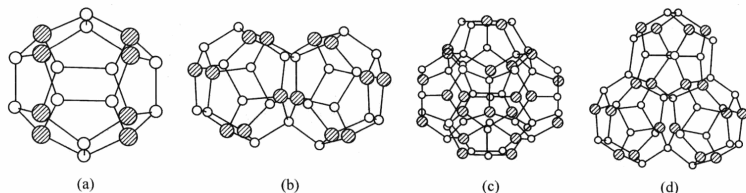


图 6-24 富勒烯内嵌金属

(a)  $Sc_3N@C_{68}$ ; (b)  $Sc_3N@C_{60}$ 

另一个发展方向是  $C_{60}$  掺杂,  $C_{60}$  与碱金属结合可形成超导体, 如  $C_{60}$  掺 K, 超导起始温度为 18K,  $Rb_3C_{60}$  起始温度为 29K。与一维有机超导体、二维金属氧化物高温超导体不同,  $C_{60}$  掺碱金属获得的超导体是各向同性的三维超导体。

还有一类化合物是笼上的碳原子被其他原子取代, 如 B、N 等, 已获得  $C_{60}$  被 N 取代的二聚体  $(C_{59}N)_2$ 。另一类很有特色的金属碳化物  $M_8C_{12}$ , 即  $C_{20}$  笼上 8 个 C 被过渡金属替代 (图 6-25)。首先合成出  $Ti_8C_{12}$ , 分子属  $T_h$  对称性。以后相继合

图 6-25 金属碳化物  $M_8C_{12}$  及其多聚体



成出  $Zr_8C_{12}$ 、 $Hf_8C_{12}$ 、 $Ti_xZr_{8-x}C_{12}$  以及  $Ti_8C_{12}$  的二聚体、三聚体、四聚体。

### 6.5.2 碳纳米管

1991年,饭岛(Iijima)发现碳纳米管,立即引起科技界极大关注。

碳纳米管分单壁与多壁两种。从高分辨电镜观察,多层碳纳米管由几层至十几层单壁纳米管同轴构成,层间距为  $0.34\text{nm}$  左右,相当于石墨  $\{0002\}$  面间距。碳纳米管的直径从零点几纳米到几十纳米,每一层管壁都是由碳六边形组成,相当于用二维石墨片卷曲而成,长度可达几十到几百纳米。图 6-26 展示一个二维石墨片,取其中方形虚线  $OAB'B$  所定范围,使  $OAB'B$  卷起来,端部再用半个富勒烯碳笼封顶,则形成碳纳米管。

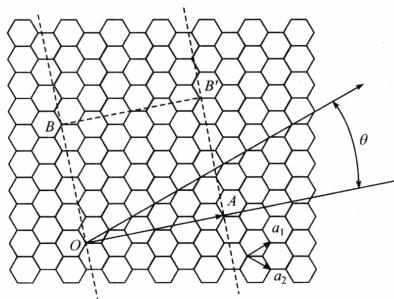


图 6-26 碳纳米管的卷曲角度

根据卷曲角度不同,碳纳米管可分为扶椅形[图 6-27(a)]、锯齿形[图 6-27(b)]和螺旋形[图 6-27(c)]三种。螺旋矢量  $C_h = na_1 + ma_2$ ,  $a_1$  和  $a_2$  为单位矢量,  $n, m$  为整数,螺旋角为基准线与  $a_1$  夹角。当  $n=m, \theta=30^\circ$ , 形成扶椅形碳纳米管; 当  $n$  或  $m=0, \theta=0^\circ$ , 形成锯齿形碳纳米管; 当  $\theta$  为  $0^\circ \sim 30^\circ$ , 则形成螺旋形碳纳米管。

碳纳米管的性能受它们的直径和螺旋角  $\theta$  影响。实验测定碳纳米管具有独特的电学性质,这是由于电子的量子限域效应所致。电子只能在单层石墨中沿碳纳米管轴向运动,径向运动受限制。扶椅形碳纳米管只需极小的能量就可使电子激发到空占据态,因此具有金属性。锯齿形与螺旋形碳纳米管,占据态与空态之间有一个小带隙,因此呈半导体性,随着碳纳米管直径增大,带隙变小趋于 0,碳纳米管从半导体变为导体。经测试碳纳米管与金刚石有相同的热导和独特的力学性质,它的抗张强度比钢高 100 倍,延伸率达百分之几,具有良好的弯曲性及弹性,可望成为复合材料的增强剂。除了碳纳米管外,人们还合成了其他材料的纳米管,如  $WS_2$ 、 $MoS_2$ 、BN 纳米管等。

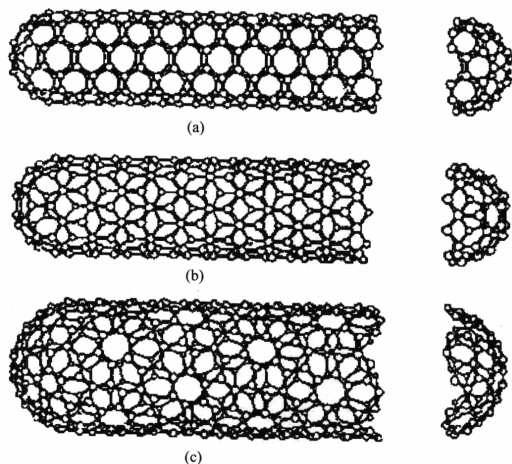


图 6-27 三种碳纳米管  
(a) 扶手形; (b) 锯齿形; (c) 螺旋形

## 6.6 次级键

近几年,人们发现介于狭义化学键和 van der Waals 力之间存在的各种强弱不等的相互作用形式,在文献上称为弱键(weak bonding)、半键(semibonding)、非键(non-bonding)和短接触(short contact)等。现在逐渐趋向于采用“secondary bonding”这一名称,它是 Alcock 总结百余个无机晶体结构特征后最先提出的。胡盛志将其译为“次级键”,也有论文译作“二级化学键”。氢键( $X-H\cdots Y$ )显然是次级键的一个类型,6.7 节将专门介绍。化学家很早就在化学反应过渡态理论中引入了次级键的概念。一个化学反应必然涉及旧键的断裂和新键的生成。在反应过程中形成的过渡态正是以次级键(常以点线表示)为特征的中间体或活化配合物。晶体结构测定、NMR 等谱学实验证明了次级键的存在。

鉴于次级键表现的多样性,我们按非金属原子间、非金属-金属原子间和金属原子间次级键分别加以介绍。

### 6.6.1 非金属原子间次级键

(1)  $Ph_2I_2(\mu-X)_2Ph_2$  ( $X=Cl, Br, I$ )。这类化合物的晶体结构报告是 Alcock 提出次级键这一新概念后的第一篇论文。该分子通过次级键  $I\cdots X$  形成中心对称

的平面分子,如图 6-28 所示,苯环则偏离平面。

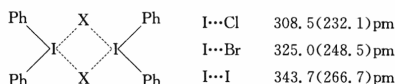


图 6-28 I...X 间的次级键

图 6-28 中右边所列出的 I...X 距离均比气相中双原子分子 IX 的键长(列于括号中)约长 76pm,但远小于 van der Waals 半径之和。可以肯定,Ph<sub>2</sub>IX 借次级键形成二聚体时涉及 I—X 键长的调整,因四个 I...X 键两两相等,两者可相差 4pm。二聚体的空间构型与 I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 分子相似,但后者桥联 I—Cl 键长仅 270pm。

(2) S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>。S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> 分子构型如图 6-29 所示。该分子形成网状结构,N 原子处在同一平面内,S 原子两两结合成键,键长 258pm,比一般 S—S 共价单键 206pm 长,但比 S 原子 van der Waals 半径和(368pm)短得多。在通常结构中,N 原子形成 3 个共价单键,S 原子形成 2 个,可是 S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> 分子中却相反。

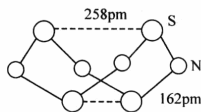


图 6-29 S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> 分子构型

### 6.6.2 非金属-金属原子间次级键

由于金属原子 van der Waals 半径难以确定,一个可靠的次级键判据是短接触不超过金属-非金属原子单键键长 100pm。例如,在判断一类 Rh(II) 配合物中是否存在 Rh(II)...Cl 次级键时,考虑到 Rh(II)—Cl 键长一般为 237pm,因此 337pm 可作为衡量次级键的键长上限。

例如,晶体中 VO(acac)<sub>3</sub> 和吡啶(Py)分子通过次级键结合在一起,根据实验测定 V 原子与周围的 6 个配位原子的键长值以及数据计算所得的键价如下:

键	V—O <sub>(a)</sub>	<V—O <sub>(e)</sub> >	V...N
键和/pm	157	201	248
键价	1.86	0.52	0.17

键价和为 4.11,和 V 的四价氧化态相近。

Sn<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 的分子结构示于图 6-30 中,该分子呈八元环,如图 6-30(a)所示,图 6-30(b)、(c)则画出分子两个不等价的 Sn 原子周围的配位情况。根据实验测定的原子间距离数据和下表所列的参数,可计算 Sn(1)和 Sn(2)周围原子间的键价如下:

Sn(1)	键长/pm	键 价	Sn(2)	键长/pm	键 价
	206	0.55		205	0.56
	210	0.52		220	0.44
	216	0.47		228	0.39
	267	0.22		239	0.33
	283	0.18		249	0.28
	322	0.12		331	0.10
键价和		2.07	键价和		2.10

从所得结果看,若不考虑 Sn 原子周围的次级键,Sn 原子呈三角锥形,孤对电子方向的配位不完整,也不满足键价和规则,而计算次级键后,可得到较完整的图像。

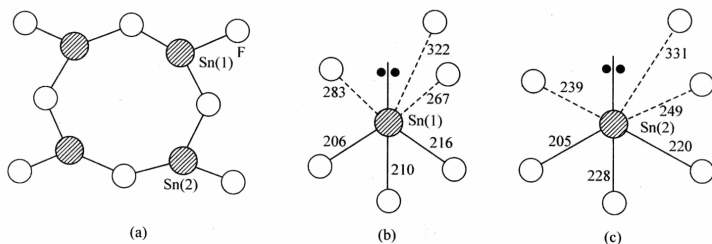


图 6-30  $\text{Sn}_4\text{F}_8$  的结构与配位情况

(a) 分子结构; (b) Sn(1) 的配位; (c) Sn(2) 的配位

### 6.6.3 金属原子间次级键

我们选择货币金属的次级键做一简介。与前面讨论的次级键不同,现在没有孤对电子的作用,但其结构化学内容仍然丰富多彩。

(1)  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ 。Au 可形成多种次级键,如  $\text{Au}\cdots\text{N}$ 、 $\text{Au}\cdots\text{H}-\text{C}$ 、 $\text{Au}\cdots\pi$  和  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  等。其中以  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  次级键最为引人注目,称为亲(亚)金(Auophilic)效应。以二聚来说,至今已发现以下 5 种  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  成键方式,其  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  距离一般在 320pm 左右,注意 Au 的共价半径、金属原子半径和 van der Waals 半径分别为 300pm、288pm 和 332~340pm。二聚 Au 原子间的次级键如图 6-31 所示。

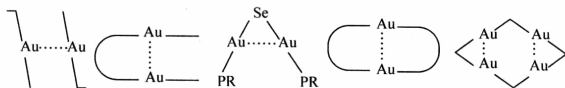


图 6-31 二聚 Au 原子间的次级键

已从剑桥数据库检索得到  $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$  在 van der Waals 半径和以内的连续键长分布。对于上述亲和作用, Hofmann 认为应用  $(n-1)d$  和  $ns$  对  $np$  空轨道的杂化即可解释。Pyykkö 将这类次级键归纳为  $s^2\cdots s^2$  和  $d^{10}\cdots d^{10}$  间所谓“闭壳层强相互作用”。揭示次级键本质, 还有待理论工作者的进一步努力。

(2)  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 。Ag 不像 Au 那样呈强的亲和作用, 要形成  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  次级键较难, 而形成接近金属键的化合物就更难。唯一接近金属键距离 289pm 的是化合物  $[\text{Ag}_2(\text{PhCS}_2)_2]_n$ 。大多数化合物中,  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  间距在 300pm 附近或更长。文献报道 Ag 的 van der Waals 半径和为 340~344pm, 多核 Ag 形成的笼状物的  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  间距均小于 340pm, 乙炔阴离子  $\text{C}_2^{2-}$  分别嵌于 Ag 所形成的八面体、单帽三方柱和单帽八面体等中间。

(3)  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 。无论在小分子配合物还是生物大分子中均发现这类次级键。前者如  $\text{Cu(II)}$  的脲和乙酸多元配合物  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{Ur})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 它的  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  距离 261.3(2)pm, 比 van der Waals 半径和(280~286pm)短很多, 但比细胞色素 c 氧化酶中双硫桥联的  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  距离 250pm 长。

有意思的是, 连接两个金属原子的双硫桥结构在固氮酶活性中心大量出现, 如图 6-32 所示。它是著名的 FeMo 辅因子核心部位, 显然是金属原子间的整体协同效应, 而非个别原子在起固氮作用。

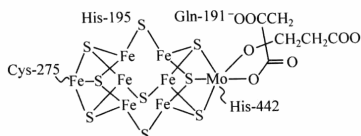


图 6-32 固氮酶活性中心 FeMo 辅因子

## 6.7 氢 键

### 6.7.1 氢键产生的条件和影响

在有些化合物中, 氢原子几乎可以同时和两个电负性很大、原子半径较小的原子(如 O、F、N 等)相结合, 形成  $\text{X-H}\cdots\text{Y}$  的氢键。其中 X、Y 可以是相同原子, 也可以是不同原子, 如  $\text{F-H}\cdots\text{F}$ 、 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{N-H}\cdots\text{O}$  等。

实验测定氢键键能介于共价键与 van der Waals 力之间(表 6-3)。氢键与共价键类似, 也具有方向性和饱和性, 但不像共价键那样确定, 键长、键角可在较大的范围内变化, 有一定的灵活性。分子间的作用力——van der Waals 力主要由静电作用产生。氢键中, 电负性强的 X、Y 原子与 H 之间也存在很强的静电作用。

表 6-3 常见氢键的键长、键能

氢 键	键长/pm	键能/(kcal · mol <sup>-1</sup> )	化合物
F—H...F	255	6.7	(HF) <sub>n</sub> $n < 5$
O—H...O	285	4.5	H <sub>2</sub> O
	276	4.5	H <sub>2</sub> O
	270	6.2	CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
	269	7.0	(HCOOH) <sub>2</sub>
N—H...F	268	5.0	NH <sub>4</sub> F
N—H...N	338	1.3	NH <sub>3</sub>
	319		NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
		3.28	(HCN) <sub>2</sub>
C—H...N		4.36	(HCN) <sub>3</sub>

氢键的强弱与 X、Y 的电负性有关,电负性越大氢键越强;与 Y 的半径大小也有关系,半径越小则越能接近 H—X,因此氢键越强。例如,F 的电负性最大而半径很小,所以 F—H...F 是最强的氢键,O—H...O 其次,O—H...N 更弱。Cl 电负性虽然较大,但是它的原子半径也大,所以氢键 O—H...Cl 很弱。氢键可以分为分子间氢键和分子内氢键两大类。例如,常见的水、(HF)<sub>n</sub>、二聚甲酸 (HCOOH)<sub>2</sub> 等都存在分子间氢键。分子内氢键大多存在于有机化合物中,如邻位硝基苯酚中的羟基 O—H 可与硝基的氮原子生成分子内氢键。还有一种内氢键,如 NH<sub>4</sub>OH 分子中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 是以氢键连接。

氢键形成条件是:①所有合适的质子给体和受体都能用于形成氢键;②若分子几何构型适合形成六元环的分子内氢键,则形成分子内氢键大于形成分子间氢键趋势;③分子内氢键形成后,剩余合适的质子给体与受体间会形成分子间氢键。

### 6.7.2 几种重要化合物的氢键

#### 1. 水

水是地球上数量最多的化合物之一,与人们的生活、动植物生长、工农业生产密切相关。由于水的结构在不同温度、压力下都有变化,几个世纪前人们就开始研究水的结构,这种研究一直持续至今。

气态单个水分子的结构已确定 O—H 键长 95.7pm,∠HOH 为 104.5°。在冰、水或水合物晶体中,H<sub>2</sub>O 分子均可看成按四面体方向分布的电荷体系。水分子的两个氢原子指向四面体的两个顶点,显正电性。氧原子上的两对孤对电子指向四面体另外的两个顶点,显负电性。正电性一端常和另一水分子的负电性一端或其他负离子结合,形成 O—H...O、O—H...N 或 O—H...Cl 型氢键;负电性的一

端常和正离子或其他分子的正电性一端结合,形成  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 、 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$  等形式的氢键。

常压下,水冷至  $0^\circ\text{C}$  以下即可形成六方晶系( $I_h$ )的冰。实验测定冰共有 I ~ IX 九种晶型,其中 I 又可分为六方  $I_h$  和立方  $I_c$ ,生活中常见的冰、雪、霜都属于这种结构。 $0^\circ\text{C}$  时,冰的六方晶系参数为  $a=452.27\text{pm}$ ,  $c=736.71\text{pm}$ 。晶胞中包含 4 个水分子,空间群为  $P6_1/mmc$ ,密度为  $0.9168\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在冰的晶体中,氢原子核为无序分布,氢原子与近端氧原子的平均距离为  $97\text{pm}$ ,与远端氧相距约为  $179\text{pm}$ 。真空中,控制温度在  $133\sim 153\text{K}$ ,可从水蒸气直接结晶成立方晶系的冰  $I_c$ 。 $I_c$  晶体中氧原子排列和金刚石相似,而氢原子也是无序排列。

冰在加压条件下,还可转变成一系列不同晶型 II ~ IX,其中 VII 与 IX 为低温时的晶型。选择其中几种晶型的结构图组成图 6-33。各种高压晶型的冰,其密度都比冰 I 高(II  $1.17\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , III  $1.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , IV  $1.29\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , V  $1.23\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , VI  $1.31\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , VII  $1.65\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , IX  $1.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。其原因不是高压下氢键  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  缩短,而是 O 原子配位数增加,出现 O 和 O 的非键配位,使其密度增大。

液态水的结构也有多种变化,至今仍是研究热点,国内外学者用分子动力学模拟进行液态水的结构研究。

## 2. 醇与羧酸

在结晶醇中,分子通常用折链状氢键联合成聚合体,如图 6-34 所示。

甲醇晶体就具有这种链状结构,氢键长度为  $266\text{pm}$ 。晶体熔化时形成链状或环状联合体,一般氢键未破坏。从液态变为气态,氢键受到破坏,汽化热与沸点均明显升高。有人发现甲醇蒸气中有四聚体存在,它的结构可能是四个氢键组成的正方形结构,如图 6-35 所示。

季戊四醇形成四方晶体,氢键键长  $269\text{pm}$ 。把氧原子连接成与甲醇四聚体相同的正方形结构(图 6-36),大圆圈表示氧原子,中圆圈表示碳原子,小圆圈表示与碳原子连接的氢原子,双线表示氢键。

许多羧酸由于氢键可产生二聚体,如乙酸二聚体中氧氢键长度为  $107.5\text{pm}$ ,比冰中  $101\text{pm}$  大得多,这是由于氢键强度减弱所致。氢键对晶体物理性质的影响在乙二酸中表现很突出。乙二酸有两种无水晶型。 $\alpha$  型晶体形成氢键结合的分子层,因此很容易解离,一层层剥开。 $\beta$  型晶体含有长分子链结构,两种晶型中氢键长度约为  $265\text{pm}$ 。二者的结构如图 6-37 和图 6-38 所示。其他羧酸都有类似结构,如丁二酸  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 、戊二酸  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 、己二酸  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  等。

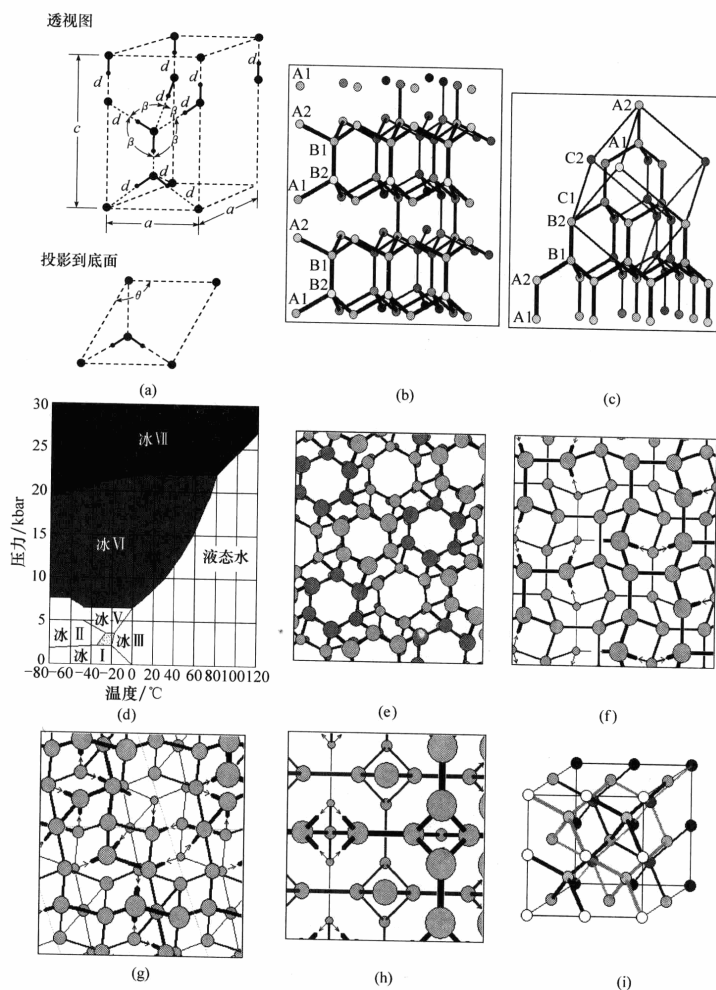


图 6-33 冰的各种晶型结构

(a)  $I_h$  晶胞; (b)  $I_h$ ; (c)  $I_c$ ; (d) 不同压力下冰的结构; (e) II; (f) III; (g) V; (h) VI; (i) VII 型冰的晶胞  
 $1\text{bar}=10^5\text{Pa}$



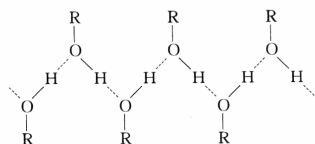


图 6-34 醇的链式结构

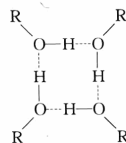
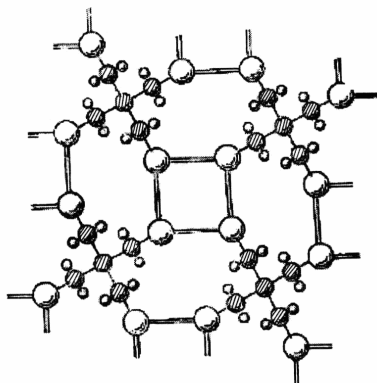
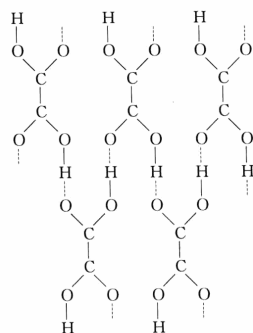
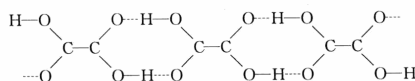


图 6-35 甲醇四聚体

图 6-36 季戊四醇  $C(CH_2OH)_4$  结构

● 氧原子; ● 碳原子; ○ 氢原子

图 6-37 乙二酸  $\alpha$  型晶体的层状结构图 6-38 乙二酸  $\beta$  型晶体的链结构

### 3. 核酸中的氢键

核酸是生物遗传的重要物质基础。它可分为两类:脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA),前者是遗传信息的携带者,后者在生物体内蛋白质合成中起重要作用。DNA 由两条多核苷酸链组成,链中每个核苷酸含一个戊糖、一个磷酸根和一个碱基。碱基分两类:一类是单环的嘧啶,如胸腺嘧啶(T)、胞嘧啶(C);另一类为双环的嘌呤,如腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)。两链的碱基通过氢键相互配对,A 和 T 之间形成两个氢键,G 和 C 之间形成三个氢键。

DNA 的两条长链因空间结构要求,形成右手螺旋结构。碱基间距离

0.34nm, 每个螺旋周期含 10 对碱基, 长 3.4nm, 如图 6-39 所示。

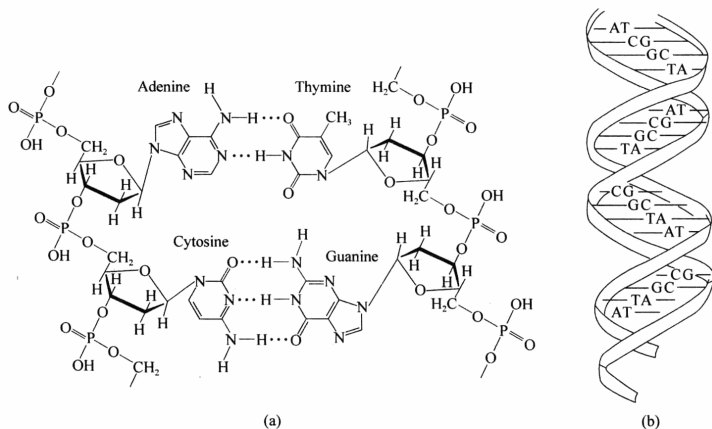


图 6-39 腺嘌呤和胸腺嘧啶生成由两个氢键连接的互补对的示意图

### 习 题 6

- 6.1 写出  $B_2H_6$  和  $B_5H_9$  的 styx 数, 画出相应的结构图, 并指出 s、t、y、x 字母的含义。
- 6.2 导出  $B_6H_{10}$  可能的 styx 数, 并画出对应的结构图。
- 6.3 根据式(6-11)求出  $B_5H_{11}$ 、 $B_6H_{10}$  可能的异构体数目。
- 6.4 试用  $Wade(n+1)$  规则分析封闭硼笼  $(BH)_n^{2-}$  ( $n=5, 6, 12$ ) 的成键情况。
- 6.5 试用唐敖庆拓朴规则分析二十面体碳硼烷  $C_2B_{10}H_{12}$  的成键情况。
- 6.6 卤素离子、 $NH_3$ 、 $CN^-$  配体形成的配位场强弱次序怎样? 试从分子轨道理论说明其原因。
- 6.7 在八面体配合物中过渡金属离子  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{xy}$  轨道哪个能量高? 试用分子轨道理论说明其原因。
- 6.8 对于电子组态为  $d^4$  的八面体过渡金属离子配合物, 试计算:
  - (1) 分别处在高、低自旋基态时的能量;
  - (2) 当高、低自旋构型具有相同能量时, 电子成对能  $P$  和晶体场分裂能  $\Delta$  的关系。
- 6.9 配合物  $[Co(NH_3)_4Cl_2]$  只有两种异构体, 若此配合物为正六边形构型, 有几种异构体? 若为三角柱形时, 又有几种异构体? 该配合物应是什么构型?
- 6.10 将  $C_2H_6$  和  $C_2H_4$  通过  $AgNO_3$  溶液, 能否将它们分开? 如果能分开, 简要说明微观作用机理。
- 6.11 判断下列金属离子是高自旋还是低自旋, 画出 d 电子的排布方式, 说明金属离子的磁性, 计算晶体场稳定化能。

- $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ,  $\text{FeF}_6^{3-}$
- 6.12 作图表示  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  中  $\text{Pt}^{2+}$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  间化学键的轨道叠加情况并回答:
- (1)  $\text{Pt}^{2+}$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  间化学键对 C—C 键强度的影响;
  - (2)  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  是否符合 18 电子规律? 解释其原因。
- 6.13 作图给出下列每种配位离子可能出现的异构体:
- (1)  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ ;
  - (2)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ ;
  - (3)  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$ 。
- 6.14 许多  $\text{Cu}^{2+}$  的配位化合物为平面正方形结构, 试写出  $\text{Cu}^{2+}$  的 d 轨道能级排布及电子组态。
- 6.15  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  是正方形的反磁性离子,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  是顺磁性离子(四面体形), 试用价键理论或晶体场理论解释。
- 6.16 试解释过渡金属羰基配合物的一些现象:
- (1) 虽然 O 的电负性较高, 但连接金属的配位原子总是 C;
  - (2) 虽然 CO 与  $\text{N}_2$  是等电子体系, 但分子氮配合物稳定性较差;
  - (3) 中心金属离子常处于低氧化态。
- 6.17  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  是个毒性很大的化合物:
- (1) 试根据所学的知识说明其几何构型;
  - (2) 用晶体场理论描述基态的电子状态;
  - (3) 能否观察到 d-d 跃迁谱线? 为什么?
- 6.18 试用群论知识推导 d 轨道在平面四方场中的能级分裂(弱场方案)
- 6.19  $d^3$  组态在八面体强场中能级如何分裂?
- 6.20 金属团簇  $\text{M}_5$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) 有 21 种异构体, 试画出它们的拓扑结构。
- 6.21 计算下列各团簇的价电子数, 并预测它们的几何构型:
- $\text{Sn}_4^{4-}$ ,  $\text{Sn}_3\text{Bi}_2$ ,  $\text{Sn}_3\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Sn}_5\text{Bi}_4$
- 6.22 试用 12 个五边形和 8 个六边形构成  $\text{C}_{36}$  笼的结构。
- 6.23 单壁碳纳米管有几种结构? 各自导电性如何? 若半径增大导电性将如何变化?
- 6.24 请用电子计数法推测下列中心有 C 原子的金属团簇羰基配合物的几何结构:
- (1)  $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$  (2)  $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}$  (3)  $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$  (4)  $[\text{Ni}_8\text{C}(\text{CO})_{16}]^{4-}$
- 6.25 写出羰基化合物  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9(\mu_2\text{-CO})_3$  的结构式, 说明它是否符合 18 电子规则。已知端接羰基的红外伸缩振动波数为  $1850 \sim 2125\text{cm}^{-1}$ , 而桥式羰基的振动波数为  $1700 \sim 1860\text{cm}^{-1}$ , 试解释原因。
- 6.26 用 18 电子规则(电子计数法)推测下列团簇化合物的几何结构:
- (1)  $\text{Fe}_9(\text{CO})_{18}$  (2)  $[\text{Co}_6\text{N}(\text{CO})_{15}]^-$  (3)  $[\text{Fe}_4\text{RhC}(\text{CO})_{14}]^-$  (4)  $\text{Ni}_8(\text{CO})_8(\text{PPh})_{12}$
- 6.27 水和乙醚的表面能分别为  $72.8\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $17.1 \times 10^{-7}\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 试解释两者存在如此大差异的原因。
- 6.28  $20^\circ\text{C}$  时邻位和对位硝基苯酚在水中与苯中的溶解度之比分别为 0.39 和 1.93, 试用氢键说明差异原因。
- 6.29 实验测定水杨酸(羟基苯甲酸)邻位、间位、对位异构体的熔点分别为  $159^\circ\text{C}$ 、 $201.3^\circ\text{C}$ 、

213℃, 试用氢键解释。

- 6.30 尖晶石的化学组成可表示为  $AB_2O_4$ , 氧离子紧密堆积构成四面体孔隙和八面体孔隙, 当金属离子 A 占据四面体孔隙时, 称为正常的尖晶石; 而 A 占据八面体孔隙时, 称为反式尖晶石。试从配位场稳定化能计算结果说明  $NiAl_2O_4$  是何种尖晶石结构。
- 6.31 乙酸甲酯(沸点 57.1℃)和甲醇(沸点 64.7℃)是共沸物不易分离, 工业上采取加水萃取蒸馏, 试解释原因。
- 6.32 乙醇和二甲醚为同分异构体, 但乙醇的沸点是 78℃, 汽化热是  $42.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 二甲醚的沸点是 -24℃, 汽化热是  $18.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试从化学键说明它们的差异。

### 参 考 文 献

- 胡盛志. 2001. 晶体化学中的次级键. 大学化学, 16(3):6
- 江元生. 1999. 结构化学. 北京: 高等教育出版社
- 林连堂. 1989. 分子结构. 福州: 福建科学技术出版社
- 唐敖庆等. 1979. 配位场理论. 北京: 科学出版社
- 徐光宪. 1965. 物质结构简明教程. 北京: 高等教育出版社
- 张立德, 牟季美. 2001. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社
- 周公度. 1982. 无机结构化学. 北京: 科学出版社
- Cotton F A, Wilkinson F R S. 1980. 高等无机化学. 第三版. 北京师范大学等译. 北京: 人民教育出版社
- Dewar M J S. 1979. 有机化学分子轨道理论. 戴树珊等译. 北京: 科学出版社
- Pauling L. 1966. 化学键的本质. 卢嘉锡等译. 上海: 上海科学技术出版社
- Verkade J G. 1996. Molecular Bonding and Vibrations. 2nd ed. New York: Springer-Verlag
- Wells A F. 1984. Structural Inorganic Chemistry. 5th ed. London: Oxford University

## 第 7 章 晶体学基础

### 7.1 晶体结构的周期性和点阵

#### 7.1.1 晶体及其性质

远古时期,人类从宝石(图 7-1、图 7-2)开始认识晶体。红宝石、蓝宝石、祖母绿等晶体以其晶莹剔透的外观、棱角分明的形状和艳丽的色彩,震撼人们的感官。名贵的宝石镶嵌在帝王的王冠上,成为权力与财富的象征。而现代人类合成出来的晶体,如超导晶体  $\text{YBaCuO}$ 、光学晶体  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ 、磁学晶体  $\text{NdFeB}$  等高科技产品,则推动人类的现代化进程。



图 7-1 制成装饰品的天然宝石

固态物质可分为两类:一类是晶态,另一类是非晶态。晶态物质(晶体)在自然界中大量存在,如高山岩石、地下矿藏、海边砂粒、两极冰川、人类制造的金属、合金、水泥制品及食品中的盐、糖等。这类晶态物质内部的原子、离子或分子在空间中按某种规律周期性地排列。另一类固态物质,如玻璃、明胶、塑料制品等,它们内部的原子、分子排列杂乱无章,没有周期性规律,通常称为玻璃体、

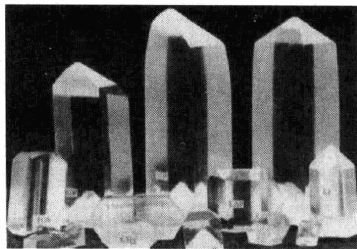


图 7-2 人工晶体

无定形物或非晶态物质。

晶体是由原子或分子在空间按一定规律周期重复排列构成的固态物质,在三维空间具有周期性。周期性是晶体结构最基本的特征。由于具有这一特殊的微观结构,晶体材料具有以下性质:

(1) 生长过程中会自发形成确定的多面体外形。晶体在生长过程中自发形成晶面,晶面相交成为晶棱,晶棱聚成顶点,使晶体具有某种多面体外形的特点。熔融的玻璃体冷却时,随着温度降低,黏度变大,流动性变小,逐渐固化成表面光滑的无定形物,工匠因此可将玻璃体制成各种形状的物品,它与晶体有棱、有角、有晶面的情况完全不同。

(2) 均匀性。一块晶体内部各部分的宏观性质是相同的,如有相同的密度、相同的化学组成等。晶体的均匀性来源于晶体由无数个极小的晶体基本单元(晶胞)组成,每个基本单元中原子、分子按相同的结构排列而成。气体、液体和非晶态的玻璃体也有均匀性,但那些体系中原子无规律地杂乱排列,体系中原子的无序分布导致宏观上统计结果的均匀性。

(3) 各向异性。晶体在不同的方向上具有不同的物理性质,如不同的方向具有不同的电导率、折光率和机械强度等。晶体的这种特征是由晶体内部原子或分子的周期性排列决定的。在周期性排列的微观结构单元中,不同方向的原子或分子的排列情况是不同的,这种差异通过成千上万次叠加,在宏观上体现出各向异性。而玻璃体等非晶态物质,微观结构的差异由于无序分布而平均化了,所以非晶态物质是各向同性的。例如,玻璃的折光率是各向等同的,我们隔着玻璃观察物体就不会产生视差变形。

(4) 有确定的熔点。晶体加热至熔点开始熔化,熔化过程中温度保持不变,熔化成液态后温度才继续上升。而非晶态玻璃体熔化时,随着温度升高,黏度逐渐变小,变成流动性较大的液体。

(5) 对称性。晶体的外观与内部微观结构都具有特定的对称性,它与晶体内部呈周期性分布的原子或分子的排列方式密切关联。晶体的对称性在后面章节中会专门介绍。

### 7.1.2 周期性与点阵结构

#### 1. 周期性

不同物质的晶体,其内部原子、分子的排列方式是丰富多样、各不相同的。但这些晶体有一个共同的基本特点:它们内部结构都具有明显的空间排列上的周期性。周期性是个广义的物理概念,指一定数量的同类物体在空间排列上每隔一定距离重复出现。例如,我们在街上行走,看到马路两旁每隔 50m 有一个

路灯,我们说路灯的排列是周期性的。一个周期性的结构中有两个要素:①周期性结构中重复出现的内容,称为结构基元;②重复周期的大小与方向,即平移矢量。

## 2. 点阵与平移群

点阵是空间中一组无限的点,它必须满足以下条件:每个点都具有完全相同的周围环境,在平移的对称操作下(连接点阵中任意两点的矢量,按此矢量平移),所有点都必须能复原。点阵是我们对呈周期性排列的物体的数学抽象表达,平移群是它的代数描述。

一组落在直线上的点构成的点阵称为直线点阵。例如,无数个互相接触、沿直线方向排列成一行的直径为  $a$  的相同圆球构成了等径球密置列。密置列中重复着的基元是圆球,而重复的基本周期是  $a$ 。为了研究其结构的周期性,我们将密置列中每个球的球心抽出来,可以得到分布在一条直线上无穷多个等距离的点。这一组呈周期性间隔的点列称为直线点阵。直线点阵中相邻二个点阵点的间隔即结构的基本周期为  $a$ ,平移向量  $\mathbf{a}$  称为直线点阵的基本向量。同理,我们可从平面密置层中抽象出相应的点阵,这是一个在二维空间无限伸展的平面点阵。平面点阵中必可找到构成二维平面点阵最小重复周期的两个独立而互不平行的基本向量  $\mathbf{a}$  和  $\mathbf{b}$ ,用于描述该二维点阵。其平移群代数描述如下:

$$\mathbf{T}_{mn} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} \quad (m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

从点阵的定义可以看出,不是任意的一组点都能称为点阵。只有“按连接其中任意二点的向量平移后能复原的一组点”才能称为点阵。首先,点阵中所包含的点数是无限的。其次,点阵中的每个点阵点均具有相同的周围环境。我们观察图7-3的二维平面几组点,在(a)组点中,每个点周围的环境不完全相同,所以不是点阵点;(b)组与(c)组点,每个点的周围环境都相同,连接任意两点所得到的平移矢量(如  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$  矢量)作用在两组点上,图形都能复原,所以是点阵。

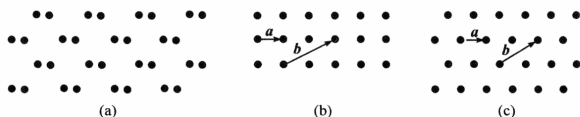


图 7-3 平面中的几组点

## 3. 平面格子

若我们用两组交叉的平行线将点阵点连接起来,所得到的网格称为平面格子,网格中面积最小的平行四边形称为素格子。这里要特别指出,由结构中抽象

出来的点阵,是结构中客观存在的周期性决定的,是确定的;但将点阵划分为格子的方式可以多种多样,是相对的。因此,在划分和选取平面格子需要作一定的规定:①尽量选取形状较规则的;②尽量选取对称性高的;③在满足对称性高的前提下,选取面积较小的平行四边形。按照上述原则选取的格子称为正当格子。

平面点阵的正当格子可有四种形状:正方格子、六方格子、矩形格子和一般平行四边形格子,其中矩形格子又分简单格子和带心格子两种,如图 7-4 所示。

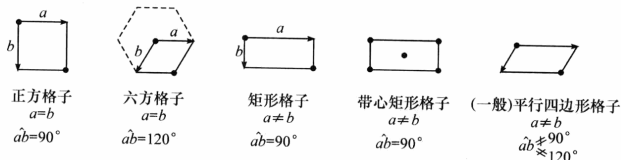


图 7-4 平面格子的正当单位

请注意,六方格子包含了六重旋转轴的对称性,每个点阵点周围有 6 个点阵点相邻,但六方格子的基本单位必须取平行四边形。

#### 4. 结构基元

我们研究的晶体含有各种原子、分子,它们按某种规律排列成基本结构单元,可将结构基元抽象为点阵点。现讨论如何选取结构基元。

我们先观察二维周期排列的一些原子、分子。图 7-5(a)为金属 Cu 的一层平面排列,每个 Cu 原子可抽取一个点阵点。在二维平面中,可将点阵点连接成平面格子。由于平面格子是由二组交叉的平行线划分的,每个格子的顶点被 4 个格子共有,只算  $1/4$  点阵点, Cu 的平面格子含  $4 \times 1/4$  点阵点,即一个阵点,称为素单位。图 7-5(b)是 NaCl 晶体结构的二维平面图。晶体中有两种离子(若  $\text{Na}^+$  取空心点位置,  $\text{Cl}^-$  取黑点位置),  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  交替排列。最基本的单元应该包含一个  $\text{Na}^+$  和一个  $\text{Cl}^-$ , 由于  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  是 1:1 存在,因此可任选其中一种原子位置取点阵点,或选  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  的中点为点阵点,为方便起见,一般选在原子上。在划分平面的格子时,有两种可能,一种取 4 个点阵点围成的正方形格子,仅含一个点阵点,是素单位;而另一种取法为更大的带心正方形格子,格子里有  $4 \times 1/4 + 1 = 2$  个点阵点,称为复单位。平面格子划分时,在保证对称性高的前提下,应尽可能取面积较小的单位,所以一般取第一种格子。

图 7-5(c)和(d)都是石墨的平面结构图,石墨由  $n$  个六元碳环共用顶点、共用边连接而成。每个六元碳环可取作一个结构基元(点阵点),这个点阵点可取在六元环的中心[图 7-5(c)],或取在六元环的某个碳原子上[图 7-5(d)],不论取在什么地方,划分出来的平面格子形状、大小都是一样,内容也一样,都含有 2 个碳原子和



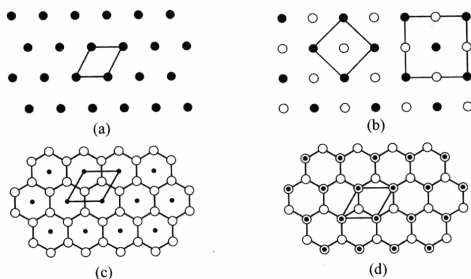


图 7-5 二维点阵格子的划分

3 个 C—C 键。

### 5. 空间格子

讨论二维点阵结构后,进一步分析晶体结构。晶体结构是在三维空间伸展的点阵结构。由晶体结构抽取的空间点阵中,一定可以找出与 3 个基本周期对应的 3 个互不平行的矢量  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 。与空间点阵对应的平移群是

$$T_{mnp} = ma + nb + pc \quad (m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

平移  $a$ 、 $b$ 、 $c$  矢量将点阵点相互连接起来,可将空间点阵划分为空间格子,空间格子将晶体结构截成一个包含相同内容的单位,这个基本单位称为单位点阵或素单胞,它是一个平行六面体。从图 7-6 可以看出,素单胞的取法可以多种多样。为此,对素单胞的取法作出如下规定:①  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个基本矢量构成右手坐标系;② 基本矢量必须尽量与高对称性的方向重合;③ 素单胞的体积必须最小;④ 基本矢量  $a$  最小、 $b$  次之、 $c$  最大;⑤  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个基本矢量间的夹角全部为钝角或全部为锐角。

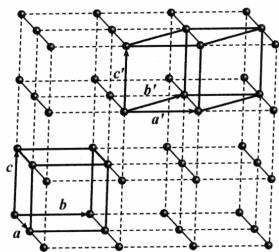


图 7-6 空间点阵

在空间点阵中,结构基元的选取与上面介绍的一维和二维点阵一样。例如,在金属铜晶体(图 7-7)中,每个原子都具有相同的周围环境,每个原子都作为一个结构基元,由这些结构基元抽象出来的点符合点阵定义的要求。金属铜的面心立方单位可画出只含 1 个原子的平面六面体单位(图 7-7 中虚线),整个晶体可按这种单位堆砌而成。图 7-8 为 NaCl 晶体的空间结构,我们可把点阵点选取在  $\text{Na}^+$  或  $\text{Cl}^-$  上,结构基元应该包含一个  $\text{Na}^+$  和一个  $\text{Cl}^-$ 。

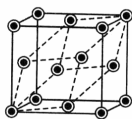


图 7-7 金属铜晶体结构

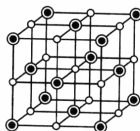


图 7-8 NaCl 晶体结构

### 7.1.3 晶胞

晶胞是晶体组成的基本单元,它可以是仅包含一个点阵点的素单胞,也可以是

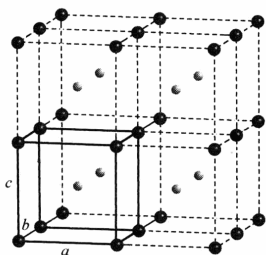


图 7-9 CsCl 晶体结构图

包含两个以上点阵点的复单胞。是否选取复单胞的标准是:复单胞的对称性必须比相应的素单胞高。复单胞的类型将在 7.2 节的 14 种空间点阵形式中作具体的介绍。晶胞有两个要素:①晶胞的大小、型式;②晶胞的内容。晶胞的大小、型式由  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三个晶轴及它们间的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  所确定。晶胞的内容由组成晶胞的原子或分子及它们在晶胞中的位置所决定。图 7-9 为 CsCl 的晶体结构。 $\text{Cl}^-$  与  $\text{Cs}^+$  离子数比为 1:1。我们可将  $\text{Cs}^+ \text{Cl}^-$  作为一个结构基元选取点阵点,并把点阵点取在  $\text{Cl}^-$  的

位置。根据  $\text{Cl}^-$  的排列,可取出一个  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  的立方晶胞(如图 7-9 左下角),其中 8 个  $\text{Cl}$  原子位于晶胞顶点,但每个顶点实际为 8 个晶胞共有,所以晶胞中含  $8 \times 1/8 = 1$  个  $\text{Cl}$  原子。 $\text{Cs}$  原子位于晶胞中心。晶胞中只有 1 个点阵点,故为素单胞。

图 7-7 的立方体是金属铜的晶胞,也是一个  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  的立方晶胞。晶胞除了顶点  $8 \times 1/8 = 1$  个点阵点,每个面心位置各有 1 个点阵点,由于面心位置的点阵点为 2 个晶胞共有,故  $6 \times 1/2 = 3$  个点阵点。所以金属铜晶胞共有  $1+3=4$  个点阵点,是复单胞。对于金属铜来说,其素单胞是含一个点阵点的菱方体,为  $D_{3d}$  点群,最高的对称轴仅为 3 次轴。当选取含 4 个点阵点的复单胞作为铜的晶胞后,其点群为  $O_h$ ,对称性大大提高了。

晶体学中坐标系一般不采用直角坐标系,而是由晶胞的基矢  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  构成的三维坐标系。晶胞中原子位置采用分数坐标描述,即晶胞原点坐标为  $(0,0,0)$ 。晶胞中任意一点的  $x$  坐标为  $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  矢量构成的平面平移到该点处与  $\mathbf{a}$  轴相交处的截距值,以分数或小数来描述。例如,截距为  $\mathbf{a}$  轴的一半时,坐标值则为  $1/2$  或  $0.5$ ;  $y$ 、 $z$  的坐标值与  $x$  类似,分别为  $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  轴的截距值。以图 7-9 的 CsCl 晶体结构为例,点阵点位置的  $\text{Cl}^-$  的坐标为  $(0,0,0)$ ,而体心位置的  $\text{Cs}^+$  的坐标则为  $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。

### 7.1.4 实际晶体

若一小块晶体基本上由一个空间点阵所贯穿,称为单晶。有些晶体是由许多小的单晶体按不同的取向聚集而成,称为多晶,金属材料及许多粉状物质是由多晶组成的。有些晶体,结构重复的周期数很少,只有几个到几十个周期,称为微晶。微晶是指每颗晶粒中只由几千个或几万个晶胞并置而成的晶体,如土壤中高岭土的微晶、石墨的微晶(碳黑)等。

一个按点阵式的周期性在三维空间无限伸展的晶体称为理想晶体。实际晶体可在以下方面偏离理想晶体。首先,在实际晶体中周期性并不能无限地贯彻,一般的晶体多由边长约  $1000\text{\AA}$  的晶块组成,每个晶块间堆砌时可差几秒至半度,这样的结构称为镶嵌组织。另一方面,在晶块内还可存在各种晶体缺陷。缺陷在晶体中的形式大致可分成四大类:

(1) 点缺陷。包括空位、间隙原子、杂原子等(图 7-10)。当晶体处于一定温度时,有些原子的振动能可能瞬间增大到可以克服其势垒,脱离平衡位置而挤入间隙,形成一对空位和间隙原子。这种正离子空位和间隙原子称为弗伦克尔(Frenkel)缺陷。有时也可能是一对正、负离子同时离开其平衡位置而迁移到晶体表面上,在原来的位置形成一对正、负离子空位。这种正、负离子空位并存的缺陷称为肖特基(Schottky)缺陷。Frenkel 缺陷使离子从它的结构的正常位置进入空隙位置而移动, Schottky 缺陷使离子从它的正常位置迁移到位错位置或表面。这两种迁移都会在晶体中造成空位。

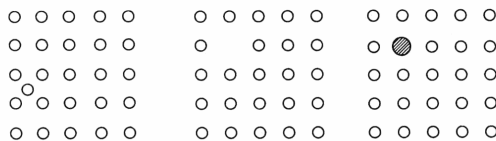


图 7-10 晶体的点缺陷

(2) 线缺陷。主要是各种形式的位错。刃型位错与螺型位错是两种最简单的位错组态(图 7-11)。设想晶体内有一个原子平面,中断在晶体内部,这个原子平

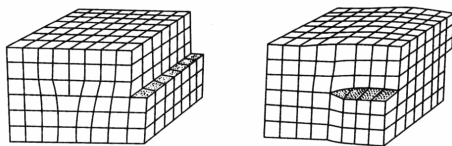


图 7-11 晶体的线缺陷

面中断处的边沿就是一个刃型位错。而螺型位错并没有原子平面中断在晶体内部,而是原子面沿一条轴线(近似地和原子面相垂直)盘旋上升。每绕轴线一周,原子面上升一个晶面间距。在中央轴线处即为一个螺型位错。

(3) 面缺陷。面缺陷有层错等。

(4) 体缺陷。包括包裹物、空洞等包在晶体内部的缺陷。

晶体缺陷对晶体生长、晶体力学、电学、磁学等性能有极大的影响,是生产和科研的重要研究课题。

## 7.2 晶体的宏观对称性

### 7.2.1 七个晶系

根据晶体的对称性,可将晶体分为三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、三方晶系、四方晶系、六方晶系和立方晶系等 7 个晶系,每个晶系有它自己的特征对称元素,如表 7-1 所示。

表 7-1 7 个晶系及有关特征

晶 系	特征对称元素	晶胞特点	所属点群	空间点阵形式
三斜晶系(triclinic)	无	—	$C_i$	aP 简单三斜
单斜晶系 (monoclinic)	1 个对称面或两次对称轴(与 $b$ 轴平行)	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$C_{2h}$	mP 简单单斜 mC C 心单斜
正交晶系 (orthorhombic)	两个互相垂直的对称面 或 3 个互相垂直的两次对称轴 (分别与 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴平行)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$D_{2h}$	oP 简单正交 oC 底心正交 oI 体心正交 oF 面心正交
三方晶系 (trigonal)	3 次对称轴	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$D_{3h}$	hP 简单六方
四方晶系 (tetragonal)	4 次对称轴(与 $c$ 轴平行)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$D_{3d}$	hR 菱方或 R 心六方
六方晶系 (hexagonal)	6 次对称轴(与 $c$ 轴平行)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$D_{4h}$	tP 简单四方 tI 体心四方
立方晶系 (cubic)	4 个按立方体对角线取向 的 3 次对称轴	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$D_{6h}$	hP 简单六方
			$O_h$	cP 简单立方 cI 体心立方 cF 面心立方

立方晶系对称性最高,晶胞是立方体,通过立方晶胞 4 个体对角线方向各有 1

个3重轴。这4个3重轴称为立方晶系的特征对称元素。立方晶胞3条边长(晶轴单位长度)相等并互相垂直。我们若在晶体外形或宏观性质中发现4个3重轴,就可判定该晶体结构必属立方晶系。由于立方晶系的晶体包含一个以上高次轴,也将立方晶系称为高级晶系。

六方晶系、四方晶系、三方晶系中都有一个高次轴(6次轴、4次轴、3次轴),这个高次轴就是它们的特征对称元素。这三个晶系的晶胞中至少有2个晶轴的单位长度是相等的。由于它们晶胞形状、规则性比立方晶系低,又统称为中级晶系。六方晶系的特征是宏观可观察到6次轴对称性,晶胞为一平行六面体;其中6次轴规定为 $c$ 晶轴,另两个晶轴长度相等,为 $a$ 、 $b$ 轴,夹角为 $120^\circ$ 。四方晶系中4次轴为 $c$ 晶轴, $a$ 、 $b$ 两晶轴长度相等,晶轴间夹角都是 $90^\circ$ 。三方晶系的晶胞有两种:六方晶胞和菱方(菱面体)晶胞。其中三方晶系的六方晶胞的形状与六方晶系的晶胞形状相同,但三方晶系的晶胞仅体现出3次轴对称。六方晶胞适合于三方晶系的对称性,也适合于六方晶系的对称性,只是由于历史原因才将这种形状的晶胞称为六方晶胞,不要因为名称而引起误会。

正交晶系、单斜晶系、三斜晶系中,特征对称元素都不包含高次轴,所以统称为低级晶系。正交晶系三个晶轴互相垂直,晶胞是边长不相等的长方体。单斜晶系有一个晶轴夹角不等于 $90^\circ$ ,2次轴规定为 $b$ 晶轴。三斜晶体三个晶轴夹角都不等于 $90^\circ$ 。

### 7.2.2 14种空间点阵形式

1866年布拉维(Bravias)将点阵点在空间分布按正当晶胞的规定进行分类,得到14种形式,后人也将其称为Bravias格子。根据选取正当晶胞的原则,在照顾对称性的条件下,尽量选取含点阵点较少的格子作晶胞。这样每个晶系除了简单格子(素单胞)外,部分晶系还有含体心、面心、底心的复单胞存在。例如,立方晶系除了简单立方外,还有体心立方(I)(立方体体心位置还有一个点阵点)、面心立方(F)(立方体每个面中心还有一个点阵点)等2种复单胞满足立方晶系4个3重轴的对称性。立方体中,若两个平行面带心(无论是底心、侧心),会破坏3重轴对称性。所以立方晶系只有简单(P)、体心(I)、面心(F)三种格子。图7-12中14种空间点阵形式是按《晶体学国际表(International Table for Crystallography)》规定画出来的。

四方晶系有两种格子,一是简单格子(tP),另一是体心四方(tI)复格子。如若要画底心四方格子,则可以取出体积更小的简单四方格子,所以底心四方格子不存在。同样四方面心可以取出体积更小的四方体心格子,如图7-13所示。

三方晶系的菱方晶胞可以划出包含3个点阵点的六方晶胞复单位(R心六方),图7-14画出了三方晶系菱方晶胞和六方R心晶胞间的关系。正交晶系有四

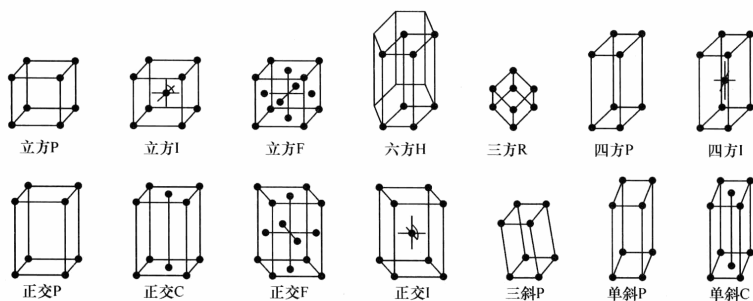


图 7-12 14 种 Bravias 格子

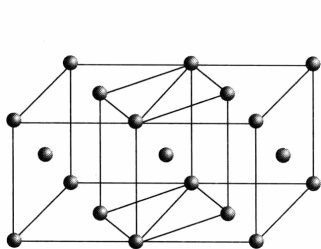


图 7-13 四方体心格子和四方面心格子的关系

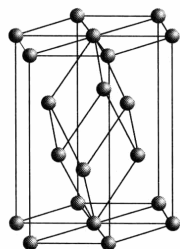


图 7-14 三方晶系与六方晶系的关系

种格子:简单正交(oP)、体心正交(oI)、面心正交(oF)和底心正交(oC)。

单斜晶系有简单单斜(mP)和底心单斜(mC)。单斜体心格子可以重新划分出相同体积的单斜底心[图 7-15(a)],按照《晶体学国际表》规定,单斜晶系不选体心

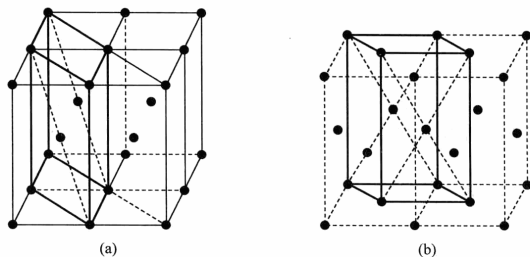


图 7-15 单斜体心格子和单斜底心格子的关系(a)及  
单斜面心格子和单斜底心格子的关系(b)

格子;单斜面心格子可以划分出体积更小的单斜底心格子[图 7-15(b)],因此单斜面心格子不存在。

三斜晶系只有简单格子(aP)。

### 7.2.3 32 个晶体学点群

晶体的理想外形和宏观观察到的对称性称为宏观对称性。由于宏观观察区分不了平移的差异,晶体微观结构中一些特殊的螺旋轴、滑移面在宏观中表现为旋转轴和对称面,即在宏观仍可以用点群来区分晶体的对称性。但由于晶体点阵平移性质的限制,旋转轴只能有 1,2,3,4,6 次轴,因此总共只有 32 个晶体学点群。

$C_n$ :  $n=1,2,3,4,6$  即  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$ , 五个点群;

$C_{nv}$ :  $C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$ , 四个点群;

$C_{nh}$ :  $C_{1h}=C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$ , 五个点群;

$S_n$ :  $S_3$  与  $C_{3h}$  等同,不重复计算,只有  $S_2=C_i, S_4, S_6$ , 三个点群;

$D_n$ :  $D_2, D_3, D_4, D_6$ , 四个点群;

$D_{nh}$ :  $D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$ , 四个点群;

$D_{nd}$ : 该类点群含有平分面  $\sigma_d$ , 使映转轴次数要扩大一倍, 故只有  $D_{2d}, D_{3d}$ 。

以上共 27 个点群, 还有 5 个高阶群:  $T, T_d, T_h, O, O_h$ 。

晶体学点群有 2 种表示符号(表 7-2), 一种是熊夫列(Schönflies)符号, 另一种是晶体学中通用的国际符号, 国际符号的含义将在空间群部分中描述。

表 7-2 32 个晶体学点群

晶 系	熊夫列符号	国际符号	实 例
三斜	$C_1$	1	$Al_2Si_2O_5(OH)$
	$C_i$	$\bar{1}$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
单斜	$C_s$	m	$BiPO_4$
	$C_2$	2	$KNO_3$
	$C_{2h}$	2/m	$KAlSi_3O_8$
	$C_{2v}$	mm2	$HIO_3$
正交	$D_2$	222	$NaNO_2$
	$D_{2h}$	mmm	$Mg_2SiO_4$
	$C_4$	4	
	$S_4$	$\bar{4}$	$BPO_4$
四方	$C_{4h}$	4/m	$CaWO_4$
	$C_{4v}$	4mm	$BaTiO_3$
	$D_{2d}$	$\bar{4}2m$	$KH_2PO_4$
	$D_4$	422	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$
	$D_{4h}$	4/mmm	$TiO_2$ (金红石)

续表

晶 系	熊夫列符号	国际符号	实 例
三方	$C_3$	3	$\text{Ni}_3\text{TeO}_8$
	$S_6$	$\bar{3}$	$\text{FeTiO}_3$
	$C_{3v}$	3m	$\text{LiNbO}_3$
	$D_3$	32	$\alpha\text{-SiO}_2$ (石英)
	$D_{3d}$	$\bar{3}m$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	$C_6$	6	$\text{NaAlSiO}_4$
六方	$C_{3h}$	$\bar{6}$	$\text{Pd}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$
	$C_{6h}$	6/m	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
	$C_{6v}$	6mm	ZnO
	$D_6$	622	$\text{LaPO}_4$
	$D_{3h}$	$\bar{6}m2$	$\text{CaCO}_3$ (方解石)
	$D_{6h}$	6/mmm	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_8$
	$T$	23	$\text{NaClO}_3$
	$T_h$	$m\bar{3}$	$\text{FeS}_2$
立方	$T_d$	$\bar{4}3m$	$\beta\text{-Mn}$
	$O$	432	ZnS
	$O_h$	m3m	NaCl

## 7.2.4 晶面与米勒指数

### 1. 晶面与晶面指标

不同方向的晶面,由于原子、分子排列不同,具有不同的性质。为了便于描述不同方向的晶面,晶体学中给予不同方向的晶面以不同的指标,称为晶面指标。

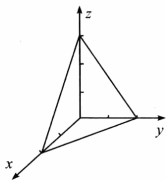


图 7-16 晶面截距

设一组晶面与 3 个坐标轴  $x, y, z$  相交,在 3 个坐标轴上的截距分别为  $r, s, t$  (以  $a, b, c$  为单位的截距值),截距值之比  $r : s : t$  可表示晶面的方向。但直接用截距比表示时,当晶面与某一坐标轴平行时,截距会出现  $\infty$ ,为了避免这种情况发生,规定截距的倒数比  $\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t}$  作为晶体指标。由于点阵

特性,截距倒数比可以成互质整数比  $\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h : k : l$ ,

晶面指标用  $(hkl)$  表示。图 7-16 中,  $r, s, t$  分别为 2、2、3;  $\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 3 : 3 : 2$ ,即晶面指标为  $(332)$ ,我们说  $(332)$  晶面,实际是指一组平行的晶面。

图 7-17 标出立方晶系几组晶面及其晶面指标。 $(100)$  晶面表示晶面与  $a$  轴相截与  $b$  轴、 $c$  轴平行; $(110)$  晶面表示与  $a$  和  $b$  轴相截且截距之比为 1 : 1,与  $c$  轴平行;



(111)晶面则与 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴相截,截距之比为 $1:1:1$ 。图 7-18 是几组晶面的投影。

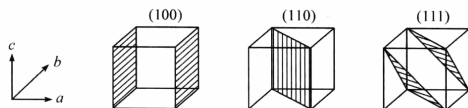


图 7-17 立方晶体的几种晶面

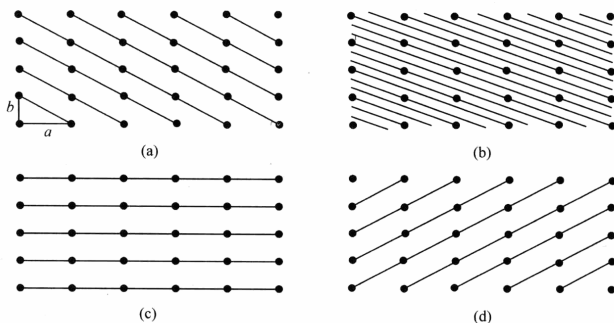


图 7-18 与 $z$ 轴平行的几组晶面的投影

(a) (110); (b) (230); (c) (010); (d) (110)

晶面指标出现负值表示晶面在晶轴的反向与晶轴相截。晶面 $(100)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(010)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(001)$ 、 $(00\bar{1})$ 可通过 3 重或 4 重旋转轴联系起来,晶面性质是相同的,可用 $\{100\}$ 符号来代表这 6 个晶面。同理可用 $\{111\}$ 代表 $(111)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 等 8 个等价晶面。

晶面指标一般都是三个指数的,用 $(hkl)$ 表示。对于六方晶系,科技论文中常用四个指数。例如,文献中常常会出现六方 ZnO 的 $(0001)$ 面等术语。六方晶系的四个指数为 $(hkil)$ ,其中 $i$ 不是独立的指数, $i = -(h+k)$ 。六方晶系的晶胞为平行六面体,沿 $c$ 轴投影图[图 7-19(a)]可以看出,仅用 $a$ 、 $b$ 两基矢是无法准确反映六次轴对称性的。对于六方晶系,如图 7-19(b)所示, $a_3$ 矢量与原有的 $a$ 、 $b$ [图 7-19(b)中的 $a_1$ 、 $a_2$ ]两基矢是完全等价的,它不是独立的基矢, $a_3 = -(a+b)$ 。引入等价的 $a_3$ 矢量后,六方晶系的六次轴对称性就可以得到准确反映。例如,在三指数中的等价晶面 $(010)$ 和 $(\bar{1}10)$ 之间看不出它们间的等价关系,引入第四个指数后,这两个晶面的指数分别为 $(01\bar{1}0)$ 和 $(\bar{1}100)$ ,它们的前三个指数的数值一样,仅顺序不一样而已。

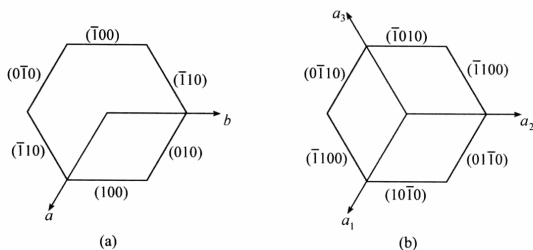


图 7-19 六方晶系中三指数(a)与四指数(b)之间的关系

## 2. 晶面间距

一组平行晶面( $hkl$ )中两个相邻平面间的垂直距离称为晶面间距,用  $d_{hkl}$  表示。下面给出不同晶系使用的不同计算公式:

立方晶系

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (7-1)$$

正交晶系

$$d_{hkl} = \frac{1}{[(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]^{1/2}} \quad (7-2)$$

六方晶系

$$d_{hkl} = \frac{1}{[4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + (l/c)^2]^{1/2}} \quad (7-3)$$

从式(7-1)~式(7-3)可看出,晶面间距与晶胞参数、晶面指标有关。在实际晶体中,晶面间距越大,晶面出现在晶体表面的机会也越大。

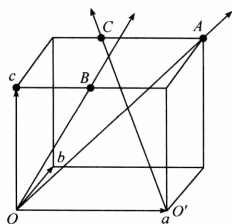


图 7-20 直线点阵指标

## 3. 直线点阵指标及晶棱指标 $[uvw]$

直线点阵指标及晶棱指标 $[uvw]$ 又称为行列符号,用来表示某一直线点阵(行列)的方向,它用于晶体中相关方向和晶体外形上的晶棱取向等的描述。行列 $[uvw]$ 的取向与矢量  $ua + vb + wc$  平行,其中  $u, v, w$  是 3 个互质的整数。在图 7-20 中,  $OA$  的取向

为  $1\mathbf{a}+1\mathbf{b}+1\mathbf{c}$ , 指标为  $[111]$ ,  $OB$  取向为  $\frac{1}{2}\mathbf{a}+0\mathbf{b}+1\mathbf{c}$ , 指标为  $[102]$ ;  $OC$  取向为  $-\frac{2}{3}\mathbf{a}+1\mathbf{b}+1\mathbf{c}$ , 指标为  $[\bar{2}33]$ 。此外,  $\langle uvw \rangle$  用于表示  $[uvw]$  及其所有的等价方向。

## 7.3 晶体的微观结构

### 7.3.1 晶体结构的对称元素和对称操作

周期性是晶体结构最基本的特点, 我们可用空间点阵与平移来描述晶体结构。它与分子对称性不同, 分子的所有对称元素必须交于一点, 是一种点对称性; 而晶体是要描述一种具有无穷点的空间点阵结构, 除了分子对称所拥有的旋转轴、对称面、对称心等对称元素外, 晶体结构还有其特有的对称元素, 下面一一介绍。

#### 1. 平移——点阵

平移是晶体结构中最基本的对称操作, 可用  $T$  来表示。

$$\mathbf{T}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (m, n, p \text{ 为任意整数})$$

即一个平移矢量  $\mathbf{T}_{mnp}$  作用在晶体三维点阵上, 使点阵点在  $\mathbf{a}$  方向平移  $m$  单位,  $\mathbf{b}$  方向平移  $n$  单位,  $\mathbf{c}$  方向平移  $p$  单位后, 点阵结构仍能复原。

#### 2. 旋转——旋转轴

如果晶体绕一个旋转轴转动角度  $\alpha = 2\pi/n$ , 则称旋转轴为  $n$  重旋转轴。能够与空间点阵共存的旋转轴仅有 5 种, 即 1, 2, 3, 4, 6 重旋转轴。在分子对称性中对称元素用熊夫列符号, 而晶体结构中习惯用国际符号,  $n$  表示  $n$  重旋转轴, 还有些图形表示方法, 如表 7-3 所示。

表 7-3 晶体对称元素的符号

对称元素	符 号	图 示	
		垂直于投影面	平行于投影面
旋转轴	2, 3		
	4, 6		
反轴	$\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}$		
	$\bar{4}, \bar{6}$		

续表

对称元素	符 号	图 示	
		垂直于投影面	平行于投影面
螺旋轴	$2_1$		
	$3_1, 3_2$		
	$4_1, 4_2, 4_3$		
	$6_1, 6_2$		
	$6_3, 6_4, 6_5$		
反映面	$m$		
轴滑移面	$a, b$		
	$e$		
	$c$		
对角滑移面	$n$		
d 滑移面	$d$		

晶体结构只允许存在 1、2、3、4、6 五种旋转轴，可证明如下：

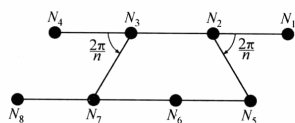


图 7-21 晶体允许的旋转轴

设在晶体结构中取一平面点阵  $N_1 N_2 \cdots N_7 N_8 \cdots$ ，点阵点间最近间距单位  $a$ ，有一  $n$  重旋转轴位于  $N_2$ ，垂直于画面，顺时针方向旋转  $\alpha = 2\pi/n$  角度，使  $N_1$  点转到  $N_5$  位置，同时在  $N_3$  处有另一  $n$  重旋转轴，使  $N_4$  点逆时针方向转到  $N_7$  位置(图 7-21)。根据点阵特点：

$$N_5 N_7 = ma \quad (m \text{ 为整数})$$

又从三角函数关系可知

$$N_5 N_7 = a + 2a \cos 2\pi/n$$

则有

$$ma = a + 2a \cos 2\pi/n$$

$$m = 1 + 2 \cos 2\pi/n$$

因为  $\cos 2\pi/n$  最大值为 1，所以  $|(m-1)/2| \leq 1$ ， $(m-1)$  可取值为 -2、-1、0、

1、2,对应的  $n$  重轴为 1、2、3、4、6 重轴。

### 3. 旋转反演——反轴

这是一个复合操作,即绕轴旋转  $2\pi/n$  后,再按对称中心反演后,图形仍能复原,这个轴称为反轴,记为  $\bar{n}$ 。这一对称操作与分子对称性中介绍的映轴  $S_n$  是一个相关操作。相互间的联系如下:

$$\bar{1} = S_2 \quad \bar{2} = S_1 \quad \bar{3} = S_6 \quad \bar{4} = S_4 \quad \bar{6} = S_3$$

一般在分子对称点群中用映转轴,在晶体空间群中用反轴。特别指出, $\bar{1}$  实际就是对称心,但在晶体中习惯用  $\bar{1}$ ,而不用对称心  $i$ 。

### 4. 螺旋旋转——螺旋轴

复合操作由旋转加平移组成。这一对称操作与下一个对称操作反映滑移(滑移轴)都是晶体点阵对称性所特有的。我们观看跳水比赛时,可看到运动员做转身  $360^\circ$  或  $720^\circ$ ,同时做自由落体运动。运动员所完成的动作就是螺旋旋转下降的动作。或用一螺丝、螺母固定某一部件,螺旋上紧的过程就是螺旋旋转运动。

螺旋轴用  $n_m$  符号表示,即晶体点阵在螺旋轴作用下转动  $2\pi/n$  的过程中,还沿旋转轴平移  $m/n$  个单位。例如,  $2_1$  螺旋轴表示图形绕旋转轴转动  $180^\circ$ ,同时沿轴方向平移  $1/2$  个矢量单位。轴次为  $n$  的螺旋轴有  $(n-1)$  种,即选择  $360^\circ/n$  时,同时平移  $m/n$  个单位,记为  $n_m, m=1,2,\dots,n-1$ 。所以,4 次螺旋轴可有  $4_1, 4_2, 4_3$  三种,分别为旋转  $90^\circ$ ,平移  $1/4$  个单位、平移  $2/4$  个单位、平移  $3/4$  个单位。

### 5. 反映——反映面

与点群反映面相同。

### 6. 反映滑移——滑移面

这个动作是图形按对称面反映后,还沿反映面的某方向平移  $1/n$  个单位,再复原(图 7-22)。滑移面分为三类:①反映后沿  $a, b, c$  晶轴平移  $1/2$  个单位,分别称为  $a, b, c$  轴滑移面;②反映后沿  $a, b$  轴或  $a, c$  轴或  $b, c$  轴对角线方向平移  $1/2$  个单位,称为对角滑移面,记为  $n$ ;③在金刚石结构中存在的滑移面,反映后沿  $(a+b), (b+c)$  或  $(a+c)$  方向平移  $1/4$  单位,称为  $d$  滑移面或金刚石滑移面。最新版的《晶体学国际表》对滑移面重新分类,增加了  $e$  滑移面(称为双滑移面, double glide plane),它表示沿  $a, b$  轴或  $a, c$  轴或  $b, c$  轴方向分别存在滑移面,这类滑移面在过去被简单地用  $a, b$  或  $c$  滑移面表示。进行新的分类后,原有的  $Abm2$ (39 号)、 $Aba2$ (41 号)、 $Cmca$ (64 号)、 $Cmma$ (67 号)、 $Ccca$ (68 号)等 5 个空间群分别被命名为

$Aem2$ (39号)、 $Aea2$ (41号)、 $Cmce$ (64号)、 $Cmme$ (67号)、 $Ccce$ (68号)。

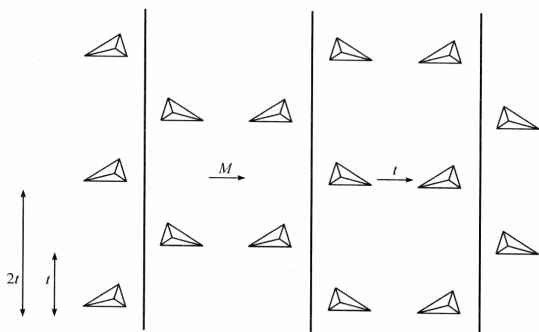


图 7-22 滑移面

### 7.3.2 空间群

#### 1. 230 个空间群

晶体具有空间点阵结构,其微观对称操作的集合称为空间群。空间群共有 230 个。由于晶体的空间点阵结构,从数学概念看,点阵点是无限的,则空间群中的对称操作阶次也是无限的。晶体学家都用空间群来标识每一个已知结构的晶体。由于本书篇幅所限,只做一般介绍。

晶体的宏观对称性分别属于 32 个晶体学点群,加上微观平移操作,可以推引出 230 个空间群(详见附录 6),即属于同一点群的各种晶体可以隶属若干空间群。例如,点群为  $C_{2h}-2/m$  的各种晶体,可以分属以下 6 个空间群中的一个:

$$\begin{aligned} C_{2h}^I - P2/m, \quad C_{2h}^2 - P2_1/m, \quad C_{2h}^3 - C2/m, \\ C_{2h}^4 - P2/c, \quad C_{2h}^5 - P2_1/c, \quad C_{2h}^6 - C2/c \end{aligned}$$

上述空间群记号中, $C_{2h}^I$ 等为熊夫列记号。“—”后面的记号为国际记号(如 $P2/m$ )。其中,第一个大写字母表示点阵形式,如  $C$  为  $C$  底心点阵;其余的记号表示晶体中 3 个方向的对称性,各个晶系所对应的方向列于表 7-4 中。例如, $P2_12_12_1$  表示正交晶系简单点阵形式,字母  $P$  后面的 3 组符号代表  $a$ 、 $b$ 、 $c$  方向的对称性,即平行于  $a$ 、 $b$ 、 $c$  方向分别都有  $2_1$  轴。又如, $P2_1/m$  中字母  $P$  后面只标示一个方向的对称性,表示为单斜晶系简单点阵形式,平行于  $b$  轴方向有  $2_1$  轴,垂直于  $b$  轴方向有镜面。

表 7-4 各晶系空间群国际记号中三个位置代表的方向

晶 系	方 向		
	1	2	3
立方	$a$	$a+b+c$	$a+b$
六方	$c$	$a$	$2a+b$
四方	$c$	$a$	$a+b$
三方(菱方)	$a+b+c$	$a-b$	—
三方*(六方 R 心)	$c$	$a$	—
正交	$a$	$b$	$c$
单斜	$b$	—	—
三斜	—	—	—

## 2. 等效点系

晶体学中将 230 个空间群的每个群用一组对称元素系图和一个等效点系图来表示。以《晶体学国际表》A 卷中第十四号空间群  $C_{2h} - P2_1/c$  为例(图 7-23): (a)、(b)和(c)为对称元素系图,它们图示了空间群的所有对称元素的分布;(d)为等效点系图,它图示了空间群对称性要求所联系起来的一系列等效坐标位置。对称元素系图和等效点系图中的一系列符号的意义可参考《晶体学国际表》或其他参考书,这里不再描述。

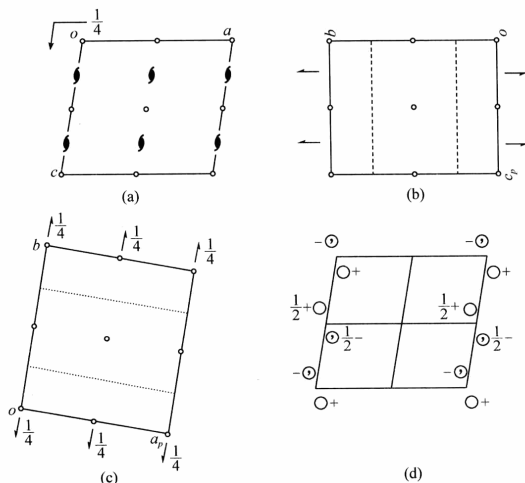


图 7-23 空间群图示(a)、(b)和(c)为沿不同方向投影的对称元素系图,(d)为等效点系图

《晶体学国际表》中空间群的另一个重要的信息是等效点系表,它是等效点系的数学描述。例如, $C_{2h}^5-P2_1/c$ 的等效点系表如表 7-5 所示。

表 7-5 空间群  $C_{2h}^5-P2_1/c$  的等效点系

Positions Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
4 e 1	(1) $x, y, z$ (2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	<i>General:</i> $hk0: h=2n$ $00l: l=2n$ $h00: h=2n$ <i>Special: as above, plus</i>
2 d $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$hkl: h+l=2n$
2 c $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, 0, \frac{1}{2}$	$hkl: h+l=2n$
2 b $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkl: h+l=2n$
2 a $\bar{1}$	$0, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkl: h+l=2n$

表 7-5 中左半部为多重度、威科夫(Wyckoff)记号和位置对称性,中间部分为一系列等效点的等效坐标等信息,右半部为该空间群所对应的衍射消光规律(见 7.4 节)。等效点坐标信息中:第一行列出一般等效点位置,它表示对于任意的位置坐标( $x, y, z$ )在该空间群的对称操作下,可衍生出所有等效点;其他行则列出特殊的等效点位置坐标,该位置落在对称中心、镜面等特殊位置上。在晶体结构的表示中,一般仅列出一系列等效点中的一个坐标,要通过等效点系的计算才可以得到完整的结构信息。

## 7.4 晶体的 X 射线衍射

### 7.4.1 引言

从晶体学的发展可分为古典和现代两个阶段。古典晶体学阶段,确定了 7 个晶系、14 种空间点阵形式,导出 32 种宏观对称群,进而推导出 230 个空间群。1912 年,德国科学家劳埃(Laue)用硫酸铜晶体作为光栅,发现 X 射线在晶体中的衍射现象,并得到了首张 X 射线衍射图案,开创了现代晶体学阶段。

从 1912 年至 20 世纪 30 年代,Laue、布拉格(Bragg)、Pauling 等对无机化合物的晶体结构做了大量的测定工作,获得了 NaCl 型、ZnS 型、CsCl 型、萤石( $CaF_2$ )、黄铁矿、方解石、尖晶石等典型晶体的精确结构数据。在此基础上,离子晶体结构理论得到发展,Goldschmidt、Pauling 各自总结了一套离子半径。40~50 年代,开



展了对有机化合物的晶体结构测定,特别是60年代开始至今方兴未艾的蛋白质生物大分子结构的测定,为生命科学、环境科学、医药化学的发展提供了有力的工具。60年代随着计算机的发展,计算机控制的单晶衍射仪问世,衍射数据收集的速度、精度大大提高。衍射仪和直接法的使用大大改变了X射线晶体学的面貌。30年代测定一个普通的晶体结构要耗费数月的时间,研究晶体需有重原子,所得的精确度相对较低。如今只要得到大小适宜的单晶样品,不论分子是否复杂或有无重原子,一般都能在几至几十个小时内测出单晶结构,而且精度较高。

目前,已形成了X射线衍射法、中子衍射法和电子衍射法等多种用于晶体结构的研究方法。其中,X射线衍射法已成为研究物质结构的最重要的手段之一,已广泛应用于晶体结构分析、物相的定性及定量分析、晶粒大小及点阵畸变分析、晶粒大小分布分析、颗粒度分析(小角散射)、残余应力分析、结晶度分析、织构(择优取向)分析等方面,对化学、分子生物学、材料科学、表面科学等学科的发展起到了巨大的推动作用。

国际上现已建立了许多晶体学相关网站(其中国际晶体学联合会网址是<http://www.iucr.org/>)和数据库。常用的数据库有:①剑桥结构数据库(Cambridge Structure Database, CSD),收录有机化合物和有机金属化合物的晶体结构数据;②无机晶体结构数据库(Inorganic Crystal Structure Database, ICSD);③金属结构数据库(Metal and Intermetallic Structures, CRYSTMET);④粉末衍射文件数据库(Powder Diffraction File of the International Center for Diffraction Data, ICDD PDF);⑤蛋白质数据库(Protein Data Bank, PDB);⑥生物大分子晶体数据库(Biological Macromolecule Crystallization Database, BMCD);⑦核酸数据库(Nucleic Acid Database, NAD);⑧鲍林数据库(Pauling File)。

#### 7.4.2 X射线的产生与散射

1895年,德国科学家伦琴(Röntgen)在研究阴极射线时发现了X射线,后人为了纪念伦琴的贡献,也把X射线称为伦琴射线。

X射线实际上是一种本质与可见光完全相同的电磁波,只不过它的波长较短。X射线的波长范围为 $0.01\sim 100\text{\AA}$ ,两边分别与 $\gamma$ 射线和紫外线重叠。用于晶体衍射的X射线的波长范围为 $0.5\sim 2.5\text{\AA}$ ,这个范围的X射线波长与晶体点阵面的间距大致相当。

晶体衍射所用的X射线主要由普通X射线管中高速运动的电子冲击金属阴极靶面或电子同步加速环的同步辐射方式产生。普通X射线管的工作原理是:在真空约 $10^{-4}\text{Pa}$ 的X射线管内,当高压加速的电子撞击阳极靶时,高速运动的电子突然被阻止;其中部分电子动能转化为X射线辐射,这一部分的X射线为具有连续波长的“白色”X射线;另一部分高速电子则能把阳极靶原子的内层电子(通常是

K 层电子)轰击出来。此时,原子的外层电子跃迁至内层填充空穴,其能量转化为 X 射线辐射出,这类 X 射线称为特征 X 射线,它的波长由阳极靶的材料及相关的电子能级决定。例如,以铜为阳极靶,若在其 K 层上打出一个电子,L 层的电子填充这一空穴时则产生两条能量极相近的 X 射线  $K_{\alpha 1}$  和  $K_{\alpha 2}$ ,相应的跃迁为  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  (8.05keV, 1.54056Å) 和  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$  (8.03keV, 1.54439Å),其强度比为 2:1,加权平均波长为 1.5418Å。X 射线衍射工作经常使用的阳极靶材料有铜、钴、铁、铬和钼等。

同步辐射 X 射线由电子同步加速环产生,它的特点是波长范围窄、单色化程度高,且强度高,其强度可达到普通 X 射线管所产生的 X 射线的强度的  $10^{10}$  倍,它可用于小微晶和固体表面的 X 射线衍射;但电子同步加速器造价昂贵,限制了同步辐射 X 射线的使用。

当 X 射线通过物质时,入射的 X 射线将被物质中的电子吸收并散射。一般把散射 X 射线称为二次 X 射线。散射 X 射线分为相干散射[汤姆逊(Thomson)散射]和非相干散射[康普顿(Compton)散射]。相干散射是指散射波长与入射线波长相同的散射,而非相干散射的散射波长则比入射线波长稍长。当 X 射线通过晶体时,相干散射的 X 射线强度会在某一方向增强和削弱,即发生衍射现象,X 射线的这一性质可用于物质结构的研究;非相干散射的 X 射线不会产生衍射现象,而是向所有方向辐射,在晶体的衍射中呈现为背景。在本章中,我们只讨论晶体对 X 射线的相干散射,即衍射现象。

### 7.4.3 衍射方向

晶体的衍射方向是指晶体中作周期性排列的原子所散射的 X 射线干涉、叠加时相互加强的方向。讨论衍射方向的方程有 Laue 方程和 Bragg 方程。前者从一维点阵出发,后者从平面点阵出发,两个方程是等效的。

#### 1. Laue 方程

##### 1) 直线点阵衍射的条件

设由原子组成的直线点阵,相邻两原子间的距离为  $a$ ,如图 7-24 所示,X 射线入射方向  $S_0$  与直线点阵的交角为  $\alpha_0$ 。若在与直线点阵交角为  $\alpha$  的方向  $S$  发生衍射,则相邻波列的光程差  $\Delta$  应为波长  $\lambda$  的整数倍,即  $\Delta = OA - PB = h\lambda$  ( $h$  为整数)。其中

$$OA = a \cdot S, \quad PB = a \cdot S_0$$

写成三角函数形式为

$$OA = a \cos \alpha, \quad PB = a \cos \alpha_0$$

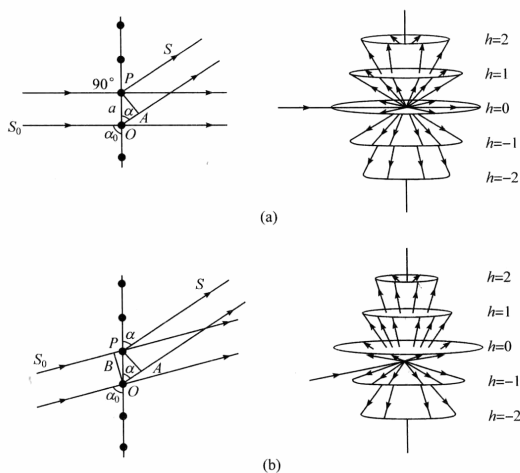


图 7-24 直线点阵衍射图

故得

$$a(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = h\lambda$$

或

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda \quad (h = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (7-4)$$

这就是直线点阵产生衍射的条件。

因为由次生波源发出的 X 射线为球面电磁波, 所以与直线点阵交角为  $\alpha$  的方向的轨迹是以直线点阵为轴的圆锥面。如图 7-24(b) 所示, 当  $\alpha_0 \neq 90^\circ$  时,  $h$  等于  $n$  和  $-n$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ) 的两套圆锥面。两套并不对称, 但当  $\alpha_0 = 90^\circ$  时,  $h=0$  的圆锥面蜕化为垂直于直线点阵的平面, 这时  $h$  等于  $n$  和  $-n$  的两套圆锥面就是对称的了。若放置照相板与直线点阵平行, 在一般情况下所得到的是一些曲线, 在  $\alpha_0 = 90^\circ$  时所得到的是一组双曲线。

## 2) 空间点阵衍射的条件

设空间点阵的三个素平移向量为  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$  和  $\mathbf{c}$ , 入射的 X 射线与它们的交角分别为  $\alpha_0$ 、 $\beta_0$  和  $\gamma_0$ 。衍射方向与它们的交角分别为  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$ , 根据上述的讨论可知, 衍射角  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  应满足下列条件:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) &= h\lambda \\ \mathbf{b}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) &= k\lambda \\ \mathbf{c}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) &= l\lambda \end{aligned} \quad (7-5)$$

或

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda \end{aligned} \quad (7-6)$$

其中

$$h, k, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

式(7-6)称为 Laue 方程,  $hkl$  称为衍射指标。衍射指标和晶面指标不同, 晶面指标是互质的整数, 衍射指标都是整数但不一定是互质的。

符合式(7-6)的衍射方向应是三个圆锥面的共交线。但三个圆锥面却不一定恰好有共交线, 这是因为式(7-6)中的三个衍射角  $\alpha, \beta, \gamma$  之间还存在一个函数关系。例如, 当  $\alpha, \beta, \gamma$  相互垂直时, 则有

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \quad (7-7)$$

$\alpha, \beta, \gamma$  共计三个变量, 但要求它们满足以上所表示的四个方程, 这在一般情况下是办不到的, 因而不能得到衍射图。为了获得衍射图必须增加一个变数。增加一个变数可采用两种办法: ①晶体不动( $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  固定), 只让 X 射线波长变, 称为 Laue 法; ②采用单色 X 射线( $\lambda$  固定), 但改变  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  的一个或两个以达到产生衍射的目的, 包括回转晶体法和粉末法等。

## 2. Bragg 方程

空间点阵的衍射条件除了用 Laue 方程来表示以外, 还有一个很简便的关系式, 这就是 Bragg 方程。Bragg 把 X 射线衍射视为互相平行、且间距相等的一组平面点阵反射。如图 7-25 所示, 一个三维点阵可用一组相互平行的平面点阵簇表示, 相邻平面点阵面的间距为  $d_{hkl}$ 。

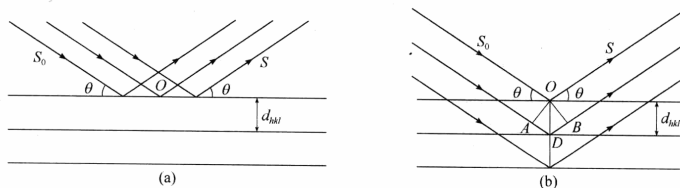


图 7-25 Bragg 方程的推引图示

X 射线入射到晶体上, 对于某一平面点阵面来说, 当入射角和衍射角相等, 且入射线、衍射线和点阵面法线三者共面时, 才能保证光程一样[图 7-25(a)], 散射的 X 射线相位相同, 互相加强。进一步考虑相邻平面点阵面, 由于入射角和衍射角必