



上海 普通高校“九五”重点教材

结构化学

马树人 编著

化学工业出版社
华东理工大学出版社



上海普通高校“九五”重点教材

结 构 化 学

世界银行贷款资助项目
上海市教育委员会组织编写

马树人 编著

化学工业出版社
华东理工大学出版社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

结构化学/马树人编著. —北京: 化学工业出版社,
2001. 1
ISBN 7-5025-3005-3

I. 结… II. 马… III. 结构化学 IV. 0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 51813 号

上海 普通高校“九五”重点教材

结构化学

马树人 编著

责任编辑: 杨 菁 刘俊之

责任校对: 顾淑云

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982511

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 14½ 字数 353 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3005-3/G · 758

定 价: 22.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书是教育部“面向 21 世纪应用化学专业系列课程体系改革项目”的改革成果之一，是“上海市普通高校九五重点教材”之一。

量子力学是研究微观体系的有力理论工具，结合近代物理的实验手段，为揭示微观体系的奥秘奠定了基础，推动了现代科学技术的不断发展。结构化学是通过研究原子、分子和晶体结构，探求结构和性能之间关系的一门基础学科。结构化学的基本内容包括：从了解原子和分子内的电子运动行为，进而得出分子内原子间的相互作用——键型；从了解分子和晶体中原子的空间相对位置，进而得出分子和晶体的空间结构——构型。通过对分子的键型和构型的了解，就可以探索结构和性能间的内在联系。

编写本教材是在 1994 年华东理工大学出版社出版的《结构化学基础》一书的基础上，通过 6 年的教学实践，经多次修改，并根据新世纪教学改革的需要，增添了拓展篇。拓展篇以理论联系实际为出发点，通过对导电性功能材料、光功能材料以及功能转换型材料的介绍，开拓学生的视野，建立用结构观点理解材料性质的方法。

本书在编写中注意到应用化学专业和化工类专业改革后的课程学时数限制，力求篇幅适当。简化了数学推导过程，删去了一些过分专业化的内容，保证了教材内容“精”和“新”的编写宗旨。

本教材得以出版，得益于上海市教委的资助，还得到华东理工大学的资助。在编写中得到了华东理工大学物理化学教研室很多老师有益的帮助何雁为本书初稿编写了部分章节。邬时清为书稿打印整理做了大量工作，在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平的限制，书中错误和不当之处在所难免，竭诚希望读者指正。

编者于华东理工大学

2000 年 5 月

内 容 简 介

本书注重介绍基本理论的方法，注重理论联系实际，拓展应用视野。全书共分十一章。前八章是结构化学的基本部分，包括：量子力学基础及其简单应用、原子结构和性质、双原子分子结构和性质、多原子分子结构和性质、分子的对称性及群论基础、结构分析方法简介、晶体学基础、简单晶体的结构。后三章为功能性材料的结构基础，包括：导电性功能材料、光功能材料、功能转换型材料。后三章作为拓展知识的阅读性内容。

本书可以作为高等院校应用化学专业、化工类专业以及有关专业的结构化学教材，也可以作为科技人员的学习参考书。

化学工业出版社读者联系卡

欢迎您阅读参考我社出版的图书。为了更好地做好服务工作,我们恭候您的宝贵意见,作为今后制订出书计划、改进销售服务的决策依据。敬请填写后寄回。

您购阅的图书名称:
您对本书内容等方面的意见和建议:
您还希望我社提供哪些方面的图书:
您对我社图书宣传、销售方面有何希望与建议:
您从何处获知本书(划√) <input type="checkbox"/> 中国化工报 <input type="checkbox"/> 中国石化报 <input type="checkbox"/> 《化工进展》期刊 <input type="checkbox"/> 邮购订单 <input type="checkbox"/> 书店陈列 <input type="checkbox"/> 他人介绍 <input type="checkbox"/> 其他途径:_____
您拥有我社出版的哪些书籍(列举数种):
您是否要求我社定期为您寄送图书目录(划√): <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否
姓名:_____ 出生年月:_____年____月 联系电话:_____ 通讯地址:_____ 邮编:_____ E-mail:_____ 学历:_____ 职务或职称:_____

请您复印本表(或裁下),填写后寄往:北京市朝阳区惠新里3号(邮编100029)化学工业出版社总编室收。

目 录

基础篇——结构化学基本理论与方法

第 1 章 量子力学基本原理和简单应用	1
1.1 微观粒子的运动特征	1
1.1.1 量子力学诞生的实验基础	1
1.1.2 实物微粒的波粒二象性	4
1.1.3 测不准原理	5
1.2 量子力学基本假定及其推论	6
1.2.1 假定 I —— 微观粒子的状态和波函数	6
1.2.2 假定 I —— 力学量和算符	7
1.2.3 假定 II —— 本征函数、本征值和本征方程	9
1.2.4 假定 IV —— 态的叠加原理	11
1.2.5 假定 V —— 保里 (Pauli) 原理	11
1.3 量子力学简单体系及其应用	12
1.3.1 一维势箱中的自由粒子运动	12
1.3.2 三维势箱中的自由粒子运动	14
1.3.3 一维简谐振子模型	15
1.3.4 简单模型的近似应用	16
习题一	18
参考文献	19
第 2 章 原子的结构和性质	20
2.1 单电子原子的薛定谔方程及其解	20
2.1.1 单电子原子的薛定谔方程	20
2.1.2 方程的求解	21
2.2 量子数和有关物理量	25
2.2.1 主量子数 n 和体系的能量	26
2.2.2 角量子数 l 和轨道角动量	26
2.2.3 磁量子数 m 和角动量在磁场方向的分量	27
2.2.4 自旋量子数 s 和自旋磁量子数 m_s	28
2.3 波函数和电子云图形	29
2.3.1 $\psi-r$ 图和 ψ^2-r 图	29
2.3.2 电子云径向分布图	29
2.3.3 原子轨道的等值线图	30
2.3.4 原子轨道轮廓图	30

2.3.5 波函数的角度分布图	31
2.4 多电子原子的结构	32
2.4.1 多电子原子薛定谔方程的近似解	32
2.4.2 原子轨道能	34
2.4.3 原子核外的电子排布	35
2.5 原子光谱	35
2.5.1 原子的能态	35
2.5.2 原子光谱	38
习题二	40
参考文献	41
第3章 双原子分子的结构和性质	42
3.1 变分法	42
3.1.1 变分法原理	42
3.1.2 线性变分法	43
3.2 H_2^+ 的结构和共价键的本质	44
3.2.1 H_2^+ 的薛定谔方程及变分法求解	44
3.2.2 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的意义和 H_2^+ 的结构	45
3.2.3 共价键的本质	46
3.3 分子轨道理论和双原子分子结构	47
3.3.1 分子轨道理论要点	47
3.3.2 分子轨道图形特点和分类	49
3.3.3 同核双原子分子结构	51
3.3.4 异核双原子分子结构	53
习题三	53
参考文献	54
第4章 多原子分子的结构和性质	55
4.1 定域分子轨道和离域分子轨道	55
4.1.1 定域轨道和离域轨道的概念	55
4.1.2 共价键分子的键能和键长	58
4.2 杂化轨道理论	59
4.2.1 杂化轨道的夹角和分子构型	60
4.2.2 杂化轨道中组合系数的确定	61
4.3 HMO 法和共轭分子结构	63
4.3.1 HMO 理论	63
4.3.2 丁二烯分子的 HMO 法处理	64
4.3.3 HMO 的三角函数法求解	67
4.3.4 离域 π 键分子的性质	72
4.4 分子轨道的对称性和反应机理	73
4.4.1 前沿轨道理论	73
4.4.2 分子轨道对称守恒原理 (能量相关理论)	76

4.4.3 分子轨道能级转化图·····	77
4.5 配位化合物的结构与性质·····	79
4.5.1 配位化合物的概述·····	79
4.5.2 配位场理论简介·····	80
4.5.3 σ - π 配键化合物和配位催化 ·····	84
习题四 ·····	85
参考文献 ·····	87
第5章 分子的对称性和群论知识 ·····	88
5.1 对称操作和对称元素·····	88
5.1.1 旋转操作和旋转轴·····	88
5.1.2 反演操作和对称中心·····	90
5.1.3 反映操作和镜面·····	90
5.1.4 旋转反演操作和反轴·····	90
5.1.5 旋转反映操作和映轴·····	91
5.2 群和对称元素的组合·····	92
5.2.1 群的定义·····	92
5.2.2 群的乘法表·····	92
5.2.3 对称元素的组合·····	93
5.3 分子的点群·····	94
5.4 分子的对称性与分子的性质·····	97
5.4.1 分子的旋光性·····	97
5.4.2 分子的电性质·····	98
5.5 群表示理论及其在化学中的应用 ·····	100
5.5.1 群的表示 ·····	100
5.5.2 特征标的性质和特征标表 ·····	101
5.5.3 应用举例 ·····	102
习题五·····	106
参考文献·····	106
第6章 结构分析方法简介 ·····	107
6.1 分子光谱原理 ·····	107
6.1.1 分子内部的运动和分子光谱 ·····	107
6.1.2 双原子分子的转动光谱 ·····	109
6.1.3 双原子分子的振动光谱 ·····	111
6.1.4 多原子分子的振动光谱 ·····	115
6.1.5 拉曼 (Raman) 光谱 ·····	116
6.1.6 分子的电子光谱 ·····	117
6.2 核磁共振 ·····	117
6.2.1 核磁共振的一般原理 ·····	117
6.2.2 化学位移 ·····	119
6.2.3 自旋-自旋耦合作用 ·····	120

习题六.....	122
参考文献.....	124
第7章 晶体学基础	125
7.1 晶体结构的周期性和点阵	125
7.1.1 晶体结构的特征	125
7.1.2 点阵和结构基元	126
7.1.3 晶胞和空间点阵单位	129
7.2 晶体结构的对称性	130
7.2.1 晶体的对称元素和对称操作	130
7.2.2 晶系和晶体学点群	132
7.2.3 空间群	134
7.2.4 晶面指标和晶面间距	135
7.2.5 理想晶体与实际晶体	137
7.3 晶体的X射线衍射	137
7.3.1 X射线的产生及其对晶体的衍射	137
7.3.2 衍射方向	138
7.3.3 衍射强度	141
7.3.4 多晶X射线衍射法	142
习题七.....	145
参考文献.....	146
第8章 简单晶体的结构和性质	147
8.1 金属的结构和性质	147
8.1.1 金属键和金属的通性	147
8.1.2 金属单质的三种典型结构	151
8.1.3 金属的原子半径	153
8.1.4 合金的结构和性质	154
8.2 离子晶体的结构和性质	157
8.2.1 离子晶体的几种典型结构	157
8.2.2 离子键和点阵能	158
8.2.3 离子半径	160
8.2.4 离子晶体的结晶化学规律(鲍林规则)	161
8.2.5 离子极化和键型变异	163
8.3 共价键晶体、分子晶体和液晶	163
8.3.1 共价键晶体	163
8.3.2 分子晶体	164
8.3.3 液晶	164
习题八.....	166
参考文献.....	167

第9章 导电性功能材料	168
9.1 材料的电学性能概述	168
9.2 物质的导电性	169
9.2.1 电导率	169
9.2.2 电阻率与温度的关系	169
9.2.3 超导性	170
9.3 共轭分子体系材料的导电性	170
9.4 电荷转移复合物	172
9.5 有机共轭分子的掺杂体系	175
9.6 离子导电	176
9.7 超导性根源和超导材料	178
9.7.1 超导性理论	178
9.7.2 金属超导材料	180
9.7.3 有机超导材料的研究	181
9.7.4 超导材料的应用	182
参考文献	182
第10章 光功能材料	183
10.1 分子的激发态及其性质	183
10.1.1 分子的激发态	183
10.1.2 激发态的性质	185
10.1.3 分子的受激跃迁	186
10.2 激发能的耗散	187
10.2.1 激发能的自发发射——荧光和磷光	187
10.2.2 激发能的受激发射——激光	188
10.3 激基缔合物和激基复合物	188
10.4 光活性材料	190
10.4.1 引言	190
10.4.2 光引发剂和光敏剂的通性	190
10.4.3 光引发剂	192
10.4.4 光敏剂	193
10.4.5 光敏涂料	195
10.4.6 光敏抗蚀剂	196
10.4.7 太阳能的化学转换	199
10.4.8 光致变色功能高分子	201
10.4.9 生物体系的光化学现象	203
参考文献	205
第11章 功能转换材料	206
11.1 压电材料	206

11.2	光电转换材料·····	208
11.3	磁光材料和声光材料·····	210
11.3.1	磁光材料·····	210
11.3.2	声光材料·····	211
	参考文献·····	211
附录一	习题参考答案(摘选)·····	212
附录二	单位制、物理常数和换算因子·····	215
附录三	晶体的 230 个空间群的记号·····	217
附录四	结构参数周期表·····	插页

基础篇——结构化学基本理论与方法

人类对于自然界的认识总是从各种个别特殊现象开始,通过综合分析,建立起各种自然学科的普遍规律。以量子力学为核心、以近代物理实验为手段的结构化学方法是研究物质微观运动规律的基本理论方法。量子力学是通过薛定谔方程得到原子及分子中电子运动、核运动以及它们的相互作用,从而可以预测分子的稳定性和反应活性。群论在量子力学中的广泛应用,可以通过分子的对称性,简化分子轨道的计算,了解分子的结构,知道分子光谱的发生“什么是可能的,什么是完全不可能的”。结构化学的实验方法是以近代实验技术为主,特别是各种物理方法去研究化合物的组成和结构,了解原子、分子、晶体等物质中的基本微粒如何相互作用(键型)以及它们在空间的几何排列和配置方式(构型)。

本篇作为结构化学教学的基本内容,在突出结构化学理论框架的同时,将建立结构与性能之间的联系作为重点,加强用结构观点研究化学问题的能力。

第1章 量子力学基本原理和简单应用

1.1 微观粒子的运动特征

经典物理学发展到19世纪末,在理论上已相当完善,对当时发现的各种物理现象都能加以理论上的说明。它们主要由牛顿(Newton I)的经典力学,麦克斯韦(Maxwell J C)的电、磁和光的电磁波理论,玻耳兹曼(Boltzmann)和吉布斯(Gibbs)等建立的统计物理学组成。但是,由于科学和实验技术的不断提高和发展,人们对物质的状态以及变化的研究发展到了微观水平上,发现微观体系中粒子的运动规律不能用经典物理学来加以描述,必须建立一种新的理论体系——量子力学。量子力学的诞生是20世纪初自然科学发展的集中体现,它给人们揭示出了微观体系的基本运动规律。

1.1.1 量子力学诞生的实验基础

19世纪末,人们通过实验发现了一些新的现象,它们无法用经典物理学解释,这些具有代表性的实验有以下3个。

(1) 黑体辐射

黑体是指能全部吸收各种波长辐射的物体,它是一种理想的吸收体,同时在加热它时,又能最大程度地辐射出各种波长的电磁波。绝热的开有一个小孔的金属空腔就是一种良好的黑体模型。进入小孔的辐射,经多次吸收和反射,可使射入的辐射实际上全部被吸收,当空腔受热时,空腔壁会发出辐射,称为黑体辐射。

实验发现,在不同温度下,黑体辐射的能量(单位时间,在单位面积上,每单位波长间隔内发射的辐射能,亦称辐射

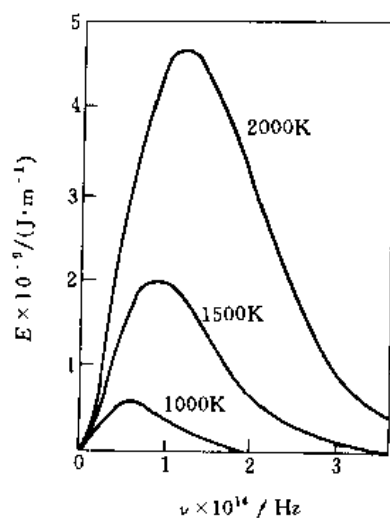


图 1-1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

强度)与波长的关系如图 1-1 所示。

许多物理学家试图用经典热力学和统计力学方法解释黑体辐射现象。瑞利(Lord Rayleigh J W)和金斯(Jeans J H)把分子物理学中能量按自由度均分的原理用于电磁辐射理论,得到的辐射能量公式在长波处接近实验结果,在短波处和实验明显不符。维恩(Wien W)假设辐射按波长分布类似于麦克斯韦的分子速度分布,得到的公式在短波处和实验结果接近,在长波处相差很大。1900 年普朗克(Planck M)在深入研究了实验数据,并在经典力学计算的基础上首先提出了“能量量子化”的假设,他认为黑体中原子或分子辐射能量时作简谐振动,这种振子的能量只能采取某一最小能量单位 ϵ_0 (称为能量子)的整数倍数值,

$$\epsilon = n\epsilon_0, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1-1)$$

n 称量子数。并且

$$\epsilon_0 = h\nu \quad (1-2)$$

其中 h 称为普朗克常数,数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。因此

$$\epsilon = nh\nu \quad (1-3)$$

由于量子数 n 取值的整数性,辐射能量则具有跳跃式的不连续性。这种能量变化的不连续性就称为能量的量子化。在量子化假定基础上,使振子的各本征振动的能量服从玻尔兹曼分布,得到辐射强度与频率的关系

$$E_\nu d\nu = 8\pi h\nu^3 c^{-3} [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1} d\nu \quad (1-4)$$

式中, T 为绝对温度; c 是光速; k 是玻尔兹曼常数。

这个公式结果和实验结果完全一致,很好地描述了黑体辐射问题。尽管普朗克的假定在当时依据还不足,而且结果局限性又很大,然而它的重要意义在于第一次打破了经典物理学的禁锢,提出了微观体系运动的能量具有量子化这样一条基本规律,标志着量子理论的诞生。

(2) 光电效应

光照射到金属表面上时,金属表面上会发射出光电子的现象就是 19 世纪末赫兹发现的光电效应。实验中发现的规律主要有以下几点。

- 一定的金属有一个固定的频率 ν_0 , 称为临阈频率。只有当入射光频率 ν 大于 ν_0 时,才会有光电流产生,否则,无论光强度多大都不会产生光电流。

- 产生的光电流强度和入射光强度成正比。

- 电子动能和入射光频率成线性增长关系,和入射光强度无关。

经典物理学理论认为光的能量应由光的强度决定,即由光的振幅决定,而与光的频率无关,光的频率只决定光的颜色。光电流是金属内电子吸收入射光能量后逸出金属表面所产生的,因此,光电流是否产生,以及产生后光电子的动能大小应由光强度决定。这样的解释显然和光电效应实验相矛盾。在光电效应中经典物理学又一次遇到新的实验事实而失效。

1905 年,爱因斯坦(Einstein A)提出了光子学说,成功地解释了光电效应,它的主要思想如下。

- 光的能量只能是最小能量单位 ϵ_0 (称光量子)的整数倍, $\epsilon = n\epsilon_0, n=1, 2, 3, \dots, n$ 称量子数,并且光能量与光子频率 ν 成正比, $\epsilon = h\nu$ 。

- 光子不但有能量,还有质量 m , 按质能关系

$$\epsilon = mc^2 \quad (1-5)$$

得

$$m = h\nu/c^2 \quad (1-6)$$

因此,不同频率的光子具有不同的质量。

需要说明的是,相对论导出的公式

$$m_0 = m[1 - (v/c)^2]^{1/2} \quad (1-7)$$

其中 m_0 为粒子的静止质量,对光子而言 $v=c$, 所以光子的静止质量 $m_0=0$, $m_0 \neq 0$ 的粒子又称为实物粒子。

- 光子具有动量

$$P = mc = h\nu/c = h/\lambda_0 \quad (1-8)$$

- 光强度取决于单位体积内光子数,即光子密度

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} (\Delta N / \Delta\tau) = dN/d\tau \quad (1-9)$$

根据爱因斯坦的光子学说,正确地解释了光电效应。当光照射到金属表面上时,能量为 $h\nu$ 的光子被电子所吸收,电子将这部分能量中的一部分用来克服金属表面对它的吸引力,另一部分转变成逸出电子的动能

$$h\nu = W_0 + E_k = h\nu_0 + mv^2/2 \quad (1-10)$$

$W_0 = h\nu_0$ 为电子逸出功, ν_0 为金属的临阈频率,所以只有当 $\nu > \nu_0$ 时才能有电子逸出,产生光电流。从上式可见电子动能和入射光频率呈线性增长关系。入射光强度越大,光子密度越大,光子越多,产生的光电流就越大,因此,光电流强度和入射光强度成正比。

爱因斯坦的这一理论得出了光具有波粒二象性的重要结论,统一了牛顿的光的微粒学说和惠根斯 (Huygens C) 的光的波动学说的长期的争论。

(3) 氢原子光谱

由实验发现原子光谱是不连续的线状光谱,如图 1-2 所示。这又是一个经典物理学不能解释的现象。1911 年卢瑟福 (Rutherford E) 用 α 质点散射实验证实了原子模型,认为原子是由电子绕核运动构成的。1913 年玻尔 (Bohr N) 根据普朗克的量子论,爱因斯坦的光子学说和卢瑟福的原子模型,提出关于原子结构的三个假定:

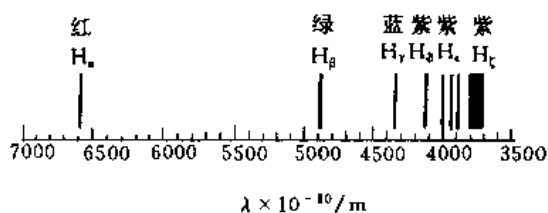


图 1-2 氢原子光谱的巴尔末系

- 电子绕核在一定的轨道上运动,在一定的轨道上运动的电子具有一定的能量。在该轨道上运动不辐射能量,称为稳定态,简称定态。原子内可以有很多定态,能量最低的称为基态,其它的称第一、二、三……激发态。

- 原子可由某一定态跳跃到另一定态,称为跃迁,跃迁中放出或吸收辐射,其频率为 ν

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (1-11)$$

当 $E_2 > E_1$ 时吸收辐射,当 $E_2 < E_1$ 时放出辐射, ΔE 和放出或吸收的辐射频率成正比,在不同轨道间跃迁的电子,所放出或吸收辐射的频率不同,得到不连续的线状光谱。

- 原子各种可能存在的定态有一定限制,例如电子的轨道运动角动量 M 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍,

$$M = nh/2\pi, n=1, 2, 3, \dots \quad (1-12)$$

此式又称玻尔的量子化规律,其中 n 为量子数。

根据玻尔的假定可以计算出氢原子基态轨道的半径 r_0 为 52.9pm,基态能量为 -13.6eV,这一结果和实验结果十分相近。

从上面3个实验中可见,对于微观体系的运动,经典物理学已完全不能适用。以普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说和玻尔的原子模型方法为代表的旧量子论尽管解释了一些简单的现象,但是,对绝大多数较为复杂的情况,仍然不能解释。这显然是由于旧量子论并没有完全放弃经典物理学的方法,只是在其中加入了量子化的假定,然而量子化概念本身与经典物理学之间是不相容的。因此,旧量子论要作为一个完整的理论体系,其本身是不能自圆其说的。20世纪20年代诞生的量子力学是科学技术发展的需要,是物理学的一个重要组成部分。

量子力学的诞生使人们打开了研究微观体系运动状态和变化规律的大门。薛定谔(Schrodinger E)用波动力学的方法以及海森堡(Heisenberg W)用矩阵力学的方法建立的量子力学理论,尽管方法有些不同,但结果同样正确。后来由狄拉克(Dirac P A)和纽曼(Newman)建立的量子力学则是更为一般化的理论方法。本书只限于讨论薛定谔的波动力学方法。

1.1.2 实物微粒的波粒二象性

1924年德布罗依(de Broglie L V)受到爱因斯坦提出的光的波粒二象性理论的启发,提出电子等实物微粒也具有波粒二象性的假设,即存在下列两个关系式:

$$E = h\nu \quad (1-13)$$

$$P = h/\lambda \quad (1-14)$$

尽管它们在形式上与爱因斯坦光子学说的关系式一样,但由于它适用于实物粒子,所以是一个完全新的假定。式(1-14)又称为德布罗依关系式,满足这一关系式的实物粒子的波就称为物质波或德布罗依波。

1927年戴维逊(Davisson C)和革末(Germer L)用电子衍射方法证实了德布罗依假设的正确性,从此量子力学迅速地建立和发展起来了。

将经过一定电场加速的电子束射到晶体上,结果发现有完全类似于X射线作用到晶体上所产生的衍射现象,从而得知电子束的运动和X射线类似,是一种波长很短的电磁波,电子束的运动确实具有波动性。根据布拉格(Bragg W)方程

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (1-15)$$

可以计算出电子波的波长 λ 值。其中 d 为晶体中晶面间距, θ 为衍射角,如电子衍射示意图1-3所示。

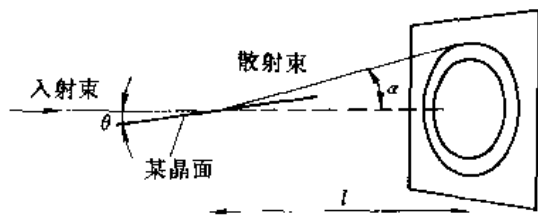


图 1-3 电子衍射示意图

在具有 V 伏电位降的电场中被加速的电子所具有的动能为

$$mv^2/2 = eV \quad (1-16)$$

这时电子的德布罗依波波长为

$$\lambda = h/mv = h \sqrt{2meV} = 1.226 \times 10^{-9} V^{-1/2} \text{m} \quad (1-17)$$

若用1000V电场加速电子,则所得电子束的波长为39pm,这一波长和布拉格方程计算结果完全一致,这就证实了德布罗依假设的正确性。后来用原子、分子等粒子流做类似实验,也得到同样结论,这就完全证实了实物粒子是具有波粒二象性的。

微观体系具有的波粒二象性是微观粒子运动的本质特性,式(1-13)和式(1-14)左边的 E 和 P 体现了微粒的粒子性,右边的 ν 和 λ 则代表微粒运动的波性,它们彼此联系,完全不同于经典物理学中的粒子和波。经典物理学认为波是以连续分布于空间为特征的,而粒子则是以分立分布为特征的,这两者在波粒二象性中是怎样统一起来的呢?1926年玻恩(Born)提

出实物微粒波的统计解释,他认为空间任一点波的强度(振幅绝对值平方)和粒子在该点出现的概率成正比,这种实物粒子波又称概率波。为深入理解概率波的概念,须进一步分析电子衍射实验。试将加速后的电子一个一个地发射(电子间没有相互作用,得到的波性则是电子本身运动所有的规律),可以发现各电子落到照相底片上的位置是不重合的,也就是说电子的运动是没有确定轨迹的,不服从经典力学物体的运动方程。当不断发射了很多电子以后,各电子在照相底片上形成的黑点构成了衍射图像,这说明大量粒子运动的统计结果是具有波性的。当电子数不断增加时,所得衍射图像不变,只是颜色相对加深,这就说明波强度与落到底片上单位面积中的电子数(即电子密度)成正比。假定考察的是一个电子,那么在空间单位体积内的电子数就是该电子在空间单位体积内出现的概率,所以说波强度是和概率成正比的。

现在可以把实物粒子的波粒二象性理解为:具有波性的微粒在空间的运动没有确定的轨迹,只有与其波强度大小成正比的概率分布规律。微观粒子的这种运动完全不服从经典力学的理论,所以在认识微观体系运动规律时,必须摆脱经典物理学的束缚,必须用量子力学的概念去理解。

1.1.3 测不准原理

微观粒子的运动没有确定的轨迹,也就是说它在任一时刻的坐标和动量是不能同时准确确定的,这就是测不准原理。这一性质是宏观体系所不具备的。可以用电子束通过一个单缝的衍射实验来说明测不准原理。如图1-4所示,具有动量 p 的电子束,通过宽度为 Δx 的狭缝,在 y 方向与狭缝距离为 l 处放一屏幕,可在屏幕上得到如图所示的衍射强度分布曲线。

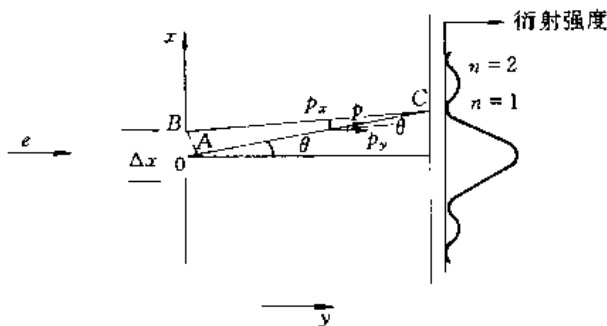


图 1-4 电子的单缝衍射示意图

经典粒子直线运动,通过狭缝后,在屏幕上显示宽度为 Δx 的条状图案。具有波动性的电子,通过狭缝边缘和中心的两束电子波相互叠加,在到达屏幕处,有的位置上两束电子波是加强的(峰),有的位置上(如C位置)是相互抵消的。根据光学原理,相消的条件是这两束光从狭缝到达屏幕的光程差 \overline{AO} 为波长 λ 的半整数倍

$$\Delta x/2 \cdot \sin \theta \approx \overline{AO} = n\lambda/2 \quad (1-18)$$

考虑一级衍射($n=1$)的情况

$$\sin \theta = \lambda/\Delta x \quad (1-19)$$

通过狭缝前电子在 x 方向动量 p_x 为零,通过狭缝后电子在 x 方向动量 $p_x = p \sin \theta$,所以动量在 x 方向分量在通过狭缝前后的变化为

$$\Delta p_x = p \sin \theta = \sin \theta \cdot h/\lambda \quad (1-20)$$

结合式(1-19)和式(1-20)后可得

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h \quad (1-21)$$

如果将 x 方向的讨论改为 y 或 z 方向做类似讨论,显然可得

$$\Delta y \cdot \Delta p_y = h \quad (1-22)$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z = h \quad (1-23)$$

式(1-21)、(1-22)和(1-23)称为测不准关系式。若考虑到 $n=2, 3, \dots$,等多级衍射时式

(1-21) 则为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1-24)$$

用广义坐标 q 和相应动量分量 p_q 表示, 测不准关系式为

$$\Delta q \cdot \Delta p_q \geq h \quad (1-25)$$

海森堡通过严格的推导, 得出了测不准关系式为

$$\Delta q \cdot \Delta p_q \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2} \quad (1-26)$$

用能量 E 和时间 t 作为表示粒子状态的基本变量时, 测不准关系则为

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1-27)$$

测不准关系式表示通过狭缝时电子的坐标的不确定度 Δq (即电子通过狭缝时坐标可能出现的范围) 和相应动量的不确定度 Δp_q (即动量可能出现的范围) 的乘积至少等于一个常数。也就是说, 当某个微粒的坐标完全被确定时 ($\Delta x \rightarrow 0$), 则它的相应动量就完全不能被确定 ($\Delta p_x \rightarrow \infty$), 反之亦然。换言之, 微观粒子在空间的运动, 它的坐标和动量是不能同时准确确定的, 这就是测不准原理。然而, 宏观物体的运动则没有这一限制。

例如质量为 0.01kg 重的子弹, 其运动速度为 $1000\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若速度的不确定度 (即允许的误差) 为速度的 1% , 则由测不准关系可知其位置的不确定度为

$$\Delta x = h / (m \cdot \Delta v_x) = 6.6 \times 10^{-34} / (0.01 \times 1000 \times 1\%) = 6.6 \times 10^{-33} \text{m}$$

对子线度约为 0.03m 的子弹来说, 如此小的坐标不确定度是完全可以忽略不计, 可以认为其动量和坐标是可以同时确定的。因此, 宏观粒子不受测不准关系限制, 它的坐标和动量可以同时确定。但是, 具有上述速度和速度不确定度的电子, 其坐标不确定度为

$$\Delta x = h / (m \cdot \Delta v_x) = 6.6 \times 10^{-34} / (9.1 \times 10^{-31} \times 1000 \times 1\%) = 7.3 \times 10^{-5} \text{m}$$

显然, 这一数值大大超过电子本身的大小, 也超过了电子在原子或分子中的运动范围, 此时的电子的坐标是不能确定的。因此, 微观体系受到测不准关系限制。由 $\Delta p_x = m \cdot \Delta v_x$, 可将测不准关系改写成

$$\Delta x \cdot \Delta v_x = h / m \quad (1-28)$$

由式 (1-28) 可见, 当质量 m 的数量级与 h 的数量级相近时, $\Delta x \cdot \Delta v_x$ 为常数, 服从测不准, 这体系就是微观体系。当质量 m 数量级大于 h 的数量级时, $\Delta x \cdot \Delta v_x$ 的值趋近于零, 则 Δx 和 Δv_x 可以同时趋近于零, 此时就是宏观体系, 它的坐标和动量是可以同时准确确定的, 测不准原理不起作用。由以上讨论可见测不准关系式限制了经典力学适用的范围。

1.2 量子力学基本假定及其推论

量子力学是从大量实践中总结出来的研究微观体系的科学理论, 经过长期的实践证明了这一理论是研究微观体系的有力工具。量子力学理论是建立在若干基本假定之上的, 基本假定是从有关研究对象的实践中归纳抽象而得, 从这些基本假定出发, 可推导出一些重要的结论, 用以解释和预测许多实验事实。通过以下基本假定的讨论, 可以掌握量子力学的基本原理和基本方法。

1.2.1 假定 1 —— 微观粒子的状态和波函数

对于一个微观体系, 它的状态和有关情况可用波函数 $\psi(x, y, z, t)$ 来描述。 $\psi(x, y, z, t)$ 是体系的状态函数, 是体系中所有粒子的坐标和时间的函数。

例如对于两个粒子的体系, 其波函数为 $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$, 其中 x_1, y_1, z_1 为粒子 1 的坐标, x_2, y_2, z_2 为粒子 2 的坐标。单色平面光的波动方程的解 $\psi = A \exp[i2\pi(x/\lambda - \nu t)]$ 是描述光波的波函数, 将波粒二象性关系 $E = h\nu$, $p = h/\lambda$ 代入, 可得单粒于一维运动的波函数

$$\psi = A \exp[(i2\pi/h)(xp_x - Et)] \quad (1-29)$$

不含时间的光波的波函数描述的是驻波, 不含时间的实物粒子波的波函数 $\psi(x, y, z)$ 描述微观体系的不随时间而变化的稳定态, 称为定态波函数。

一般情况下波函数 ψ 是复数形式 $\psi = f + ig$, f 和 g 是坐标的实函数, ψ 的共轭复数 $\psi^* = f - ig$ 。由于

$$\psi^* \cdot \psi = f^2 + g^2 \quad (1-30)$$

因此, $\psi^* \cdot \psi$ 是实函数, 且为正值。为书写方便 $\psi^* \psi$ 常表示为

$$\psi^* \cdot \psi = |\psi|^2 = \psi^2 \quad (1-31)$$

由于波强度正比于粒子在空间某处的出现概率, 而波强度可用振幅平方 $\psi^* \cdot \psi$ 表示, 所以 $\psi^* \cdot \psi$ 正比于空间某点粒子出现的概率, $\psi^* \cdot \psi$ 亦即粒子的概率密度, $\psi^* \cdot \psi d\tau$ 为空间某点附近体积元 $d\tau$ 内粒子出现的概率。 ψ 是描述微观体系的稳定态的函数, 它的物理意义不仅是由 $|\psi|^2$ 描述的概率密度体现出来, 而且它将决定该状态的很多物理量 (在以后会逐步讨论), 以此来描述这个状态, 这就是它的物理意义。

由于波函数描述的是概率波, 所以 ψ 必须满足下列 3 个条件。

(1) ψ 必须是单值函数

在空间每一点 ψ 只能有一个值。这是因为概率 $\psi^* \cdot \psi$ 是单值函数。

(2) ψ 必须是连续函数

ψ 它对坐标及坐标的一阶偏微商必须是连续的。这是因为 ψ 所满足的是一个二阶偏微分方程 (薛定谔方程), 所以 ψ 对坐标及坐标的一阶偏微商必须连续。

(3) ψ 必须是平方可积的

$|\psi|^2$ 代表了概率, 而概率是一个有限值, 所以 ψ 必须平方可积。根据概率的物理意义可知, 全空间内概率总和应等于 1, 因此, 要求

$$\int \psi^* \cdot \psi d\tau = 1 \quad (1-32)$$

满足该式的波函数称为归一化波函数。一个波函数前而乘一个常数, 总能够构成一个归一化波函数, 这个常数就称为归一化常数。

若波函数 ψ' 未归一化

$$\int |\psi'|^2 d\tau = K \quad (1-33)$$

K 是一个正的有限数值。该式也可写成

$$\int |\sqrt{1/K} \psi'|^2 d\tau = \int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-34)$$

其中 ψ' 为未归一化波函数, $\sqrt{1/K}$ 为归一化常数, ψ 为归一化波函数。

符合这三个条件的波函数称为合格波函数或品优波函数。

1.2.2 假定 II —— 力学量和算符

对于一个微观体系的每个可观测量力学量都对应着一个线性自轭算符。

对某一函数 (也可以是其它研究对象, 如坐标系或对称图形等) 进行一定的运算操作, 规

定该运算操作性质的符号称为算符。例如 $\frac{d}{dx}$ 、 \sin 、 \log 等分别表示对函数进行微分、正弦、对数等运算。若量子力学中的某力学量为 A ，则该力学量对应的算符写作 \hat{A} 。当 \hat{A} 满足

$$\hat{A}(\psi_1 \pm \psi_2) = \hat{A}\psi_1 \pm \hat{A}\psi_2 \quad (1-35)$$

称 \hat{A} 为线性算符。当 \hat{A} 满足

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi (\hat{A}\psi)^* d\tau \quad (1-36)$$

或

$$\int \psi_1^* \hat{A}\psi_2 d\tau = \int \psi_2 (\hat{A}\psi_1)^* d\tau \quad (1-37)$$

称 \hat{A} 为自轭算符。量子力学中每个可测力学量对应的算符都是线性自轭算符。

将假定 I 中波函数式(1-29)对 x 微分后得

$$\begin{aligned} \partial\psi/\partial x &= A \exp[(i2\pi/h)(xp_x - Et)] \partial/\partial x [(i2\pi/h)(xp_x - Et)] \\ &= (i2\pi/h)p_x \psi \end{aligned}$$

$$p_x \psi = (-ih/2\pi) \frac{\partial}{\partial x} \psi$$

由此可见 p_x 对应于 $(-ih/2\pi)\partial/\partial x$ ， $(-ih/2\pi)\partial/\partial x$ 这一微分算符就是力学量 p_x 对应的算符，称为动量在 x 方向分量算符，表示为

$$\hat{p}_x = (-ih/2\pi)\partial/\partial x = -i\hbar \partial/\partial x \quad (1-38)$$

其中 $\hbar = h/2\pi$ 。同理可得

$$\hat{p}_y = -i\hbar \partial/\partial y \quad (1-39)$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar \partial/\partial z \quad (1-40)$$

有了这三个基本力学量算符，就可得到其它力学量算符了。

经典力学中的一般力学量 A 都可表示成坐标和动量的函数 $A = A(q, p_q)$ ，其中 q 为广义坐标，可以是 x 、 y 或 z ， p_q 为广义动量在 q 方向的分量。但是测不准原理已指出微观体系的坐标和动量是不能同时准确确定的，经典力学量不能表达微观体系的性质。因此，要表达微观体系这个力学量时，只能用坐标，或者只能用动量表示。用坐标表示称为坐标表象，或称 q 表象；用动量表示称动量表象，或称 p 表象。除此以外还有能量表象等。在本书中只讨论坐标表象，即 q 表象。将经典力学量中动量变量变换成坐标变量时，力学量就被变换成力学量算符。

首先可将经典力学量中的动量按式(1-38)、式(1-39)和式(1-40)变换，得到相应的力学量算符 $\hat{A} = \hat{A}(q - i\hbar \partial/\partial q)$ ，进而用该力学量算符对波函数 ψ 进行运算，就可以得到描述微观体系的相应力学量，这些力学量将都只是坐标的函数。常见的经典力学量和对应的算符如表 1-1 所示。

表 1-1 各种力学量及对应的算符

力学量名称	$F = F(q, p)$	算符 \hat{F}
坐标	x, y, z	$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z$
坐标平方	x^2, y^2, z^2	$\hat{x}^2 = x^2, \hat{y}^2 = y^2, \hat{z}^2 = z^2$
动量	p_x, p_y, p_z	$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \dots$
	p	$\hat{p} = -i\hbar \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$
动量平方	p_x^2, p_y^2, p_z^2	$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \dots$

续表

力学量名称	$F=F(q, p)$	算符 F
角动量	$M_x = y p_z - z p_y$ $M_y = z p_x - x p_z$ $M_z = x p_y - y p_x$	$\hat{M}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$ $\hat{M}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$ $\hat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
角动量平方	M_x^2, M_y^2, M_z^2	$\hat{M}_x^2 = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2$
动能	$T = p^2/2m$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
位能	$V(x, y, z)$	$\hat{V} = V(x, y, z)$
总能量	$R = T + V$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$

算符中势能 V 只是坐标的函数, 所以势能算符 \hat{V} 的形式和势能 V 相同。其中 $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$ 称为拉普拉斯 (Laplace) 算符。能量算符称哈密顿 (Hamilton) 算符, 用 \hat{H} 表示。

1.2.3 假定 III —— 本征函数、本征值和本征方程

微观体系的某一力学量算符 \hat{A} 作用于该体系某一状态的波函数 ψ 后, 若等于一个常数 a 乘以 ψ , 即

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (1-41)$$

那么这个微观体系的力学量对于 ψ 描述的状态就有确定的数值 a , a 称为算符 \hat{A} 的本征值, ψ 称为算符 \hat{A} 的属于本征值 a 的本征函数 (或简单地称为 \hat{A} 的本征函数), ψ 所描述的状态称为 \hat{A} 的本征态, 式 (1-41) 称为 \hat{A} 的本征方程。

这一假定把量子力学数学表达的计算值和实验测量值联系起来。当 ψ 是 \hat{A} 的本征函数时, 该力学量的实验测量值就对应了 \hat{A} 的本征值 a 。若要求某状态 ψ 的力学量 A 时, 只需将力学量算符 \hat{A} 作用于本征函数 ψ 上, 就能得到 ψ 状态下的算符 \hat{A} 的本征值 a , 它与实验测定得到的该状态下力学量 A 的数值是一致的。例如已知氢原子 1s 轨道的波函数为 ψ_{1s} , 用能量算符 \hat{H} 作用在 ψ_{1s} 上, 就能得到氢原子 1s 轨道上电子的能量 -13.6eV , 这一数值和实验测量值是一致的。

一个保守体系中的能量 E 在经典力学中用哈密顿函数 H 表达

$$H = T + V = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + V(x, y, z) \quad (1-42)$$

能量算符就是哈密顿算符 \hat{H} , 将式 (1-38)、式 (1-39) 和式 (1-40) 代入式 (1-42) 中, 可得

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \\ &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V \end{aligned} \quad (1-43)$$

哈密顿算符的本征方程就是薛定谔方程, 本征值就是能量 E 。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-44)$$

这是量子力学中一个基本的方程, 称为定态薛定谔方程。 ψ 是定态波函数, ψ 描述的是体系的稳定态 (不随时间而变的状态), 本征态和本征值不随时间而变。

解方程可以得到一组本征值 a_1, a_2, \dots, a_n , 在各本征值下又可存在一个或多个不同的本征函数

$$\begin{array}{ll}
 a_1 & \psi_1^1, \psi_1^2, \dots, \psi_1^{m_1} \\
 a_2 & \psi_2^1, \psi_2^2, \dots, \psi_2^{m_2} \\
 \vdots & \dots \\
 a_n & \psi_n^1, \psi_n^2, \dots, \psi_n^{m_n}
 \end{array}$$

属于同一本征值的不同本征函数所描述的状态称为简并态, 简并态的数目称为简并度。例如, 原子中同一电子层的 3 个不同 p 轨道具有相同的能量, 它们就是一组简并态, 简并度为 3; 5 个不同 d 轨道也具有相同的能量, 也是一组简并态, 简并度为 5。

量子力学的力学量算符都是自轭算符, 自轭算符有两条重要的性质。

(1) 自轭算符的本征值为实数

证明:

若 \hat{A} 为自轭算符, 则存在

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi (\hat{A} \psi)^* d\tau = \int \psi (a \psi)^* d\tau = a^* \int \psi^* \psi d\tau$$

同时存在

$$\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \psi^* (\hat{A} \psi) d\tau = \int \psi^* (a \psi) d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau$$

所以

$$a^* = a$$

因此 a 必为实数。这一结果和本征值是实验测量值的物理意义是一致的, 因为实验的可测力学量一定为实数。

(2) 自轭算符的全体本征函数是相互正交的

本征方程的解是一组本征函数, 本征函数的相互正交是指

$$\int \psi_i^* \cdot \psi_j d\tau = 0, (i \neq j) \quad (1-45)$$

式 (1-45) 表示不同本征函数的乘积在全空间内的积分为零。

证明:

若自轭算符 \hat{A} 的本征函数为 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_i, \dots, \psi_j, \dots$, 由于 $\hat{A}\psi_i = a_i\psi_i$, $\hat{A}\psi_j = a_j\psi_j$, 则有

$$\int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau = \int \psi_i^* a_j \psi_j d\tau = a_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

同时存在

$$\int \psi_i^* \hat{A} \psi_j d\tau = \int \psi_j (\hat{A} \psi_i)^* d\tau = a_i \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

所以得到

$$(a_i - a_j) \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1-46)$$

当 $a_i \neq a_j$ 时 (ψ_i 和 ψ_j 属于不同的本征值)

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \quad (1-47)$$

当 $a_i = a_j$ (简并态) 时, 通过正交化方法也可证明 $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0$ 。

上述结果再结合波函数的归一化性可得出, 一个微观体系的自轭算符的全体本征函数可构成一个完备的正交归一化集合, 可表示为

$$\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \begin{cases} 1 (i=j) \\ 0 (i \neq j) \end{cases} \quad (1-48)$$

1.2.4 假定 IV —— 态的叠加原理

若、 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为某一微观体系的可能状态, 则由它们的线性组合所得 ψ 也是该体系的可能状态

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_i c_i\psi_i, i=1,2,3,\dots,n \quad (1-49)$$

式中 c_i 为任意常数。

例如原子中的电子可能以 s 轨道状态存在, 也可能以 p 轨道状态存在, 将 s 和 p 轨道的波函数线性组合, 可以得到的各种 s - p 杂化轨道, 它们也是该电子可能存在的状态。当原子周围的势场发生变化时, 这种 s 轨道和 p 轨道的杂化生成新的 s - p 杂化轨道的过程就可能发生。

组合系数 c_i 的大小, 决定了 ψ 的性质中 ψ_i 的贡献大小。 $|c_i|$ 越大, ψ_i 在 ψ 中的贡献就越大。

电子在 $d\tau$ 内的概率为 $\psi^* \psi d\tau$, 则分布在 $d\tau$ 内的电子对力学量 A 的平均值 $\langle a \rangle$ 的贡献为 $\psi^* \hat{A} \psi d\tau$, 因此, 整个空间内力学量 A 的平均值 $\langle a \rangle$ 为

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau \quad (1-50)$$

若 ψ 尚未归一化, 则

$$\langle a \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (1-51)$$

力学量平均值分两种情况讨论。

(1) 本征态的力学量平均值

若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 是 \hat{A} 的本征态, 它们的本征值为 a_1, a_2, \dots, a_n , 体系处于状态 $\psi = \sum_i c_i \psi_i$ 时, 且 ψ_i 和 ψ 都已归一化, 则

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau = \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \hat{A} \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau \\ &= \int \left(\sum_i c_i^* \psi_i^* \right) \left(\sum_j c_j \psi_j \right) a_j d\tau = \sum_i [c_i]^2 a_i \end{aligned} \quad (1-52)$$

可见 $|c_i|^2$ 代表了力学量的平均值取各可能值 a_i 的概率。换言之, $|c_i|^2$ 代表了 a_i 对 $\langle a \rangle$ 的贡献大小。

(2) 非本征态的力学量平均值

若状态 ψ 不是 \hat{A} 的本征态时, $\hat{A}\psi \neq a\psi$, 这时可用式 (1-50) 或式 (1-51) 积分计算平均值。

1.2.5 假定 V —— 保里 (Pauli) 原理

在同一原子轨道或分子轨道上, 至多只能容纳两个自旋状态不同的电子。

这一假定在量子力学中表达为: 对自旋量子数为半整数的多粒子体系, 它的完全波函数中交换任意两粒子的全部坐标时, 其完全波函数必须是反对称的。这一说法又称为反对称原理。满足这一原理的粒子称为费米子, 服从费米 (Fermi E)-狄拉克统计。电子的自旋量子数为 $1/2$, 所以满足反对称原理。

许多实验现象都证实了电子除了空间坐标变化的轨道运动以外, 还存在着一种空间坐标 x, y, z 不变的本征运动。1925 年乌伦贝克 (Uhlenbeck G) 和哥希密特 (Goudsmit S) 提出了电子自旋的假设, 认为这种不依赖空间坐标的运动为自旋运动, 可以用自旋坐标 ω 来表示。

对一个有 n 个粒子的体系来说, 其完全波函数为

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \omega_1, \dots, x_n, y_n, z_n, \omega_n) = \psi(q_1, \dots, q_n) \quad (1-53)$$

其中 q_i 代表第 i 个粒子的三个空间坐标和一个自旋坐标 $(x_i, y_i, z_i, \omega_i)$ 。

由于电子的不可区分性, 当交换体系中第 i 个和第 j 个粒子的全部坐标时, 交换前后的状态的概率应该是相同的, 即

$$|\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n)|^2 = |\psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n)|^2$$

由此可得

$$\psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = \pm \psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \quad (1-54)$$

反对称原理要求电子体系波函数为反对称的, 即

$$\psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = -\psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \quad (1-55)$$

若体系中有两个电子(i 和 j)的四个坐标完全相同 $q_i = q_j$, 即这两个电子同处一个轨道, 而且具有相同的自旋状态时, 则有

$$\psi(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots) = -\psi(\dots, q_i, \dots, q_i, \dots)$$

移项并除 2, 可得

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_n) = 0$$

说明该体系在空间出现的概率密度为零。从这一结论可得出保里不相容原理——两自旋相同的电子不能同占一轨道, 以及保里排斥原理——多电子体系中自旋相同的电子尽可能远离, 分占不同的轨道。

对于光子、 π 介子以及一些原子核, 它们的自旋量子数为整数, 这些粒子遵循对称原理: 完全波函数中交换任意两个粒子的全部坐标后, 其完全波函数是对称的。这就意味着式(1-54)中取“+”号的结果。这些粒子称为玻色子, 服从玻色 (Bose S N) - 爱因斯坦统计。

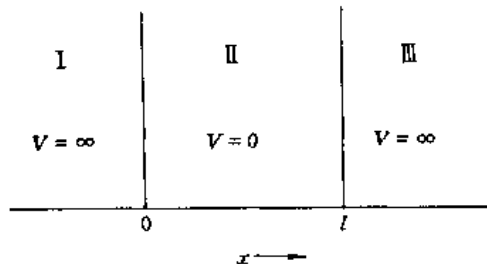
量子力学的这些基本假设以及由这些假设引出的推论, 已经过大量实验的检验, 证明它是完全正确的, 实际上它是大量实验结果总结归纳得出的。这些基本原理和方法将作为解决微观体系实际问题的手段。

1.3 量子力学简单体系及其应用

为了理解上述基本假定, 掌握量子力学处理问题的方法, 了解量子力学的基本概念, 首先讨论一些简单体系的处理方法, 并用简单模型来近似地解释一些实际问题。

1.3.1 一维势箱中的自由粒子运动

一个具有质量为 m 的粒子, 在一个长度为 l 的一维势箱中运动, 在箱内粒子的势能为零 (即自由粒子), 由于粒子不可能越出势箱, 所以势箱外粒子的势能为无限大, 这就是一维势箱中自由粒子的模型, 如图 1-5 所示。



$$V = \begin{cases} 0, & 0 < x < l \\ \infty, & l \leq x \leq 0 \end{cases}$$

由假定 I 可知, 要描述这个一维运动的微观粒子的运动状态, 可用 $\psi(x)$ 表示。已知该体系的哈密顿函数为 $H = T + V = T = p_x^2/2m$ 。这是由于粒子只出现在箱内, 而箱内 $V = 0$ 。

图 1-5 一维势箱中自由粒子的模型

根据假定Ⅰ, 可以写出哈密顿算符 $\hat{H} = (-\hbar^2/2m)d^2/dx^2$, 再根据假定Ⅲ的方法建立薛定谔方程 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$, 经整理得:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{8\pi^2mE}{h^2}\psi = 0 \quad (1-56)$$

然后再通过解方程求得波函数 $\psi(x)$ 和能量 E , 并进一步分析该粒子的运动行为。方程式 (1-56) 是一个二阶线性齐次的常微分方程, 其实数通解为

$$\psi(x) = c_1 \cos(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}x + c_2 \sin(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}x \quad (1-57)$$

由于波函数具有连续和单值的性质。因此, 当 $x=0$ 和 l 时, ψ 应为 0。当 $x=0$ 时, $\psi(0) = c_1 \cos(0) + c_2 \sin(0) = 0$, 所以 $c_1 = 0$; 当 $x=l$ 时, $\psi(l) = c_2 \sin(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}l = 0$, 其中 c_2 不能再为 0 (否则 $\psi(x) = 0$), 所以只有 $\sin(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}l = 0$, 可以得到 $(8\pi^2mE/h^2)^{1/2}l = n\pi$, 整理后得

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-58)$$

其中 n 为量子数, E_n 下标的含意是指能量由量子数 n 决定。此时波函数为

$$\psi(x) = c_2 \sin(n\pi x/l) \quad (1-59)$$

其中 c_2 值可由归一化条件 $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ 求得。由于该粒子只出现在 $0 \sim l$ 之间, 所以归一化条件为

$$\int_0^l |\psi|^2 dx = c_2^2 \int_0^l \sin^2(n\pi x/l) dx = c_2^2 \cdot l/2 = 1$$

得到

$$c_2 = (2/l)^{1/2}$$

波函数为

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (1-60)$$

上面通过解方程得到箱中粒子运动的一系列可能态, 以及各状态所对应的能量值。下面通过解方程结果的讨论, 来进一步了解量子力学的一些基本概念。

(1) 具有多种运动状态

箱中粒子的运动具有多种运动状态, 它们的波函数和相应的能量分别为

$$\psi_1 = (2/l)^{1/2} \sin(\pi x/l), E_1 = h^2/8ml^2$$

$$\psi_2 = (2/l)^{1/2} \sin(2\pi x/l), E_2 = 4h^2/8ml^2$$

$$\psi_3 = (2/l)^{1/2} \sin(3\pi x/l), E_3 = 9h^2/8ml^2$$

.....

各状态具有不同的概率密度分布情况, 如图 1-6 所示, (a) 为势箱中粒子不同状态的波函数示意图; (b) 为对应各状态粒子的概率分布情况。能量最低的状态称为基态, 然后是第一、二……激发态。

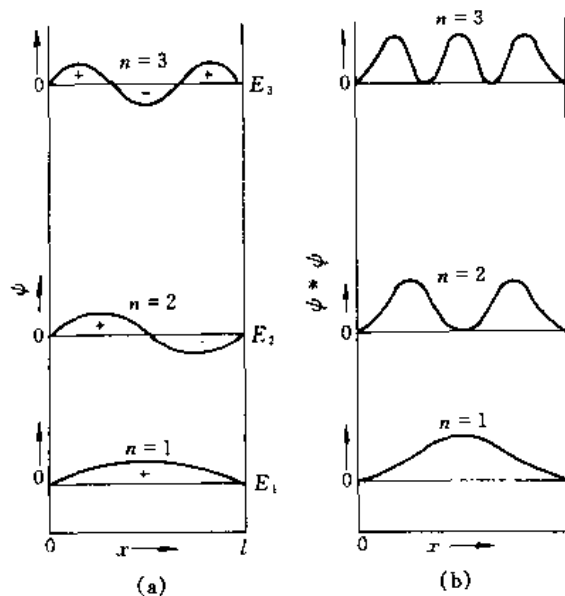


图 1-6 一维势箱中粒子的能级 E_n , 波函数 ψ 及概率密度 $\psi^* \psi$

(2) 能量量子化

由于式(1-58)中量子数 n 取值的整数性, 决定了体系能量的不连续性, 这就是能量的量子化。粒子的势能为零, 动能是非负值的, 所以能量是大于零的。

(3) 存在零点能

箱中粒子能量不为零, 至少为 $h^2/8ml^2$, 这个基态能量称为零点能。这说明即使体系达到绝对零度, 这个能量仍然存在。这是经典力学无法解释的又一个特征, 也是测不准关系的必然结果。

(4) 具有波性

箱中粒子运动没有确定的轨迹, 具有波性, 粒子在箱中各处的概率密度是不均匀的, 不同状态的概率密度分布也是不同的。这就说明粒子的运动具有波的性质。

(5) 存在节点

由于波性的存在, ψ 可以为正值, 可以为负值, 也可以为零, 参见图 1-6 (a)。 $\psi=0$ 的点称为节点, 节点数为 $n-1$, 各状态随着能量的增加, 节点数增加。

通过上述讨论, 得到这五点特性, 是经典物理学所不能解释的现象, 统称为量子效应。量子效应是所有微观粒子受一定势能场束缚时的共同特征。当质量 m 不断增大, 粒子受束缚范围不断增大时, 量子效应也会消失, 体系变为宏观体系。

得到体系的波函数 ψ 后, 由于 ψ 为状态函数, 那么 ψ 所描述的状态便被可以确定。根据假定 II 和 IV 中的讨论, 可以进一步确定各态的各种物理量。

箱中粒子的位置

已知 $\hat{x}=x$, 而 $\hat{x}\psi_n \neq c\psi_n$, 因此, \hat{x} 无本征值, 只能求坐标的平均值

$$\langle x \rangle = \int_0^l \psi_n^* x \psi_n dx = (2/l) \int_0^l x \sin^2(n\pi x/l) dx = l/2$$

说明粒子平均位置在势箱中间。

粒子的动量 p_x

动量算符 $\hat{p}_x = -i\hbar d/dx$, 且 $\hat{p}_x\psi_n \neq c\psi_n$, 因此, ψ_n 不是 \hat{p}_x 的本征函数, \hat{p}_x 无本征值, 只能求其平均值

$$\langle p_x \rangle = \int_0^l \psi_n^* \hat{p}_x \psi_n dx = - (2/l) \int_0^l \sin(n\pi x/l) i\hbar d/dx [\sin(n\pi x/l)] dx = 0$$

说明箱中粒子正、逆向运动相等, 其平均动量为零。

粒子的动量平方 p_x^2

$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 d^2/dx^2$, 它是具有本征值的算符。

$$\hat{p}_x^2 \psi_n = -\hbar^2 d^2/dx^2 [(2/l) \sin(n\pi x/l)] = (n^2 \hbar^2 / 4l^2) \psi_n$$

所以 $p_x^2 = n^2 \hbar^2 / 4l^2$ 。因为箱中粒子能量为动能

$$E_n = p_x^2 / 2m = n^2 \hbar^2 / 8ml^2$$

这和式(1-58)的结果是一致的。

1.3.2 三维势箱中的自由粒子运动

这是一个在边长为 a (x 方向)、 b (y 方向) 和 c (z 方向) 的方箱中运动的自由粒子。讨论方法与一维势箱讨论类似。体系的哈密顿算符为 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$, 波函数 $\psi = \psi(x, y, z)$, 薛定谔方程为

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right) \psi = 0 \quad (1-61)$$

这是一个含 3 个变量的偏微分方程，可以用分离变量法求解。令：

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z) \quad (1-62)$$

代入方程后，方程两边同时乘 $1/[\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)]$ ，再将含 x 部分移至方程的左边，其它的在右边，可得

$$-\frac{1}{\psi_x(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_x(x) = \frac{1}{\psi_y(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi_y(y) + \frac{1}{\psi_z(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_z(z) + \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1-63)$$

式(1-63)等号两边的变量不同，要使等式成立，必须使等式两边同时等于一个同样的常数，并令这个常数为 $2mE_x/\hbar^2$ ，得到

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_x(x) + \frac{2mE_x \psi_x(x)}{\hbar^2} = 0 \quad (1-64)$$

和

$$\frac{1}{\psi_y(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi_y(y) + \frac{1}{\psi_z(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_z(z) + \frac{2m(E - E_x)}{\hbar^2} = 0 \quad (1-65)$$

同上方法，将式(1-65)中只含 y 部分移至等号另一边，此时，方程一边与 y 有关，方程另一边只与 z 有关，要使等号成立，必须两边同为一常数，并令这个常数为 $2mE_y/\hbar^2$ ，得

$$\frac{d^2}{dy^2} \psi_y(y) + \frac{2mE_y \psi_y(y)}{\hbar^2} = 0 \quad (1-66)$$

$$\frac{d^2}{dz^2} \psi_z(z) + \frac{2m(E - E_x - E_y) \psi_z(z)}{\hbar^2} = 0 \quad (1-67)$$

其中

$$E - E_x - E_y = E_z \quad (1-68)$$

方程式(1-64)、式(1-66)和式(1-67)与一维势箱模型的方程式(1-56)形式一样，解的结果也类似。所得方程的解为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{c} \right)^2 \right] \quad (1-69)$$

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad (1-70)$$

式中 n_x 、 n_y 、 n_z 分别可取值为 1, 2, 3, ..., 都是量子数。

对于一个 $a=b=c$ 的正方形势箱来说，其中的自由粒子运动便出现简并态的情况，式(1-69)变为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1-71)$$

1.3.3 一维简谐振子模型

由一个无质量弹簧连接的两质点，质量分别为 m_1 和 m_2 ，两质点间距为 r ，质点 1 距中心的距离为 r_1 ，质点 2 距质量中心的距离为 r_2 ，这就构成如图 1-7 所示的一维简谐振子模型。因此存在

$$r_1 + r_2 = r, \quad r_1 m_1 = r_2 m_2$$

由此可得

$$r_1 = [m_2 / (m_1 + m_2)] r, \quad r_2 = [m_1 / (m_1 + m_2)] r$$

$$dr_1/dt = [m_2 / (m_1 + m_2)] dr/dt, \quad dr_2/dt = [m_1 / (m_1 + m_2)] dr/dt$$

令 r_e 为两质点间平衡间距， x 为偏离平衡间距的位移，则有 $r = r_e + x$ 。因此，上两式为

$$dr_1/dt = [m_2 / (m_1 + m_2)] dx/dt$$

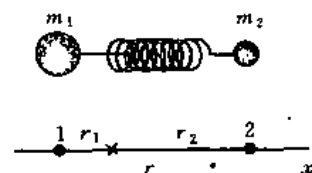


图 1-7 一维谐振子模型

$$dr_2/dt = [m_1/(m_1+m_2)]dx/dt$$

该振子在振动时的动能 T 为两质点动能之和

$$\begin{aligned} T &= T_1 + T_2 = \frac{1}{2}m_1(dr_1/dt)^2 + \frac{1}{2}m_2(dr_2/dt)^2 \\ &= \frac{1}{2}[m_1m_2/(m_1+m_2)](dx/dt)^2 \end{aligned}$$

令

$$\mu = m_1m_2/(m_1+m_2) \quad (1-72)$$

μ 称为折合质量。振动动能为

$$T = \frac{1}{2}\mu(dx/dt)^2 = \frac{1}{2\mu}p_x^2 \quad (1-73)$$

由此可见,引入折合质量后振子相当于一个质量为 μ 的质点对距离为 r 的一个固定点做振动。这种振动的势能由虎克定律决定

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (1-74)$$

其中 k 为弹簧的力常数,可以表达为

$$k = 4\pi^2\mu\nu_e^2, \quad \nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{k/\mu} \quad (1-75)$$

其中 ν_e 称为基本振动频率。一维简谐振子的经典振动能为

$$E = T + V = p_x^2/2\mu + 2\pi^2\mu\nu_e^2x^2 \quad (1-76)$$

由量子力学假定 I 可得哈密顿算符为

$$\hat{H} = -(\hbar^2/2\mu)d^2/dx^2 + 2\pi^2\mu\nu_e^2x^2 \quad (1-77)$$

由量子力学假定 I 可知 $\psi_v(x)$ 为振动波函数。由假定 II 可得一维简谐振子的薛定谔方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2\mu\nu_e^2x^2\right)\psi_v = E_v\psi_v \quad (1-78)$$

方程的解为

$$\psi_v = \left(\frac{4\pi\mu\nu_e}{h}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^v v!}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{2\pi^2\mu\nu_e x^2}{h}\right) H_v \quad (1-79)$$

其中 H_v 称为厄米特多项式。

$$H_v = (-1)^v \exp(x^2) \frac{d^v}{dx^v} \exp(-x^2) \quad (1-80)$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e, v = 0, 1, 2, \dots \quad (1-81)$$

v 称为振动量子数。由式 (1-81) 可见, 振动能量是量子化的。零点能为 $\frac{1}{2}h\nu_e$ 。不同的振动能量有不同的振动状态。用图 1-8 表示一维简谐振子各能量时的 ψ_v 与 r 的关系, 以及概率密度 ψ_v^2 随 r 的变化。

由一维简谐振子解的结果, 经过分析可见,

同样存在量子效应, 这是证实量子效应是一切微观体系的共同特征的又一个实例。

1.3.4 简单模型的近似应用

在许多实际的问题中, 讨论物质的结构和性能, 常常可以近似地应用一些量子力学的简

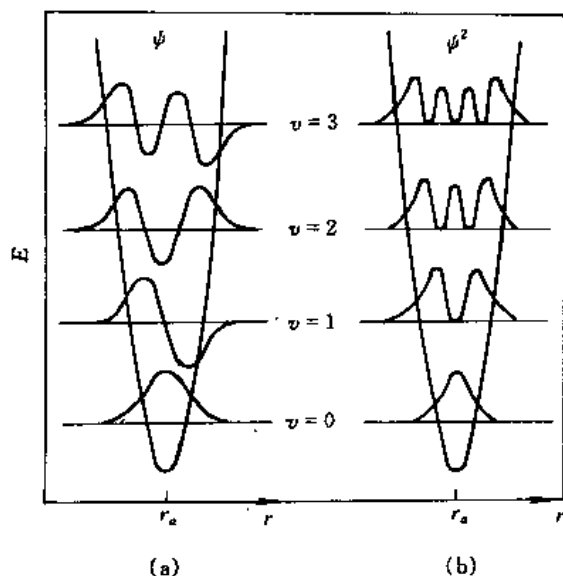


图 1-8 一维简谐振子的 ψ_v - r 图(a)和 ψ_v^2 - r 图(b)

单模型, 所得结果完全可以定性甚至半定量地说明一些问题。

例 1-1 丁二烯分子中 π 电子的离域效应

丁二烯分子中 4 个碳原子上共有 4 个 π 电子, 其分子结构式有两种可能, 如图 1-9 所示。图(a)表示两个电子在第 1、第 2 个碳原子间运动, 另两个电子在第 3、第 4 个碳原子之间运动, 称为定域分子轨道; 图(b)表示四个电子同时运动于 4 个碳原子之间, 称为离域分子轨道, 形成 Π_4^2 离域 π 键。

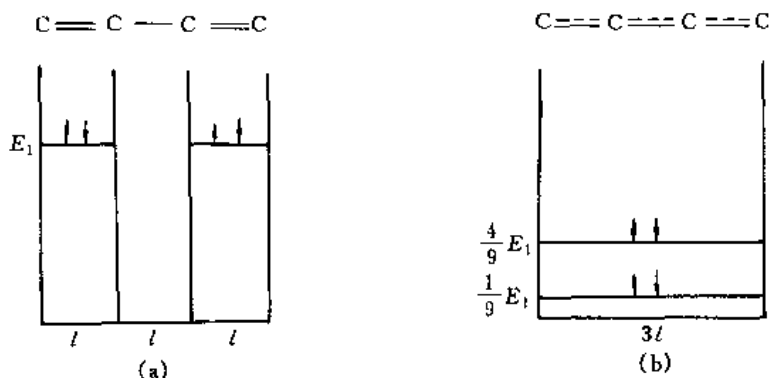


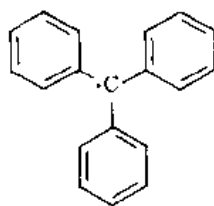
图 1-9 丁二烯分子中 π 电子的能级

设相邻碳原子间距为 l , 体系近似采用一维势箱模型处理, 处理中要考虑保里原理, 每个轨道可排两个电子, 计算如下

$$(a) E_{(a)} = 2 \times 2 \times h^2 / 8ml^2 = 4E_1$$

$$(b) E_{(b)} = 2h^2 / 8m(3l)^2 + 2 \times 2^2 \times h^2 / 8m(3l)^2 = (10/9)E_1$$

由计算可见定域结构 (a) 的四个电子的总能量是离域结构 (b) 的总能量的 3.6 倍。显然, 离域结构能量低, 更趋于稳定。这一例子可以推广得出一般结论: 电子运动范围越大, 体系能量越低, 分子越稳定, 所以一般离域范围越大的分子稳定性也越大。如下分子是游离基分子, 但是, 由于 Π_6^2 大 π 键的生成, 使之完全失去了游离基的活性, 分子十分稳定。



例 1-2 花菁染料的吸收光谱

花菁染料分子是一价正离子 $R_2\ddot{N}-(CH=CH-)_nCH=NR_2$, 分子中共有 $2n+4$ 个 π 电子, 生成一维直链大 π 键。基态时, 每两个电子占据一个轨道, 共占据能量低的 $n+2$ 个轨道。当分子吸收了一定波长的光时, 占据电子的能量最高的第 $n+2$ 个轨道上的一个电子跃迁到上一个轨道上, 即第 $n+3$ 个轨道上, 这一跃迁所吸收的能量为 ΔE , 对应的光频率为 $\nu = \Delta E/h$, 波长为 $\lambda = c/\nu = hc/\Delta E$ 。

若此时电子能量采用一维势箱中自由粒子的模型, 则

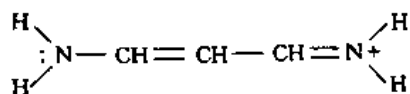
$$\lambda = \frac{8ml^2hc}{h^2[(n+3)^2 - (n+2)^2]} = \frac{8ml^2c}{h(2n+5)} \quad (1-82)$$

由已知分子的 λ 值(分子共轭链长)代入式(1-82), 所得 λ 值和光谱实验数据符合得很好。因此, 可通过光谱实验值 λ 估计直链共轭烯烃的共轭原子数。

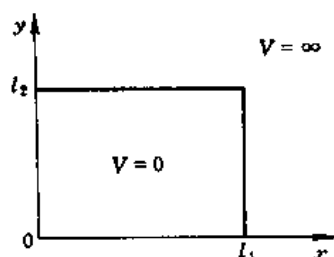
直链共轭烯烃应用一维势箱模型是比较合理的, 结果也是令人满意的。除此之外, 用平面环形势箱的模型处理苯分子离域 π 键的性质, 用三维势箱模型处理理想气体运动情况, 用一维简谐振子模型讨论双原子分子的振动光谱等, 都能得到有用的结论。应用量子力学的基本原理和方法, 讨论物质结构与性能的关系, 这才是学习结构化学的目的。

习 题 一

1. 若电子的波长为 10^{-10}m , 计算电子的动能(用 J 表示)。
2. 计算下述粒子的德布罗依波的波长:
 - (a) 质量为 10^{-10}kg , 运动速度为 $0.01\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的尘埃。
 - (b) 动能为 0.1eV 的自由电子。
 - (c) 动能为 300eV 的自由电子。
3. 子弹(质量为 0.01kg 速度 $1000\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) 和在分子中的电子(速度 $1000\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), 它们的速度不确定度均为其速度的 10% 。在确定这些质点的位置时, 测不准关系是否有实际意义?
4. 在 1万V 高压的电场中加速的电子, 能否用光学光栅(周期为 10^{-6}m) 观察到电子的衍射效应?
5. 下列哪些函数是算符 d^2/dx^2 的本征函数。若是, 则求出本征值。
 $e^x, \sin x, 2\cos x, x^3, \sin x + \cos x$
6. 已知函数 $\psi = xe^{-x^2}$ 是算符 $[d^2/dx^2 - 4x^2]$ 的本征函数, 求本征值。
7. 试求能使 $e^{-\alpha x^2}$ 为算符 $[d^2/dx^2 - Bx^2]$ 的本征函数的 α 值。并求本征值。(B 为已知常数)
8. 已知算符 \hat{A} 的属于本征值 λ 的两个本征函数 ϕ_1 和 ϕ_2 是归一化的, 但未正交。
 - (a) 证明这两个本征函数的线性组合仍是 \hat{A} 的属于 λ 的本征函数。
 - (b) 根据态的叠加原理, 构造两个相互正交的本征函数。
9. 求一维势箱中自由粒子在 ϕ_1 和 ϕ_2 状态时, 在箱中 $0.49l \sim 0.51l$ 范围内, 粒子出现的概率。并与图 1-8 比较, 讨论结果是否合理。
10. 证明一维势箱中运动的自由粒子的任意两个本征函数间都是相互正交的。
11. 在下面的离子中运动的 π 电子, 可用一维势箱近似表示其运动状态
 若势箱长为 0.8nm , 试求该分子由基态跃迁到第一激发态的吸收光波长 λ 值(实验值为 309nm)。



12. 一个在二维平面势箱中运动的自由粒子(图 1-10)。



- (a) 求能量。
- (b) 求归一化波函数。
- (c) 当 $l_1 = l_2$ 时, 前四个能级的状态的简并度分别为多少?

图 1-10 二维势箱中自由粒子模型

参 考 文 献

- 1 曹阳. 量子化学引论. 北京: 人民教育出版社, 1980
- 2 徐光宪, 王祥云. 物质结构. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 3 刘若庄等编. 量子化学基础. 北京: 人民教育出版社, 1983
- 4 江元生. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 5 胡英. 物理化学. 中册. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 1999
- 6 Levine N. Quantum Chemistry. 4th ed. London: Prentice-Hall, 1991
- 7 Alberty R. A. Physical Chemistry. 7th ed. Wiley, 1987

第 2 章 原子的结构和性质

量子力学的创立，为人们了解原子、分子等微观体系提供了有力工具。原子是由一个带正电荷的原子核和若干个带负电荷的电子组成，原子核与各电子间存在吸引力，各电子间存在相互排斥力。单电子原子（包括单电子离子）中只有核与电子间的引力，这是最简单的原子（离子）。单电子体系的量子力学处理方法是多电子体系讨论的基础。

2.1 单电子原子的薛定谔方程及其解

2.1.1 单电子原子的薛定谔方程

氢原子及核外只有一个电子的离子就称为单电子原子，它们的核电荷数为 Z ，电子和核是绕其质量中心运动的。将质量中心放在坐标系原点上，用折合质量

$$\mu = m_e m_n / (m_e + m_n) \quad (2-1)$$

代替电子质量时，就相当于一个质量为 μ 的电子绕核在运动，处在坐标系原点的核是不动的。式 (2-1) 中 m_e 为电子质量， m_n 为原子核的质量，由于 $m_n \gg m_e$ ，所以有时用 m_e 代替 μ ，误差非常小 ($\mu = 0.99946 m_e$)。有了这样一个单电子原子的模型，就可以利用量子力学的基本假定来建立薛定谔方程了。

单电子原子内部的运动就是质量为 μ 的电子在核的引力场中的运动，根据量子力学假定 I，电子的运动可以用波函数 $\psi(x, y, z)$ 表示。电子的动能为 $T = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2\mu$ ，电子的势能为核对它产生的库仑力作用的势能

$$V = -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r \quad (2-2)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数； r 为电子离核的距离。

根据量子力学假定 I，体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2-3)$$

由量子力学假定 II 可知，单电子原子的定态薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi \quad (2-4)$$

电子绕核运动时，用球坐标表示电子坐标要比直角坐标方便得多，所以，先将直角坐标变量 x, y, z 变换成球坐标变量 r, θ, ϕ ，由图 2-1 可见它们的关系

$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos\theta = z / (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

$$\tan\phi = y/x$$

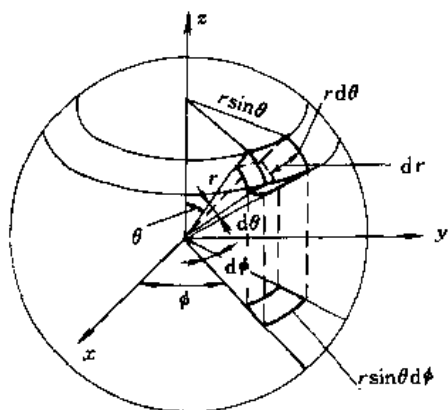


图 2-1 直角坐标系和球坐标系的关系

按偏微分关系,有

$$\partial/\partial x = (\partial r/\partial x)\partial/\partial r + (\partial\theta/\partial x)\partial/\partial\theta + (\partial\phi/\partial x)\partial/\partial\phi \quad (2-5)$$

再按两组坐标关系求出

$$\begin{aligned}\partial r/\partial x &= \sin\theta\cos\phi \\ \partial\theta/\partial x &= \cos\theta\cos\phi/r \\ \partial\phi/\partial x &= -\sin\phi/r\sin\theta\end{aligned}$$

代入式(2-5),得

$$\frac{\partial}{\partial x} = (\sin\theta\cos\phi)\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\right)\frac{\partial}{\partial\theta} - \left(\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (2-6)$$

类似可得

$$\frac{\partial}{\partial y} = (\sin\theta\sin\phi)\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\right)\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (2-7)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = (\cos\theta)\frac{\partial}{\partial r} - \left(\frac{\sin\theta}{r}\right)\frac{\partial}{\partial\theta} \quad (2-8)$$

将式(2-6)、式(2-7)和式(2-8)代入表 1-1 中各算符,可得相应算符在球坐标系中的表示

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \quad (2-9)$$

$$\hat{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (2-10)$$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2\left[\left(\frac{1}{\sin\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \left(\frac{1}{\sin^2\theta}\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \quad (2-11)$$

将式(2-9)代入式(2-3)后,单电子原子的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2-12)$$

式(2-4)则为

$$\begin{aligned}\left[\left(\frac{1}{r^2}\right)\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \left(\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\right)\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi) \\ + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi) = 0\end{aligned} \quad (2-13)$$

方程式(2-13)就是用球坐标表示的单电子原子的定态薛定谔方程, ψ 的变量为球坐标变量 r, θ, ϕ 。要解这个含3个变量的偏微分方程,通常用分离变量法求解,即先将这个方程分离成3个只含1个变量的方程,再分别求解。

2.1.2 方程的求解

运用分离变量法时,令 $\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 代入式(2-13),并且方程两边同乘 $r^2\sin^2\theta/\psi$,然后将不含 ϕ 的部分移至等号右边,得

$$\begin{aligned}\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2} &= -\left(\frac{\sin^2\theta}{R}\right)\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial R}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) \\ &\quad - \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)r^2\sin^2\theta\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\end{aligned} \quad (2-14)$$

此式左边只与 ϕ 有关,右边只与 θ 和 r 有关,要使等式成立,必须两边相等并且,只能等于同一常数,令这个常数为 $-m^2$,得到

$$\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi(\phi) = -m^2\Phi(\phi) \quad (2-15)$$

将式(2-14)右边部分的等式乘以 $\frac{1}{\sin^2\theta}$ 后,再将含 θ 部分移到等式右边,可得

$$-\frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \Theta + \frac{m^2}{\sin^2\theta} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \quad (2-16)$$

式(2-16)中左边只含变量 θ ,右边只含变量 r ,要使等式成立,可令两边都等于常数 $l(l+1)$,得

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) + \frac{m^2 \Theta(\theta)}{\sin^2\theta} = l(l+1) \cdot \Theta(\theta) \quad (2-17)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = l(l+1) \frac{R(r)}{r^2} \quad (2-18)$$

式(2-15),式(2-17)和式(2-18)分别称 Φ 方程、 Θ 方程和 R 方程。这3个方程的解就是波函数 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$,解方程中还可以得到体系的能量 E 和有关的量子数。

(1) Φ 方程的解

$$\frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) + m^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (2-19)$$

这是一个常系数二阶线性齐次方程,它的一般解是复数形式的

$$\Phi_m(\phi) = A \exp(im\phi) \quad (2-20)$$

由归一化条件,可求出常数 A 的值。

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} \exp(-im\phi) \exp(im\phi) d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1$$

$$A = 1/(2\pi)^{1/2} \quad (2-21)$$

$$\Phi_m(\phi) = (1/2\pi)^{1/2} \exp(im\phi) \quad (2-22)$$

Φ_m 应该是单值函数,而且 Φ_m 是一个周期为 2π 的周期函数,即

$$\begin{aligned} \Phi_m(\phi) &= \Phi_m(\phi + 2\pi) = \Phi_m(\phi + 4\pi) = \dots \\ \exp(im\phi) &= \exp[im(\phi + 2\pi)] = \exp[im(\phi + 4\pi)] = \dots \end{aligned}$$

得

$$\exp(im2\pi) = \exp(im4\pi) = \dots = 1$$

因此,得

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2-23)$$

m 取值是一组整数,称为磁量子数。 Φ_m 的下标“ m ”表示该函数由磁量子数 m 决定。

波函数描述的是微观粒子的运动状态,除了用函数式表达外,还可以在空间内展开成图形,便于进一步理解微粒的运动状态。要用波函数和概率密度 ψ^2 作图(实空间内展开成图形),复数解不方便,需要求出波函数 Φ_m 的实数解。根据量子力学假定 N 态的叠加原理,磁量子数取 m 和 $-m$ 时的两个波函数是能量简并的,这两个复数特解的线性组合,仍然是 Φ_m 方程的解,而且能量不变,因此,利用欧拉(Euler)公式 $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ 可得

$$\begin{aligned} \Phi_{\pm|m|} &= C(\Phi_{|m|} + \Phi_{-|m|}) = C \cdot 1/(2\pi)^{1/2} \cdot [\exp(i|m|\phi) + \exp(-i|m|\phi)] \\ &= C/(2\pi)^{1/2} [\cos|m|\phi + i \sin|m|\phi + \cos|m|\phi - i \sin|m|\phi] \\ &= C/(2\pi)^{1/2} \cdot 2 \cos|m|\phi \end{aligned}$$

由归一化条件,可求得 $C = (1/2)^{1/2}$,

$$\begin{aligned} \Phi_{\pm|m|} &= D(\Phi_{|m|} - \Phi_{-|m|}) = D/(2\pi)^{1/2} \cdot [\exp(i|m|\phi) - \exp(-i|m|\phi)] \\ &= D/(2\pi)^{1/2} [\cos|m|\phi + i \sin|m|\phi - \cos|m|\phi + i \sin|m|\phi] \\ &= i2D/(2\pi)^{1/2} \cdot \sin|m|\phi \end{aligned}$$

由归一化条件,可求得 $D=1/(i \cdot 2^{1/2})$ 。因此,两个独立的实数特解为

$$\Phi_{\pm|m|}=1/\pi^{1/2} \cdot \cos|m|\phi \quad (2-24)$$

$$\Phi'_{\pm|m|}=1/\pi^{1/2} \cdot \sin|m|\phi \quad (2-25)$$

值得注意的是,复数解是角动量在 Z 方向分量算符 \hat{M}_z 的本征函数,可通过复数解求得本征值 M_z 。但是,实数解却不是 \hat{M}_z 算符的本征函数,不能用以求本征值 M_z ,它是为波函数和电子云作图的需要而导出的。

(2) Θ 方程的解

将式 (2-17) Θ 方程表示为

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \Theta(\theta) \right] = 0$$

这是一个变系数微分方程,称为联属勒让德 (Legendre) 方程,该方程需要用级数求解法解出,在解方程的过程中得到

$$l \geq |m|, l=0, 1, 2, \dots \quad (2-26)$$

其中 l 取值是一组正整数,称为角量子数。同时可见,由于 $l \geq |m|$ 限制了式 (2-23) 中磁量子数 m 的取值不能超过 $\pm l$ 。方程的解是由一个 l 阶 $|m|$ 次联属勒让德函数 $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ 或称联属勒让德多项式组成

$$\Theta_{l,m}(\theta) = B P_l^{|m|}(\cos\theta) \quad (2-27)$$

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{(1-\cos^2\theta)^{|m|/2}}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^{l+|m|}}{d(\cos\theta)^{l+|m|}} (\cos^2\theta - 1)^l \quad (2-28)$$

$$B = \left[\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \quad (2-29)$$

$\Theta_{l,m}$ 的下标 “ l, m ” 表示 $\Theta_{l,m}$ 函数由角量子数 l 和磁量子数 m 决定。

(3) R 方程的解

将式 (2-18) R 方程表达为

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 - l(l+1) = 0$$

这也是一个变系数微分方程,称为联属拉盖尔 (Laguerre) 方程,同样需要用级数求解法解出,在解的过程中不仅得到体系的能量 E ,也得到第三个量子数 n ,它们的表达和取值为

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \quad (J) \quad (2-30)$$

$$= -13.6 Z^2 / n^2 \quad (\text{eV}) \quad (2-31)$$

$$n \geq l+1, n=1, 2, 3, \dots$$

n 取值是一组非零的正整数,称为主量子数。它决定了体系的能量值。同时可见,由于 $n \geq l+1$,限制了式 (2-26) 中角量子数 l 的取值最大为 $n-1$ 。方程的解是由一个 $n+l$ 阶 $2l+1$ 次联属拉盖尔函数 $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$ 或称联属拉盖尔多项式确定

$$R_{n,l}(r) = B' L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \cdot \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) \quad (2-32)$$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[e^\rho \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \cdot \rho^{n+l}) \right], \quad \text{其中 } \rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad (2-33)$$

$$B' = \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \cdot \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \right]^{1/2} \quad (2-34)$$

或用级数形式表达

$$R_{n,l}(r) = \left[c_1 + c_2 \frac{r}{a_0} + c_3 \frac{r^2}{a_0^2} + \cdots + c_n \frac{r^{n-l-1}}{a_0^{n-l-1}} \right] \left(\frac{r}{a_0} \right) \cdot \exp \left(-\frac{Zr}{na_0} \right) \quad (2-35)$$

$R_{n,l}$ 的下标“ n, l ”表示 $R_{n,l}$ 函数由主量子数 n 和角量子数 l 决定。

通过上述3个方程的解 (Θ 方程和 R 方程求解比较复杂, 可参考有关量子力学等书籍), 得到的波函数列于表 2-1 中, 其中 Φ_m 部分为相应的实数解。表中 $\sigma = \frac{Z}{a_0}r$, $a_0 = h^2 \epsilon_0 / m_e \pi e^2 = 52.92 \text{ pm}$ (近似 $\mu = m_e$), a_0 的数值与玻尔氢原子模型的轨道半径相同, 所以 a_0 称为玻尔半径。

表 2-1 波函数及有关函数的形式

(a) 几个 Θ 函数			(b) 几个 R 函数		
$l=0$	$m=0$	$\Theta_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$	$n=1$	$l=0$	$R_{1,0} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
$l=1$	$m=0$	$\Theta_{1,0} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cos\theta$	$n=2$	$l=0$	$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	$m=\pm 1$	$\Theta_{1,\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\theta$		$l=1$	$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
$l=2$	$m=0$	$\Theta_{2,0} = \frac{\sqrt{10}}{4} (3\cos^2\theta - 1)$	$n=3$	$l=0$	$R_{3,0} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left[27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \right] e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	$m=\pm 1$	$\Theta_{2,\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin\theta \cos\theta$		$l=1$	$R_{3,1} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left[6\frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \right] e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	$m=\pm 2$	$\Theta_{2,\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2\theta$		$l=2$	$R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

(c) 氢原子和类氢原子的波函数

n	l	m	ψ^{D}
1	0	0	$\psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\sigma}$
2	0	0	$\psi_{2,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2	1	0	$\psi_{2,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos\theta$
2	1	± 1	$\psi_{2,\pm 1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \cos\phi$
			$\psi_{2,\pm 1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \sin\phi$
3	0	0	$\psi_{3,0} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
3	1	0	$\psi_{3,0} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - \sigma) e^{-\sigma/3} \cos\theta$
3	1	± 1	$\psi_{3,\pm 1} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\phi$
			$\psi_{3,\pm 1} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin\theta \sin\phi$

(c) 氢原子和类氢原子的波函数

续表

n	l	m	ψ_{nl}
3	2	0	$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	± 1	$\psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$ $\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$
3	2	± 2	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \cos 2\phi$ $\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \sin 2\phi$

① $\sigma = \frac{Z}{a_0} r$ 。表 2-1 中 ψ 由三个量子数所规定, 用 $\psi_{n,l,m}$ 表示。单电子原子的定态薛定谔方程的解为

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2-36)$$

其中 Φ 、 Θ 、 R 、 Y 和 ψ 都已分别归一化, 即

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\phi = 1 \quad (2-37)$$

$$\int_0^\pi \Theta_{l,m}^* \Theta_{l,m} \sin\theta d\theta = 1 \quad (2-38)$$

$$\int_0^\infty R_{n,l}^* R_{n,l} r^2 dr = 1 \quad (2-39)$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l,m}^* Y_{l,m} \sin\theta d\theta d\phi = 1 \quad (2-40)$$

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n,l,m}^* \psi_{n,l,m} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 1 \quad (2-41)$$

其中球坐标微体积元 $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ (可参考图 2-1)。由式 (2-23)、式 (2-26)、式 (2-31), 得到各量子数可能的取值及相互关系

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (2-42)$$

波函数 $\psi_{n,l,m}$ 由量子数规定。通常对于 l 取 0、1、2、3、 \dots 等值时, 波函数用符号 s 、 p 、 d 、 f 、 \dots 等表示。对于 s 态, 由于 m 只能取 0 值, 所以 m 不用表示出来, 如 ψ_{1s} 、 ψ_{2s} 、 ψ_{3s} 、 \dots 等等。对于 p 态, 当 $m=0$ 时, 用 p_z 表示, 如 ψ_{2p_z} 、 ψ_{3p_z} 、 \dots 等等。对 $m=\pm 1$ 的一对 p 态 (两个实数特解), 用 ψ_{2p_x} 和 ψ_{2p_y} 、 ψ_{3p_x} 和 ψ_{3p_y} 、 \dots 等表示。类似的规定得 $\psi_{3d_0} = \psi_{3d_{z^2}}$ 、 $\psi_{3d_{\pm 1}}$ 的两个状态的实函数表达为 $\psi_{3d_{xx}}$ 和 $\psi_{3d_{xy}}$ 、 $\psi_{3d_{\pm 2}}$ 的两个状态的实函数表达为 $\psi_{3d_{x^2-y^2}}$ 和 $\psi_{3d_{xy}}$ 、 \dots 。下标 x 、 y 、 x^2-y^2 、 \dots 等表示了波函数的特定对称性, 例如, p_z 和 d_{z^2} 波函数对 Z 轴是轴对称的。

2.2 量子数和有关物理量

一个微观状态及其有关情况是由波函数确定的。 ψ 不仅规定了该状态电子在空间的概率密度分布情况, 而且通过力学量算符的作用可以得到该状态下各种微观物理量, 这就是波函数 ψ 的重要作用。再加上电子的自旋状态确定以后, 微观体系的各种微观性质便完全确定下

来,亦即体系的状态和有关情况被确定了。下面通过对 ψ 描述的体系的各种力学量的讨论,了解量子数的物理意义。

2.2.1 主量子数 n 和体系的能量

通过薛定谔方程 $\hat{H}\psi=E\psi$ 的解,可以得到一系列本征函数 $\psi_{n,l,m}$,表示体系可以有一系列微观状态,每个状态都有确定的能量 E_n ,这就是单电子原子中电子处在各种状态下的能量

$$E_n = -\mu e^4 Z^2 / 8 \epsilon_0^2 h^2 n^2 (J) = -13.6 Z^2 / n^2 (\text{eV})$$

不同主量子数描述的状态,具有不同的能量,能量最低的状态称为基态,比基态稍高一点的称为第一激发态,以此类推有第二、第三……等激发态。能量取负值表示电子离核很远时,体系能量为零。例如,氢原子的基态, $Z=1$, $n=1$,状态为 $\psi_{100}=\psi_1$,该状态的能量为

$$\begin{aligned} E_1 &= -\mu e^4 / 8 \epsilon_0^2 h^2 \\ &= 9.1 \times 10^{-31} \times (1.6 \times 10^{-19})^2 / 8 \times (8.854 \times 10^{-12}) \times (6.626 \times 10^{-34})^2 \\ &= -2.178 \times 10^{-18} \text{J} \\ &= -13.606 \text{eV} \end{aligned}$$

若用电子质量 m_e 代替折合质量,则

$$E_1 = -2.180 \times 10^{-18} \text{J} = -13.595 \text{eV}$$

当 $n=2$ 时,能量为 $E_2 = -3.399 \text{eV}$,具有这个能量的波函数有 $\psi_{200}=\psi_{2s}$ 、 $\psi_{210}=\psi_{2p_z}$ 、 $\psi_{211}=\psi_{2p_x}$ 和 $\psi_{21-1}=\psi_{2p_y}$,这4个状态具有相同的能量,称它们为能量简并态。简并态的数目,称为简并度。所以,此时能量简并度等于4。主量子数 n 决定了体系的能量,而状态 $\psi_{n,l,m}$ 则与 n 、 l 、 m 3个量子数有关。当 n 确定后,由式(2-42)可知,还可以有 n 个不同的 l 值,而且每个 l 值下还可以有 $2l+1$ 个不同的 m 值。所以当 n 确定后,存在 n^2 个不同的 $\psi_{n,l,m}$ (简并度 $=\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$),这些不同的状态就是简并态。因此,单电子原子体系的能量简并度为 n^2 。

由于主量子数 n 不可能为零,所以,体系的能量至少为 $-13.6 Z^2 (\text{eV})$,这也称为零点能。在能量公式中可见 $E_n < 0$,这是束缚态体系的一个特征,而电离态的能量 $E \geq 0$ 。 $E_n < 0$ 的原因是由于束缚态微粒的势能(负值)绝对值大于其动能值(正值),体系的总能量小于零。

2.2.2 角量子数 l 和轨道角动量

在 ψ 确定时,电子运动的状态已被确定,要了解电子作轨道运动的角动量,可以用角动量平方算符 \hat{M}^2 对 ψ 作用求取本征值的方法(ψ 不是 \hat{M} 的本征函数)得到 M 。角动量平方算符由式(2-11)给出

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)$$

角动量平方本征方程为

$$\hat{M}^2 \psi = M^2 \psi \quad (2-43)$$

\hat{M}^2 算符对 ψ 作用的结果为

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 \psi &= \hat{M}^2 R \cdot \Theta \cdot \Phi = -\hbar^2 \left(\frac{R \cdot \Phi}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \Theta + \frac{R \cdot \Theta}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \Phi \right) \\ &= -\frac{\hbar^2 \cdot R \cdot \Theta \cdot \Phi}{\sin^2\theta} \left(\frac{\sin^2\theta}{\Theta} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \Theta + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \Phi \right) \end{aligned} \quad (2-44)$$

式(2-44)右边中括号内第一项与式(2-17)比较,可得

$$\frac{1}{\sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \Theta = \frac{m^2 \Theta}{\sin^2\theta} - l(l+1) \Theta$$

上式右边中括号内第二项可由式(2-15)确定

$$\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi = -m^2\Phi$$

将这两个结果代入式(2-44),得到

$$\hat{M}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi \quad (2-45)$$

式(2-43)和式(2-45)比较,可以发现角动量平方算符 \hat{M}^2 的本征值为

$$M^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (2-46)$$

或

$$|M| = \sqrt{l(l+1)}\hbar, l=0,1,2,\dots,n-1 \quad (2-47)$$

因此,当体系状态 $\psi_{n,l,m}$ 被确定后,轨道角动量便确定了,它的取值由角量子数 l 决定,所以 l 称为角量子数。由于 l 取值的整数性,决定了轨道角动量是量子化的,即角动量的变化是不连续的。在 n 确定的状态下,轨道有 n 种不同的角动量。这就与经典角动量是完全不同的。

由于电子轨道运动具有角动量,所以相应就有轨道运动的磁矩 μ , 角动量 M 和磁矩的关系为

$$\mu = -g_e \frac{e}{2m_e} M \quad (2-48)$$

g 称为朗德因子,电子轨道运动的 $g_e=1$ 。 m_e 是电子的质量。 $-(g_e e/2m_e)$ 称为电子轨道的磁旋比。由此可得

$$|\mu| = \sqrt{l(l+1)}e\hbar/2m_e = \sqrt{l(l+1)}\mu_B \quad (2-49)$$

μ_B 称为玻尔磁子,是磁矩的基本单位, $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$, T 是磁通量单位“特斯拉”。可见,角量子数 l 不仅决定了电子的轨道角动量,也决定了电子轨道磁矩的取值,而且电子轨道磁矩的取值也是量子化的。

2.2.3 磁量子数 m 和角动量在磁场方向的分量

在规定磁场方向为 z 方向后,角动量在磁场方向的分量算符就是 \hat{M}_z , 它的本征值同样可以由角动量在磁场方向分量的本征方程求得

$$\hat{M}_z\psi = M_z\psi \quad (2-50)$$

$$\hat{M}_z\psi = -i\hbar \partial\psi/\partial\phi = -i\hbar \cdot R \cdot \Theta \cdot d\Phi/d\phi \quad (2-51)$$

已知 $\Phi = A\exp(im\phi)$, 所以

$$d\Phi/d\phi = imA\exp(im\phi) = im\Phi$$

将其代入式(2-51),得

$$\hat{M}_z\psi = m\hbar\psi \quad (2-52)$$

由式(2-52)和式(2-50)比较可得 \hat{M}_z 的本征值为

$$M_z = m\hbar, m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (2-53)$$

因此, $\psi_{n,l,m}$ 确定后,体系角动量在磁场方向分量也就确定了, M_z 的取值由量子数 m 规定,所以 m 称为磁量子数。由式(2-53)可见,轨道角动量在磁场方向分量取值同样是量子化的,而且,在一个确定的 l 值下, M_z 可以有 $2l+1$ 个不同的取值,即角动量 M 在空间可以有 $2l+1$ 个不同的取向,导致它们在磁场方向有 $2l+1$ 个不同的分量,这一关系可以用图 2-2 说明。

同样,电子轨道磁矩在磁场方向分量 μ_z 和 M_z 存在类似关系

$$\mu_z = -(g_e/2m_e)M_z = -m\mu_B \quad (2-54)$$

可见,磁量子数 m 不仅决定了角动量在磁场方向的分量,也决定了磁矩在磁场方向的分

量, 而且, μ_z 的取值同样是量子化的。

磁矩在磁场中取向量子化的现象, 可以由塞曼 (Zeeman) 效应证实。具有磁矩的物质, 在磁场中将产生一个和磁场强度 H 成正比的能量 E' [参见图 2-3 (a)]。

$$E' = -\mu \cdot H = -\mu_z H \cos\theta = -\mu_z H \quad (2-55)$$

将式(2-54)代入, 得到

$$E' = m_l \mu_B H \quad (2-56)$$

由此可见, 在没有外磁场时, 轨道 n, l 相同的, m 不同的各状态能量是相同的, 当存在外磁场时, 不同 m 的状态, 将产生一个附加能量 E' , 使 n, l 相同, m 不同的状态, 能量发生分裂。图 2-3 (b) 是 $l=1$ 轨道能级在磁场中分裂的示意图。这种在外磁场中原子光谱原来的一条谱线分裂成几条的现象就称为塞曼效应。塞曼效应的存在证实了角动量以及磁矩在外磁场中取向量子化的结论。

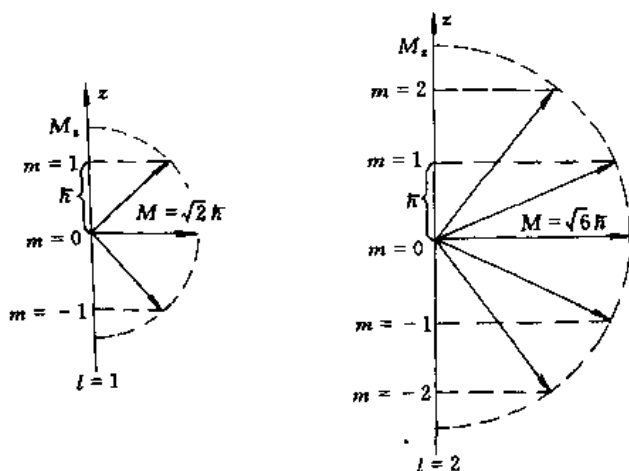


图 2-2 角动量的量子化示意图

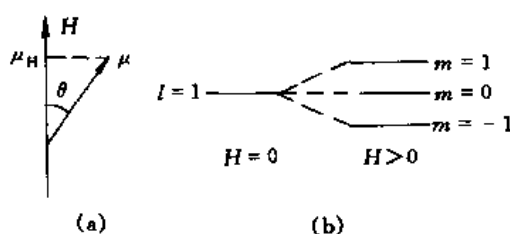


图 2-3 轨道磁矩和能级在外磁场中的情况

(a) 磁矩在磁场中的方向;

(b) 磁场中能级分裂 ($l=1$ 的情况)

2.2.4 自旋量子数 s 和自旋磁量子数 m_s

$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 描述的是电子在空间坐标变化的运动, 称为轨道运动, $\psi_{n,l,m}$ 称为轨道波函数 (或轨道)。电子除了空间坐标变化的运动轨道外, 还存在一种空间坐标不变的运动形式, 即“自旋运动”, 一个电子的自旋运动可以有两种不同的形式, 或者称为两种不同的自旋状态, 这两种状态分别用 α 和 β 表示。描述自旋运动的自旋波函数用 η 表示, 用 M_s 和 M_{sz} 表示自旋角动量和自旋角动量在磁场方向的分量。根据量子力学原理, 同样通过 \hat{M}_s^2 和 \hat{M}_{sz} 的本征方程求出自旋角动量和自旋角动量在磁场方向分量的本征值

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, s = \frac{1}{2} \quad (2-57)$$

$$M_{sz} = m_s \hbar, m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (2-58)$$

s 称电子的自旋量子数, m_s 为电子的自旋磁量子数。自旋磁量子数 m_s 的两种取值 $\pm s$, 对应着自旋电子可能存在的两种自旋状态 $\alpha(m_s=1/2)$ 和 $\beta(m_s=-1/2)$ 。

自旋运动与轨道运动类似, 电子的自旋也存在自旋磁矩 μ_s 以及 μ_s 在磁场方向的分量 μ_{sz}

$$|\mu_s| = (g_e e / 2m_e) M_s = g_e \sqrt{s(s+1)} \mu_B \quad (2-59)$$

$$\mu_{sz} = -(g_s e / 2m_e) M_{sz} = -g_s m_s \mu_B \quad (2-60)$$

式中 g_s 称为电子自旋朗德因子, 数值为 $g_s = 2.00232 \approx 2$ 。由于自旋磁矩和角动量方向相反, 所以在 μ_{sz} 中有一个负号。

2.3 波函数和电子云图形

为了进一步了解波函数 ψ (原子轨道) 和电子云 ψ^2 (概率密度) 的本质, 除了它们的数学表达式外, 还必须了解它们的物理图像, 这对于分析原子的结构与性质的关系, 以及理解原子化合成分子的过程都具有重要的意义。

ψ 和 ψ^2 是三维空间坐标的函数, 从各种角度分析图形的特征, 分别加以讨论。

2.3.1 ψ - r 图和 ψ^2 - r 图

由于 s 态波函数只与 r 有关, 和 θ 、 ϕ 值无关, 所以 ψ_s 具有球对称的特征, 只需研究 ψ_s 和 ψ_s^2 值随径向 r 的变化, 就可以知道整个空间波函数和电子云的分布情况了。

表 2-1 中 ψ_{1s} 和 ψ_{2s} 的表达式经使用原子单位 (参见 2.4.1 节) 后为

$$\psi_{1s} = (1/\pi)^{1/2} \exp[-r] = 0.56 \exp(-r) \quad (2-61)$$

$$\begin{aligned} \psi_{2s} &= (1/4)(1/2\pi)^{1/2}(2-r)\exp(-r/2) \\ &= 0.1(2-r)\exp(-r/2) \end{aligned} \quad (2-62)$$

它们的图形为图 2-4 所示。

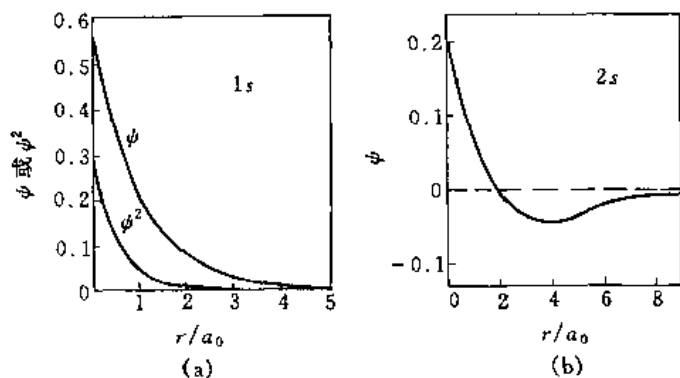


图 2-4 氢原子 $1s$ 态(a)和 $2s$ 态(b)的 ψ - r 和 ψ^2 - r 图

图 2-4 中 $1s$ 态在核附近的 ψ 和 ψ^2 (电子概率密度) 最大, 而且随 r 的增加逐渐减小。对于 $2s$ 态, 在 $r < 2a_0$ 时, ψ_{2s} 为正值, 随 r 增加而下降; 在 $r = 2a_0$ 处, ψ_{2s} 为零, 这是一个离核为 $2a_0$ 的球面, 该面上 ψ_{2s} 为零, 称为节面; 在 $r > 2a_0$ 时, ψ_{2s} 为负值, 随 r 增加在 $4a_0$ 处出现一个最低值, 此后随 r 的增加 ψ_{2s} 逐渐接近于 0。若用概率密度 ψ_{2s}^2 对 r 做图, 在 $r < 2a_0$ 范围内电子出现的概率为 5.4%, 节面外概率为 94.6%, 在 $r = 4a_0$ 处的概率密度 ψ_{2s}^2 值最大。通过对 ns 态各图形分析, 可以知道, ns 态的图形存在 $n-1$ 个节面。

2.3.2 电子云径向分布图

为讨论电子云 ψ^2 值随半径 r 的变化, 引入电子云径向分布函数 D 。

由量子力学假定 1 讨论可知, 在空间单位体积元 $d\tau$ 内电子出现的概率为 $\psi^* \psi d\tau$, 那么在半径为 r 到 $r+dr$ 单位厚度球壳层内电子出现的概率为 dP

$$dP = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^2(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

$$\begin{aligned}
 &= R^2 r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^2 d\phi \\
 &= R^2 r^2 dr
 \end{aligned} \quad (2-63)$$

径向分布函数就是单位厚度球壳内电子的概率随半径的变化率。

$$D \equiv dP/dr = R^2 r^2 \quad (2-64)$$

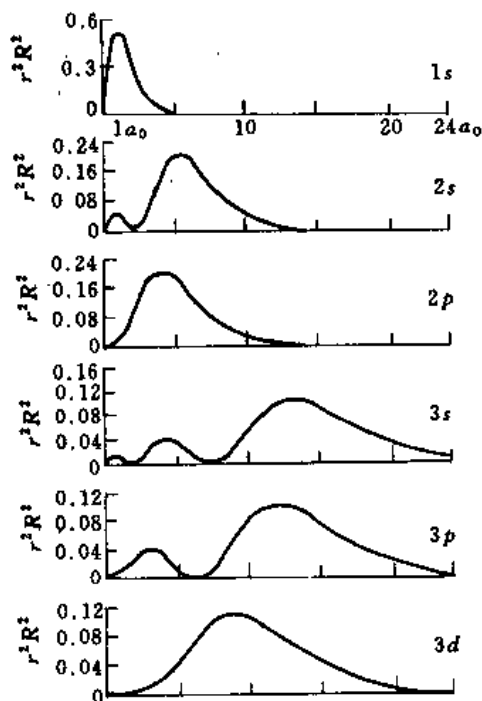


图 2-5 径向分布图

各态的电子云径向分布图如图 2-5 所示。1s 态在核附近 D 为 0，在 $r=a_0$ 处存在一个极大值，说明在半径为 a_0 附近单位厚度球壳内电子出现的概率最大。从这个意义上，可以认为玻尔的氢原子模型是一种粗略的近似，决不是 1s 电子在 r 为 a_0 的球面上运动，而是在离核 a_0 处电子云概率密度最大。

由图 2-5 可见，主量子数为 n ，角量子数为 l 的状态，径向分布图中存在 $(n-l)$ 个极大值和 $(n-l-1)$ 个 D 为 0 的节面（两端不算）。 l 相同 n 不同的状态，随 n 值增加，主峰离核距离增加，能量升高。 n 相同而 l 不同的状态，随 l 值减小，主峰离核距离增加，但是，同时峰的数目增加，内层的峰离核愈来愈近。

2.3.3 原子轨道的等值线图

$\psi(r, \theta, \phi)$ 在原子核周围空间各点的数值随 r, θ, ϕ 的变化而变化，并且其数值对 x, y, z 轴具有一定的对称性。例如 p_x, d_{xz} 轨道是对 z 轴对

称的； p_x 对 x 轴轴对称； d_{xz} 对 xz 平面是平面对称的。因此可以通过在原子核及某些坐标轴的截面上，把各点的 ψ 值求出后，将 ψ 值相同的点连接起来，标出各区域内的 ψ 的正负号，即为原子轨道的等值线图。按各轨道的对称性，可以扩展成原子轨道空间的图形。例如，将 p_x, d_{xz} 平面的等值线绕 z 轴旋转 180° ，就可以得到它们的空间图形。

图 2-6 中画出了 $2p_x, 3p_x, 3d_{xz}$ 和 $3d_{z^2}$ 的等值线图。图中等值线上 ψ 的数值是取了原子单位（参见 2.4.1 节）后并乘以 100 所得。 Δ 表示绝对值最大的点， Δ 附近正负号代表附近 ψ 的正负号。图中水平轴为 x 轴，垂直轴为 z 轴。

$2p_x$ 图中 ψ 绝对值最大点在 z 轴上，离核 $\pm 2a_0$ 处， xy 平面是 ψ 为 0 的 1 个节面。 $3p_x$ 和 $2p_x$ 相似，但多 1 个球形节面，此节面离核距离为 $6a_0$ [在图 2-6 (b) 中已按 $2/n$ 即 $2/3$ 比例缩小，所以节面在离核为 4 单位长度上]。了解各轨道空间分布特征，对于原子化合成分子具有重要意义。 s 轨道是球对称的； p 轨道是中心反对称的，3 个 p 轨道分别对 3 个坐标轴轴对称，并且都具有 1 个平面型节面； d 轨道是中心对称的， d_{xz} 轨道对 z 轴对称，有 2 个锥形节面，其余 4 个 d 轨道都有 2 个平面形节面，但是，在空间的取向不同。还必须了解各轨道的极大值在空间的伸展方向及该方向上 ψ 的正负号，这将决定原子化合成分子时成键的方向。

2.3.4 原子轨道轮廓图

将 ψ 的大小和正负的轮廓图像在直角坐标中表达出来，能反映 ψ 在空间的分布情况。尽

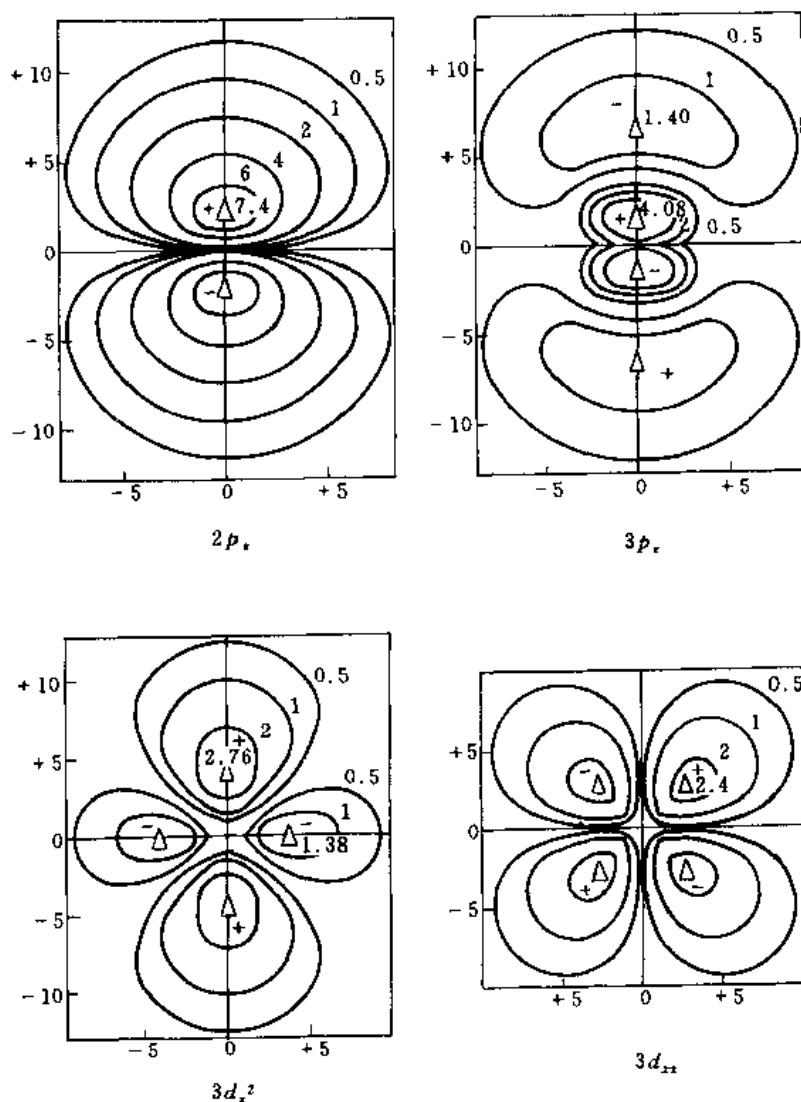


图 2-6 氢原子原子轨道等值线图

管它只有定性的意义,但在化学上确有重要应用价值。图 2-7 就是九种原子轨道轮廓图或称原子轨道图。

2.3.5 波函数的角度分布图

$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 其中 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 称为波函数的角度分布函数。将 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 在球坐标中画出的图形,称为波函数的角度分布图,它表示了在同一半径的球面上 ψ 分布的情况。将原子核放在坐标系原点上,在各方向 (θ,ϕ) 上引一直线,使直线长度等于该方向上 Y 的绝对值大小,把各方向上直线的端点连起来,在空间构成一曲面,再标出曲面上各区域 Y 的正负号,就成为角度分布图。一般用该图形在直线坐标系中的某个截面表示波函数的角度分布图。图 2-8 为九种轨道的角度分布图。

值得注意的是角度分布图与等值线图 and 轮廓图都不同,它只反映 ψ 随 θ 和 ϕ 的变化。 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 和主量子数无关,所以主量子数不同的, l 和 m 相同的轨道图形形状相同。例如 $2p_z$ 和 $3p_z$ 角度分布图形相同,但是,它们的等值线图则不同。

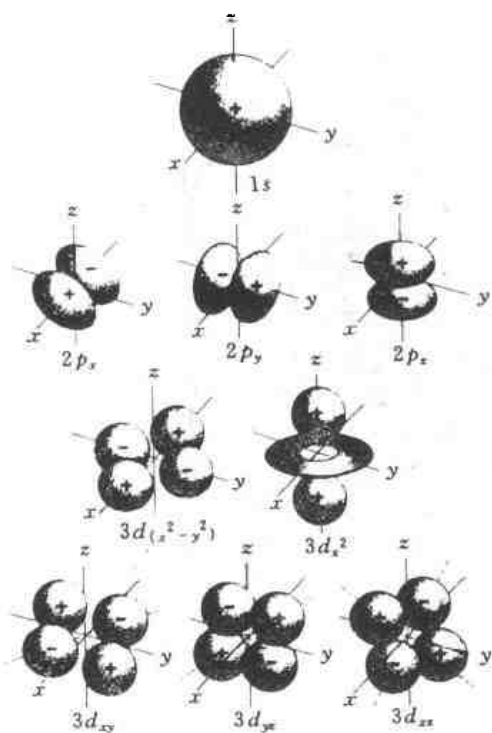


图 2-7 原子轨道轮廓图

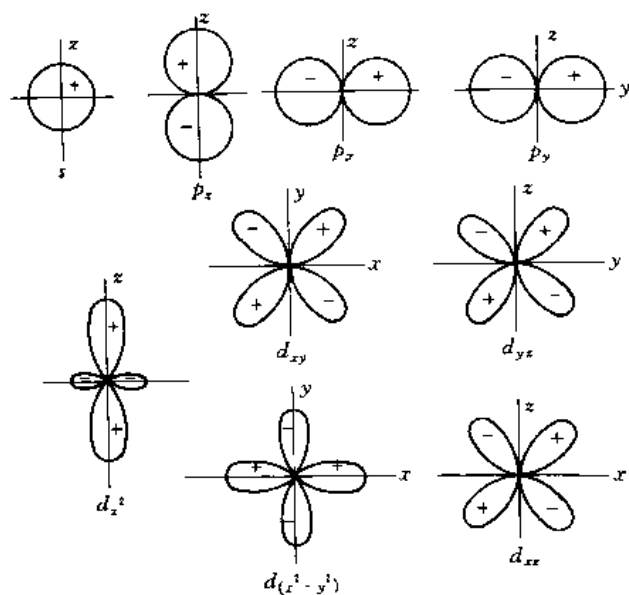


图 2-8 波函数的角度分布图

2.4 多电子原子的结构

2.4.1 多电子原子薛定谔方程的近似解

一个有 n 个电子的原子，它的轨道波函数 ψ 中就含有 $3n$ 个坐标变量。体系哈密顿算符 \hat{H} 中动能部分为 n 个电子的动能项之和 $-(\hbar^2/2\mu) \sum_{i=1}^n \nabla_i^2$ ；势能部分包括两项，第一项为各电子受核的吸引能项 $-\sum_{i=1}^n (Ze^2/4\pi\epsilon_0 r_i)$ ；第二项为各电子间的排斥能项 $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (e^2/4\pi\epsilon_0 r_{ij})$ ，其中由于 i 对 j 的排斥力就是 j 对 i 的排斥力，所以排斥能项前面乘以 $1/2$ 。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2-65)$$

为了计算方便，采用原子单位(a. u.) (原子单位定义：质量 $1 \text{ a. u.} = m_e$ ；电量 $1 \text{ a. u.} = e$ ；长度 $1 \text{ a. u.} = a_0$ ；角动量 $1 \text{ a. u.} = \hbar$ ；能量 $1 \text{ a. u.} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$) 时，哈密顿算符可表达为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-66)$$

r_{ij} 为 i 电子和 j 电子的距离，它既与 i 电子的坐标有关，又与 j 电子的坐标有关，不能采用分离变量法处理，解方程就遇到困难。通常在求解多电子原子时，采用近似方法。

若假定各电子间没有相互作用，即势能部分第二项为零，那么，哈密顿算符为各电子的哈密顿算符之和

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} \quad (2-67)$$

薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi(1,2,\cdots,n)=E\psi(1,2,\cdots,n) \quad (2-68)$$

其中 $1,2,\cdots,n$ 为原子中电子编号。令 $\psi(1,2,\cdots,n)=\psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_n(n)$, 式(2-68)经分离变量后得

$$\hat{H}_i\psi_i=E_i\psi_i, i=1,2,\cdots,n \quad (2-69)$$

这方程和单电子薛定谔方程类似,可按 2.1 节方法解出 ψ_i 和 E_i 。在基态,电子按保里原理、能量最低原理和洪特 (Hund) 规则填入这些轨道中。体系的波函数 ψ 为

$$\psi=\psi_1\psi_2\cdots\psi_n=\prod_{i=1}^n\psi_i \quad (2-70)$$

体系总能量为

$$E=E_1+E_2+\cdots+E_n=\sum_{i=1}^n E_i \quad (2-71)$$

实际上原子中电子之间存在着不可忽视的相互作用,上述结果与实际情况偏差很大。一般采用的近似方法有以下几种。

(1) 中心力场模型方法

在多电子原子中,对其中第 i 电子而言,将其它 $n-1$ 个电子对 i 电子的排斥势场视为球对称的,将此排斥能看作是处在核的位置上的一部分同号电荷的排斥,亦即相当于有 $\sigma_i e$ 的同号电荷在原子核位置上对 i 电子产生排斥作用,排斥能应为 σ_i/r_i 。 σ_i 称为 i 电子的屏蔽常数。此时,第 i 电子的哈密顿算符为

$$\hat{H}_i=-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{Z-\sigma_i}{r_i}=-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\frac{Z_i^*}{r_i} \quad (2-72)$$

其中 $Z_i^*=Z-\sigma_i$ 称为有效核电荷数,式(2-72)中势能相当于离核 r_i 的电子受到带有核电荷 $Z_i^* e$ 的核的排斥能。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^n \hat{H}_i$$

方程可分离变量得

$$\hat{H}_i\psi_i=E_i\psi_i, i=1,2,\cdots,n \quad (2-73)$$

该方程的解和单电子原子相似,解得

$$\psi_{(i),n_i,l_i,m_i}=R_{(i),n_i,l_i}(r_i)\Theta_{(i),l_i,m_i}(\theta_i)\Phi_{(i),m_i}(\phi_i) \quad (2-74)$$

可见,单电子波函数 ψ_i 仍可由 n_i, l_i, m_i 三个量子数描述。其中 $Y_i(\theta_i, \phi_i)=\Theta_i(\theta_i)\Phi_i(\phi_i)$ 和势能项无关,它和单电子方程解的结果完全一样,波函数角度分布图也完全一样。 $R_i(r_i)$ 部分和势能项有关,它和单电子方程解的结果不完全一样。解得的能量形式为

$$E_i=13.6\frac{Z_i^{*2}}{n_i^2}(\text{eV}) \quad (2-75)$$

由于 Z_i^* 和 σ_i 有关, σ_i 不仅与电子的主量子数 n_i 有关,还与角量子数 l_i 有关,所以 E_i 不仅与主量子数 n_i ,而且也与角量子数 l_i 有关。因此,不同角量子数 l_i 的轨道能量也不同。这就是多电子原子中,各电子之间的相互作用,使轨道能量产生分裂的原因。轨道简并度不再是 n^2 ,而是 $2l+1$ 。如 3 个 np 轨道能量相同,5 个 nd 轨道能量相同。若进一步考虑磁效应,轨道能量还会分裂,如塞曼效应。

方程解得的 ψ_i 是描述多电子原子中, i 电子在核及其它电子的平均势场中运动的波函数,称之为原子轨道。

(2) 自洽场 (Self-Consistent-Field) 模型方法

多电子原子中,第 i 个电子受 j 电子的排斥能为 $1/r_{ij}$ 。若对 j 电子可能出现的所有位置进行平均,则 $(1/r_{ij})_{\text{对}j\text{平均}}$ 表示 j 电子对所有可能出现的位置进行平均后,对 i 电子的排斥能,该值只与 i 电子坐标有关。 j 电子出现在单位体积元 $d\tau_j$ 内的概率为 $|\psi_j|^2 d\tau_j$,因此,在 $d\tau_j$ 内的 j 电子对 i 电子的排斥能为 $|\psi_j|^2 d\tau_j / r_{ij}$, j 电子对所有可能位置进行平均后,对 i 电子的排斥能为 $(1/r_{ij})_{\text{对}j\text{平均}} = \int (|\psi_j|^2 / r_{ij}) d\tau_j$ 。由此可得体系中 i 电子的哈密顿算符为

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j|^2 d\tau_j \quad (2-76)$$

其中 $\sum_{j \neq i}$ 表示除 i 以外其它电子对 i 电子的排斥能进行加和。算符 \hat{H}_i 只与 i 电子的坐标有关,此时单电子薛定谔方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{1}{r_{ij}} |\psi_j|^2 d\tau_j \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (2-77)$$

要解这个方程,必须先知道 ψ_j ,显然 ψ_j 本身也是方程解的结果。为解决这个问题,先假定一组 n 个近似波函数 $\psi_1^{[0]}, \psi_2^{[0]}, \dots, \psi_j^{[0]}, \dots, \psi_n^{[0]}$,称为零级近似波函数,用来求出一组 $\int (|\psi_j|^2 / r_{ij}) d\tau_j$,再代入式(2-77),求出一组 $\psi_1^{[1]}, \psi_2^{[1]}, \dots, \psi_j^{[1]}, \dots, \psi_n^{[1]}$,称为一级近似波函数。再用 $\psi_j^{[1]}$ 求出一组 $\int (|\psi_j|^2 / r_{ij}) d\tau_j$,再代入方程式(2-77),求出一组二级近似波函数 $\psi_1^{[2]}, \psi_2^{[2]}, \dots, \psi_j^{[2]}, \dots, \psi_n^{[2]}$ 。重复这一过程,直至代入的一组解和得到的一组波函数相同或相近为止。这样,便得到该问题的一组自洽解 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 。

(3) 其它近似方法

前面的中心力场模型和自洽场模型,假设了电子处在一个球对称势场中运动,有普遍意义的近似方法应不限于球对称势场。量子力学中常用的近似方法还有变分法和微扰法两种。变分法的讨论和应用将在第三章中用来研究分子轨道。

微扰理论处理的对象存在两种情况:一种是微扰与时间无关,即体系处于定态中,微扰作用使体系的运动状态改变(能谱或概率分布)。如恒定的外场(电、磁场)对原子或分子的影响(史塔克效应和塞曼效应),以及原子核的力场对高能粒子的影响(碰撞现象);另一种是微扰与时间有关,在微扰作用下,体系不可能处于一定的定态中,而将在各定态间跃迁。如在光(交变电、磁场)的作用下原子或分子在各能级之间跃迁,产生的辐射或能量吸收,可以计算各能级间跃迁的概率,即光谱选律问题。

2.4.2 原子轨道能

所谓原子轨道能就是与单电子波函数 ψ_i 对应的能量 E_i ,可以通过解方程得到,如式(2-75)所示。原子总能量为各电子的轨道能之和。原子轨道能同时也近似等于该轨道上电子的平均电离能之和的负值。如氮原子第一电离能为24.6eV,第二电离能54.4eV,则氮原子 $E_i = -(24.6 + 54.4) / 2 = -39.5\text{eV}$ 。这就是说,原子轨道能既可以通过计算求得,也可以通过实验得到。要计算式(2-75)时,可由斯莱特(Slater)提出的近似估算法求取 σ_i ,其方法如下:

- 将电子按内外层分组: $1s|2s, 2p|3s, 3p|3d|4s, 4p|4d|4f|5s, 5p \dots$ 等。
- 外层各组电子对内层电子的 $\sigma=0$ 。
- 同组电子间 $\sigma=0.35$ ($1s$ 电子间 $\sigma=0.30$)。
- 相邻内一组对外一组的 $\sigma=0.85$ (d 和 f 的 $\sigma=1.00$)。

- 更内各组对外一组的 $\sigma=1.00$ 。

例如碳原子基态的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。 $\sigma_{1s}=0.30$, $z_{1s}^*=5.70$, 碳原子 $1s$ 轨道能为

$$E_{1s} = -13.6 \times (5.70)^2 = -442 \text{ eV}$$

同理, $\sigma_{2s}=2 \times 0.85 + 3 \times 0.35 = 2.75$, $z_{2s}^*=3.25$, $2s$ 轨道能为

$$E_{2s} = -13.6 \times (3.25/2)^2 = -35.9 \text{ eV}$$

由计算可见, 此法计算结果存在 $E_{2s} = E_{2p}$ 。若将碳原子中 6 个电子按此法计算的能量加和起来, 结果与碳原子第一至第六电离能之和的负值近似。这说明原子轨道能之和等于原子的总能量, 也说明原子轨道能相当于中性原子电离一个电子后, 其余轨道不发生变化, 所需能量的负值 (若该轨道上有两个电子, 则是这两个电子电离能的平均值)。

实际上 E_{2s} 和 E_{2p} 是不同的, 说明斯莱特法过于粗略。徐光宪等经光谱数据总结得出了判断原子外层排布电子时轨道能量高低的规律为: $n+0.7l$ 大的轨道能量高。由此可得电子在原子轨道中的填充次序为 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$ 。 $n+0.7l$ 规则是指, 当填入一个电子形成中性原子时轨道能量高低次序。当原子电离掉一个电子形成一价正离子时, 则 $n+0.4l$ 高的轨道中的电子先电离。

2.4.3 原子核外的电子排布

原子处在基态时, 核外电子的排布遵循下面三个原则:

(1) 保里不相容原理

一个原子中不可能存在两个具有相同的四个量子数的电子。即一个原子轨道中最多只能排两个电子, 而且这两个电子的自旋必须相反。

(2) 能量最低原理

在不违背保里原理的条件下, 电子优先占据能量低的原子轨道, 使整个原子体系能量最低, 这个状态就是原子的基态。

(3) 洪特规则

在一组能量相同的轨道上, 自旋平行电子数越多, 则能量越低。也就是说, 在一组能量简并的轨道上, 电子尽可能自旋平行, 且分占不同轨道。

作为洪特规则的补充, 在能量简并的一组轨道上, 当全充满、半充满或全空时, 总的电子云为球对称的, 体系能量低。

根据上述原则, 将电子排布到各个 n 和 l 确定的轨道上, 以此表示的电子排布方式, 称为原子的电子组态, 或简称组态。表 2-2 中列出了原子基态的组态。

2.5 原子光谱

2.5.1 原子的能态

多电子原子中, 近似地认为原子中各电子在各自轨道上运动, 各电子的运动状态可由各自的量子数 n, l, m, s 和 m_s 确定。 n, l, s 是与磁场无关的量子数, m 和 m_s 是与磁场有关的量子数。这些量子数描述的是单个电子的运动状态, 没有涉及电子间存在的复杂的相互作用, 所以用各个电子运动状态的简单加和, 还不足以表达原子整体的运动状态。

原子光谱表现出来的性质是由原子整体状态决定的。原子整体体现出的轨道角动量是由各电子轨道角动量相互作用后总的结果, 称为原子的轨道角动量, 相应的有原子的轨道角量子数 L ; 原子的自旋角动量是由各电子自旋角动量相互作用后总的结果, 称为原子的自旋角动量, 对应应有原子的自旋量子数 S ; 原子的轨道角动量和自旋角动量相互作用后的结果, 存在原

表 2-2 原子基态的电子排布

周期	外层轨道	过渡元素																0
1	1s	I A															II A	2He s^2
2	2s, 2p	I A	II A													V A	VI A	7Ne $s^2 p^6$
3	3s, 3p	I A	II A													V A	VI A	18Ar $s^2 p^6$
4	4s, 3d, 4p	I A	II A													V A	VI A	36Kr $s^2 p^6$
5	5s, 4d, 5p	I A	II A													V A	VI A	54Xe $s^2 p^6$
6	6s, 4f, 5d, 6p	I A	II A													V A	VI A	86Rn $s^2 p^6$
7	7s, 5f, 6d...	I A	II A													V A	VI A	
同族元素的外层电子特征		s^1	s^2													p^1	p^2	p^5
		s 区			d 区												p 区	
					d, f 区													
57—71 镧系元素	$s^2 d f$	57La d^1	58Ce $f^1 d^1$	59Pr f^3	60Nd f^4	61Pm f^5	62Sm f^6	63Eu f^7	64Gd $f^7 d^1$	65Tb f^9	66Dy f^{10}	67Ho f^{11}	68Er f^{12}	69Tm f^{13}	70Yb f^{14}	71Lu $f^{14} d^1$		
89—103 锕系元素	$s^2 d f$	89Ac d^1	90Th d^2	91Pa $f^2 d^1$	92U $f^3 d^1$	93Np $f^4 d^1$	94Pu f^6	95Am f^7	96Cm $f^7 d^1$	97Bk f^9	98Cf f^{10}	99Es (f^{11})	100Fm (f^{12})	101Md (f^{13})	102No (f^{14})	103Lw $(f^{14} d^1)$		

注:表中括号表示可能的排布。

子总角动量, 对应的量子数 J 称为原子的总角量子数。这些角动量在磁场中的行为, 可以用相应的磁量子数 m_L 、 m_S 、 m_J 规定。为了通过光谱实验, 分析原子内部的结构, 首先要了解各个电子的量子数和原子的量子数之间的关系。这种由电子的角动量相互作用得到原子的角动量的过程称为耦合, 角动量耦合的结果与量子数之间的关系如下:

$$\text{原子的轨道角动量} \quad |M_L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \quad (2-78)$$

$$\text{原子轨道角动量在磁场方向的分量} \quad M_{Lz} = m_L\hbar \quad (2-79)$$

$$\text{原子的自旋角动量} \quad |M_S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (2-80)$$

$$\text{原子自旋角动量在磁场方向的分量} \quad M_{Sz} = m_S\hbar \quad (2-81)$$

$$\text{原子的总角动量} \quad |M_J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (2-82)$$

$$\text{原子角动量在磁场方向的分量} \quad M_{Jz} = m_J\hbar \quad (2-83)$$

由于角动量是矢量, 它们的耦合是矢量的耦合, 而且微观体系的角动量是量子化的, 所以这种角动量的量子化矢量耦合, 导致了如下量子数的量子化耦合规则:

- L 的取值为各电子 l 的量子化矢量加和结果的所有可能值。相应的 m_L 取值为 $-L, -L+1, \dots, L$, 有 $2L+1$ 个值。
- S 的取值为各电子 s 的量子化矢量加和结果的所有可能值。相应的 m_S 取值为 $-S, -S+1, \dots, S$, 有 $2S+1$ 个值。
- J 的取值为 L 和 S 的量子化矢量加和结果的所有可能值。相应的 m_J 取值为 $-J, -J+1, \dots, J$, 有 $2J+1$ 个值。
- 若简并的轨道中存在一个以上的电子时, 这些电子的 n 和 l 值已相同, m 和 m_s 值不能再一样, 这时要考虑到保里原理的限制。

有了耦合规则, 就可以由原子的电子组态推出原子的整体能量状态, 即原子的能态。原子的能态常用原子的量子数 S 、 L 和 J 表达。光谱学中规定: 用原子一个能态的量子数的组合 ^{2S+1}L 表示原子的该能态, 该符号称为原子的光谱项, 由于一个原子中可有多多个不同的能态, 所以可以有多个不同的光谱项。在 S 和 L 一定时, 由于可以存在一个以上的 J 值, 因此用 $^{2S+1}L_J$ 表示光谱支项。其中 $2S+1$ 称为光谱的多重性。并规定: $L=0, 1, 2, 3, \dots$ 时用符号 S, P, D, F, \dots 表示。

因为一个 J 值下, 有 $2J+1$ 个 m_J 值, 所以对应一个光谱支项存在 $2J+1$ 个不同的微观能态。当 L 和 S 确定后, J 的取值为 $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$, 因此, 在一个光谱项下, 存在的微观能态数为 $(2S+1)(2L+1)$ 。

下面用上述方法讨论几种组态下的原子能态。

组态 s^1 : $l=0, L=0, S=1/2, J=1/2$;

光谱项 2S , 光谱支项 $^2S_{1/2}$,

$m_J = \pm \frac{1}{2}$ 有两个取值, 对应有两种微观能态 (即两种自旋形式)。

组态 s^2 : $l_1=0, l_2=0, L=0$ 。根据保里原理, 两电子自旋必须相反, 所以 $S=0, J=0$;

光谱项 1S , 光谱支项 1S_0 , 只有一种微观能态。由此推广可得, 全充满的一个轨道中的所有电子对原子的 S 、 L 和 J 的贡献为零, 所以对原子实部分不用考虑, 只须分析价层轨道内电子。

组态 s^1p^1 : $l_1=0, l_2=1, L=1$,

$s_1=1/2, s_2=1/2, S=0, 1$ 。

光谱项为 1P 和 3P ,

对 $L=1, S=0$ 态, $J=1$, 光谱支项 1P_1

对 $L=1, S=1$ 态, $J=2, 1, 0$, 光谱支项 $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ 。

此组态共有 12 种微观能态。

组态 p^2 : 两个 p 电子的 n 和 l 值相同, 称为等价电子, 它们要受到保里原理的限制。

$l_1=1, l_2=1, L=2, 1, 0, S=0, 1$

当 $L=2$ 时, 说明两个 p 电子同占一个 p 轨道中, 所以只能 $S=0$ ($S=1$ 不符合保里原理)。

当 $L=1$ 时, 说明两个 p 电子分占不同 p 轨道, 所以只能 $S=1$ (为满足洪特规则)。

当 $L=0$ 时, 说明 $m_1=0, m_2=0$, 两电子同占一个 p 轨道 (L 是 m_L 中的最大取值, 而 m_L 中最大值不小于 m_1), 所以只能 $S=0$ 。

组态 p^2 存在 3 个光谱项 $^1D, ^3P, ^1S$ 。还可以分出 5 种光谱支项, 共有 15 种微观能态。

原子受光或其它形式的能量激发时, 可以从一个能态跃迁到另一个能态, 在跃迁过程中由于能量的变化, 可以吸收或放出电磁波, 此电磁波的波数为 $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} \quad (2-84)$$

其中 E_n/hc 就是原子的能态, 可用光谱项表示。因此, 光谱项就是用量子数来表示原子的能态的符号。

光谱项用来标记原子的能态, 原子能态的高低, 可按洪特规则判断。在用洪特规则判断光谱项能量高低时, 可用下述三点表示:

- 同一组态中, S 值愈大, 能量愈低;
- S 值相同时, L 值愈大, 能量愈低;
- S 和 L 值都相同时, 电子数少于或等于半充满时, J 值小, 能量低; 电子数多于半充满时, J 值大, 能量低。

上面的角动量耦合是先由各电子的轨道角动量耦合成原子的轨道角动量, 原子轨道角动量量子数为 L , 再由各电子的自旋角动量耦合成原子的自旋角动量, 并得原子的自旋量子数 S , 最后将原子的轨道角动量与原子的自旋角动量耦合, 得到原子的总角量子数 J , 这种耦合方式称为 $L-S$ 耦合。还有一种耦合方法, 它是先将一个电子的轨道角动量和自旋角动量耦合成电子的角动量, 相应量子数为 j , 再将各电子的角动量耦合成原子的总角动量, 相应量子数为 J , 此法称为 $j-j$ 耦合。一般 $L-S$ 耦合适用于原子序数小于 40 的轻原子, 而 $j-j$ 耦合适用于重原子。

2.5.2 原子光谱

(1) 氢原子光谱

氢原子中的 $1s$ 电子受激发, 跃迁至 $2p$ 态, 当该电子回至 $1s$ 态时, 会放出能量, 产生发射光谱。根据量子力学的推导结果可知, 不是任意两个能态之间都能产生跃迁的, 只有满足一定条件的能态间才能产生跃迁, 并辐射能量, 这种条件称为光谱选律。原子发射光谱的选律为

$$\Delta L = \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1; \Delta m_s = 0 \quad (2-85)$$

组态 $2p^1$ 所存在的光谱项为 2P , 光谱支项有 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$ 。组态 $1s^1$ 的光谱项和光谱支项为 2S 和 $^2S_{1/2}$ 。图 2-9 画出了氢原子由 $2p$ 态至 $1s$ 态跃迁的能级和谱线。

在无外磁场低分辨率光谱仪中, 只产生一条 $\tilde{\nu} = 82259\text{cm}^{-1}$ 的谱线, 对应 $^2P \rightarrow ^2S$ 的跃迁, 此即氢原子光谱 Lyman 系的第一条谱线。若用高分辨率光谱仪, 且无外磁场时, 可观察到谱

线的精细结构,它是由两条很近的谱线组成的。在强磁场中用高分辨率仪可观察到五条谱线,这是由 $2p^1$ 的六种微观能态回至 $1s^1$ 的两种微观能态所产生的,其中 c 和 d 两线重合,若将 a 和 b 看作一条谱线, e 和 f 也看作是一条谱线,则有三条谱线存在,这就是所谓的正常塞曼效应,若看作是五条谱线,就称为反常塞曼效应。

(2) 碱金属原子光谱

碱金属原子 (Li, Na, K, Rb, Cs) 等有一个价电子,所以它们和氢原子有类似的光谱。

例如钠原子为 $3s^1$, 它的激发态可以是 np^1 , nd^1 ($n=3, 4, 5$), 也可以是 ns^1 , nf^1 ($n=4, 5, 6$), 根据选律, 钠原子光谱只能有下列谱线系

$$\begin{aligned} np &\rightarrow 3s \text{ 主系 } (n \geq 3) \\ ns &\rightarrow 3p \text{ 锐系 } (n \geq 4) \\ nd &\rightarrow 3p \text{ 漫系 } (n \geq 3) \\ nf &\rightarrow 3d \text{ 基系 } (n \geq 4) \end{aligned}$$

如图 2-10 所示。

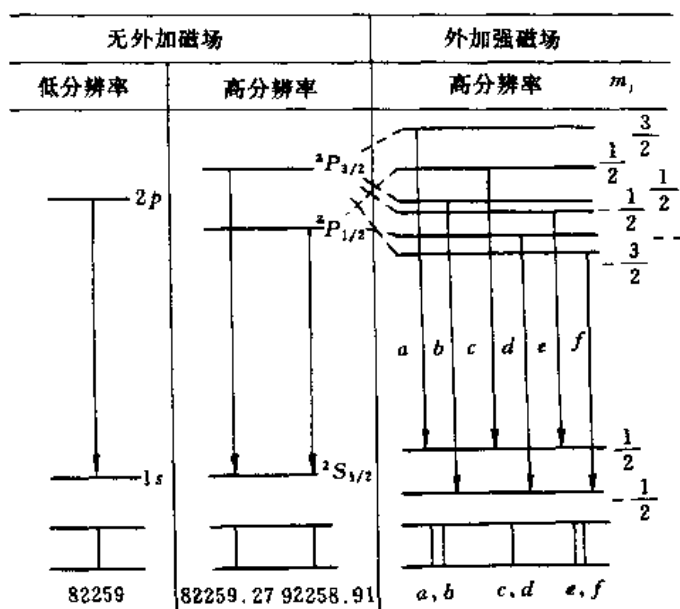


图 2-9 H 原子 $2p \rightarrow 1s$ 跃迁的能级和谱线

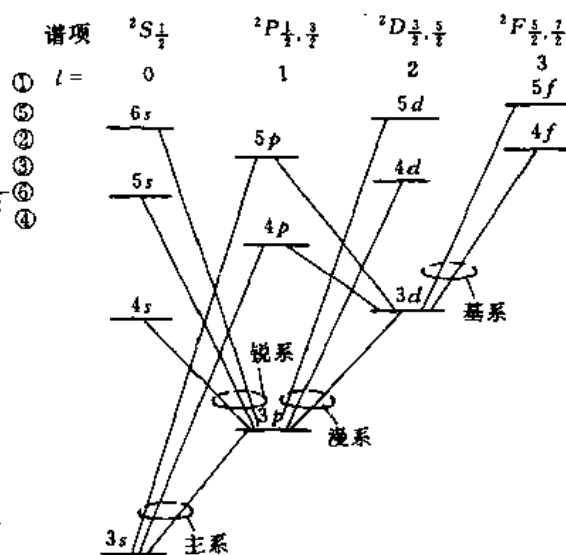


图 2-10 钠原子的能级和允许的单电子跃迁

通常观察到的黄色谱线 (D 线), 为 $3p \rightarrow 3s$ 跃迁所得, $3p$ 有两个谱项, 所以 D 线为双线, 其波长如下:

$$\begin{aligned} 3p(^2P_{1/2}) &\rightarrow 3s(^2S_{1/2}) 589.5930 \text{ nm} \\ 3p(^2P_{3/2}) &\rightarrow 3s(^2S_{1/2}) 588.9963 \text{ nm} \end{aligned}$$

钠原子第一电离能为 5.139 eV , 相当于 $\infty p \rightarrow 3s$, 即为主系的极限。

(3) 多电子原子光谱

氢原子和碱金属原子光谱中, 只涉及一个电子发生跃迁。有多个电子发生跃迁产生的光谱, 则称为多电子原子光谱。由于多电子原子光谱中涉及的微观能态很多, 所以光谱很复杂。以碳原子基态的谱项和微观能态数说明多电子光谱中涉及较多能态, 变得复杂的原因。

在 2.5.1 节中讨论了碳原子基态 $2p^2$, 有 3 个光谱项 1D , 3P , 1S 。当 $L=2$, $S=0$ 时, $J=$

2, 所以有光谱支项 1D_2 , 此支项能态在外磁场中可分裂成 $2J+1=5$ 种微观能态, 它们的 m_J 分别为 $0, \pm 1, \pm 2$ 。当 $L=1, S=1$ 时, $J=2, 1, 0$, 所以存在 $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ 3个光谱支项, 共有9种微观能态。当 $L=0, S=0$ 时, $J=0$, 所以有支项 1S_0 , 它只有 $2J+1=1$ 种微观能态。因此, 碳原子基态存在3个光谱项, 包括5个光谱支项, 共有15种微观能态。根据洪特规则可得这些能态能量高低的关系, 如图2-11所示, 其中基态最稳定的能态的光谱支项为 3P_0 。值得注意的是, 原子的能态是各微观状态中各电子相互作用后总的结果, 尽管微观状态数和微观能态数相同, 但它们没有一一对应的关系。

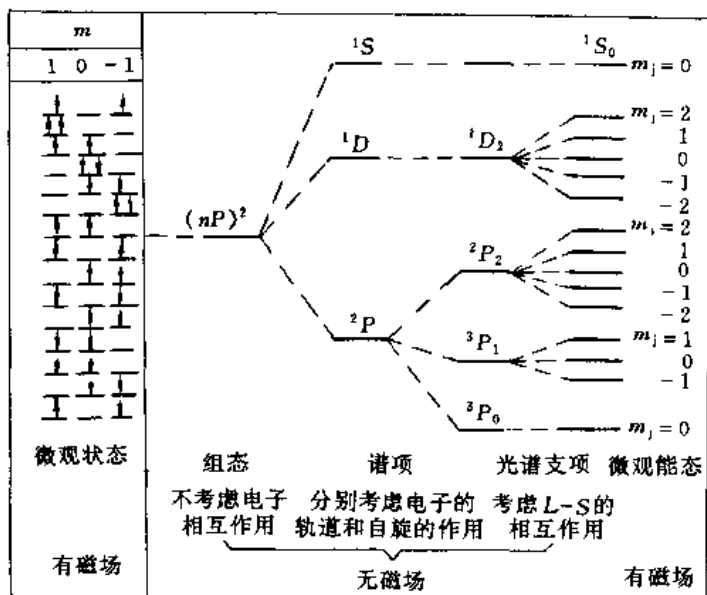


图 2-11 P^2 组态的能级分裂

习 题 二

1. 计算氢原子基态到第一激发态跃迁时, 光谱线的波数和波长 (实验值 $\tilde{\nu} = 82256\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 121.5664\text{nm}$)。
2. 计算氢原子和 He^+ 离子在 $1s$ 态时电子离核的平均距离。
3. 试求氢原子的 $1s$ 电子出现在 $r=100\text{pm}$ 的球形界面内电子云的概率。利用积分公式:

$$\int x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{x^n e^{-\alpha x}}{-\alpha} - \frac{n}{\alpha} \int x^{n-1} e^{-\alpha x} dx + c$$

4. 氢原子基态波函数为

$$\psi_{1s} = ce^{-r/a_0}$$

求 x, y, z 均为 $a_0 \rightarrow a_0 + \frac{1}{100}a_0$ 小体积元内电子出现的概率 (在该体积元内 ψ 可近似作常数看待)。其中 $c = 1/(\pi a_0^3)^{1/2}$ 。

5. 已知氢原子的 $2p_z$ 波函数为

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos\theta$$

- (a) 求原子轨道能 E ;
- (b) 求原子轨道角动量 $|M|$;
- (c) 求轨道角动量 M 和 z 轴的夹角;
- (d) 求该轨道节面的个数、位置和形状。

6. 氢原子 1s 态的本征函数 $\psi(r) = Ne^{-\alpha r}$, 其中 N 和 α 为常数。

(a) 求常数 α ;

(b) 求归一化常数 N ;

(c) 求该轨道能量本征值。

7. 已知某单电子原子轨道波函数

$$\psi = Nf(r)(3\cos^2\theta - 1)$$

(a) 求该轨道角动量本征值 $|M|$;

(b) 求轨道磁矩 $|\mu|$ 。

8. 试用 $\psi_{1,1}$ 、 $\psi_{2,0}$ 和 $\psi_{3,2}$ 验证下式

$$\hat{M}^2\psi = l(l+1)\frac{\hbar^2}{4\pi^2}\psi$$

其中 \hat{M}^2 为角动量平方算符。

9. 根据电子云径向分布函数的定义, 说明径向分布的特点是有 $(n-l)$ 个极大值和 $(n-l-1)$ 个极小值 ($r=0$ 、 $r=\infty$ 点除外)。已知波函数的径向部分的多项式表达为

$$R_{n,l}(r) = \left(c_1 + c_2 \frac{r}{a_0} + \cdots + c_n \frac{r^{n-l-1}}{a_0} \right) \frac{r^l}{a_0} e^{-Zr/na_0}$$

式中 c_1 、 c_2 ... c_n 为常数。

10. 试求氢原子 $\psi_{2,0}$ 轨道的电子云径向分布极大值离核的距离。

11. 写出 B^{2+} 离子的哈密顿算符的精确表达式, 并说明各项的物理意义。

12. 求钾原子中电子的总能量 (用斯莱特法计算有关的屏蔽常数)。

13. 写出钠和氟原子基态的组态以及碳原子激发态 $c[1s^2 2s^2 2p^1 3p^1]$ 存在的光谱项和光谱支项符号。

14. 根据原子光谱的选律, 说明铝原子基态 ($3p^1$) 至激发态 ($3d^1$) 跃迁时应有几条谱线。

参 考 文 献

- 1 曹阳. 量子化学引论. 北京: 人民教育出版社, 1980
- 2 江元生. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 3 徐光宪, 王祥云. 物质结构, 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 4 潘道皐, 赵大成, 郑载兴. 物质结构, 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1989
- 5 郭敦仁. 量子力学初步. 北京: 人民教育出版社, 1978
- 6 周公度, 段连运. 结构化学. 第 2 版. 北京: 北京大学出版社, 1995
- 7 Atkins W. Physical Chemistry. 4th ed. New York: Oxford Univ. Press and Freeman W H, 1990

第3章 双原子分子的结构和性质

维持物质化学性质的基本微粒是分子,数以万计的物质分子是由一百多种原子组成的。显然,由不同种类、不同数量的原子构成的分子具有不同的性质,而相同种类和数量的原子以不同方式构成的分子,它们的性质也可能是截然不同的,甚至同一元素以不同结合方式构成的物质,也可以有完全不同的性质。例如,石墨和金刚石的差异很大,但它们都是由碳元素构成的物质。因此,要了解物质分子的性质,首先要从原子间是如何结合成分子的入手。原子间结合成分子的结合力,称之为化学键。分子间凝聚成凝聚态的作用力,称为分子间力。

研究化学键的理论方法主要有海特勒(Heitler W)和伦敦(London F)的价键理论,它成功地处理了 H_2 分子结构,并由鲍林(Pauling L)提出的杂化轨道方法,发展了价键理论。以后发展起来的分子轨道理论,在讨论有机共轭分子结构时,取得重大成功,成为当代化学键理论最重要的方法。配位场理论则是根据配位化合物结构的特征发展起来的。

3.1 变分法

在多电子原子或多电子分子中,由于其薛定谔方程不易求解,常用各种近似算法。在求分子轨道时,常用变分法。该方法可以不用直接求解方程而得到体系基态和一些较低激发态的波函数和能量的近似解。

3.1.1 变分法原理

在薛定谔方程不易求解时,由量子力学基本假定的讨论可知,可以通过一个积分式的求解,得到体系的能量平均值。

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3-1)$$

要求出积分值,必须知道波函数。假定上式积分中的波函数 ψ 是一些已知波函数 ϕ_1, ϕ_2, \dots 和一些与坐标无关的参数 c_1, c_2, \dots 的组合,称此 ψ 为变分函数

$$\psi = \psi(\phi_1, \phi_2, \dots, c_1, c_2, \dots) \quad (3-2)$$

代入式(3-1),经对坐标积分后得

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle(c_1, c_2, \dots) \quad (3-3)$$

可见能量平均值是这些参数 c_1, c_2, \dots 的函数。因为,基态的能量 E_0 总是小于、至多等于能量平均值 $\langle E \rangle$,即

$$\langle E \rangle(c_1, c_2, \dots) \geq E_0 \quad (3-4)$$

所以可以调节待定参数 c_1, c_2, \dots ,来确定体系基态能量的近似值,并且得到波函数。

为了使 $\langle E \rangle$ 最接近于基态能量,可以通过求极值 $\partial \langle E \rangle / \partial c_i = 0$ 的方法确定 c_1, c_2, \dots ,从而得到能量(基态)的近似值和波函数。这就是变分法。

例3-1 已知氢原子1s态波函数是 r 的函数,试用变分法求1s态能量和波函数。

解:假设变分函数 $\psi = A \exp(-cr)$,其中 A 为归一化常数, c 为参数。体系哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

代入式 (3-1)

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

其中

$$\begin{aligned} \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau &= A^2 \int_0^\infty r^2 \exp(-cr) \hat{H} \exp(-cr) dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= A^2 4\pi \left\{ \int_0^\infty \left(-\frac{\hbar^2 c^2}{2\mu} \right) r^2 \exp(-2cr) dr \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty \left(\frac{\hbar^2 c}{\mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) r \exp(-2cr) dr \right\} \\ &= A^2 \left(\frac{\hbar^2}{8\pi\mu c} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \right) \\ \int \psi^* \psi d\tau &= A^2 4\pi \int_0^\infty r^2 \exp(-2cr) dr = A^2 \frac{\pi}{c^3} \\ \langle E \rangle &= (\hbar^2 c^2 / 8\pi^2 \mu) - (e^2 c / 4\pi\epsilon_0) \\ \frac{d\langle E \rangle}{dc} &= \frac{\hbar^2 c}{4\pi^2 \mu} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 0 \end{aligned}$$

代入 $\langle E \rangle$ 式后, 得到 E_0 的近似值

$$E_0 = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$$

这正是 1s 轨道的能量值。再用归一化求出 A 值

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d\tau &= A^2 \frac{\pi}{c^3} = A^2 \frac{\epsilon_0^3 \hbar^6}{\pi^2 \mu^3 e^6} = 1 \\ A &= \left(\frac{\pi^2 \mu^3 e^6}{\epsilon_0^3 \hbar^6} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \\ \psi_{1s} &= \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \end{aligned}$$

由上计算可见, 只要选择好变分函数的形式, 近似值将和真实值非常接近。

3.1.2 线性变分法

若选用的变分函数形式为一些已知函数 ϕ_1, ϕ_2, \dots 和参数 c_1, c_2, \dots 的线性组合, 组合系数就是参变数。这种变分法称为线性变分法。在分子轨道的求解时, 常用线性变分法。相应变分函数为

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_n \phi_n = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (3-5)$$

能量平均值

$$\langle E \rangle = \frac{\int (\sum c_i \phi_i) \hat{H} (\sum c_i \phi_i) d\tau}{\int (\sum c_i \phi_i)^2 d\tau} \quad (3-6)$$

可以由 $\partial \langle E \rangle / \partial c_i = 0$ 求出基态和较低的几个激发态的能量近似值和近似波函数。

3.2 H_2^+ 的结构和共价键的本质

实验中已证实了 H_2^+ 的存在, 并测定出键长为 106pm。键的解离能为 $255\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。它是一个最简单的分子, 含有两个氢原子核和一个电子, 是一个单电子分子。可以通过对单电子分子的讨论, 引出分子轨道理论的一般方法。

3.2.1 H_2^+ 的薛定谔方程及变分法求解

H_2^+ 由两个相距为 R 的原子核和一个距离两个核分别为 r_a, r_b 的电子组成, 如图 3-1 所示。这个体系的薛定谔方程在用了原子单位后可表示为

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \psi = E\psi \quad (3-7)$$

由于电子的质量比核小得多, 运动速度比核快得多, 因此, 核可以看作是不动的, 电子则绕核运动。由此得到的哈密顿算符中只有电子的动能项, 没有核的动能项, 而 R 为常数, 两核排斥能项 $1/R$ 为常数, 选择不同的 R 时, 波函数和能量不同, 最低能量对应的 R 值即为 H_2^+ 的平衡核间距 R_e 。

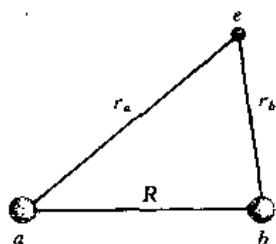


图 3-1 氢分子离子的坐标

用线性变分法求解 H_2^+ 的波函数和能量时, 可以用两个氢原子的基态波函数的线性组合来作为变分函数。因为电子出现在 A 核附近时, 主要受到 A 核的吸引, 如同一个氢原子 a 的 $\phi_{a,1s}$, 当电子出现在 B 核附近时, 同样相当于一个氢原子 b 的 $\phi_{b,1s}$, 这两种可能性同时存在, 所以根据状态叠加原理, 用它们的线性组合作为 H_2^+ 的变分函数

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b \quad (3-8)$$

其中 ϕ_a 和 ϕ_b 用原子单位表示时, 如下式

$$\phi_a = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r_a} \quad (3-9)$$

$$\phi_b = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r_b} \quad (3-10)$$

根据变分法原理

$$\langle E \rangle = \frac{\int (c_a \phi_a + c_b \phi_b) \hat{H} (c_a \phi_a + c_b \phi_b) d\tau}{\int (c_a \phi_a + c_b \phi_b)^2 d\tau} \quad (3-11)$$

令

$$H_{aa} = \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau = H_{bb} = \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\tau \quad (3-12)$$

$$H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = H_{ba} = \int \phi_b \hat{H} \phi_a d\tau \quad (3-13)$$

$$S_{aa} = \int \phi_a \phi_a d\tau = S_{bb} = \int \phi_b \phi_b d\tau \quad (3-14)$$

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau = S_{ba} = \int \phi_b \phi_a d\tau \quad (3-15)$$

由于 H_2^+ 中两核是相同的, 所以 $H_{aa} = H_{bb}$, $H_{ab} = H_{ba}$, 而且 ϕ_a 和 ϕ_b 已归一化, 所以 $S_{aa} = S_{bb} = 1$ 。将式 (3-12) ~ 式 (3-15) 代入后所得

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}}{c_a^2 S_{aa} + c_b^2 S_{bb} + 2c_a c_b S_{ab}} \\ &= \frac{c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab}}{c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}}\end{aligned}\quad (3-16)$$

由 $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_a} = 0$ 可得

$$c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \quad (3-17)$$

由 $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_b} = 0$ 可得

$$c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{aa} - E) = 0 \quad (3-18)$$

式 (3-17) 和式 (3-18) 为 c_a 和 c_b 的线性齐次方程组, 称为久期方程组。该方程组存在非零解的必要条件是: 方程组的系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3-19)$$

此行列式称为久期行列式, 它的解有两个

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad (3-20)$$

$$E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (3-21)$$

将 E_1 代回久期方程组, 可得 $c_a = c_b$, 再代入式 (3-8) 可得相应波函数 $\psi_1 = c_a(\phi_a + \phi_b)$ 。将 E_2 代回久期方程组, 可得 $c_a = -c_b$, 以及相应波函数 $\psi_2 = c'_a(\phi_a - \phi_b)$ 。

分别对 ψ_1 和 ψ_2 求归一化系数, 得到两个归一化波函数

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}(\phi_a + \phi_b) \quad (3-22)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}(\phi_a - \phi_b) \quad (3-23)$$

3.2.2 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的意义和 H_2^+ 的结构

H_{aa} 称为库仑积分, 又称 α 积分, 它的表达式为

$$\begin{aligned}H_{aa} &= \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau = \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right] \phi_a d\tau \\ &= \int \phi_a \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right] \phi_a d\tau + \frac{1}{R} \int \phi_a^2 d\tau - \int -\frac{1}{r_b} \phi_a \phi_b d\tau \\ &= E_{H_{1s}} + \frac{1}{R} - \int \frac{1}{r_b} \phi_a^2 d\tau \\ &= E_{H_{1s}} + J\end{aligned}\quad (3-24)$$

$E_{H_{1s}}$ 为氢原子 1s 态的能量, $J = \frac{1}{R} - \int \frac{1}{r_b} \phi_a^2 d\tau$, J 为正值。

H_{ab} 称为交换积分, 又称 β 积分, 它的表达式为

$$\begin{aligned}H_{ab} &= \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau \\ &= \int \phi_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_b} \right) \phi_b d\tau + \frac{1}{R} \int \phi_a \phi_b d\tau - \int \frac{1}{r_a} \phi_a \phi_b d\tau\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= E_{H_{1s}} S_{ab} + \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{1}{r_a} \phi_a \phi_b d\tau \\
 &= E_{H_{1s}} S_{ab} + K
 \end{aligned} \quad (3-25)$$

其中 $K = \frac{1}{R} S_{ab} - \int \frac{1}{r_a} \phi_a \phi_b d\tau$, K 为负值, 且 $|K| > J$ 。 S_{ab} 为正值, $E_{H_{1s}}$ 等于 -13.6eV , 所以 H_{ab} 为负值。 H_{ab} 和 S_{ab} 有关。

S_{ab} 称为重叠积分, 又称 S 积分, 它的表达式为式 (3-15)

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau$$

当 $R=0$ 时, $\phi_a = \phi_b$, 即 $S_{ab}=1$; 当 $R \rightarrow \infty$ 时, 两氢原子轨道相距很远, 不发生重叠, 在空间任意一个区域内 ϕ_a 和 ϕ_b 至少一个为 0 (不出现), $S_{ab} \rightarrow 0$ 。可见 S_{ab} 是与 R 有关的函数, 决定了两原子轨道的重叠大小, 其数值在 1~0 之间。

将式 (3-24)、式 (3-25) 和式 (3-15) 代入式 (3-20) 和式 (3-21), 可得

$$E_1 = E_{H_{1s}} + \frac{J+K}{1+S} \quad (3-26)$$

$$E_2 = E_{H_{1s}} + \frac{J-K}{1-S} \quad (3-27)$$

由于 J 、 K 、 S 都是核间距 R 的函数, 它们与 R 的具体关系为

$$J = \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R} \quad (3-28)$$

$$K = \left(\frac{1}{R} - \frac{2R}{3}\right) e^{-R} \quad (3-29)$$

$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R} \quad (3-30)$$

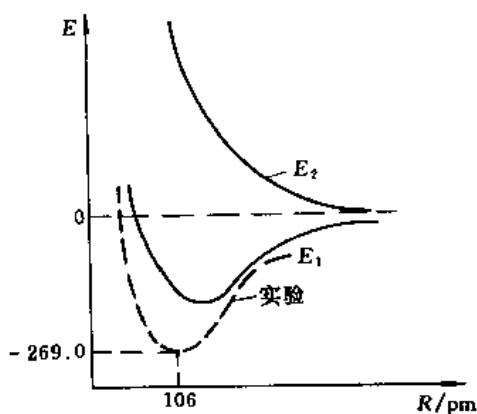


图 3-2 H_2^+ 的能量曲线
(实线为计算值; 虚线为 E_1 的实验值)

若将能量随核间距变化关系画出曲线, 即为图 3-2 所示。 E_1 随 R 变化有一最低点, 说明, 当两个原子核相互靠近时, 产生吸引能, 体系能量随之降低, 直至最低点, 这点的核间距 R_e , 相当于 H_2^+ 的平衡核间距, 经过该点后, 随 R 减小, 能量很快上升, 说明, 此时两原子核间排斥力为主。 E_2 随 R 减小是不断升高的, 说明, ϕ_2 是 H_2^+ 的排斥态。当 $R \rightarrow \infty$ 时, E_1 和 E_2 都趋于 0, 即两原子间没有相互作用, 设此时的 H 和 H^+ 的能量和为零 (严格计算可得 E_2 升高的能量稍大于 E_1 降低的能量, 这种情况称为“反键效应”)。

3.2.3 共价键的本质

便于理解, 对式 (3-20) 和式 (3-21) 作近似分析。由于 S 积分值很小, 忽略不计; H_{aa} 积分近似等于 $E_{H_{1s}}$, 那么得到

$$E_1 = E_{H_{1s}} + \beta \quad (3-31)$$

$$E_2 = E_{H_{1s}} - \beta \quad (3-32)$$

其中 β 为负值, 所以有

$$E_1 < E_{H_{1s}} < E_2$$

它们的关系可表示为图 3-3。\$E_1\$ 能量低于 \$E_{H_{1s}}\$，对应的 \$\psi_1\$ 称为成键分子轨道，描述的是 \$H_2^+\$ 的基态。\$E_2\$ 能量高于 \$E_{H_{1s}}\$，对应的 \$\psi_2\$ 称为反键分子轨道，描述的是 \$H_2^+\$ 的一个激发态。\$H_2^+\$ 的形成，是由于氢原子的 \$1s\$ 电子进入了 \$\psi_1\$ 轨道，能量降低而稳定。

\$\psi_1^2\$ 和 \$\psi_2^2\$ 电子云等密度线图如图 3-4 所示，它们是由两个 \$1s\$ 轨道电子云叠加而成的。成键轨道 \$\psi_1\$ 图形中，两原子核间概率密度增加，是一种吸引态，可记为 \$\psi_g\$ (或 \$\sigma_{1g}\$)，反键轨道 \$\psi_2\$ 图形中，两核间电子云概率密度减小，出现一个节面，是一种排斥态，可记为 \$\psi_u\$ (或 \$\sigma_{1u}^*\$)。

由上讨论可见，电子进入成键轨道后，两核间电子云密度增加，电子云增加的部分同时受到两原子核的吸引，使得两原子核结合在一起，体系能量降低，形成共价键。因此，共价键的形成，从本质讲，是由于原子轨道间的相互重叠形成分子轨道的结果。

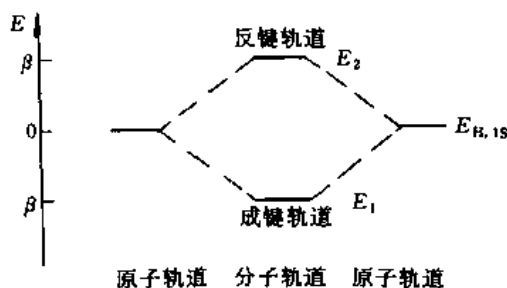


图 3-3 分子轨道和原子轨道能量关系

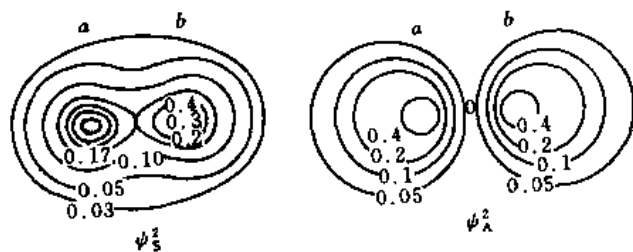


图 3-4 \$H_2^+\$ 的两种状态电子云等密度线

3.3 分子轨道理论和双原子分子结构

3.3.1 分子轨道理论要点

\$H_2^+\$ 是最简单的一个分子，其它所有分子都有不止一个电子。为了方便，将 \$H_2^+\$ 成键过程推广为的一般原理，可以得到普遍的分子轨道理论，其主要内容可归纳为如下三点。

(1) 分子轨道的概念

分子中的每一个电子是在各原子核及其它电子的平均势场中运动的，第 \$i\$ 个电子的运动状态可用波函数 \$\psi_i\$ 描述，\$\psi_i\$ 就称为分子轨道。

当用了平均势场的概念后，各电子势能函数只与其本身坐标有关，这样，体系的哈密顿算符就可以表示为各电子的哈密顿算符之和

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{H}_i \quad (3-33)$$

因此，薛定谔方程可分离变量得

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i, i=1, 2, \dots, n \quad (3-34)$$

该方程式为分子中第 \$i\$ 个电子的薛定谔方程，解方程可得分子中各电子的轨道波函数 \$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\$ 和相应的能量 \$E_1, E_2, \dots, E_n\$。各 \$\psi_i\$ 和分子的 \$\psi\$ 之间关系，以及各 \$E_i\$ 和 \$E\$ 之间关系为

$$\psi = \prod_{i=1}^n \psi_i$$

$$E = \sum_{i=1}^n E_i, i=1, 2, \dots, n \quad (3-35)$$

(2) 分子轨道的形成

分子轨道是近似地由原子轨道线性组合 (LCAO) 得到; 有多少个原子轨道进行组合, 就能得到多少个分子轨道; 其中能量比原子轨道低的, 称为成键分子轨道, 能量比原子轨道高的称为反键分子轨道, 能量不变的轨道成为非键轨道。组合成分子轨道的原子轨道之间必须满足成能三原则:

• 能量相近原则

能有效地组合成分子轨道的原子轨道之间能量必须相近, 而且愈相近, 成键效应愈强。

设有两原子轨道 ϕ_a 和 ϕ_b , 而且对应的能量不同 $E_a < E_b$, 因此, $H_{aa} \neq H_{bb}$, 相应久期行列式的解应为

$$(H_{aa} - E)(H_{bb} - E) = (H_{ab} - ES_{ab})^2$$

做一些近似考虑, $S_{ab} \approx 0$, $H_{aa} \approx E_a$, $H_{bb} \approx E_b$, $H_{ab} \approx \beta$, 则

$$(E_a - E)(E_b - E) - \beta^2 = 0 \quad (3-36)$$

$$E = \frac{E_a + E_b}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_b - E_a)^2}{4} + \beta^2}$$

令

$$B = \sqrt{\frac{(E_b - E_a)^2}{4} + \beta^2} - \frac{E_a + E_b}{2}$$

代入上式后得

$$E = \frac{E_a + E_b}{2} \pm \left(B + \frac{E_b - E_a}{2} \right)$$

相应的两个解为

$$E_1 = E_a - B \quad (3-37)$$

$$E_2 = E_b + B \quad (3-38)$$

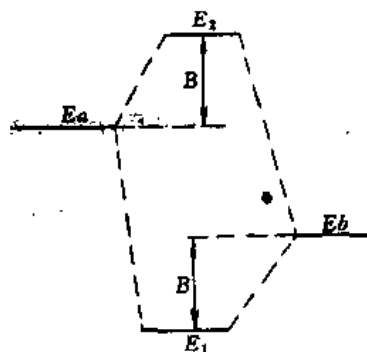


图 3-5 分子轨道能级图

因为 $B > 0$, $E_b > E_a$, 所以 $E_2 > E_b > E_a > E_1$, 可用图 3-5 表示它们的关系。成键轨道的能量比原子轨道中能量低的轨道的能量还要低, 反键轨道的能量比原子轨道中能量高的还要高。并且 E_a 和 E_b 相差愈大, B 值愈小, 成键效应愈弱, 当 E_a 和 E_b 能量相近时, 才有较大的成键效应; 当 E_a 等于 E_b 时, $B = \beta$, 即和同核双原子分子一样, 具有最大的成键效应。

若将 E_1 和 E_2 代入式 (3-17) 和式 (3-18) 久期方程中去, 则可有进一步的定性解释。

$$c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \quad (3-17)$$

$$c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) = 0 \quad (3-18)$$

在式 (3-17) 中代入 E_1 , 则

$$c_a(E_a - E_a + B) + c_b\beta = 0$$

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{\beta}{B} \quad (3-39)$$

因为 $|\beta| > |B|$, 所以

$$c_a^2 > c_b^2 \quad (3-40)$$

将式 (3-40) 代入成键分子轨道 $\phi_{\text{成}} = c_a\phi_a + c_b\phi_b$ 。由假定 IV 可知, 在成键轨道中能量低的原子

轨道 (ϕ_a) 的成分比较多 (或称为贡献较大)。同样, 在式 (3-18) 中代入 E_2 , 可得

$$c_a'^2 < c_b'^2 \quad (3-41)$$

将式 (3-41) 代入对应的反键分子轨道 $\phi_{\text{反}} = c_a'\phi_a + c_b'\phi_b$ 。可知, 在反键轨道中能量高的原子轨道 (ϕ_b) 的成分比较多。当 E_a 和 E_b 能量相差很大时, 则有 $c_a^2 \gg c_b^2$, $c_a'^2 \ll c_b'^2$, 因此, 成键轨道基本上是原子轨道中能量低的轨道, 反键轨道基本上是原子轨道中能量高的轨道, 因此不能有效成键。当 $E_a = E_b$ 时, $c_a^2 = c_b^2$, $c_a'^2 = c_b'^2$, 和同核双原子分子一样, 有最大成键效应。

例如, HF 分子中 H 原子的 $1s$ 轨道 (-13.6eV) 和 F 原子中 $2p$ 轨道 (-17.4eV) 能量最相近 (F 原子的 $1s$ 轨道能级为 -694eV)。它们组合成的分子轨道, 在成键轨道上的电子由于 $2p$ 轨道能量较低的原故而偏向 F 原子一边, 形成极性共价键。

● 轨道最大重叠原则

原子轨道相互重叠生成分子轨道时, 它们重叠愈大, 成键效应愈大。重叠愈大, β 积分绝对值愈大, 成键体系能量降低的较多。由此可知, 原子轨道成键是按重叠最大的方向进行的, 这就是共价键具有方向性的原因之一。

● 对称性匹配原则

原子轨道同号重叠 (“+”号表示) 时, 得到成键轨道, 能量降低, 异号重叠 (“-”号表示) 时, 得到反键轨道, 能量升高。由于同号重叠和异号重叠的概率是相同的, 所以成键轨道和反键轨道是成对出现的, 这类重叠称为对称性匹配。若两原子轨道重叠时, 同号重叠和异号重叠同时出现, 且两种重叠区大小相等 (如 s 轨道按 x 方向与 p_x 轨道的重叠) 时, 由于同号重叠的成键作用和异号重叠的反键作用相互抵消, 体系能量不变, 不能有效生成分子轨道, 称为对称性不匹配。图 3-6 示出一些轨道的重叠情况。

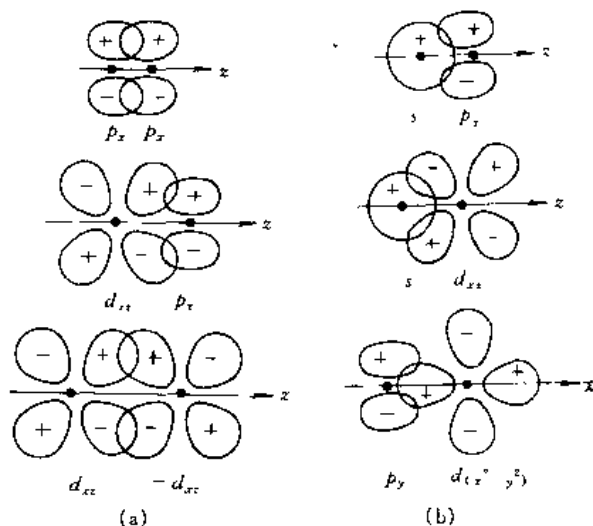


图 3-6 轨道重叠的对称性

(a) 对称性匹配; (b) 对称性不匹配

成键三原则中, 对称性匹配条件是决定性条件, 只有对称性匹配的轨道间才能组合成分子轨道, 得到的分子轨道能量高低, 则由前两个原则决定。

(3) 分子中的电子排布

分子中的电子则按能量最低原理、保里不相容原理和洪特规则依次填充到各分子轨道上, 得到相应分子的组态表示。

3.3.2 分子轨道图形特点和分类

规定分子的键轴为坐标系的 z 轴。按照分子轨道沿分子键轴分布的图形特点, 可将分子轨道分为 σ 轨道, π 轨道和 δ 轨道三种, 图 3-7 示出一些分子轨道的特点。

对键轴轴对称的分子轨道, 称为 σ 轨道。由两个 ns 轨道组合成的成键轨道用 σ_n 表示, 对应的反键轨道用 σ_n^* 表示。由两个 np_z 轨道组成的两个分子轨道, 分别表示为 σ_{np_z} 和 $\sigma_{np_z}^*$ 。若由一个 s 和一个 p 轨道按 p 轨道极大值方向重叠组成的两个分子轨道, 分别表示为 σ_{sp} 和 σ_{sp}^* 。

在 σ 轨道上的电子称为 σ 电子, σ 电子能量降低, 体系增加稳定性, 形成共价键, 这种共

价键称为 σ 键。图3-8示出 H_2^+ 、 H_2 和 He_2^+ 通过 σ 键形成分子的情况。 H_2^+ 当中一个电子占据 σ 轨道,形成共价键,称为 σ 单电子键。 H_2 中两个电子占据 σ 轨道,形成共价键,称为 σ 双电子键。 He_2^+ 中两个电子占据 σ 轨道,一个电子占据 σ^* 轨道,形成共价键,称为 σ 叁电子键。

定义分子的净成键电子对数为键级

$$\text{键级} = \frac{1}{2} (\text{成键电子数} - \text{反键电子数}) \quad (3-42)$$

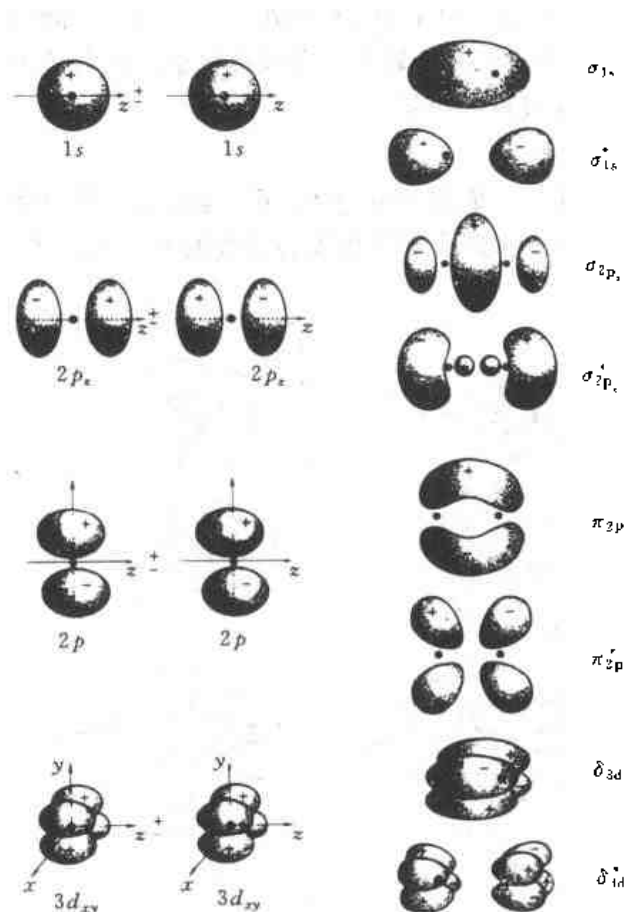


图3-7 原子轨道组成分子轨道的轮廓图

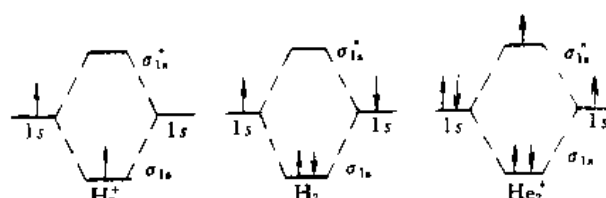
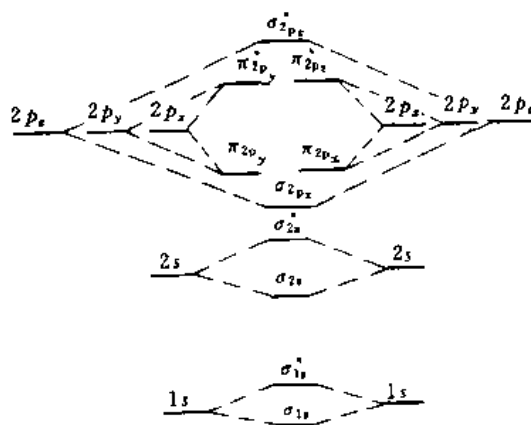


图3-8 H_2^+ 、 H_2 和 He_2^+ 的电子排布图



原子轨道 分子轨道 原子轨道

图3-9 分子轨道能级示意图

键级代表了共价键的强弱。 H_2 的键级为1, H_2^+ 的键级为0.5, He_2^+ 中由于一个反键电子升高的能量抵消了一个成键电子降低的能量,所以净成键电子对数为0.5。可见 H_2 较稳定, H_2^+ 和 He_2^+ 不太稳定。假定 He_2 分子存在,则其中两个反键电子的能量升高值抵消了两个成键电子的能量降低值,所以键级为0,这就是惰性气体分子只能是单原子分子的原因。

当分子轨道通过分子键轴存在一个反对称面(节面)时,称为 π 轨道。两个 p_x 轨道或两个 p_y 轨道,由于它们的极大值方向垂直于分子键轴(z 轴),所以可以侧面重叠生成相应的 π_{np} 成键轨道和 π_{np}^* 反键轨道。

π 轨道上的电子称为 π 电子, π 电子能量降低,体系稳定性增加,形成共价键,称为 π 键。 π_{np_x} 和 π_{np_y} 以及 $\pi_{np_x}^*$ 和 $\pi_{np_y}^*$ 由于图形相同,只在空间方向上相差 90° ,所以能量是相同的, π_{np_x} 和 π_{np_y} 是一组能量简并轨道, $\pi_{np_x}^*$ 和 $\pi_{np_y}^*$ 是一组能量简并的反键轨道。同样可以用键级来衡量 π 键的强弱。

通过键轴存在两个反对称面(节面)时,称为 δ 轨道。如两个 d_{xy} 轨道沿 z 轴方向重叠,两个 $d_{x^2-y^2}$ 轨道沿 z 轴方向重叠,组成的分子轨道是 δ 轨道和 δ^* 轨道。在一些过渡金属化合物中,有这种分子轨道。

图 3-9 中表示了两原子的轨道组合成的分子轨道的一般能量高低次序。分子中的电子排列到各分子轨道上的表达式,称为分子的电子组态,简称分子的组态。例如 H_2 的基态的组态为 (σ_{1s}^2) , He_2^+ 基态的组态为 $(\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*1})$ 。

3.3.3 同核双原子分子结构

已知 H_2 基态组态为 σ_{1s}^2 , 键级为 1, 说明两个 H 原子由一个 σ 键相连, 可表示为 $H-H$ 。

F_2 分子中共有 18 个电子, 按规则依次增填到各分子轨道中后, 得到其基态的电子组态为

$$F_2[\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^{*2}\pi_{2p_y}^{*2}\pi_{2p_z}^{*2}]$$

由于 σ_{1s}^2 和 σ_{1s}^{*2} 中两对电子能量相消, σ_{2s}^2 和 σ_{2s}^{*2} 以及 $\pi_{2p_x}^2$ 和 $\pi_{2p_x}^{*2}$ 、 $\pi_{2p_y}^2$ 和 $\pi_{2p_y}^{*2}$ 的电子能量都相消, 所以分子中净成键的电子为 $\sigma_{2p_x}^2$ 中两个电子, 分子键级为 1, 存在一个 σ 键, 可表示为 $F-F$ 。分子中的电子全部配对, 是一种反磁性分子。其中 σ_{1s}^2 和 σ_{1s}^{*2} 是两对内层轨道上的电子, 它们的能量相消, 所以在表示分子组态时, 通常可以不必写出(亦可用“KK”表示)。

O_2 分子中共有 16 个电子, 按规则填入分子轨道后, 其基态的电子组态为

$$O_2[\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^{*1}\pi_{2p_y}^{*1}]$$

由于 $\pi_{2p_x}^*$ 和 $\pi_{2p_y}^*$ 是能量简并的, 所以两个电子应自旋平行分占两个轨道 $\pi_{2p_x}^{*1}$ 和 $\pi_{2p_y}^{*1}$ 。其中 σ_{2s}^2 和 σ_{2s}^{*2} 两对电子能量相消, $\pi_{2p_x}^2$ 和 $\pi_{2p_x}^{*1}$ 构成一个叁电子 π 键, $\pi_{2p_y}^2$ 和 $\pi_{2p_y}^{*1}$ 构成另一个叁电子 π 键, 因此两个 O 原子间存在一个 σ 键和两个叁电子 π 键, 分子键级等于 2, 可表示成 $O=O$ 。两个自旋平行电子的存在, 证明了 O_2 是一种顺磁性的分子(电子没有完全配对)。从键能角度看, O_2 相当于是双键, 分子结构式严格地可表示为 $O::\cdot O$ 。

N_2 分子中 N 原子的 $2p$ 轨道上电子的能量与 $2s$ 轨道上电子的能量差别不是很大, 所以 2 个 N 原子中的 2 个 $2p$ 轨道和 2 个 $2s$ 轨道将共同组合生成分子轨道, 结果使一般的分子轨道能量次序(图 3-9 所示)发生变化, 相当于原来的 σ_{2s} 、 σ_{2s}^* 能量降低一些, σ_{2p_x} 和 $\sigma_{2p_x}^*$ 能量升高一些, 如图 3-10 所示。由于 σ_{2s} 能量降低, 所以是强成键轨道, 而 σ_{2s}^* 能量降低, 则成为弱反键轨道, 同理, σ_{2p_x} 为弱成键轨道, $\sigma_{2p_x}^*$ 为强反键轨道。此时 σ_{2s} 、 σ_{2s}^* 已不完全由 $2s$ 轨道组成, 它们也有 $2p$ 的贡献, σ_{2p_x} 和 $\sigma_{2p_x}^*$ 中也有 $2s$ 轨道的成分。因此, 这些轨道表示中的下标已不能用“ ns ”或“ np ”表示, 相应的

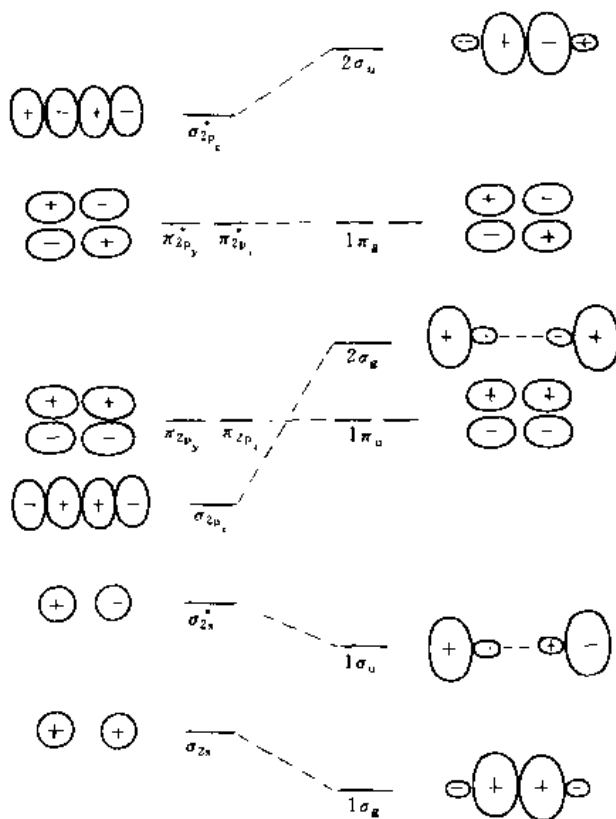


图 3-10 $s-p$ 混杂对同核双原子分子能级的影响

分子轨道的表达式用 $1\sigma_g$ 、 $1\sigma_u$ 、 $1\pi_u$ 、 $1\pi_g$ 、 $2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$... 等表示 (相当于原先的 σ_{2z} 、 σ_{2z}^* 、 π_{2p_z} 和 π_{2p_y} 、 $\pi_{2p_x}^*$ 和 $\pi_{2p_z}^*$ 、 σ_{2p_x} 及 $\sigma_{2p_z}^*$...), 其中下标 “g” 表示分子轨道是中心对称的, “u” 表示分子轨道是中心反对称的。值得注意的是, 这时 $2\sigma_g$ 轨道能量已高于 $1\pi_u$ 轨道。这种由于价层 $2s$ 和 $2p$ 轨道能量相近, 组成的分子轨道能量次序不同于一般情况的现象, 可称为 s - p 混杂现象。如 N、C、B 等原子 (其中 $2p$ 轨道中电子处于半充满或半充满前状态) 容易发生 s - p 混杂现象。N₂ 的组态为

$$\text{N}_2[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2]$$

其中 $1\pi_u$ 对应 π_{2p_x} 和 π_{2p_y} 两个简并轨道。从能量角度分析, $1\sigma_u^2$ 和 $2\sigma_g^2$ 中的两对电子能量相消, 因为弱反键电子和弱成键电子能量才能相消, 所以 N₂ 分子中的叁键是两个 π 键和一个强成键轨道 $1\sigma_g$ 上的两个 σ 电子构成的 σ 键组成的, 因此 N₂ 中叁键比一般的叁键稳定, 它的键能为 $942\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 键长较短, $R_e = 109.8\text{pm}$ 。N 分子键级实际稍大于 3。

由于 N₂ 的稳定性, 在实验中常常作为惰性气体来保护反应体系的气相, 使之没有空气参与反应。但是, 从另一角度看, N₂ 的稳定性又给合成氨工艺带来困难, 为打开 N₂ 的叁键, 反应必须在高温、高压下进行。近年来世界各国的科学家都在研究低能量消耗的合成氨方法, 固氮酶作为合成氨催化剂的研究, 已给人们展示了合成氨工业的良好前景。

C₂ 分子由于 s - p 混杂现象的存在, 基态的电子组态为

$$\text{C}_2[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4]$$

由于 $1\sigma_g$ 能量降低的值比 $1\sigma_u$ 能量升高的值大, 所以 C₂ 分子的键级比 2 略大, 键长也比一般双键短。

B₂ 分子基态的电子组态为

$$\text{B}_2[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2]$$

其中 2 个 π 电子分占两个 π 轨道, 分子中存在两个单电子 π 键, 键级在 1 和 2 之间, 是顺磁性分子。

表 3-1 列出若干同核双原子分子的键长和键的离解能 (离解能为 $\text{A}_2(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{g}) + \text{A}(\text{g})$ 所需能量) 的数据。

表 3-1 同核双原子分子和离子的键长和键离解能

分 子	键长/pm	键离解能/(kJ · mol ⁻¹)	分 子	键长/pm	键离解能/(kJ · mol ⁻¹)
B ₂	158.9	274.1	Li ₂	267.2	110.0
Br ₂	228.09	190.12	N ₂	109.76	941.69
C ₂	124.25	602	N ₂ ⁺	111.6	842.15
Cl ₂	198.8	239.24	Na ₂	307.8	72.4
F ₂	141.7	155	O ₂	120.74	493.54
H ₂	74.12	431.96	O ₂ ⁺	112.27	626
H ₂ ⁻	106	255.48	O ₂ ⁻	126	392.9
He ₂ ⁺	1408.0	322.2	O ₂ ²⁻	149	138
I ₂	266.66	148.74	P ₂	189.37	477
K ₂	392.3	49.4			

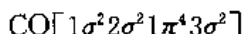
由于内层成、反键轨道上电子全充满, 以致它们的能量相消。因此, 同族同核双原子分子可有类似的组态。例如 IA 族元素的同核双原子分子的价电子组态都是 $[\sigma_{ns}^2]$ 。VIA 族元素同核双原子分子的价电子组态为 $[\sigma_{ns}^2 \sigma_{ns}^{*2} \sigma_{np}^2 \pi_{np}^4 \pi_{np}^{*2}]$, 但是不同周期的元素主量子数不同, 得到的分子轨道的能量不同, 它们的键能和键长可以有较大的差别。

3.3.4 异核双原子分子结构

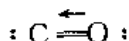
不同的原子有不同的电子结构,不同原子间的相同的轨道的能级相差可以很大,但是一般外层占电子的轨道能级高低却是相近的。通常异核双原子分子的分子轨道可认为是两原子占电子的外层轨道组合而成。由于是不同的原子轨道组合成的分子轨道,因此,异核双原子分子组态的表达式不能用同核双原子分子轨道的下标“ σ_u ”、“ σ_g ”等表示,也不能用“ g ”、“ u ”等下标,因为异核双原子分子是中心非对称的。异核双原子分子的外层分子轨道可用 1σ 、 2σ 、 1π 、 3σ 等表示, σ 前数字表示 σ 型轨道的能量高低次序, π 前数字表示 π 型轨道的能量高低次序。

当两个原子序数相差不大的异核双原子组成的分子,它的总电子数与某同核双原子分子一样时,它们就有类似的电子组态,这就是等电子原理。这是一个很有用的原理。

CO 分子的电子总数与 N_2 分子相同,所以具有类似的组态

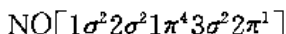


键级为 3,反磁性分子。但是,O 原子提供的电子数比 C 原子多两个,所以可认为有一个键的两个电子是由 O 原子提供的,即为一个配键,可表示为



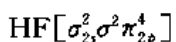
两边黑点表示孤对电子,即能量相消而不起成键作用的电子对。

NO 分子比 CO 分子多一电子,基态电子组态为



其中有一个 σ 键,一个 π 键和一个叁电子 π 键。键级为 2.5,分子为顺磁性。

HF 分子中两原子的原子序数差异很大,不能用等电子原理。氢原子 $1s$ 轨道能量 (-13.6eV) 和氟原子 $2p$ 轨道能量 (-17.4eV) 最相近,H 原子的 $1s$ 轨道与 F 原子的 $2p_z$ 轨道对称性匹配,组成 σ 型轨道,HF 的分子轨道能级示意图可用图 3-11 表示。其中 σ_{2s} 实际就是 F 原子的 $2s$ 轨道, π_{2p} 就是 F 原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道,这是三个非键轨道,有三对非键电子即孤对电子存在。分子的组态为



分子结构式为 $H-\ddot{F}:\cdot\cdot$ 。由于成键 σ 轨道中,含 F 原子的 $2p_z$ 轨道成分多(即 F 原子的 $2p_z$ 轨道对成键 σ 轨道贡献大),所以 σ 轨道上一对电子偏向于 F 原子一边,形成极性共价键,偶极矩 $\mu=1.98\text{D}$ 。这就是异核双原子分子多为极性共价键分子的原因。

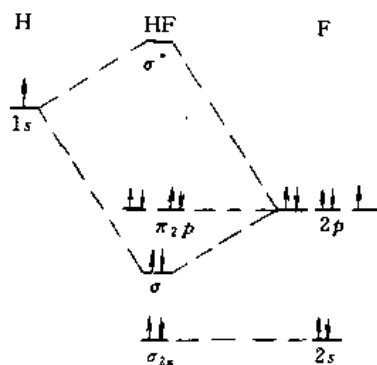


图 3-11 HF 分子轨道能级示意图

习 题 三

1. 设简谐振子基态变分函数为 $\psi = N \exp(-cx^2)$, 试用变分法求参数 c , 并计算基态能量平均值。
2. 一个原子的 p_z 轨道与另一个原子中的 s 、 p_x 、 p_y 、 p_z 、 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道之间哪些能满足对称性匹配的原则?
3. 某极性分子 AB 的一个分子轨道中, 一个电子有 90% 概率在 A 原子的 ϕ_a 轨道上, 10% 概率在 B 原子的 ϕ_b 轨道上, 试求该分子轨道波函数的形式。
4. 何谓 σ 键和 π 键? 何谓单电子键和叁电子键? 请举例说明。
5. 写出 O_2 、 O_2^+ 、 O_2^- 、 O_2^{2-} 的键级、键长大小的次序以及它们的磁性。

6. N_2 分子的键能比 N_2^+ 的大, 键长要短; O_2 分子的键能却比 O_2^+ 的小, 而键长要长。其原因何在。
7. CO^+ 的键长 112.9pm, CO 的键长为 111.5pm, 试根据 CO 分子轨道特征解释其原因。
8. 写出 Cl_2 、 CN^- 和 HCl 的分子组态表示, 指出它们的键级, 并且说明分子的磁性。
9. 画出 NO 分子的分子轨道能级示意图, 计算键级和不成对电子数, 比较 NO 和 NO^+ 何者的键更强? 哪一个键长长一些?
10. 用分子轨道法具体讨论 HBr 分子结构。

参 考 文 献

- 1 徐光宪, 王祥云. 物质结构. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 2 潘道彪, 赵大成, 郑载兴. 物质结构. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1989
- 3 何福成, 朱正和. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979
- 4 周公度. 结构化学. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 1995
- 5 鲍林 (Pauling L) 著. 卢嘉锡, 黄耀曾, 曾广植和陈元柱等译. 化学键的本质. 第3版. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- 6 马树人, 何雁. 结构化学基础. 上海: 华东理工大学出版社, 1994
- 7 Atkins W. Physical Chemistry. 4th ed. New York: Oxford Univ. Press and Freeman W H, 1990

第 4 章 多原子分子的结构和性质

4.1 定域分子轨道和离域分子轨道

4.1.1 定域轨道和离域轨道的概念

讨论多原子分子的结构时，常常利用价键的概念，认为分子中相邻的两原子间各提供一个价电子，它们自旋反平行配对生成一个共价单键。

采用分子轨道理论讨论多原子分子时，分子轨道是由组成分子的所有原子的对称性匹配的原子轨道之间，经过线性组合得到。例如 H_2O 分子中的分子轨道是由 O 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道与 H 原子的 $1s$ 轨道组合而成，其中两个成键轨道为

$$\psi_1 = 1s_a + 1s_b + 2s + 2p_x$$

$$\psi_2 = 1s_a - s_b + 2p_x$$

这两个轨道是由 3 个原子的 5 个轨道组合得到（没有考虑组合系数），是一种多中心的分子轨道。这些轨道上的电子的运动并不限于两个原子的范围，而是分布在所有的原子之间，是属于整个分子的。这种多中心分子轨道称为离域分子轨道，亦称非定域分子轨道，它是单电子哈密顿算符的本征态，是描述单个电子在分子中的运动行为的波函数，是真正的分子轨道，又称正则分子轨道。该轨道能级可由光电子能谱实验直接得到。

严格地按离域轨道模型方法讨论，势必完全放弃传统的价键概念，在计算时将十分繁复，在表示分子结构时，只能用一幅分子轨道图形表示，而得不到传统结构式中“键”的表示方法。这将在实际应用中带来困难，为解决这一困难，可通过考察分子中所有价电子在一定区域内（例如两相邻原子的范围内）运动的平均行为，得出直观、明确的分子结构式。

若将 ψ_1 和 ψ_2 轨道线性组合，可得

$$\psi_1 = \psi_1 + \psi_2 = 1s_a + 2s + 2p_x + 2p_x$$

$$\psi_2 = \psi_1 - \psi_2 = 1s_b + 2s + 2p_x - 2p_x$$

ψ_1 和 ψ_2 两个轨道只与氧原子和 1 个氢原子的原子轨道联系，在这些轨道上的电子的运动是在两原子的范围内进行的。这就是说，分子中所有价电子在氧原子和 1 个氢原子之间运动的平均行为“相当”于 2 个电子处在两原子之间运动，由它们构成 1 个化学键，分子结构式中用一短划“—”代表连接这两个原子的化学键。用这种方法表示化学键，得到的分子结构式直观，有明确的几何构型。

CH_4 分子的分子轨道是由 C 原子的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 和 4 个 H 原子的 4 个 $1s$ ($1s_a$ 、 $1s_b$ 、 $1s_c$ 和 $1s_d$) 轨道组合而成，形成正四面体状分子。各轨道间组合情况如图 4-1 所示。

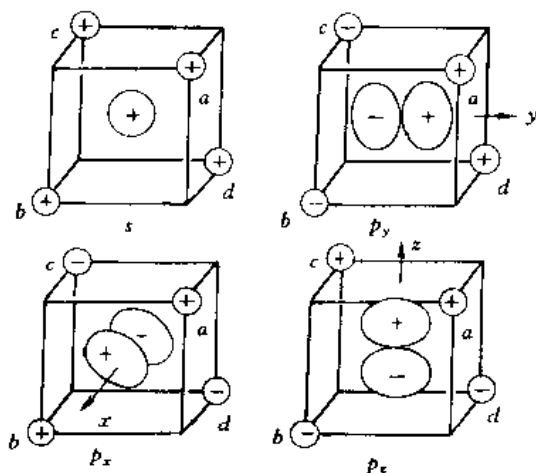


图 4-1 CH_4 分子轨道组合示意图

按分子轨道理论：4个H原子的4个1s轨道与C原子的4个轨道（2s、2p_x、2p_y和2p_z）线性组合成8个分子轨道，其中有4个成键轨道和4个反键轨道。根据对称性匹配原则，4个1s轨道与2s、2p_x、2p_y和2p_z的成键轨道匹配的相位情况如图4-1中所示，反键轨道的匹配相位正好相反。由此可得如下8个分子轨道

$$\psi_1, (\psi_1^*) = 2s \pm \frac{1}{2}(|1s_a| + |1s_b| + |1s_c| + |1s_d|) \quad (4-1)$$

$$\psi_1, (\psi_1^*) = 2p_x \pm \frac{1}{2}(|1s_a| + |1s_b| - |1s_c| - |1s_d|) \quad (4-2)$$

$$\psi_2, (\psi_2^*) = 2p_y \pm \frac{1}{2}(|1s_a| - |1s_b| - |1s_c| + |1s_d|) \quad (4-3)$$

$$\psi_3, (\psi_3^*) = 2p_z \pm \frac{1}{2}(|1s_a| - |1s_b| + |1s_c| - |1s_d|) \quad (4-4)$$

这四组分子轨道（未归一化）中的“±”代表成键轨道和反键轨道的相位情况。成键轨道 ψ_1 中取“+”，代表碳原子的2p轨道与4个氢原子的1s轨道同号重叠；反键轨道 ψ_1^* 中应取“-”，代表碳原子的2p轨道与4个氢原子的1s轨道异号重叠，相位与成键轨道相反。成键轨道中 ψ_1 的能量较低（这是因为2s轨道的能量低于2p轨道的能量），它是单重简并的轨道，可用 a_1 表示（符号含义见第5章群论基础知识部分），相应反键轨道 ψ_1^* 用 a_1^* 表示； ψ_2 、 ψ_3 和 ψ_4 是能量高于 ψ_1 的一组三重简并轨道，用 t_1 表示，相应反键轨道用 t_1^* 表示。CH₄分子的8个价电子进入这些分子轨道后，得到分子的电子组态为 $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2 (a_1^2 t_1^6)$ ，相应的分子轨道能级和电子排布图如图4-2所示。

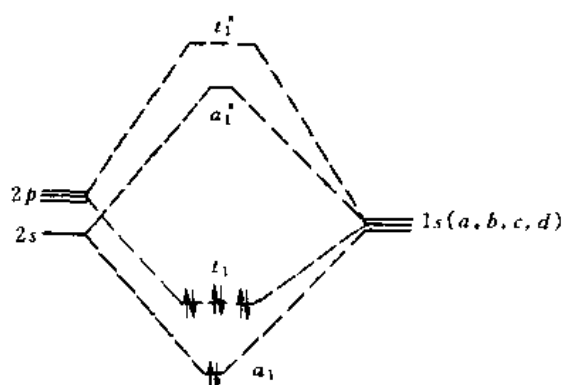


图4-2 CH₄ 离域分子轨道能级和电子排布图

实验已经证明了CH₄分子为正四面体(T_d 群)分子，因此，分子中4个C—H键是在不同方向上完全相等（键能和键长）的4个键。但是由式(4-1)~式(4-4)可见，4个成键轨道分成两组 a_1 和 t_1 ，两组分子轨道的能量不同。而且这四个轨道方向也不是构成正四面体的方向。这说明分子中的化学键与分子的成键轨道并不存在一一对应关系。

CH₄分子的4个成键轨道都是由5个原子的原子轨道共同组成的[见式(4-1)~式(4-4)]，处在这些轨道上的电子的运动范围将遍及这5个原子。这种由多个原子轨道组成的分子

轨道称为离域分子轨道。离子轨道上的电子运动本质上是离域的，它们属于整个分子，所以各轨道与化学键没有直接对应关系。成键轨道上的电子对分子中的每个化学键都是有贡献的，或者说成键电子的成键作用是分摊到各个化学键上的。因此，分子中每一个化学键是分子中各成键电子的成键作用对该化学键贡献的总和。例如CH₄中的C—H_a键是 ψ_1 中电子的成键作用分摊到C—H_a上的部分，加上 ψ_2 、 ψ_3 和 ψ_4 中电子的成键作用分摊到C—H_a的各部分之和；C—H_b键也是 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 和 ψ_4 中成键电子的成键作用对它们贡献的总和。显而易见， ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 和 ψ_4 4个轨道不同，但C—H_a、C—H_b、C—H_c和C—H_d4个化学键却是相同的。这里的 ψ_i 不是描述化学键的，而是分子中的单电子波函数，称为分子轨道，它们是单电子薛定谔方程的本征函数。

定域分子轨道是描述所有电子在两原子区域内的平均行为，定域轨道可以和定域键一一对应起来。定域分子轨道可用离域分子轨道经适当组合得到。对于上述 CH_4 分子的定域分子轨道可由下列组合得到

$$\begin{aligned}\psi_a &= \frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) \\ &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) + 1s_a\end{aligned}\quad (4-5)$$

$$\begin{aligned}\psi_b &= \frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4) \\ &= \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) + 1s_b\end{aligned}\quad (4-6)$$

$$\begin{aligned}\psi_c &= \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4) \\ &= \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) + 1s_c\end{aligned}\quad (4-7)$$

$$\begin{aligned}\psi_d &= \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4) \\ &= \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) + 1s_d\end{aligned}\quad (4-8)$$

4 个反键轨道 ψ_a^* 、 ψ_b^* 、 ψ_c^* 和 ψ_d^* 可由四个 ψ_1^* 、 ψ_2^* 、 ψ_3^* 和 ψ_4^* 以同样组合方式得到

$$\psi_a^* = \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) - 1s_a \quad (4-9)$$

$$\psi_b^* = \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) - 1s_b \quad (4-10)$$

$$\psi_c^* = \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) - 1s_c \quad (4-11)$$

$$\psi_d^* = \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) - 1s_d \quad (4-12)$$

CH_4 分子基态的组态为 $\psi_a^2\psi_b^2\psi_c^2\psi_d^2$ ， ψ_a 、 ψ_b 、 ψ_c 和 ψ_d 4 个轨道各自含有的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 和 $1s$ 的成分相同，所以它们有相同的能量，它们的轨道能级和电子排布图如图 4-3 所示。

上述 4 个定域轨道都是由 C 原子和 1 个氢原子的轨道组合而成，因此，这些轨道中的电子被视为运动于 C 原子和 1 个 H 原子范围内，这样的轨道就称为定域分子轨道。 ψ_a^2 中的 2 个电子运动于 C 原子和 H_a 原子范围内，构成 C— H_a 键； ψ_b^2 中 2 个成键电子的成键作用构成 C— H_b 键； ψ_c^2 和 ψ_d^2 中各自的 2 个电子成键作用分别构成 C— H_c 键和 C— H_d 键。由于 ψ_a 、 ψ_b 、 ψ_c 和 ψ_d 能量相同，以致这四个键相同。

在式 (4-5)~式 (4-8) 中括号内的 C 原子轨道的 4 种组合实际上就是 C 原子的 sp^3 杂化轨道 (见 4.2 节)。非定域分子轨道法 (离域分子轨道法) 和定域分子轨道法是两种不同考察电子运动的方法。非定域轨道法是考察每个电子

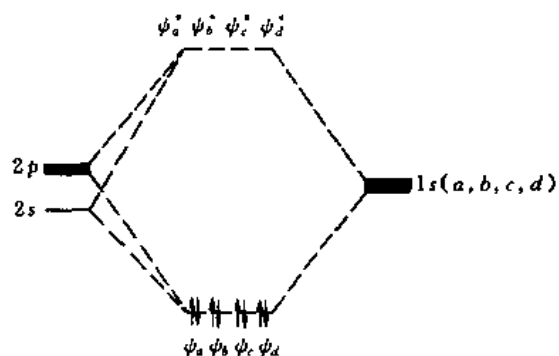


图 4-3 CH_4 分子定域轨道能级和电子排布图

在分子中的运动状态的方法；定域轨道法是考察分子中所有电子在某两个原子之间运动的平均行为。在计算处理中定域轨道法比较简单，只涉及了2个原子，非定域轨道比较复杂，涉及分子中所有原子。

非定域轨道法讨论多原子分子时，将分子中所有对称性匹配的原子轨道组合成分子轨道，该分子轨道是哈密顿算符的本征函数。通常用来讨论与分子中单个电子运动行为有关的性质，例如光谱性质，电离能，以及共轭分子中共轭键的性质等。定域轨道法讨论多原子分子时，可将多原子分子中每两个相邻原子看成是一个双原子分子，由相邻两原子的原子轨道组成的分子的轨道称为定域分子轨道，尽管定域分子轨道不是双电子哈密顿算符的本征函数，但可以用非定域轨道按一定方式组合而成。这种方法讨论分子性质时比较方便，常用来讨论那些与整个分子所有电子运动总行为有关的性质，例如，分子的电偶极矩、电荷密度、键能等。为讨论分子性质方便，常常可以对同一分子的不同化学键使用不同的理论方法。例如，共轭分子中的 σ 键分子骨架可用定域轨道方法讨论，离域 π 键则必须用非定域轨道法讨论。

4.1.2 共价键分子的键能和键长

由实验和计算表明，一些化学键的键能和键长，在不同的分子中近似相等，这不仅说明定域轨道模型的合理之处，也可以建立化学键能和反应热的关系。

双原子分子的键能与由光谱实验得到的分子解离能 D_0 是一致的。因此，可以从微观实验方法中得到化学键的键能，表4-1是部分键能数据，它们是统计平均值，反映了不同分子中同一键的共性，忽略了它们的个性。

表4-1 若干化学键的键能^① (kJ mol^{-1} , 25°C)

单键	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Ge	As	Se	Br	Sb	Te	I
H	436															
C	415	331														
N	389	293	159													
O	465	343	201	138												
F	565	486	272	184	155											
Si	320	281	—	368	540	197										
P	318	264	300	352	490	214	214									
S	364	289	247	—	340	226	230	264								
Cl	431	327	201	205	252	360	318	272	243							
Ge	289	243	—	—	465	—	—	—	239	163						
As	247	—	—	—	465	—	—	—	289	—	178					
Se	314	247	—	—	306	—	—	—	251	—	—	193				
Br	368	276	243	—	239	289	272	214	218	276	239	226	193			
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	126		
Te	268	—	—	—	343	—	—	—	—	—	—	—	—	—	132	
I	297	239	201	201	—	214	214	—	209	214	180	—	180	—	—	152
双键	C—C	620	C=N	615	C=O	708	N=N	419	O=O	498	S=O	420	S=C	578		
和叁键	C=C	812	C=N	879	C=O	1072	N=N	945	S=S	423	Se=O	425	Se=C	456		

① Steudel R. "Chemistry of the Non-Metals". Walter de Gruyter, 1997

一个化学反应是旧键的消失和新键生成的过程，因此反应热 ΔH 是反应物消失的总键能和产物生成的总键能之差

$$\Delta H = (\sum \epsilon_i)_{\text{反应物}} - (\sum \epsilon_i)_{\text{产物}} \quad (4-13)$$

根据这个式子，既能从已知键能估算标准反应热，也可用热化学得到的反应热来计算键能。

例 4-1 从表 4-1 键能数据, 求乙烯加氢生成乙烷的反应热 (25°C)。

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \\ \Delta H &= (\epsilon_{\text{C}=\text{C}} + \epsilon_{\text{H}-\text{H}}) - (2\epsilon_{\text{C}-\text{H}} + \epsilon_{\text{C}-\text{C}}) \\ &= (620 + 436) - (2 \times 415 + 331) = -105 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

由热化学数据可知, 乙烯和乙烷的标准生成热之差为 $-137 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可见由键能只能估算反应热的近似值。

例 4-2 实验得到 $\text{S}_8(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}_2(\text{g})$ 的离解能分别为 $2130 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1000 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据离解能的定义, 可求出一些键能。

$$\begin{aligned}\text{S}_8(\text{g}) &\longrightarrow 8\text{S}(\text{g}), \Delta H_{\text{离解}}^\ominus = 2130 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \epsilon_{\text{S}-\text{S}} &= \Delta H_{\text{离解}}^\ominus / 8 = 266 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{H}_2\text{S}_2(\text{g}) &\longrightarrow 2\text{H}(\text{g}) + 2\text{S}(\text{g}), \Delta H_{\text{离解}}^\ominus = 1000 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \epsilon_{\text{S}-\text{S}} + 2\epsilon_{\text{H}-\text{S}} &= \Delta H_{\text{离解}}^\ominus \\ \epsilon_{\text{H}-\text{S}} &= 368 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

通过衍射, 光谱等实验, 已测定大量分子立体构型的数据, 获得许多分子中成键原子间的距离。由实验结果发现, 在不同分子中两原子间形成相同类型的化学键时, 键长相近, 即共价键的键长有一定守恒性。

定义同核共价键键长为两原子的共价半径和。例如 C—C 共价单键实验测量值为 154pm, 可得 C 原子共价半径为 77pm。同理, 由 C—Cl 键长为 176pm, 可得 Cl 原子共价半径为 99pm。一些原子的共价半径列在表 4-2 中。

利用共价半径估算共价键长时, 由于各种键的特殊性, 以致计算值常偏离实验值。例如, 异核双原子分子中两原子的电负性差增加, 吸引力增加, 键长的实验值比计算值略短。

表 4-2 原子的共价半径 $\times 10^{-2} / \text{pm}$

共价单键										
H										
0.32										
Li	Be					B	C	N	O	F
1.34	0.90					0.82	0.77	0.75	0.73	0.72
Na	Mg					Al	Si	P	S	Cl
1.54	1.30					1.18	1.13	1.06	1.02	0.99
K	Ca	Se	Ti	Cu	Zn	G	Ge	As	Se	Br
1.96	1.74	1.44	1.36	1.38	1.31	1.26	1.22	1.19	1.16	1.14
Rb	Sr	Y	Zr	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
2.11	1.92	1.62	1.48	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.35	1.33
Cs	Ba	La	Hf	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
2.25	1.98	1.69	—	1.50	1.49	1.48	1.47	1.46		
共价双键和叁键										
	B	C	N	O	S	Se				
双键	0.71	0.67	0.62	0.60	0.94	1.07				
叁键	0.64	0.60	0.55	0.55	0.87					

4.2 杂化轨道理论

定域分子轨道可以用相邻两原子的原子轨道组成, 这两原子轨道之间必须满足成键三原

则。例如 CH_4 分子由实验发现 4 个 C—H 键完全相同，键角为 109.5° 。若中心 C 原子以 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 分别与相邻 4 个 H 原子成键，必然会得到 3 个互为 90° 角的等价的 C—H 键和一个较短的 C—H 键。为了解决在使用定域轨道模型时带来的这种困难，斯莱特和鲍林首先提出了杂化轨道的概念。

杂化轨道理论认为：为满足原子间生成分子的成键三原则要求，一些原子在周围原子的作用势场中，原有的一些原子轨道重新组合成一些新的原子轨道，这个组合过程称为杂化，组合后新的原子轨道就是杂化轨道。杂化过程中，轨道的数目不变，轨道在空间分布的方向和轨道形状发生变化。杂化轨道一般与相邻原子间生成 σ 轨道，该 σ 轨道可以占据成键电子，也可以安排孤对电子。在原子的各杂化轨道中，若分别含有相同成分的 s 、相同成分的 p 和 d 轨道，则称为等性杂化，若 s 、 p 和 d 不是分别平均分配在各杂化轨道中时，就称为不等性杂化。

4.2.1 杂化轨道的夹角和分子构型

杂化后由于轨道分布方向发生变化，各杂化轨道之间的夹角将直接决定分子的构型。以 s 轨道和 p 轨道杂化为例，建立杂化轨道夹角的公式。

由一个 s 轨道和若干个 p 轨道杂化后得到一组杂化轨道 (s - p 杂化)，其中 ψ_i 和 ψ_j 为

$$\psi_i = c_s \phi_s + c_{p_i} \phi_{p_i} \quad (4-14)$$

$$\psi_j = c_s \phi_s + c_{p_j} \phi_{p_j} \quad (4-15)$$

令 $|c_s|^2 = \alpha_i$ ，称 α_i 为 ψ_i 中 s 轨道的成分或称为 s 轨道对 ψ_i 的贡献大小。由轨道的归一化性质可知 $|c_{p_i}|^2 = 1 - \alpha_i = \beta_i$ 就是 ψ_i 中 p 轨道成分。将 α_i 代入上式，可得

$$\psi_i = \sqrt{\alpha_i} \phi_s + \sqrt{1 - \alpha_i} \phi_{p_i} \quad (4-16)$$

$$\psi_j = \sqrt{\alpha_j} \phi_s + \sqrt{1 - \alpha_j} \phi_{p_j} \quad (4-17)$$

由于 ψ_i 和 ψ_j 必须正交，所以

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* \psi_j d\tau &= \sqrt{\alpha_i \alpha_j} \int \phi_s^2 d\tau + \sqrt{\alpha_i (1 - \alpha_j)} \int \phi_s \phi_{p_j} d\tau \\ &+ \sqrt{\alpha_j (1 - \alpha_i)} \int \phi_{p_i} \phi_s d\tau + \sqrt{(1 - \alpha_i)(1 - \alpha_j)} \int \phi_{p_i} \phi_{p_j} d\tau = 0 \end{aligned} \quad (4-18)$$

其中 $\int \phi_s^2 d\tau = 1$, $\int \phi_s \phi_{p_j} d\tau = 0$, $\int \phi_{p_i} \phi_s d\tau = 0$ 。各 ϕ_{p_i} 都是由 3 个 p 轨道组成

$$\phi_{p_i} = x_i \phi_{p_x} + y_i \phi_{p_y} + z_i \phi_{p_z} \quad (4-19)$$

$$\phi_{p_j} = x_j \phi_{p_x} + y_j \phi_{p_y} + z_j \phi_{p_z} \quad (4-20)$$

$$\text{由于} \quad \int \phi_{p_i} \phi_{p_j} d\tau = x_i x_j + y_i y_j + z_i z_j = \cos \theta_{ij} \quad (4-21)$$

可将式 (4-19)~(4-21) 等代入式 (4-18)，即可得到

$$\cos \theta_{ij} = - \frac{\sqrt{\alpha_i \alpha_j}}{\sqrt{(1 - \alpha_i)(1 - \alpha_j)}} \quad (4-22)$$

这就是 s - p 杂化轨道的夹角公式， θ_{ij} 是杂化轨道中 ψ_i 和 ψ_j 的夹角。若是等性杂化 $\alpha_i = \alpha_j$ ，即可得

$$\cos \theta = - \frac{\alpha}{1 - \alpha} = - \frac{\alpha}{\beta} \quad (4-23)$$

若定义 α 、 β 、 γ 、 δ 分别为杂化轨道中 s 、 p 、 d 、 f 轨道的成分，则一般的杂化轨道夹角

公式为

$$\begin{aligned} & \sqrt{a_i a_j} + \sqrt{\beta_i \beta_j} \cos \theta_{ij} + \sqrt{\gamma_i \gamma_j} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2} \right) \\ & + \sqrt{\delta_i \delta_j} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta_{ij} - \frac{3}{2} \cos \theta_{ij} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4-24)$$

在配位化合物中, 常常遇到 d 轨道和 f 轨道参加的杂化 (该式对 dsp^2 等性杂化是不适用的)。

CO_2 分子中心原子 C 原子由一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化, 组成两个 sp 杂化轨道, 此时 $\alpha=1/2$, 由式 (4-23) 可知 $\theta=180^\circ$, 即两个 sp 杂化轨道的极大值方向互为 180° , 如图 4-4 所示。这两个杂化轨道与相邻 O 原子的原子轨道按轨道极大值方向 (满足最大重叠) 组合成两个 σ 键, 所以 CO_2 分子为直线型分子。

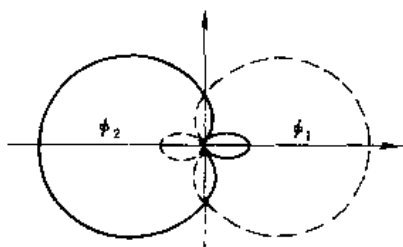


图 4-4 sp 杂化轨道

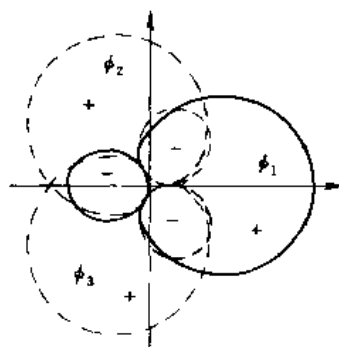


图 4-5 sp^2 杂化轨道

BF_3 分子中心 B 原子由一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化, 得到 3 个 sp^2 杂化轨道, 由于是等性杂化, 所以 $\alpha=1/3$, $\theta=120^\circ$, B 原子这 3 个互为 120° 的杂化轨道在同一平面内 (可以证明), 如图 4-5 所示。它们与 3 个 F 原子生成 3 个 σ 键, 分子为平面三角形。乙烯 C_2H_4 分子中 C 原子也是 sp^2 杂化, 每个 C 原子与相邻 C 原子及两个 H 原子构成一个平面三角形。由于 2 个 C 原子上的未杂化的 p 轨道 (垂直于三角形平面) 侧面重叠, 生成 π 键, 因此, C_2H_4 分子的 6 个原子共面, 为平面型分子。

CH_4 分子中 C 原子为 sp^3 杂化, $\alpha=1/4$, $\theta=109^\circ 28'$, 生成 4 个等同的 C—H 键, 分子为正四面体构型。

4.2.2 杂化轨道中组合系数的确定

一组由 n 个原子轨道组成的杂化轨道如下

$$\begin{aligned} \psi_1 &= c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2 + \cdots + c_{1n}\phi_n \\ \psi_2 &= c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2 + \cdots + c_{2n}\phi_n \\ &\quad \dots\dots\dots \\ \psi_n &= c_{n1}\phi_1 + c_{n2}\phi_2 + \cdots + c_{nn}\phi_n \end{aligned} \quad (4-25)$$

根据原子轨道和杂化轨道的正交、归一化条件, 以及取定的坐标系方向, 可以很容易得出杂化轨道中的组合系数 c_{ij} 。由 s 、 p_x 、 p_y 和 p_z 组成的 4 个 sp^3 杂化轨道, 如式 (4-26) 所示

$$\psi_1 = c_{11}\phi_s + c_{12}\phi_{p_x} + c_{13}\phi_{p_y} + c_{14}\phi_{p_z}$$

$$\begin{aligned}
 \psi_2 &= c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_{p_x} + c_{23}\phi_{p_y} + c_{24}\phi_{p_z} \\
 \psi_3 &= c_{31}\phi_1 + c_{32}\phi_{p_x} + c_{33}\phi_{p_y} + c_{34}\phi_{p_z} \\
 \psi_4 &= c_{41}\phi_1 + c_{42}\phi_{p_x} + c_{43}\phi_{p_y} + c_{44}\phi_{p_z}
 \end{aligned} \quad (4-26)$$

若是等性杂化, $c_{11}=c_{21}=c_{31}=c_{41}=\sqrt{1/4}=1/2$ 。规定原子核在坐标系原点, 设 ϕ_1 与 x 重合, ϕ_2 处在 xy 平面内。由于 ϕ_1 在 x 方向, 因此, ϕ_1 与 ϕ_{p_y} 和 ϕ_{p_z} 垂直, ϕ_{p_y} 和 ϕ_{p_z} 对 ϕ_1 没有贡献, 即得 $c_{13}=c_{14}=0$ 。根据 ϕ_1 的归一化条件可得 $c_{12}=\sqrt{3/4}$ 。又因为 ϕ_2 在 xy 平面内, 所以 ϕ_{p_z} 对 ϕ_2 没有贡献, $c_{24}=0$ 。根据 $\int \phi_1 \psi_2 d\tau = 0$, $\int \phi_1 \psi_3 d\tau = 0$, $\int \phi_1 \psi_4 d\tau = 0$ 可得 $c_{22}=c_{32}=c_{42}=-\sqrt{1/12}$ 。由于 ϕ_2 归一化, 可得 $c_{23}=\sqrt{2/3}$ 。根据 $\int \phi_2 \psi_3 d\tau = 0$, $\int \phi_2 \psi_4 d\tau = 0$ 可得 $c_{33}=c_{43}=-\sqrt{1/6}$ 。再由 ϕ_3 的归一化, 得 $c_{34}=\sqrt{1/2}$ 。最后由 $\int \phi_3 \psi_4 d\tau = 0$, 得 $c_{44}=-\sqrt{1/2}$ 。

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_1 + \sqrt{\frac{3}{4}}\phi_{p_x} \\
 \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_1 - \sqrt{\frac{1}{12}}\phi_{p_x} + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{p_y} \\
 \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_1 - \sqrt{\frac{1}{12}}\phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_y} + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_z} \\
 \psi_4 &= \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_1 - \sqrt{\frac{1}{12}}\phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_y} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_z}
 \end{aligned} \quad (4-27)$$

若将 sp^3 等性杂化的 4 个轨道和坐标轴关系换成图 4-6 中所示, 可以看出这 4 个杂化轨道在 x, y, z 轴上投影的绝对值大小相等, 说明在 4 个杂化轨道中 ϕ_{p_x} 、 ϕ_{p_y} 、 ϕ_{p_z} 的贡献都是相同的, 因此, 所有组合系数的绝对值都相同。其正、负号由各杂化轨道在各轴上投影值的正、负号决定。

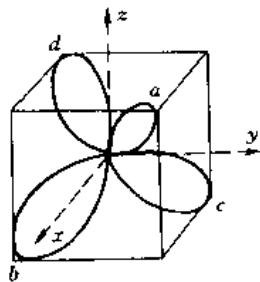


图 4-6 sp^3 杂化轨道

$$\begin{aligned}
 \psi_a &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_{p_x} + \phi_{p_y} + \phi_{p_z}) \\
 \psi_b &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_{p_x} - \phi_{p_y} - \phi_{p_z}) \\
 \psi_c &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_{p_x} + \phi_{p_y} - \phi_{p_z}) \\
 \psi_d &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_{p_x} - \phi_{p_y} + \phi_{p_z})
 \end{aligned} \quad (4-28)$$

这两种 sp^3 杂化轨道的表示不同, 只是由于坐标系与杂化轨道的相对位置不同, 而两组杂化轨道的性质是完全相同的, 它们之间可以通过坐标变换 (即转动坐标系或转动杂化轨道) 相互转换。

有些分子中, 由于原子的电负性差异、共轭效应和空间位阻效应, 使轨道的夹角偏离等性杂化轨道夹角, 成为不等性杂化。也可以将这种现象视为在各杂化轨道中, 由于 s 轨道成分不同而造成。根据一些实验数据, 同样可求出杂化轨道。例如实验测得 NH_3 分子中 3 个 $\angle\text{H-N-H}$ 夹角都为 107.3° , 3 个 N-H 键相同。这是由于 N 原子为 sp^3 不等性杂化, 其中一个杂化轨道占据了一对孤对电子, 另 3 个相同的杂化轨道与 3 个 H 原子生成 σ 键。规定 ϕ_1 在 z 轴上, 占据孤对电子, ϕ_2 在 xz 平面内。根据前面的原则, 4 个杂化轨道为

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= c_{11}\phi_1 && + c_{14}\phi_{p_z} \\
 \psi_2 &= c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_{p_x} && + c_{24}\phi_{p_z} \\
 \psi_3 &= c_{31}\phi_1 + c_{32}\phi_{p_x} + c_{33}\phi_{p_y} + c_{34}\phi_{p_z} \\
 \psi_4 &= c_{41}\phi_1 + c_{42}\phi_{p_x} + c_{43}\phi_{p_y} + c_{44}\phi_{p_z}
 \end{aligned} \quad (4-29)$$

由于 ψ_2 、 ψ_3 和 ψ_4 3 个轨道是等性的, $c_{21}=c_{31}=c_{41}$, 根据夹角公式 $\cos\theta = -\alpha/(1-\alpha)$, 将 $\theta = 107.3^\circ$ 代入, 可得 $\alpha = 0.23$, 所以 $c_{21}=c_{31}=c_{41} = \sqrt{0.23}$ 。那么可得 $c_{11} = \sqrt{1-3\times 0.23} = \sqrt{0.31}$, 由 $\int \psi_1^2 d\tau = 1$, 可得 $c_{14} = \sqrt{0.69}$ 。由于 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 在 z 轴上投影值相同, 且为负值, 所以 $c_{21}=c_{34}=c_{44} = -\sqrt{(1-0.69)/3} = -\sqrt{0.103}$ 。由 $\int \psi_2^2 d\tau = 1$, 可得 $c_{22} = \sqrt{0.667}$ 。利用 $\int \psi_2\psi_3 d\tau = 0$ 和 $\int \psi_2\psi_4 d\tau = 0$, 可得 $c_{32}=c_{42} = -\sqrt{0.1665}$ 。同前方法可得 $c_{33} = -c_{43} = \sqrt{0.5}$ 。

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= 0.557\phi_1 && + 0.831\phi_{p_z} \\
 \psi_2 &= 0.480\phi_1 + 0.817\phi_{p_x} && - 0.321\phi_{p_z} \\
 \psi_3 &= 0.480\phi_1 - 0.408\phi_{p_x} + 0.707\phi_{p_y} - 0.321\phi_{p_z} \\
 \psi_4 &= 0.480\phi_1 - 0.408\phi_{p_x} - 0.707\phi_{p_y} - 0.321\phi_{p_z}
 \end{aligned} \quad (4-30)$$

在共轭烯烃中, 各共轭碳原子都为 sp^2 杂化, 3 个杂化轨道分别与 2 个相邻碳原子和 1 个氢原子成键 (端基上的共轭碳原子的 3 个杂化轨道与 1 个相邻碳原子和 2 个氢原子成键), 各碳原子的未杂化 p 轨道侧面重叠, 生成平面链状分子。苯环则为平面环状分子。

4.3 HMO 法和共轭分子结构

共轭分子在分子的构型、光谱特征、化学特性等方面都具有特殊的物理化学性质, 这是与分子中共轭的离域轨道性质有密切关系的。在有机共轭分子中, σ 键由定域轨道模型处理, 其结果是完全合理的, 而共轭 π 键则是由离域多中心分子轨道组成的。在处理这种离域 π 键时, 有很多种近似方法。休克尔 (Huckel) 分子轨道法, 即 HMO 法是最简单的一种, 尽管该方法精度不高, 但是对于分子的化学反应性能和稳定性, 以及电子光谱的一些问题, 都显示出高度的概括能力, 至今仍有广泛的应用。

4.3.1 HMO 理论

将有机共轭分子中的 σ 键, 按定域轨道模型处理, 构成分子的 σ 键分子骨架, 参加共轭的各碳原子产生 sp^2 杂化, 3 个杂化轨道与相邻 3 个原子形成 σ 键。各碳原子还能提供 1 个相互平行的 p 轨道是垂直于分子骨架平面, 侧面重叠生成离域 π 键。

HMO 法是在线性变分法的基础上, 提出一些假定构成的, HMO 法的基本假定是: HMO 法讨论的是 π 电子在核及 σ 骨架中的运动, 用 ψ 描述这种 π 轨道, 将分子的 σ 键和 π 键分开处理, σ 键由定域轨道模型已经得出。

设分子中共轭 π 键是由 n 个原子轨道组成的, 根据线性变分法可得

$$\begin{aligned}
 \psi &= c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n = \sum_i c_i\phi_i \\
 \langle E \rangle &= \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{\int (\sum_i c_i\phi_i) \hat{H} (\sum_j c_j\phi_j) d\tau}{\int (\sum_i c_i\phi_i)^2 d\tau}
 \end{aligned} \quad (4-31)$$

$$= \frac{\sum_i c_i^2 H_{ii} + \sum_{i \neq j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_i c_i^2 S_{ii} + \sum_{i \neq j} c_i c_j S_{ij}} \quad (4-32)$$

根据变分法原理

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_2} = 0, \dots, \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_n} = 0$$

可以得到久期方程组

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdots \\ c_n \end{pmatrix} = 0 \quad (4-33)$$

在求解方程组的过程中, 休克尔进一步提出如下两个近似

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha(i=j) & \text{近似为原子轨道 } \phi_i \text{ 能量。} \\ \beta(i=j \pm 1) & \text{相邻 } p \text{ 轨道的交换积分值。} \\ 0(i \neq j, j \pm 1) & \text{不相邻轨道没有相互作用能} \end{cases} \quad (4-34)$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1(i=j) \\ 0(i \neq j) \end{cases} \quad (4-35)$$

这两个近似假定和前面提到的基本假定可认为是休克尔的三条假定。休克尔分子轨道法就是变分法中加入三条假定构成的。将式(4-34)和式(4-35)代入式(4-32)可简化为

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i c_i^2 \alpha + \sum_{i=j \pm 1} c_i c_j \beta}{\sum_i c_i^2} \quad (4-36)$$

根据 $\partial \langle E \rangle / \partial c_i = 0$, 可得久期方程组为

$$(\alpha - E)c_i + \beta c_j = 0, i = 1, 2, \dots, n (j = i \pm 1) \quad (4-37)$$

令 $x = (\alpha - E)/\beta$, 上式即为

$$xc_i + c_j = 0, i = 1, 2, \dots, n (j = i \pm 1) \quad (4-38)$$

式(4-38)即为久期方程组, 通过久期方程组和久期行列式的求解, 可以得到各分子轨道和对应的能量。

4.3.2 丁二烯分子的 HMO 法处理

丁二烯的共轭 π 键是由 4 个碳原子的 p 轨道组成的, 所以 $n=4$, $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$, 根据式(4-38), 久期方程为

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \\ c_3 + xc_4 = 0 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (4-39)$$

式(4-39)是线性齐次方程组, 该方程组存在非零解的必要条件是方程组的系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (4-40)$$

解式 (4-40) 可得到 4 个 x , 即 4 个能量值。将各 x 值分别代回式 (4-39), 并结合归一化条件, 可求得 4 个分子轨道。

高阶的久期方程组和久期行列式不易直接求解, 可以根据分子的特有的对称性加以简化, 丁二烯分子具有通过分子中心的对称面的性质, 依据该对称面得出

$$c_1 = \pm c_4, c_2 = \pm c_3$$

分别讨论对称态 $c_1 = c_4, c_2 = c_3$ 和反对称态 $c_1 = -c_4, c_2 = -c_3$ 来分解式 (4-39) 的高阶方程组。

对称态: $c_1 = c_4, c_2 = c_3$, 式 (4-39) 被简化为

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + (x+1)c_2 = 0 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4-41)$$

久期行列式为 $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$, 解得 $x = -1.62, 0.62$ 。将 $x_1 = -1.62$ 代入式 (4-41), 得 $c_2 = 1.62c_1$, 结合 ψ 的归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$, 解得 $c_1 = c_4 = 0.372, c_2 = c_3 = 0.602$, 得到 ψ_1 如式 (4-43) 所示。同样将 $x_3 = 0.62$ 代入式 (4-41), 可得 $c_1 = c_4 = 0.602, c_2 = c_3 = -0.372$, 得到 ψ_3 如式 (4-45) 所示。

反对称态: $c_1 = -c_4, c_2 = -c_3$, 式 (4-39) 被简化为

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - (x-1)c_2 = 0 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (4-42)$$

同上方方法求解久期行列式 $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$, 得 $x = 1.62, -0.62$ 。将 x 值分别代入式 (4-42)。当 $x_2 = -0.62$ 时, $c_1 = -c_4 = 0.602, c_2 = -c_3 = 0.372$, 得到 ψ_2 如式 (4-44) 所示。当 $x_4 = 1.62$ 时, $c_1 = -c_4 = 0.372, c_2 = -c_3 = -0.602$, 得到 ψ_4 如式 (4-46) 所示。

将 x_1, x_2, x_3 和 x_4 代入 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 可得 4 个分子轨道对应的能量如下式中的表达

$$\psi_1 = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4, E_1 = \alpha + 1.62\beta \quad (4-43)$$

$$\psi_2 = 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4, E_2 = \alpha + 0.62\beta \quad (4-44)$$

$$\psi_3 = 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4, E_3 = \alpha - 0.62\beta \quad (4-45)$$

$$\psi_4 = 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4, E_4 = \alpha - 1.62\beta \quad (4-46)$$

因为 β 为负值, 所以 $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ 。在分子轨道中各 p 轨道组合系数 c_{ij} 的绝对值代表了该 p_i 轨道对分子轨道 ψ_i 的贡献的大小, 根据这一原则画出的丁二烯离域 π 键的分子轨道示意图及相应能级如图 4-7 所示。

根据分子轨道理论可知丁二烯分子基态为 $\psi_1^2\psi_2^2$ 。 ψ_1 没有节面, 是强成键轨道。 ψ_2 有 1 个节面, 为弱成键轨道; ψ_3 有 2 个节面, 为弱反键轨道; ψ_4 有 3 个节面, 是强反键轨道。为了进一步了解共轭分子的性质, 可以对离域 π 键的一些共性进行讨论。主要有下面 3 个共性:

① 电荷密度 ρ_i ——第 i 个原子附近出现的 π 电子电荷密度。

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{ki}^2 \quad (4-47)$$

式中, k 为分子轨道的编号; n_k 为第 k 个分子轨道上的 π 电子数; c_{ki} 为第 k 个分子轨道中第 i 个

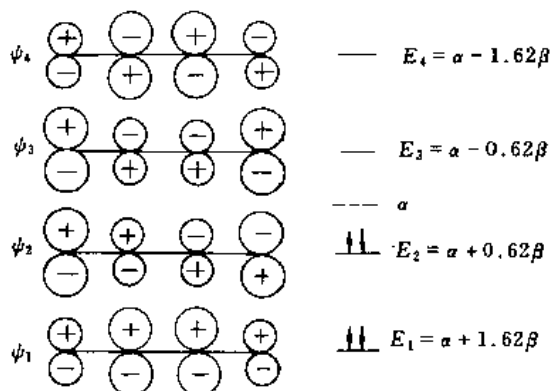


图 4-7 丁二烯离域 π 键的分子轨道和能级

原子轨道的组合系数。

② 键级 P_{ij} ——第 i 和第 j 个原子间 π 键键级。

$$P_{ij} = \sum_k n_k c_{ki} c_{kj} \quad (4-48)$$

③ 自由价(或称剩余价) F_i ——第 i 个原子剩余的成键能力。

$$F_i = F_{\max} - \sum_j P_{ij} \quad (4-49)$$

F_{\max} 是 C 原子可能具有的最大 π 键级, 其值为 $\sqrt{3}$ 。 $\sum_j P_{ij}$ 为与 i 原子相连的 π 键键级的总和。

将这些性质标在共轭分子骨架的结构图上,

称为分子图, 如图 4-8 所示。对丁二烯基态 $\psi_1^2\psi_2^2$ 的离域 π 键的计算如下:

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

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

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

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

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

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

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

$$F_1 = F_4 = 1.732 - 0.896 = 0.836$$

$$F_2 = F_3 = 1.732 - 0.896 - 0.448 = 0.388$$

丁二烯基态的分子图为如图 4-8 所示。

由 HMO 法处理及分子图的计算结果, 可从以下几个方面讨论共轭分子的一些性质。

(1) 离域效应愈大, 体系能量愈低

若将丁二烯视为存在两个小 π 键, 即两个 $n=2$ 的 π 键, 两个成键轨道能量为 $E_1 = \alpha + \beta$, 4 个 π 成键电子的总能量应为 $4\alpha + 4\beta$ 。然而, 由上共

轭结构计算可知, 丁二烯基态的离域 π 键的 4 个 π 电子的总能量为 $4\alpha + 4.48\beta$ 。两者差值为 0.48β , 称为离域能。离域能表示, 丁二烯中存在 π 电子的离域效应, 使离域体系能量比未离域体系能量降低 0.48β (β 为负值)。离域能是由电子离域结果产生的。离域能的存在使丁二烯的热稳定性比乙烯好, 丁二烯加两分子 H_2 反应生成丁烷的 $\Delta H = -236.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 丁烯加 H_2 反应生成丁烷的 $\Delta H' = -126.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\Delta H - 2\Delta H' = 16.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这个值与丁二烯的离域能 E_{π} 相当。由此可以推论, π 电子离域范围愈大, 能量愈低, 分子愈稳定。

(2) 共轭结构导致分子有顺、反异构体

由丁二烯分子图可见, $P_{23} \neq 0$, 说明第 2 和第 3 个 C 原子间有部分 π 键存在, 通过该键的内旋转不自由, 存在顺、反异构体。

(3) 共轭的结果使分子中单、双键键长平均化

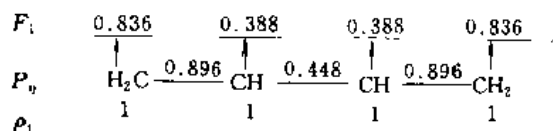


图 4-8 丁二烯基态分子图

一般 $C=C$ 键长为 133pm, $C-C$ 键长为 154pm。在丁二烯中 C_1-C_2 和 C_3-C_4 键长为 134.4pm, C_2-C_3 键长为 146.8pm, 键长发生平均化, 而不是一般的碳碳双键和碳碳单键。

(4) 加成反应应该发生在自由价 F_i 大的原子上

丁二烯分子 F_1 和 F_4 大于 F_2 和 F_3 , 所以丁二烯加成反应以 1,4 加成为主。

(5) 分子的反应活性强弱与其价轨道能量有关

丁二烯分子能量最高的占电子的分子轨道 (HOMO) ψ_2 比乙烯的成键轨道 π 轨道的能量高, 而最低的空轨道 (LUMO) ψ_3 则比乙烯的反键轨道 π^* 的能量低。由于化学反应通常发生在分子的价轨道 (即 HOMO 和 LUMO) 上, 所以丁二烯的反应活性比乙烯强。

4.3.3 HMO 的三角函数法求解

用 HMO 法求解离域 π 键轨道及其能量时, 遇到比较大的分子时, 计算繁琐。因此, 介绍一种求解直链共轭多烯分子和单环共轭多烯分子的 HMO 方法。

(1) 直链共轭多烯的解和原子轨道组合系数的循环公式

有 n 个 C 原子构成的直链共轭多烯分子模型如图 4-9 (a) 所示, 下面的数字是原子的编号。

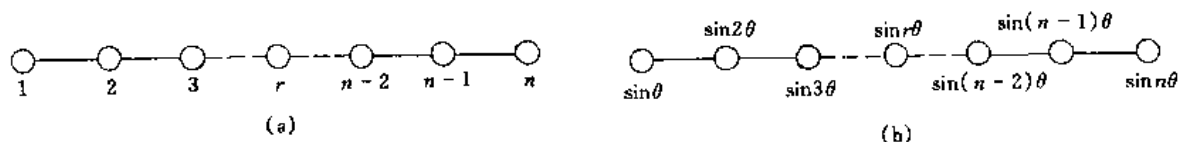


图 4-9 直链共轭多烯分子结构示意图

令 $2\cos\theta = \frac{E-\alpha}{\beta}$, 则久期方程组为

$$\begin{cases} -2\cos\theta \cdot c_1 + c_2 & = 0 & (4-50) \\ c_1 - 2\cos\theta \cdot c_2 + c_3 & = 0 & (4-51) \\ \dots\dots\dots & & \\ c_{n-1} - 2\cos\theta \cdot c_n & = 0 & (4-52) \end{cases}$$

由式 (4-50) 可得

$$2\cos\theta \cdot c_1 = c_0 + c_2 \quad (c_0 = 0) \quad (4-53)$$

令

$$c_1 = \sin\theta \quad (4-54)$$

则

$$c_2 = \sin 2\theta \quad (4-55)$$

将式 (4-54)、式 (4-55) 代入式 (4-51), 可得

$$c_3 = \sin 3\theta \quad (4-56)$$

以此类推可得

$$c_n = \sin n\theta \quad (4-57)$$

$$2\cos\theta \cdot c_r = c_{r-1} + c_{r+1} \quad (4-58)$$

式 (4-57) 为组合系数表达式如图 4-9 (b) 所示。式 (4-58) 称为原子轨道组合系数循环公式, 说明第 r 个原子轨道组合系数 c_r 与 $2\cos\theta$ 的乘积等于相邻两原子轨道组合系数之和。

只要能确定 θ 值, 就得到 E 和 ψ 。 θ 的可能值的确定可由图 4-9 (b) 的边界条件得出, 即

c_{n+1} , 因此

$$\sin(n+1)\theta=0, \theta=\frac{m\pi}{n+1}, m=1, 2, 3, \dots, n \quad (4-59)$$

$$E_m=\alpha+2\beta\cos\frac{m\pi}{n+1} \quad (4-60)$$

$$\psi_m=N\sum_{r=1}^n\sin r\frac{m\pi}{n+1}\cdot\phi_r \quad (4-61)$$

其中归一化常数可以证明为 $\sqrt{\frac{2}{n+1}}$ 。

(2) 三角函数法求解直链共轭多烯

共轭多烯大 π 键分子轨道具有一个对称面 σ (垂直分子键轴或垂直于分子平面, 并且平分分子), 能量从低到高的各分子轨道对该对称面的对称性是“对称”、“反对称”交替变化, 并且波函数是周期性的连续函数, 正弦和余弦函数就具有这种对称性。用余弦函数表示对称的轨道组合系数, 用正弦函数表示反对称的轨道组合系数, 如图 4-10 所示。

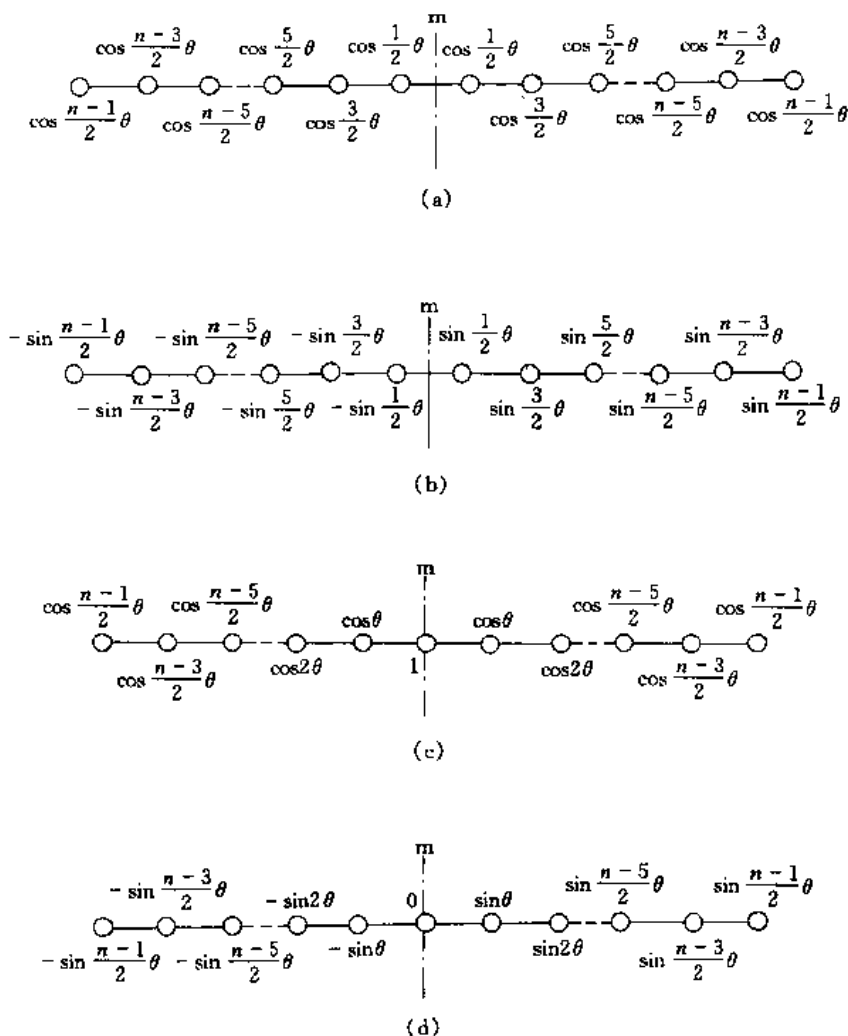


图 4-10 直链共轭多烯分子三角函数表示的组合系数

(a) n 为偶数的对称态; (b) n 为偶数的反对称态;

(c) n 为奇数的对称态; (d) n 为奇数的反对称态

• n 为偶数的分子

对称面 σ 通过分子中心的化学键, 如图 4-10 (a) 和 (b) 所示。

对称态 [图 4-10 (a)] 令靠近对称面的两原子轨道组合系数为 $\cos \frac{1}{2}\theta$ (相对值), 则其它原子轨道组合系数可由式 (4-58) 循环公式求出。

边界条件为

$$\cos \frac{n+1}{2}\theta = 0, \theta = \frac{2m+1}{n+1}\pi, m=0, 1, 2, \dots < \frac{n}{2} \quad (4-62)$$

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m+1}{n+1}\pi \quad (4-63)$$

反对称态 [图 4-10 (b)] 令靠近对称面的两原子轨道组合系数为 $\sin \frac{1}{2}\theta$ 和 $-\sin \frac{1}{2}\theta$, 则其它原子轨道组合系数可由式 (4-58) 循环公式求出。

边界条件为

$$\sin \frac{n+1}{2}\theta = 0, \theta = \frac{2m'\pi}{n+1}, m'=1, 2, \dots \leq \frac{n}{2} \quad (4-64)$$

$$E_{m'} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m'\pi}{n+1} \quad (4-65)$$

• n 为奇数的分子

对称面 σ 通过中心原子, 如图 4-10 (c) 和 (d) 所示。

对称态 [图 4-10 (c)] 令中心原子的组合系数为 1, 相邻原子组合系数为 $\cos\theta$, 其它原子轨道组合系数可由式 (4-58) 循环公式求出。

边界条件为

$$\cos \frac{n+1}{2}\theta = 0, \theta = \frac{2m+1}{n+1}\pi, m=0, 1, 2, \dots < \frac{n}{2} \quad (4-66)$$

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m+1}{n+1}\pi \quad (4-67)$$

反对称态 [图 4-10 (d)] 令中心原子的组合系数为 0, 相邻原子组合系数为 $\sin\theta$ 和 $-\sin\theta$, 其它原子轨道组合系数可由式 (4-58) 循环公式求出。

边界条件为

$$\sin \frac{n+1}{2}\theta = 0, \theta = \frac{2m'\pi}{n+1}, m'=1, 2, \dots < \frac{n}{2} \quad (4-68)$$

$$E_{m'} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m'\pi}{n+1} \quad (4-69)$$

(3) 单环共轭多烯分子的三角函数法求解

将单环共轭多烯分子视为是直链共轭多烯分子的两端原子的原子轨道键合, 讨论方法和前面类似, 只是边界条件不同。参见图 4-11。

• n 为偶数的分子

对称态 [图 4-11 (a)] 边界条件为

$$2\cos\theta \cdot \cos \frac{n-1}{2}\theta = \cos \frac{n-3}{2}\theta + \cos \frac{n+1}{2}\theta$$

整理后可得

$$\sin \frac{n}{2}\theta = 0, \theta = \frac{2m\pi}{n}, m=1, 2, \dots \leq \frac{n}{2} \quad (4-70)$$

$$E_m = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m\pi}{n} \quad (4-71)$$

反对称态 [图 4-11 (b)] 边界条件为

$$2\cos\theta \cdot \sin \frac{n-1}{2}\theta = -\sin \frac{n-1}{2}\theta + \sin \frac{n-3}{2}\theta$$

整理后可得

$$\sin \frac{n}{2}\theta = 0, \theta = \frac{2m'\pi}{n}, m' = 1, 2, \dots \leq \frac{n}{2} \quad (4-72)$$

$$E_{m'} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2m'\pi}{n} \quad (4-73)$$

• n 为奇数的分子

对称态 [图 4-11 (c)]和反对称态 [图 4-11 (d)] 的边界条件和 n 为偶数的分子相同, 所以结果和式 (4-70)~式(4-73) 相同。

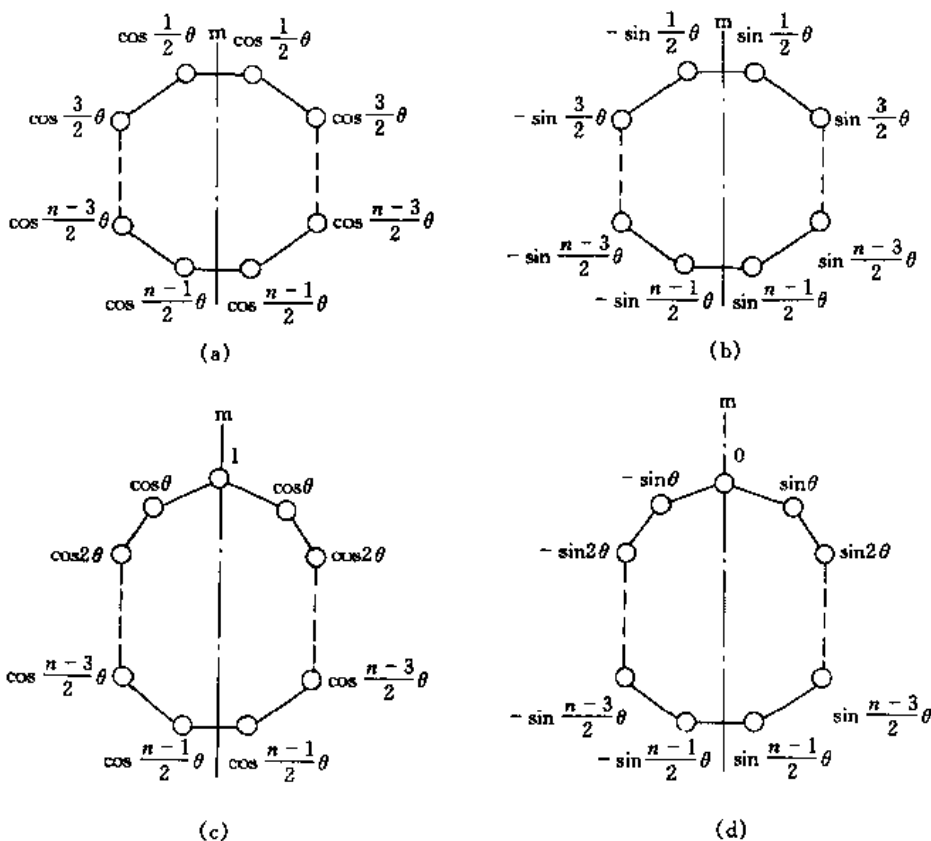


图 4-11 单环共轭多烯分子三角函数表示的组合系数

(a) n 为偶数的对称态; (b) n 为偶数的反对称态;

(c) n 为奇数的对称态; (d) n 为奇数的反对称态

例 4-3 求苯分子离域 π 键分子轨道和能量。

解: 参考图 4-11 (a) 和 (b), 并由式 (4-71) 和式 (4-73) 可得

$$E_{m=0} = \alpha + 2\beta \cos 0 = \alpha + 2\beta, E_{m'=1} = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{3} = \alpha + \beta,$$

$$E_{m=1} = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{3} = \alpha + \beta, E_{m'=2} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{3} = \alpha - \beta,$$

$$E_{m=2} = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi}{3} = \alpha - \beta, \quad E_{m'=3} = \alpha + 2\beta \cos \pi = \alpha - 2\beta,$$

$$\begin{aligned} \psi_{m=0} &= N(\cos 0 \cdot \phi_1 + \cos 0 \cdot \phi_2 + \cos 0 \cdot \phi_3 + \cos 0 \cdot \phi_4 + \cos 0 \cdot \phi_5 + \cos 0 \cdot \phi_6) \\ &= \sqrt{\frac{1}{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{m'=1} &= N(\sin \frac{1}{2}\pi \cdot \phi_1 + \sin \frac{1}{6}\pi \cdot \phi_2 - \sin \frac{1}{6}\pi \cdot \phi_3 - \sin \frac{1}{2}\pi \cdot \phi_4 - \sin \frac{5}{6}\pi \cdot \phi_5 + \sin \frac{5}{6}\pi \cdot \phi_6) \\ &= \sqrt{\frac{1}{12}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{m=1} &= N(\cos \frac{\pi}{2} \cdot \phi_1 + \cos \frac{\pi}{6} \cdot \phi_2 + \cos \frac{\pi}{6} \cdot \phi_3 + \cos \frac{\pi}{2} \cdot \phi_4 + \cos \frac{5\pi}{6} \cdot \phi_5 + \cos \frac{5\pi}{6} \cdot \phi_6) \\ &= \sqrt{\frac{1}{4}} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{m'=2} &= N(\sin \pi \cdot \phi_1 + \sin \frac{\pi}{3} \cdot \phi_2 - \sin \frac{\pi}{3} \cdot \phi_3 - \sin \pi \cdot \phi_4 - \sin \frac{5\pi}{3} \cdot \phi_5 + \sin \frac{5\pi}{3} \cdot \phi_6) \\ &= \sqrt{\frac{1}{4}} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{m=2} &= N(\cos \pi \cdot \phi_1 + \cos \frac{\pi}{3} \cdot \phi_2 + \cos \frac{\pi}{3} \cdot \phi_3 + \cos \pi \cdot \phi_4 + \cos \frac{5\pi}{3} \cdot \phi_5 + \cos \frac{5\pi}{3} \cdot \phi_6) \\ &= \sqrt{\frac{1}{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{m'=3} &= N(\sin \frac{3\pi}{2} \cdot \phi_1 + \sin \frac{\pi}{2} \cdot \phi_2 - \sin \frac{\pi}{2} \cdot \phi_3 - \sin \frac{3\pi}{2} \cdot \phi_4 - \sin \frac{5\pi}{2} \cdot \phi_5 + \sin \frac{5\pi}{2} \cdot \phi_6) \\ &= \sqrt{\frac{1}{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) \end{aligned}$$

苯分子的 π 轨道图形和能级如图 4-12 所示。

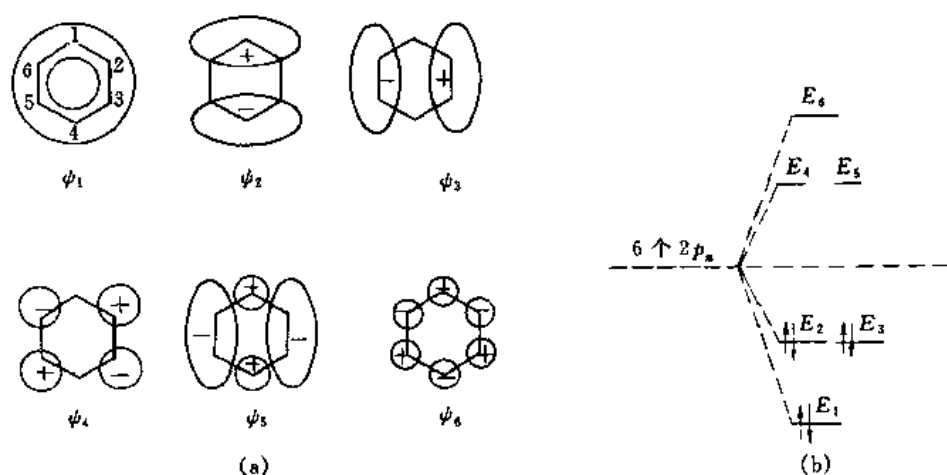


图 4-12 苯分子的 π 轨道图形和能级图


三角函数法求解 HMO 和能量时，不必求解高阶行列式，掌握方法后计算十分方便。

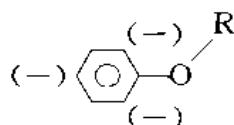
4.3.4 离域 π 键分子的性质

离域 π 键的生成不限于单双键交替的共轭分子，只要能满足下面两个条件，都可生成离域 π 键。

(1) 参与离域 π 键的 n 个原子必须共面，且都能提供一个垂直于该面的 p 轨道。

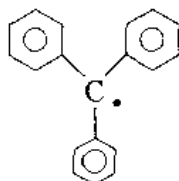
(2) π 电子总数 m 要小于 2 倍的 p 轨道数 n ，所生成的离域 π 键可用 Π_n^m ， n 为组成离域 π 键的原子数， m 为离域 π 键中的电子数。

苯分子的离域 π 键为 Π_6^6 ，由分子图计算结果可知苯分子中各碳原子的电荷密度 ρ_i 均为 1，各碳碳键键级均为 0.677，各碳原子的自由价均为 0.378，这就是说，苯分子的共轭效应使分子中各 C—C 键完全平均化，6 个碳原子是不可区分的，分子结构应表示为 。正因为各碳原子自由价 F_i 均相等，而且很小，所以苯分子一般不容易发生加成反应。苯分子的离域能为 -2β ，所以离域 π 键很稳定。但是，当苯环上有一个取代基团时，如酚醚分子，各碳原子上电荷密度 ρ_i 发生变化，使 ρ_2 、 ρ_4 、 ρ_6 大于 ρ_3 、 ρ_5 ，



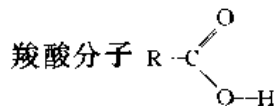
因此，亲电试剂（如硝基正离子 NO_2^+ ）易在邻、对位发生取代反应。亲核试剂（如硝基负离子 NO_2^- ）易在间位发生取代反应。

下面的自由基分子由于生成 Π_{19}^{19} 离域 π 键，其中 19 个 π 电子共属于整个分子，共轭效应的结果使该分子失去了自由基的活泼性。一般情况下，所生成的离域 π 键愈大，共轭效应愈大，分子愈稳定。例如，



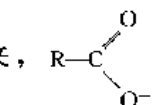
氯丙烯中的氯电离后，分子中的小 π 键将变成 Π_3^2 ，以致丙烯基正离子较氯丙烯稳定性好，所以氯丙烯中的氯较活泼。而氯乙烯中的氯电离后，分子的 π 键部分并不变化，所以氯乙烯中的氯没有氯丙烯中的氯活泼。

石墨中各碳原子都是 sp^2 杂化，各自与相邻 3 个碳原子生成 σ 键，每个碳原子的另一个 p 轨道垂直于 σ 骨架平面，组成 Π_n^n 大 π 键。石墨晶体内为层型结构，层内由于大 π 键的存在，使导电性良好，层与层之间由分子间力结合而成，导电性要小得多，这就导致了石墨晶体导电性的各向异性性质。

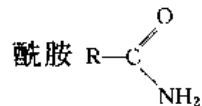


中羟基氧原子与水分子中的氧原子有类似情况，为 sp^3 不等性杂化，

所以不能与 C=O 键形成共轭。但是，羧酸的水溶液由于水的溶剂化作用，使分子中氢电离

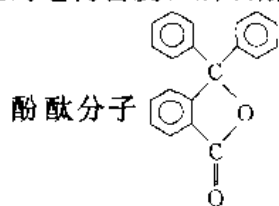
出来， 中的氧原子无杂化，能参与离域 π 键，生成 Π_3^4 离域 π 键，因此，在水溶液

中羧酸容易电离出氢离子而呈酸性。

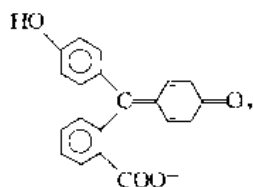


中 N 原子为 sp^2 杂化，垂直于该面的 p 轨道能参与离域 π 键，生成 Π_3^4 离

域 π 键, N 原子上的孤对电子由于共轭效应和羰基的诱导效应, 偏移向 C 原子, 降低了 N 原子上的电荷密度, 所以酰胺分子的碱性要比氨分子弱。



酞酐分子 中三个环之间无共轭, 溶液为无色, 当在碱性溶液中, 分子变为



存在 Π_{22}^{24} 离域 π 键, 由于 π 键增大, 能级间隔变小, 电子跃迁产生的吸

收光波长向长波方向移动, 进入可见光区, 成为红色溶液。这就是酸碱指示剂的显色原因。

CO_2 分子存在两个离域 π 键, 分别为 $\Pi_{3,y}^4$ 和 $\Pi_{3,x}^4$, 它们分别表示在 yz 平面和 xz 平面内的两个离域 π 键, 因此, CO_2 分子是直线型分子。又如 O_3 分子存在 Π_3^4 离域 π 键, NO_2 分子存在 Π_3^3 离域 π 键, 它们都是 V 字型分子。

要了解分子的离域 π 键, 一般先分析分子的 σ 键骨架, 再由各原子的轨道情况和电子数决定是否生成离域 π 键, 生成怎样的离域 π 键。分子中离域 π 键的生成给了解分子的各种物理化学性质带来很多有用的信息。

4.4 分子轨道的对称性和反应机理

20 世纪 60 年代中理论有机化学和量子化学的最大成就是分子轨道的对称守恒原理, 这方面主要有前沿轨道理论、能量相关理论和穆别斯 (Möbius) 的拓扑结构理论。

一个化学反应, 实际上可以分若干步实际过程, 每一步过程就称为基元反应, 基元反应是组成反应机理的基本过程。一个基元反应过程是一些旧键的破坏和新键的产生过程, 而且它们必然是同时发生的。化学反应能否进行, 以及反应的限度问题是由化学势决定的; 反应进行的速度, 即难易程度是由反应活化能决定的。只有反应所涉及的分子轨道满足一定的对称性原则, 反应中涉及的电荷转移满足电负性原则时, 反应的活化能才比较小, 反应将较容易进行, 只需要给反应体系加热 (分子处基态) 就能进行。若一个化学反应不满足上述两个原则时, 活化能大, 反应进行困难, 有些反应可以通过对体系的光辐射 (分子被激发到激发态) 来降低反应活化能。

有很多化学反应, 尽管在热力学方面是允许的, 但由于反应机理决定了反应存在很大的活化能, 以使实际反应速度慢到不易察觉的程度。催化剂的作用就是改变反应的机理, 使每一步基元反应都满足上述两个原则, 反应活化能大大降低, 反应就容易进行。

若一反应为基元反应, 则其逆反应也一定是基元反应, 并且它们必然经历同一个过渡态, 这就是微观可逆性原理。

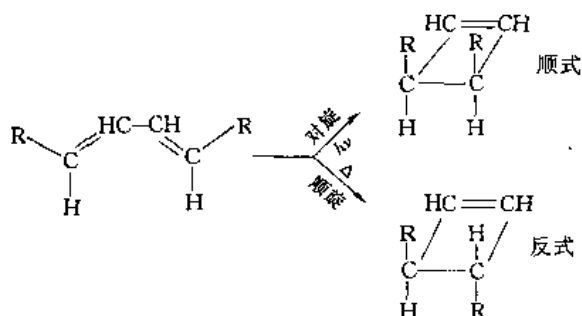
4.4.1 前沿轨道理论

福田谦一在 20 世纪 50 年代初提出前沿轨道理论。该理论认为分子中发生反应的分子轨道是分子组态中的已占据电子的能量最高的轨道, 称为最高占据轨道 (HOMO); 以及未占据电子能量最低的轨道, 称为最低空轨道 (LUMO)。这组轨道称为分子的前沿轨道。

(1) 单分子基元反应

在反应条件下, 分子最高占据轨道在满足对称性原则时, 反应才容易进行。

例 4-4 顺丁二烯衍生物经环化后, 可生成顺式环丁烯衍生物或反式环丁烯衍生物。



若在加热 (Δ) 条件下, 分子处基态, 组态为 $\psi_1^2, \psi_2^2, \psi_3, \psi_4$ 。最高占据轨道是丁二烯离域 π 键的 ψ_2 轨道, 该轨道图形前一节已得出。如图 4-13 (a) 所示, 两端碳原子的 p 轨道只有同时向一个方向旋转 90° 角, 才能使轨道同号重叠而成新的 σ 分子轨道, 这种旋转方式称为“顺旋”。可见, 顺丁二烯衍生物在加热时, 是顺旋环化生成反式环丁烯衍生物。

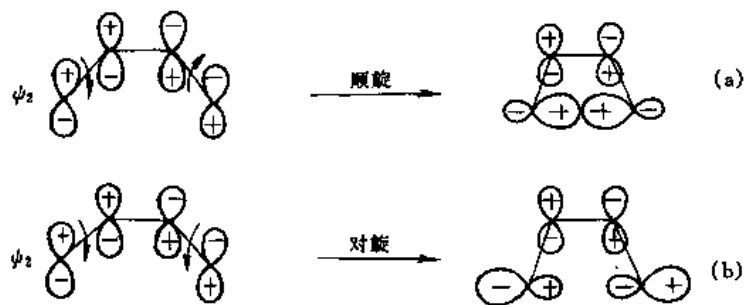


图 4-13 丁二烯的 HOMO 的环化

若在光照 ($h\nu$) 条件下, 分子处激发态, 组态为 $\psi_1^2, \psi_2^1, \psi_3^1, \psi_4$ 。最高占据轨道为 ψ_3 轨道, 如图 4-13 (b) 所示, 只能通过“对旋”才能使轨道同号重叠 (两端 p 轨道相对旋转 90° 角) 而环化, 得到顺式环丁烯衍生物。

同样方法可证明共轭多烯分子环化反应的情况如表 4-3 所列, 表中 n 可为 1, 2, 3... 等整数。由于是基元反应, 所以逆反应 (开环反应) 也具有相同情况。表中“S”为对称; “A”为反对称。

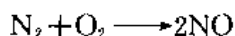
表 4-3 共轭多烯环合反应情况

π 电子数	MO 对称性		反应条件	反应方式
	C_2	σ		
$4n$	S	A	Δ	顺旋
	A	S	$h\nu$	对旋
$4n+2$	A	S	Δ	对旋
	S	A	$h\nu$	顺旋

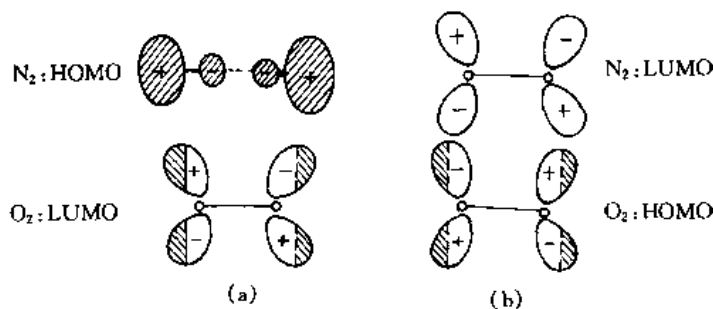
(2) 双分子基元反应

在反应条件下, 一个分子的最高占据轨道和另一个分子的最低空轨道在对称性匹配的前提下, 还要满足电子转移时的电负性要求, 反应才容易进行。最高占据电子的分子轨道中只有一电子时, 它既可以作为 HOMO 给出电子; 也可以作为 LUMO 接受电子。

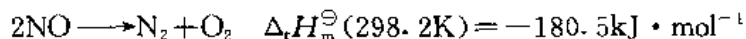
例 4-5



当 N_2 分子和 O_2 分子靠近生成过渡态时, 两个分子必须沿它们的键轴侧面靠近, 它们的前沿轨道图形和对称性如图 4-14 所示。图 (a) 为 N_2 分子的 $2\sigma_g$ (HOMO) 和 O_2 分子的 π_{2p}^* (LUMO) 对称性不匹配的情况; 图 (b) 为 N_2 分子的 $1\pi_u$ (LUMO) 和 O_2 分子的 π_{2p}^* (HOMO) 对称性匹配的情况 (占据一个电子的分子轨道, 既是 HOMO 也是 LUMO), 但电子由电负性大的 O_2 分子转移到电负性小的 N_2 分子是不符合电负性要求的, 所以上述反应不易进行。实际上反应的活化能高达 $389\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

图 4-14 N_2 和 O_2 前沿轨道相互作用

根据微观可逆性原理可知上述反应的逆反应



也很难进行 (活化能为 $209\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。这一反应历程的示意如图 4-15 所示。尽管从热力学角度可知此反应为化学势降低的反应, 但是由于动力学过程存在着高活化能的障碍, 以致实际上汽车尾气中的 NO 不会分解成 N_2 和 O_2 , 而是与 O_2 反应生成 NO_2 , 造成环境的污染。

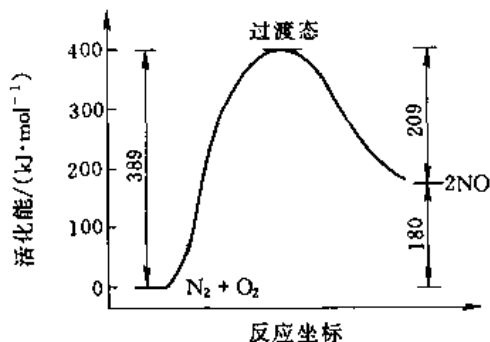
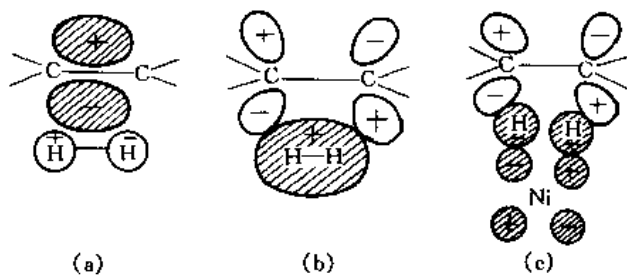
图 4-15 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ 反应的历程

图 4-16 乙烯加氢反应

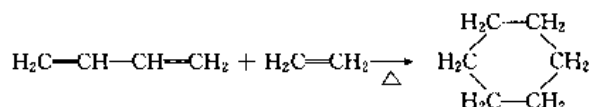
例 4-6 烯烃加氢反应由于反应过程中 π 键消失, 生成的 σ 键键能大于 π 键, 所以反应为放热反应。乙烯加氢反应



从热力学角度分析该反应为自发过程。从动力学角度分析, 活化能大, 反应不易进行, 其原因就是轨道对称性不匹配, 如图 4-16 (a) 和 (b) 所示。为了降低反应活化能, 可用过渡金属 (外层为 d 电子) 为催化剂, 以改变反应机理, 如图 4-16 (c) 所示。

过渡金属元素外层有占电子的 d 轨道。当 H_2 的反键轨道 σ_{1s}^* (LUMO) 与催化剂 d 轨道结合, 并得到电子而变成 (HOMO) 时, 不但 H_2 的 σ 键被削弱, 以致断开, 而且能与 C_2H_4 的 π^* (LUMO) 对称性匹配结合, 电子由 H_2 分子转移至 C_2H_4 分子的 π^* 轨道后, C_2H_4 的 π 键被削弱, 双键容易被打开, 所以反应就容易进行。目前工业上加氢催化剂常用 Ni、Pd 等金属元素。

例 4-7 丁二烯和乙烯环加成生成环己烯的反应



由于它们的前沿轨道对称性匹配, 如图 4-17 所示, 反应只须加热就能进行。

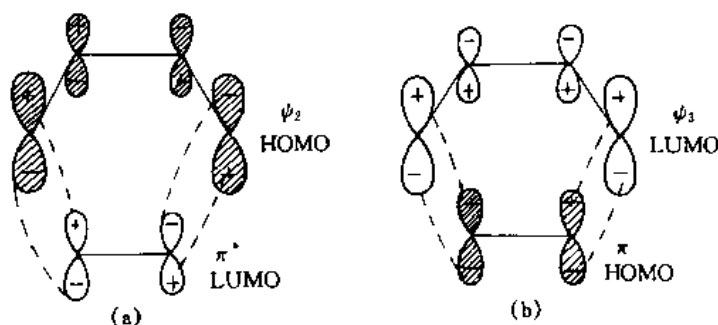


图 4-17 丁二烯和乙烯加成反应

4.4.2 分子轨道对称守恒原理 (能量相关理论)

这个理论方法最早是由伍德沃德 (Woodward R B) 和霍夫曼 (Hoffmann R) 在 20 世纪 60 年代提出。该方法是将反应中消失的分子轨道与生成的分子轨道分别按能量高低列出, 然后将两组轨道中能量相近的、对称性相同的轨道用相关线连接起来, 连接时相同对称性的相关线不能相交, 然后根据得到的能量相关图加以分析。以丁二烯环化生成环丁烯分子的反应为例。

反应中消失丁二烯 $[11]_4$ 离域 π 键的 4 个分子轨道, 生成环丁烯中一个 σ 键的 σ 和 σ^* 轨道

和 1 个 π 键的 π 和 π^* 轨道, 按能量高低次序列出如图 4-19 所示。丁二烯离域 π 键轨道在旋转环化过程中存在着两种对称性, 如图 4-18 所示, (a) 反应物和产物分子在顺旋过程中始终存在一个通过中心, 且平行于分子平面的 C_2 旋转轴 (轨道沿此轴旋转 180° 后图形不变); (b) 反应物和产物分子在对旋过程中始终存在的平分分子的对称面 σ 。分别找出各轨道对 C_2 和 σ 的对称性, 用 S 表示对称, 用 A 表示反对称, 如图 4-19 所示。相应反应物和产物各轨道的图形如图 4-20 所示。

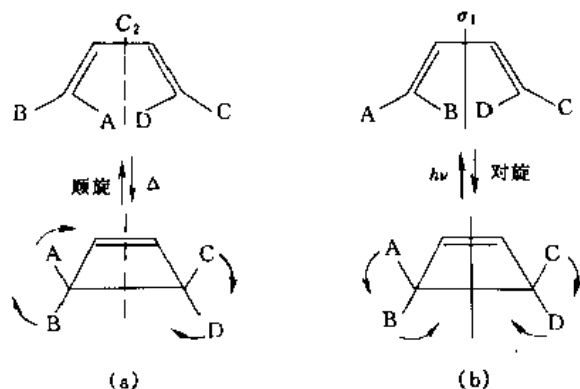


图 4-18 丁二烯两种环化方式存在的对称性

按上述能量和对称性相关的方法, 对于顺旋环化, 考虑 C_2 旋转轴的对称性, 得图

4-19 (a)所示的能量相关图,由相关线可知反应物基态的分子轨道($\psi_1^2\psi_2^2$)与产物基态(σ^2, π^2)的轨道相关联,说明反应物处于基态能环化成产物,所以丁二烯顺旋环化只需加热就能进行。关于对旋环化,须考虑对称面 σ 的对称性,得图4-19 (b)所示的能量相关图,由相关线可知,反应物基态的轨道(ψ_2^2)与产物激发态的轨道(π^*)相关联,反应活化能很大,需要光照将反应物激发到激发态($\psi_1^2, \psi_2^1, \psi_3^1$)后,反应物 HOMO 轨道(ψ_3^1)才与产物基态轨道(π)相关联,所以丁二烯对旋环化必须在光照条件下进行。

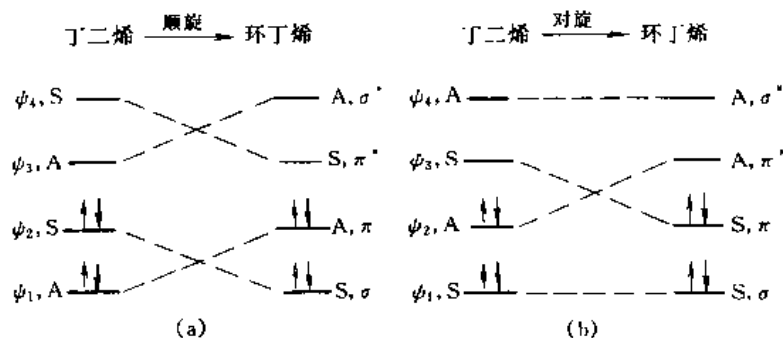


图 4-19 丁二烯环化能量相关图

(a) 顺旋; (b) 对旋

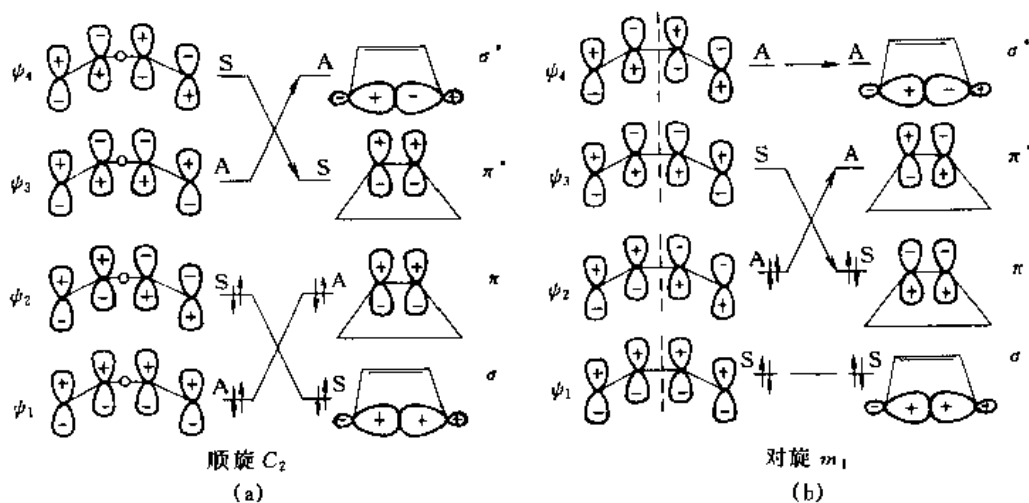


图 4-20 丁二烯和环丁烯分子轨道图形

以上两种方法结果相同,但前沿轨道理论应用更为方便。

4.4.3 分子轨道能级转化图

在 1975 年我国科学家唐敖庆等人,将分子轨道对称守恒原理做出了进一步的发展。这种理论方法不必了解分子轨道的对称性,它涉及了反应初、终态的轨道能级,而且能用分子轨道理论计算出反应过程中能量随反应坐标的变化,从而提供了一条从理论上计算反应活化能的途径。

以直链共轭多烯分子环化反应为例。分子两端碳原子的 $2p$ 轨道未旋转时,链上任意两个相邻碳原子的 $2p$ 轨道都是平行的,它们的相互作用能为 β 。当两端碳原子的 $2p$ 轨道对旋旋转过角度 ϕ 时,端基碳原子与相邻碳原子的 $2p$ 轨道间的作用能由 β 变为 $\beta\cos\phi$;与此同时,两

个端基碳原子的 $2p$ 轨道间作用能由 0 变为 $\gamma(1-\cos\phi)$ (其中 γ 为旋转 90° 角后两 $2p$ 轨道结合成 σ 键时的作用能); 若为顺旋, 旋转后 $2p$ 轨道异号重叠, 轨道间作用能为 $-\gamma(1-\cos\phi)$, 如图 4-21 所示。

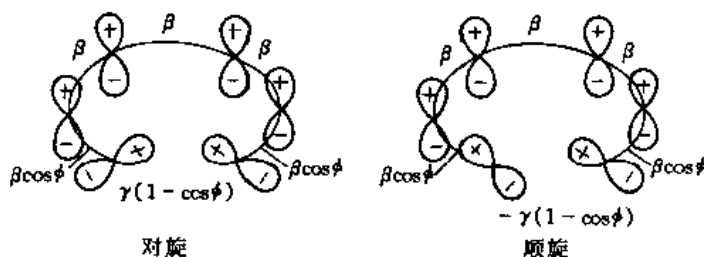


图 4-21 共轭多烯环化反应中 π 轨道的变化

对丁二烯分子用 HMO 法处理。 $\phi=0$ 就是初态反应物; $\phi=\frac{\pi}{2}$ 就是终态环丁烯的两个 σ 轨道和两个 π 轨道。当 $0<\phi<\frac{\pi}{2}$ 时, 用 HMO 法可得久期行列式为

$$\begin{vmatrix} x & \cos\phi & 0 & \xi(1-\cos\phi) \\ \cos\phi & x & \cos\phi & 0 \\ 0 & \cos\phi & x & \cos\phi \\ \xi(1-\cos\phi) & 0 & \cos\phi & x \end{vmatrix} = 0 \quad (4-74)$$

其中 $x = \frac{\alpha-E}{\beta}$, $\xi = \gamma/\beta$ 。将 ϕ 从 $0 \sim \frac{\pi}{2}$ 内各值代入计算轨道的能量, 可得图 4-22 (a) 和 (b) (顺旋和对旋) 的分子轨道能级转化图。这就是前面能量相关图中的结果, 但这里的能量转化已与环化过程有关, 同样可分析得知顺旋环化只需加热, 对旋环化必须光照。

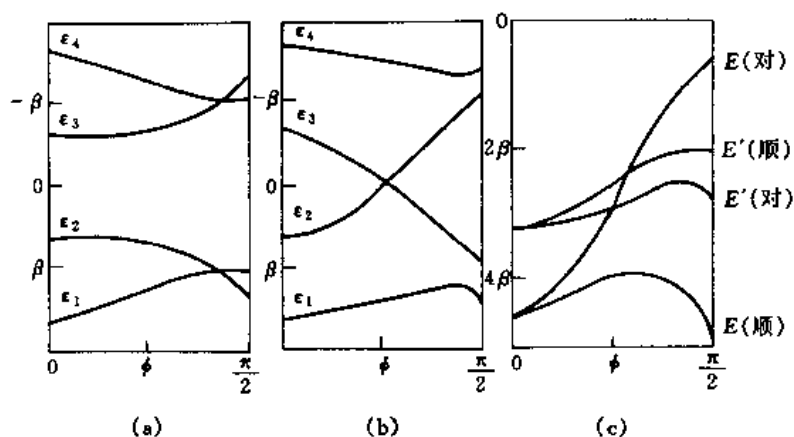


图 4-22 丁二烯环化的能量转化图

(a) 顺旋能级; (b) 对旋能级; (c) 基态和第一激发态总能量

分子处基态时, 组态为 (ψ_1^2, ψ_2^2) , 按顺旋环化的总能量随 ϕ 的变化 $E_{(\text{顺})} = 2E_1 + 2E_2$; 按对旋 $E_{(\text{对})} = 2E'_1 + 2E'_2$ 。分子处第一激发态 $(\psi_1^2, \psi_2^1, \psi_3^1)$ 时, 按顺旋环化总能量随 ϕ 的变化 $E'_{(\text{顺})} = 2E_1 + 2E_2 + E_3$; 按对旋 $E'_{(\text{对})} = 2E'_1 + E'_2 + E'_3$ 。这四种情况的总能量随 ϕ 变化关系为图 4-22 (c) 所示。反应由基态出发 (加热) 时, $E_{(\text{顺})} < E_{(\text{对})}$; 反应由激发态出发 (光照 $h\nu$) 时 $E'_{(\text{顺})} > E'_{(\text{对})}$ 。所以基态时顺旋活化能低 (曲线最高点至初态能量的垂直高度), 激发态时对旋活化

能低。从图 4-22 中可以计算出丁二烯顺旋闭环反应活化能为 -0.6β , 环丁烯顺旋开环反应活化能为 -0.8β , 这和实验值是一致的。

这种分子轨道能量转化图的方法, 提供了一种用量子化学研究微观反应动力学的新途径, 活化能的理论计算对化学动力学研究具有很大作用。

4.5 配位化合物的结构与性质

配位化合物是由中心原子(或离子) M 和配合体 L (可以是离子或分子) 以配位键结合而成的化合物。它的结构和各种性质都具有一些共同特点。

4.5.1 配位化合物的概述

(1) 配位化合物分类

简单配位化合物可表示为 M_nL_m 。 n 为配位体数目, 也称配位数, 一般每个配位体提供一对孤对电子配位, 有的配位体可提供一对以上的配位孤对电子, 乙二胺分子中两个氮原子上都有孤对电子对, 它们能与同一中心原子配位, 如二乙二胺合铜离子, 称为螯合配位体, 相应的化合物称螯合物。配位数一般为 $2\sim 12$ 不等, 以 4 和 6 最为常见。

中心离子 M 常为过渡金属原子或离子, 具有未占满电子的 d 轨道, 有时也可以是主族元素。 m 为中心原子数, $m \neq 1$ 的配位化合物称多核配位化合物。若存在 $M-M$ 型共价键, 又称为金属簇化合物。

配位体 L 为有机分子时, 又称金属有机配位化合物, 这是一个近年来发展很快的新领域。

(2) 配位化合物结构理论方法

讨论配位化合物结构的理论方法可分为价键理论和配位场理论, 配位场理论实际上是早期晶体场理论结合分子轨道理论发展起来的。下面简单介绍一下它们的特点。

• 配位化合物的价键理论

通过物质磁化率的测定, 可以得到分子的自旋磁矩

$$\mu_s = 2 \sqrt{2S(S+1)} \mu_B \quad (4-75)$$

μ_B 为玻尔磁子, S 为分子的自旋量子数。一个电子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$, 当分子内存在 n 个自旋未配对(自旋平行)的电子时, 分子的自旋量子数 $S = \frac{n}{2}$, 代入上式后 μ_s 为

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad (4-76)$$

由实验测得 μ_s 后, 可知分子中自旋未配对的电子数 n 。

配位化合物的中心原子(或离子)一般具有未充满电子的 d 轨道, 如 Fe^{2+} 离子的 5 个 d 轨道中占有 6 个 d 电子(称 d^6 离子), 其中自旋未配对电子数 $n=4$ 。当中心离子与配位体结合成配位化合物分子时, 有的分子的 n 值降低, 称为低自旋(LS)配位化合物; 有的分子的 n 值不变, 称为高自旋(HS)配位化合物。价键理论就将配位化合物分成低自旋和高自旋两类。

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 离子实验测得 $n=0$, 所以为低自旋配位化合物。中心离子 Fe^{2+} 为 $3d^6 4s^0 4p^0$, 为了提供 6 个空轨道以接受配位体的 6 对孤对电子, 它的 d 电子发生重排, 6 个 d 电子进入 3 个 d 轨道完全配对, 其余 6 个空轨道形成 $d^2 sp_3$ 杂化轨道, 可安排配位体 6 对孤对电子, 整个离子的 $n=0$ 。

按等性杂化的键角公式(4-24)可知这 6 个杂化轨道的极大值方向可以在 $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$

方向, 6 个配位体沿此 6 个方向靠近中心离子, 形成正八面体构型的分子。这种由中心离子提供空轨道, 配位体提供孤对电子而生成的配位键称为共价配键。具有共价配键的 LS 配位化合物还常有 4 配位的, 如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等, 它们的 $n=0$, 中心离子空轨道为 dsp^2 杂化, 4 个杂化轨道方向在同一平面内互为 90° , 所以配位化合物分子为平面四方形。

$[\text{FeF}_6]^{4-}$ 离子实验测得 $n=4$, 分子为 HS 配位化合物。 n 值不变, 表示 d 电子没有发生重排, 中心离子与配位体间靠静电引力结合而成, 称为电价配键。为使 6 个配位体之间相互排斥减小, 分子也是正八面体结构。4 配位具有电价配键的 HS 配位化合物的结构为正四面体结构, 例如 VCl_4 等分子。

价键理论方法比较简单, 但是用高、低自旋来区分配位键对有些分子不适用 (d^1 、 d^2 、 d^3 、 d^9 等离子), 对配位化合物的复杂的光谱现象和结构的畸变(变形)等也无法得到合理的解释。

● 配位场理论

要了解配位场理论方法, 首先要清楚晶体场理论和分子轨道理论方法。

晶体场理论认为 M 在 L 的静电作用力场中, 5 个 d 轨道受到的作用力大小不同, 使它们分裂成能量不同的几组轨道。如 6 配位的八面体场中 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两轨道能量升高, d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 的能量降低, 这两组轨道的能量差为 Δ , 它的数值大小体现了中心离子和配位体之间相互作用的强弱。

分子轨道理论考虑了中心离子的 $(n-1)d$ 、 ns 和 np 轨道与配位体分子轨道(或原子轨道)间的组合, 在满足分子轨道成键三原则的条件下, 组成配位化合物的分子轨道, 同样可有 σ 轨道和 π 轨道等。

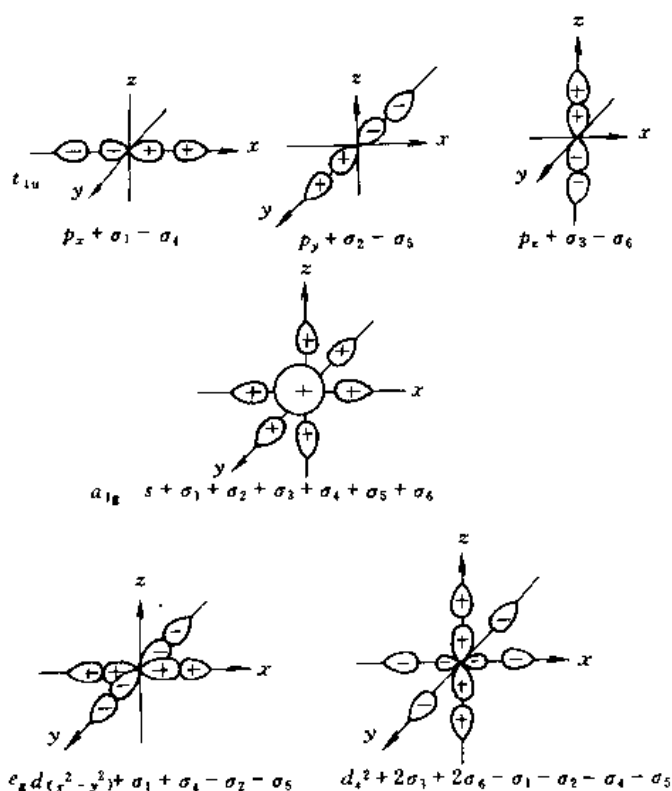


图 4-23 八面体络合物轨道匹配图

配位场理论实质上是配位化合物的分子轨道理论, 同时吸收了晶体场理论的成功之处, 又利用了配位化合物分子结构的高度对称性简化处理过程, 它是目前广泛使用研究配位化合物结构和性质的最重要的方法。

4.5.2 配位场理论简介

(1) ML_6 八面体场的分子轨道及各种配位场中 d 轨道的分裂

大多数 6 配位化合物为八面体结构, 可设中心离子 M 处在坐标系原点, 外层轨道具有 $(n-1)d$ 、 ns 、 np 轨道; 6 个配位体从坐标系的 $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$ 轴方向靠近中心离子, 它们的 6 个 σ 群轨道 (6 个配位体的 6 个配位轨道经组合后的新轨道) 规定为 x 、 y 、 z 方向的是 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 , $-x$ 、 $-y$ 、 $-z$ 方向的是 σ_4 、 σ_5 和 σ_6 。这些轨道之间的对称性匹配的组合如图 4-23 所示。

组合后的分子轨道为

$$ns \pm \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) = \begin{cases} a_{1g} \\ a_{1g}^* \end{cases} \quad (4-77)$$

$$\begin{cases} np_x \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4) = \\ np_y \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5) = \\ np_z \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6) = \end{cases} \begin{cases} t_{1u} \\ t_{1u}^* \end{cases} \quad (\text{三重简并}) \quad (4-78)$$

$$\begin{cases} (n-1)d_z^2 \pm \frac{1}{\sqrt{2}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4) = \\ (n-1)d_{x^2-y^2} \pm \frac{1}{\sqrt{4}}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) = \end{cases} \begin{cases} e_g \\ e_g^* \end{cases} \quad (\text{双重简并}) \quad (4-79)$$

其中 a_{1g} (单重简并)、 t_{1u} (三重简并) 等符号是按轨道对称性定义的。 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 轨道和 σ 群轨道对称性不匹配, 不能有效组成新轨道, 是一组非键轨道, 称为 t_{2g} 轨道。这些分子轨道的能量高低次序如图 4-24 所示。

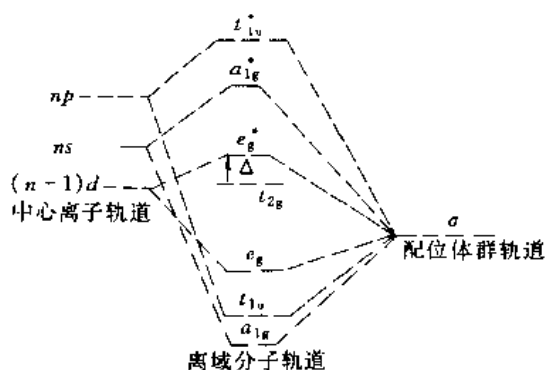
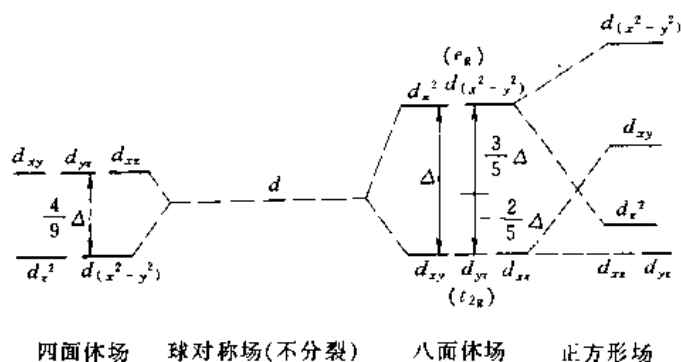


图 4-24 八面体络合物轨道能级图

图 4-25 d 轨道在配位场中能级分裂

配位体的 6 对孤对电子进入 a_{1g} 、 t_{1u} 、 e_g 轨道, 而中心离子的 d 电子将排到 t_{2g} 和 e_g^* 轨道上。 t_{2g} 和 e_g^* 轨道间的能量间隔称为分裂能 Δ , 它和晶体场理论得到的分裂能相当, 相当于在配位场中 d_z^2 、 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 轨道分裂成两组。分裂能 Δ 的大小由配位场强弱决定。

按照八面体场的处理方法, 可得其它配位体场中 d 轨道能量分裂的情况如图 4-25 所示。图中能量高低是选择分裂后轨道能级的权重平均值作为能量零点, 这个零点就是分裂前 d 轨道的能级。

正八面体场中 d 轨道分裂成两组, 两组轨道能量差为 Δ

$$E_{e_g^*} - E_{t_{2g}} = \Delta \quad (4-80)$$

$$2E_{e_g^*} + 3E_{t_{2g}} = 0 \quad (4-81)$$

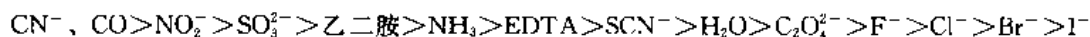
由此得到 $E_{e_g^*}$ 为 0.6Δ , $E_{t_{2g}}$ 为 -0.4Δ , 说明 M 的 d 轨道分裂后, 两个 e_g^* 轨道能量升高了 0.6Δ , 3 个 t_{2g} 轨道能量降低了 0.4Δ 。四面体场中 d 轨道分裂成两组, 一组 (d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{zx}) 升高 0.178Δ ; 另一组 ($d_{x^2-y^2}$ 和 d_z^2) 降低 0.267Δ 。平面正方形场中 d 轨道分裂成四组, 第一组 ($d_{x^2-y^2}$) 升高 1.228Δ , 第二组 (d_{xy}) 升高 0.228Δ ; 第三组 (d_z^2) 降低 0.428Δ ; 第四组 (d_{yz} 和 d_{zx}) 降低 0.514Δ 。

(2) 配位场分裂能 Δ

配位场作用的大小取决于中心离子 M 和配位体 L 的性质, 以八面体场为例讨论。

● 配位体 L 的影响

在同一种中心离子 M 情况下, 不同配位体 L 产生的场强变化可由光谱数据得到, 各种配位体产生的分裂能大小次序为:



CN^- 、 CO 等产生的分裂能 Δ 大, 称强场配位体; 卤素离子产生的分裂能 Δ 小, 称弱场配位体。强场配位体 CN^- 、 CO 等由于它们的 LUMO 轨道为 π^* 轨道, 该轨道能与中心离子 M 的 t_{2g} 轨道组成一种 π 型配键轨道, 使分裂能 Δ 增加, 所以是强场配位体。如图 4-26(a) 所示。弱场配位体卤素离子外层有占据电子的 p 轨道, 且垂直于 σ 配键, 该轨道也能与中心离子 M 的 t_{2g} 轨道组成 π 型配键轨道, 而使分裂能 Δ 减小, 所以是弱场配位体, 如图 4-26(b) 所示。

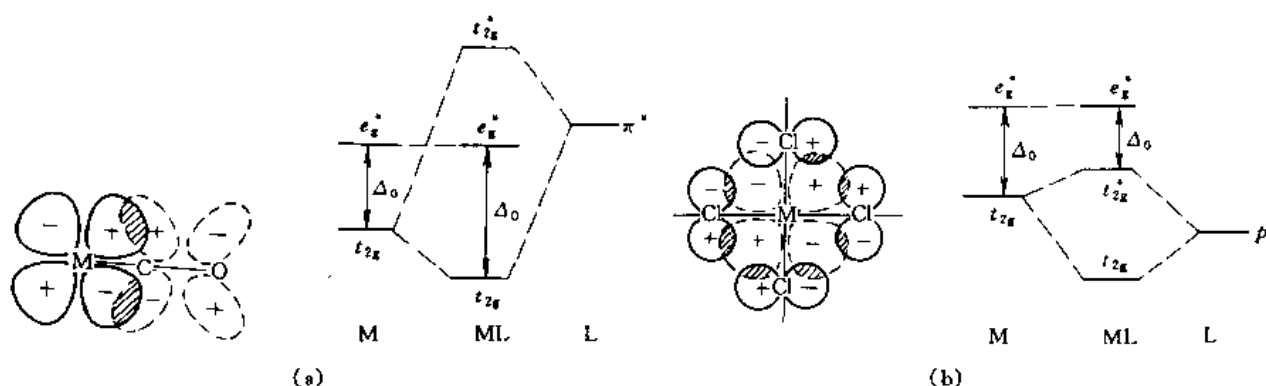


图 4-26 配位体 L 对分裂能的影响

(a) 强场配位体扩大 Δ_0 ; (b) 弱场配位体缩小 Δ_0

若向 Cu^{2+} 的水溶液中加入氨水, 原来浅绿色溶液很快变为紫蓝色溶液。这就是由于 NH_3 的加入替代了 H_2O 分子, 作为 Cu^{2+} 的配位体, 生成铜氨络离子。 NH_3 的配位场强度大于 H_2O 分子, 所以分裂能 Δ 增大, 在 t_{2g} 和 e_g^* 轨道间跃迁的电子的吸收峰波长 λ 向短波方向移动, 使溶液颜色发生变化。由于配位化合物中 Δ 对应的吸收光波长大多在紫外可见光区, 所以大多数配位化合物是有颜色的。

● 中心离子 M 的影响

在相同配位体 L 的情况下, 中心离子的价态高则 Δ 大。例如以 H_2O 为配位体, Mn^{2+} 产生的 Δ 为 7800cm^{-1} , 而 Mn^{3+} 产生的 Δ 为 21000cm^{-1} 。中心离子的周期数愈大, 产生的 Δ 愈大, 一般第二序列比第一序列的金属离子产生的 Δ 要大 $40\% \sim 50\%$, 第三序列比第二序列的要大 $20\% \sim 25\%$, 例如以 NH_3 为配位体, Co^{3+} 产生的 Δ 为 23000cm^{-1} , Rh^{3+} 产生的 Δ 为 34000cm^{-1} , Ir^{3+} 产生的 Δ 为 41000cm^{-1} 。

(3) 配位化合物性质

● 配位化合物的磁性

配位化合物的 M 中 d 电子进入分裂后的 t_{2g} 和 e_g^* 轨道后, d 电子总能量降低的数值成为配位场稳定化能 (LFSE)。 d 电子进入 t_{2g} 和 e_g^* 轨道前分占 5 个 d 轨道, 重排后电子可能增加配对数 (LS 时 n 值降低), 电子由自旋平行分占不同轨道进入同一轨道配对时, 由于保里斥力

带来的能量使配对后能量略有增加, 配对引起的能量上升值称为电子配对能 P 。

例如 $[\text{Fe}(\text{L})_6]^{3+}$ 有两种情况, 如图 4-27 所示

$$\text{LFSE} = 5(-0.4\Delta)$$

$$= -2.0\Delta$$

$$\text{电子成对能} = 2P$$

$$\text{LFSE} = 3(-0.4\Delta) + 2(0.6\Delta)$$

$$= 0$$

$$\text{电子成对能} = 0$$

由于 LFSE 的存在, 使配位化合物尽可能为 LS; P 的存在则使配位化合物尽可能为 HS。考虑能量最低原则, 当配位化合物中 $\text{LFSE} > \text{电子成对能}$ 时为 LS; 当 $\text{LFSE} < \text{电子成对能}$ 时, 化合物则为 HS。电子成对能 P 在不同分子中基本相同, 因此, 配位化合物的磁性主要决定于 Δ 的大小。当上述离子中 L 为 CN^- 等强场配位体时, 配位化合物为 LS,

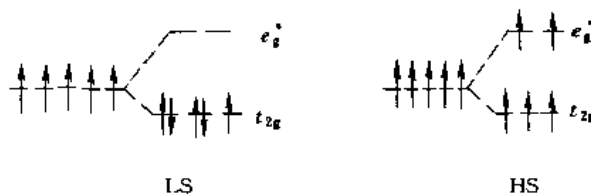


图 4-27 $[\text{Fe}(\text{L})_6]^{3+}$ 的 LS 和 HS 的电子排布

$\mu_{\text{S}} = \sqrt{3} \mu_{\text{B}}$; 当 L 为卤素离子等弱场配位体时, 配位化合物为 HS, $\mu_{\text{S}} = \sqrt{35} \mu_{\text{B}}$ 。LS 的 Co^{3+} 配位化合物比 Co^{2+} 的稳定, 其原因就是由于 Co^{3+} 配位化合物的 LFSE 较大。一般情况下, L 为 CN^- 、 CO 等强场配位体时, 配位化合物为 LS; 中心离子 M 为第三序列过渡金属元素时, 即使 L 为卤素离子也能形成 LS, 第一序列过渡金属元素的二价离子与弱场配位体形成的配位化合物大多数是 HS 的。

● 配位化合物的水合热和离子半径

考察第一序列金属元素的二价正离子, 从 Ca^{2+} 到 Zn^{2+} 离子由于电子层数 ($3d$) 不变, 而核电荷递增, 使 $3d$ 电子壳层收缩, 二价金属离子半径递减。当形成 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 时 (高自旋态), H_2O 分子离中心的距离随之缩短, 水合作用随中心离子原子序数增加而加强, 水合热应如图 4-28(a) 中虚线所示, 逐渐增大。但是, 由于配位场稳定化能的存在, 使 M^{2+} 水化过程中可以放出更大的水合热, 得到图中实线构成的双峰曲线。其中 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 的 LFSE 为零, 所以它们的水合热都和虚线一致, 其它离子的 LFSE 都不为零, 相应水合热都在虚线以上。

同上原因, 第一序列两价和三价金属离子的 6 配位配位化合物离子的半径随原子序数的增加而递减。对高自旋配位化合物而言, 从 d^0 到 d^3 离子, d 电子逐步进入 t_{2g} 轨道, 因有效核电荷逐步增大故半径逐步减小, 但 d^4 、 d^5 离子中电子进入 e_g 轨道, 使配位体受到的电子云斥力增加, 因此半径反而增加; d^6 、 d^7 、 d^8 离子电子又进入 t_{2g} 轨道, 离子半径又逐渐下降, 到 d^9 、 d^{10} 离子电子又进入 e_g 轨道, 半径又渐增, 这样便得到一个向下的双峰曲线, 如图 4-28(b) 所示。低自旋 6 配位的配位化合物离子半径变化应该是向下的单峰曲线。

● 姜-泰勒 (John-Teller) 效应

在对称的非线性分子中, 系统不可能在轨道简并状态下保持稳定, 而必然要发生畸变使得轨道能级发生分裂, 以消除这个简并性。这就是姜-泰勒效应。例如 $(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ 和 $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$, 为两种轨道能量简并情况。若 d_{z^2} 轨道中电子少于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中电子时, 由于姜-泰勒效应, 这两个轨道能量分裂, d_{z^2} 轨道能量稍高于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道, 在 $\pm z$ 轴方向电子云密度降低, 以致在 $\pm z$ 轴方向靠近中心原子的配位体受到电子云斥力小, 更靠近中心原子, 结果为 2 个短键, 4 个长键的压扁的八面体; 当 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中电子少时, 轨道能量分裂使 $d_{x^2-y^2}$ 轨道稍高, 在 $\pm x$ 、 $\pm y$ 轴方向电子云密度降低, 以致在 $\pm x$ 、 $\pm y$ 轴方向的 4 个配位体因受到电子云

斥力小而更靠近中心原子, 形成4个短键、2个长键的拉长八面体。

由此可见, 只有当 t_{2g} 轨道和 e_g^* 轨道中电子为全充满、半充满或全空时, 中心原子的电子云才是对称的, 才能生成正八面体构型的分子, 否则由于姜-泰勒效应必然发生立体构型的畸变。 e_g^* 轨道能量高, 由此而发生的畸变比较大; t_{2g} 轨道能量低, 产生的畸变较小。

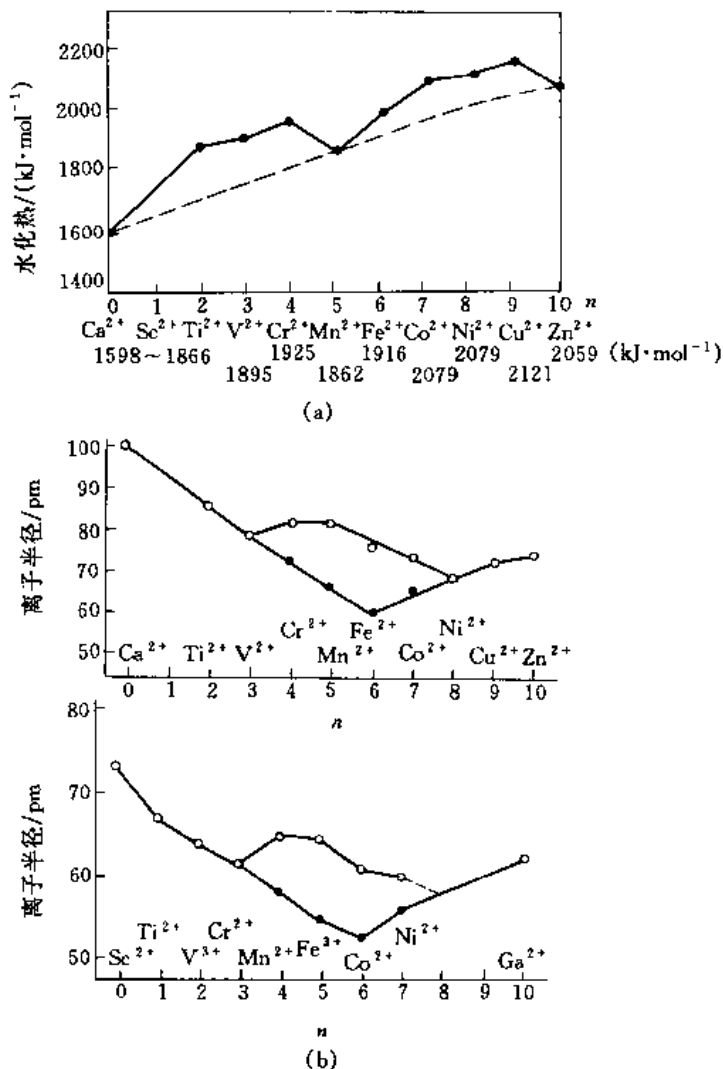


图 4-28 第一序列过渡金属离子的一些性质

(a) 第一过渡系列金属离子 (M^{2+}) 的水化热;

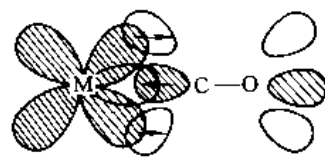
(b) 第一系列过渡金属离子 M^{2+} (上) 和 M^{3+} (下) 的离子半径

4.5.3 σ - π 配键化合物和配位催化

中心原子和配位体之间不仅能生成 σ 配键, 同时还能生成 π 型配键。羰基配位化合物就是一个很好的典型, 一氧化碳可以和几乎所有的过渡金属元素形成稳定的化合物, 称为羰基配位化合物, 在羰基配位化合物中, 中心金属元素常常是零价的原子, 化合物的中心金属原子周围的价电子数通常为 18, 此时电子层为稳定的惰性气体结构, 所以羰基配位化合物都比较稳定, 大多数是反磁性分子 (少数如 $\text{V}(\text{CO})_6$ 为顺磁性分子)。

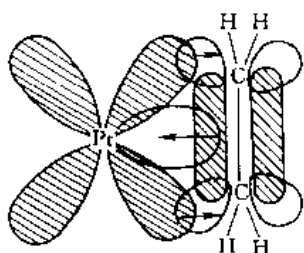
CO 分子的最高占据轨道为 $3\sigma^2$, 以此作为配位的 σ 群轨道, 与中心原子生成 σ 配键。 CO 分子的最低空轨道 2π 轨道能与中心原子的 t_{2g} 轨道组成 π 型配键, 如图 4-29 所示。 π 配键是由

中心原子提供 t_{2g} 轨道上的电子, 配位体提供空的 2π 轨道构成的, 这种 π 键亦称反配位键。 π 配键的形成有效地降低了中心原子上的电荷的积累, 使配位化合物较稳定, 中心原子与配位体之间这种相当于重键的配位键称为 σ - π 型配键, 因此, 生成这种键的配位化合物比较稳定。CO 中由于成键电子的减少, 反键电子的增加使 C—O 键被活化, 键长比正常的 C—O 键长长一些, 这一结果可由红外光谱中羰基伸缩振动频率的变化得以证实。

图 4-29 CO 的 σ - π 型配键

羰基配位化合物中由于大多数中心原子周围的价电子具有 18 电子结构, 因此, 它们的配位数由此可知。例如, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 等, 它们的空间构型分别为正四面体、三角双锥、正八面体等, 有些过渡金属原子的价电子数为奇数, 它们只有形成多核羰基配位化合物时, 才能具有 18 电子结构。例如, Mn 原子的价电子数为 7, 为满足 18 电子结构, 形成 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 两个 Mn 原子之间形成 1 个共价键, 各 Mn 原子又有 5 个 CO 分子配位, 因此每个 Mn 原子处在 5 个 CO 分子和 1 个 Mn 原子组成的八面体中心。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 分子的情况与 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 相似。

N_2 、 CN^- 、 NO^+ 等和 CO 是等电子分子, 由于他们电子结构的相似性, 它们也可以像 CO 一样与过渡金属原子形成 σ - π 型配键配位化合物。例如, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_3$ 分子早在 20 世纪 60 年代已被发现。磷、砷、锑、铋的三价化合物, 如 PF_3 、 PCl_3 、 AsCl_3 、 SbCl_3 、 PR_3 等也可做为配位体形成 σ - π 型配键。

图 4-30 $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 σ - π 型配键

还有一类 σ - π 型配键的配位化合物, 是以不饱和烃为配位体的, 不饱和烃的最高占据电子轨道为 π 成键轨道, 该轨道上的电子同样可以作为配位电子; 最低空轨道为 π^* 反键轨道, 它可以与中心离子的 t_{2g} 轨道形成反配位键, 如蔡斯盐 (Zeise 盐) $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 Pt^{2+} 离子与 C_2H_4 分子间的配位键, 如图 4-30 所示。

在这类键中, 由于 C_2H_4 分子的成键电子减少, 反键电子增加, 以至 C_2H_4 分子中的 π 键被激活, 容易打开双键发生反应。例如烯烃加氢反应, 就是这种配位催化原理。除乙烯之外, 其它烯烃、炔烃也能和过渡金属形成这类 σ - π 型配键。图 4-29 和图 4-30 相比, 羰基配位化合物等称为端基配位, 不饱和烃配位化合物的配位型称为侧基配位。

除乙烯等不饱和烃可形成 σ - π 型配键外, 许多环多烯具有离域 π 键结构, 离域 π 键可作为一个整体和中心原子通过许多中心 π 键形成配位化合物。例如 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 分子称为二茂铁, 它是由中心的 Fe 原子和上、下两个交错的 C_5H_5 环配位组合而成, 而气态的 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 则为两个 C_5H_5 环重叠型配位。

习 题 四

1. 假设 sp 杂化轨道中有一个轨道在 x 方向。试求 sp 等性杂化轨道的波函数形式。
2. 假设 sp^2 杂化轨道中有一个轨道在 x 方向, 其它轨道均处在 xy 平面内。试求 sp^2 等性杂化轨道的波函数形式。
3. dsp^2 等性杂化轨道 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 和 ψ_4 的极大值方向为平面正方形四顶点, 且与 x 、 y 轴平行。已知 d_{sp^2}

杂化轨道由 $d_{x^2-y^2}$ 、 s 、 p_x 和 p_y 轨道组成。试求 dsp^2 等性杂化轨道的波函数形式。

4. A 原子的 sp^2 不等性杂化轨道中一个轨道与 B 原子成键, 另两个等性的杂化轨道与 C 原子成键, 形成 ABC_2 分子。假定 A—B 键在 x 轴方向, 其它键在 xy 平面内, $B \sim A \begin{matrix} \nearrow C \\ \searrow C \end{matrix} \theta$, 键角为 124° 。试求 A 原子的 sp^2 不等性杂化轨道的波函数形式。

5. 利用键能估计气相反应 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 的反应热。

已知键能: $E_{H-H} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{N-N} = 945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{N-H} = 389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

6. 苯 (C_6H_6)、环己烯 (C_6H_{10}) 和环己烷的燃烧热分别为 3301.6 、 3786.6 和 $3953.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算苯的离域能。

7. $H_2O_2(g)$ 的生成热 $\Delta H_f = -133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, O—H 键键能为 $463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 H_2 和 O_2 的离解能分别为 436 和 $495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 O—O 的键能。为什么不用 O_2 的离解能作为 O—O 键的键能?

8. 试用 HMO 法计算乙烯分子的 π 键分子轨道和能量。进一步求出乙烯分子基态和第一激发态的分子图。

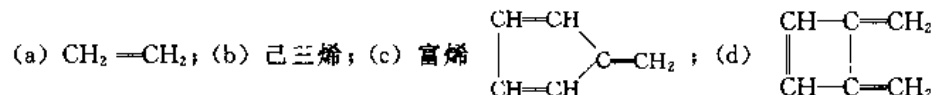
9. 试用 HMO 法求出烯丙基 ($CH_2=CH-CH_2\cdot$) 的离域 π 键分子轨道及其能量, 并且说明烯丙基、烯丙基阳离子 ($CH_2=CH-CH_2^+$) 和烯丙基阴离子 ($CH_2=CH-CH_2^-$) π 键中电子排布和成键情况以及离域能, 做出上述三者基态分子图。

10. 用 HMO 法求环丁烯分子离域 π 键能量及分子轨道, 并且计算基态分子图。

11. 用 HMO 法计算环戊二烯基 ($\text{五元环} \cdot$) 离域 π 键的分子轨道及其能量。

12. 根据 4.3.3 节的例题结果, 计算苯分子基态的分子图。

13. 写出下列分子的休克尔久期行列式:



14. 写出下列分子中离域 π 键符号 $| \Pi_n^m$:

(a) $CH_2=C=CH_2$; (b) $CH_2=CHCl$; (c) $CH_2=C=O$; (d) BF_3 ; (e) $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 。

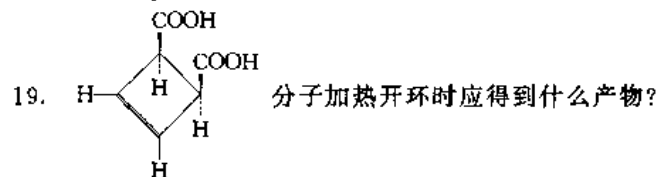
15. 分析下列分子中的成键情况, 比较各分子中 Cl 的活泼性, 并说明理由。

(a) C_6H_5Cl ; (b) $C_6H_5CH_2Cl$; (c) $(C_6H_5)_2CHCl$; (d) $(C_6H_5)_3CCl$ 。

16. 已知 $C(CH_2)_3$ 为平面型分子, 形成 $|\Pi_4^4|$ 键, 试用 HMO 法处理, 求出各轨道波函数及其能量, 并作出基态的分子图。

17. 用前沿轨道理论分析乙烯环加成变为环丁烷的反应条件及轨道叠加情况。

18. 用前沿轨道理论分析加热和光照条件下, 环己烯和丁二烯进行加成反应的规律。



20. 已知八面体场中 Co^{3+} 的成对能 $P = 21000 \text{ cm}^{-1}$, 而 $[CoF_6]^{3-}$ 的 $\Delta = 13000 \text{ cm}^{-1}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 的 $\Delta = 23000 \text{ cm}^{-1}$, 试用晶体场理论解释此两配位化合物的 d 电子排布方式和分子磁性。

21. 试用配位场理论指出哪些因素引起下列配位化合物磁性的差异?

$[CoF_6]^{3-}$ 高自旋, 而 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 则为低自旋;

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ 高自旋, 而 $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ 则为低自旋;

$[PdCl_6]^{4-}$ 高自旋, 而 $[PtCl_6]^{4-}$ 则为低自旋。

22. 解释为什么水溶液中八面体配位的 Mn^{3+} 不稳定, 而八面体配位的 Cr^{3+} 却稳定。

23. Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 常形成正方形配位化合物, 试写出它们在正方形场中基态的 d 电子组态。

24. 用姜-泰勒效应说明下列配位化合物离子哪些会发生畸变。

(a) $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; (b) CuCl_4^{2-} ; (c) CuCl_6^{4-} ; (d) $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; (e) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; (f) MnCl_6^{4-} 。

25. 试写出下列分子的结构式, 使其符合 18 电子规则

(a) $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$; (b) $\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (羰基形成两金属之间的桥基); (c) $\text{Cr}_2(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5)_2$; (d) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 。

参 考 文 献

- 1 徐光宪, 王祥云. 物质结构·第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 2 周公度, 段连运. 结构化学基础·第 2 版. 北京: 北京大学出版社, 1995
- 3 何福成, 朱正和. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979
- 4 江元生. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 5 鲍林 (Pauling L) 著, 卢嘉锡, 黄耀曾, 曾广植和陈元柱等译. 化学键的本质·第 3 版. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- 6 马树人, 何雁. 结构化学基础. 上海: 华东理工大学出版社, 1994
- 7 Atkins W. Physical Chemistry. 4th ed. New York: Oxford Univ. Press and Freeman W H, 1990
- 8 马树人. 化学通报. 12. 23 (1988)

第5章 分子的对称性和群论知识

自然界中普遍存在着多种多样的对称性。宏观物体有各种对称性，如植物的花瓣和叶子，具有镜面对称；晶体外形上也存在很多种对称性。微观的分子同样有多重对称性。利用对称性概念及有关原理和方法解决遇到的实际问题，能使我们对自然界的现象及其运动规律产生更为深刻的认识。

所谓分子的结构，除了分子中电子的运动情况外，分子中各原子在空间的相对位置也是一个重要的方面。分子中各原子在空间的相对位置构成的对称图形，即为分子的构型，分子的构型也是决定分子性质的重要根源之一。

分子构型的对称性概念和有关理论对化学十分重要。经过一种以上（包括不动动作）不改变图形中任意两点间距的动作后，能使之复原的图形，称之为对称图形。这种使对称图形复原的动作，称为对称操作。对称操作具以进行的几何元素（点、线、面）称为对称元素。例如水分子中，通过氧原子和分子平面且平分 $\angle\text{HOH}$ 键角的直线，即为对称元素，通过这条直线，水分子每转过 180° ，分子形状便复原一次，这种转动动作即为对称操作，水分子的图形就是对称图形。

5.1 对称操作和对称元素

分子等有限物体，在进行对称操作时，分子中至少有一点是不动的，分子中所有对称元素也必然交于此点。这种有限图形的对称操作，又称点操作。

5.1.1 旋转操作和旋转轴

分子绕通过其中心的轴至少旋转 α 度，能使分子复原的操作，称为旋转操作，此轴即为旋转轴。由于一个对称图形旋转 360° 总是能复原的，所以 $\alpha=360^\circ/n$ ， n 为旋转 360° 过程中，分子复原的次数。用 C_n 表示旋转轴，称为 n 次（或 n 重）旋转轴。旋转规定按逆时针方向进行。当通过 C_n 旋转 α 度使图形复原时，用 C_n^1 表示旋转操作；旋转 2α 度使图形复原时用 C_n^2 表示，可见旋转 2α 度等于两次旋转 α 度，因此，各旋转操作的关系可表示为

$$C_n^2 = C_n^1 \cdot C_n^1; C_n^3 = C_n^1 \cdot C_n^1 \cdot C_n^1 = C_n^2 \cdot C_n^1; \dots$$

而 C_n^n 就等于旋转 360° ，亦为不动操作，又称恒等操作，用 E 表示， $C_n^n = E$ 。 E 又称主操作，和乘法中1相似。对 C_n 轴旋转 $k\alpha$ 度的旋转操作可表示为 C_n^k 。

在分子等有限图形中 n 值不受限制，可以是任意整数。分子中常见的旋转轴有 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, \dots, C_\infty$ 等。例如 H_2O ， H_2O_2 等分子中有 C_2 轴； NH_3 ， HCCl_3 ， PCl_5 ， $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 等分子中有 C_3 轴； $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ， SF_6 等分子中有 C_4 轴， IF_7 等分子中有 C_5 轴；苯分子等有 C_6 轴；直线型分子有 C_∞ 轴。

由图5-1可见，当 C_2 轴和坐标轴 z 轴重合时，对称操作 C_2^1 可将原子1 (x, y, z) 移至 (\bar{x}, \bar{y}, z) 处，同时将原子2 (\bar{x}, \bar{y}, z) 移至 (x, y, z) 处。若原子1和原子2是相同的，图形即被 C_2^1 所复原。这种旋转操作与顺时针旋转坐标系 180° 的结果是等价的，因此可用一个等价的坐标变换来表示一个对称操作，即通过坐标变换矩阵对坐标系的作用来实现一个对称

操作。一个坐标为 (x, y, z) 的点经 C_2^1 操作后变为坐标为 (\bar{x}, \bar{y}, z) 的点的过程可表示为

$$C_2^1 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}$$

因此 C_2^1 对应的变换矩阵为

$$C_2^1(z) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

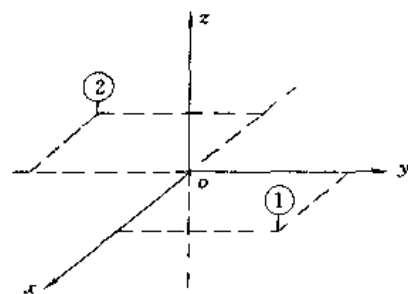


图 5-1 C_2^1 对称操作

C_2 轴有两种对称操作 C_2^1 和 $C_2^2 = E$ 。

讨论对称操作时，常将分子定位在右手坐标系上，分子重心处在原点上，主轴和 z 轴重合（主轴指分子中存在的最高次旋转轴）。这样可以得到 C_n 轴的 k 次对称操作 C_n^k 的坐标变换矩阵为

$$C_n^k(z) = \begin{bmatrix} \cos(2k\pi/n) & -\sin(2k\pi/n) & 0 \\ \sin(2k\pi/n) & \cos(2k\pi/n) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5-1)$$

C_3 轴的对称操作有 3 个

$$C_3^1(z) = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; C_3^2(z) = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix};$$

$$C_3^3(z) = E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

C_4 轴有 4 个对称操作

$$C_4^1 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; C_4^2 = C_2^1; C_4^3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = C_4^{-1}; C_4^4 = E$$

C_6 轴有 6 个对称操作

$$C_6^1 = \begin{bmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; C_6^2 = C_3^1; C_6^3 = C_2^1; C_6^4 = C_3^2;$$

$$C_6^5 = \begin{bmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = C_6^{-1}; C_6^6 = E$$

这里出现的 C_4^{-1} 表示逆操作，即顺时针旋转 90° 。由各种旋转轴对应的对称操作可见 C_4 轴包括了 C_2 轴的全部对称操作，即存在 C_4 轴处必定有 C_2 轴；同样存在 C_6 轴处必有 C_2 轴和 C_3 轴存在。在同一方向上只需表示出一个最高次旋转轴。如苯分子中垂直于苯环方向上，只需表

示出一个 C_6 轴即可。

5.1.2 反演操作和对称中心

若分子中任意一点至中心的连线延长线,在离中心另一侧相同距离的位置上,存在一个相同点,则称该中心为对称中心,用 i 表示,通过对称中心,将一点变至另一等同点的操作,称为反演操作或倒反操作,用 i 表示。

若将对称中心放在坐标系原点(0,0,0),反演操作 i 的变换矩阵为

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5-2)$$

连续两次反演等于主操作等于不动,而且反演操作与其逆操作 i^{-1} 是相等的。所以

$$i^n = \begin{cases} E, n \text{ 为偶数} \\ i, n \text{ 为奇数} \end{cases} \quad (5-3)$$

$\text{CO}_2, \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4$ 等分子均具有对称中心,为中心对称分子。 $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}$ 等分子没有对称中心,为非中心对称分子。有一类分子,本身没有对称中心,但两个分子可以通过一个对称中心联系起来,如左右手关系。伸出右手,手心向上,指尖向左;伸出左手,手心向下,指尖向右,两手平行,则两手之间存在一个对称中心,联系着两只手。这两个类似的分子是一对对映体。

5.1.3 反映操作和镜面

若分子中存在一个平面。平面一侧的各原子,通过该面,都能在另一侧找到其镜像等同原子,则称该面为镜面,或称对称面,用 σ 表示。平面一侧的任意原子通过镜面反映后复原的操作称为反映操作,用 σ 表示。

一个与 xy 平面重合的镜面 σ_{xy} ,在反映过程中原子的坐标中 x 和 y 值不变, z 值变号,所以其变换矩阵为

$$\sigma_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5-4)$$

反映操作 σ 与其逆操作 σ^{-1} 是等同的。所以

$$\sigma^n = \begin{cases} E, n \text{ 为偶数} \\ \sigma, n \text{ 为奇数} \end{cases} \quad (5-5)$$

镜面在空间的位置,常用它与分子主轴之间的关系表示。通过主轴 C_n 的镜面用 σ_v 表示;垂直于主轴的镜面用 σ_h 表示;通过主轴,同时平分副轴(主轴以外次数较低的旋转轴)夹角的镜面用 σ_d 表示。

H_2O 分子中有 2 个 σ_v ,相互垂直,其交线为 C_2 轴。 NH_3 分子中有 3 个互为 120° 的 σ_v ,它们的交线就是 C_3 轴。苯分子中有 6 个 σ_v ,互为 60° ,它们的交线是 C_6 轴,苯分子中还存在一个通过分子平面的 σ_h 。 HCl 等直线性分子都有 ∞ 个 σ_v ,它们的交线就是 C_∞ 轴。同核双原子分子除 C_∞ 和 ∞ 个 σ_v 外,还有 σ_h 和 i 。还有些分子,本身没有镜面,像左右手一样,两手掌心向内平行,手指指向同一方向,这样一对分子通过两分子间的一个镜面,可以复原,这类分子称为手型分子。

5.1.4 旋转反演操作和反轴

反轴 I_n 的基本操作为绕轴转 $360^\circ/n$,接着按轴上中心点进行反演,这个联合操作就是旋转反演或称旋转倒反操作,用 I_n^+ 表示。 $I_n^+ = iC_n^+$ 。 I_1 轴等于 i ; I_2 轴等于 σ_h ; I_3 轴有 6 个对称操作。

$$I_3^1 = iC_3^1; I_3^2 = C_3^2; I_3^3 = i; I_3^4 = C_3^1; I_3^5 = iC_3^2; I_3^6 = E$$

可见 I_3 轴包括了 C_3 和 i 对称元素对应的所有对称操作。所以分子中只要存在 C_3 和 i ，一定存在 I_3 轴，可表示为 $I_3 = C_3 + i$ 。如交叉式乙烷分子，就存在一个通过 C—C 键的 I_3 轴。

存在 I_4 轴的分子的 I_4^1 操作过程，可分解为图 5-2 所示的两步。 I_4 轴对应的对称操作有

$$I_4^1 = iC_4^1; I_4^2 = C_2^1; I_4^3 = iC_4^3; I_4^4 = E$$

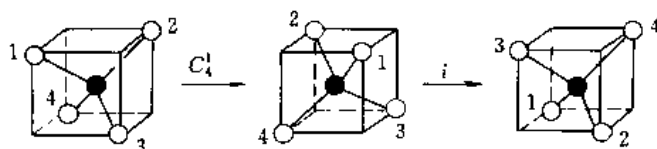


图 5-2 I_4^1 操作分解步骤

它包括了 C_2 轴的对称操作，所以存在 I_4 轴处必有 C_2 轴。但是它既没有 C_4 轴，也没有 i (I_4^1 是 C_4^1 和 i 的联合操作)，因此 I_4 是一个独立的对称元素。

I_6 轴有 6 个对称操作

$$I_6^1 = iC_6^1 = \sigma C_3^2; I_6^2 = C_3^1; I_6^3 = \sigma; I_6^4 = C_3^2; I_6^5 = iC_6^5 = \sigma C_3^1; I_6^6 = E$$

所以 I_6 轴是 C_3 轴和 σ_h 组合的必然结果， $I_6 = C_3 + \sigma_h$ 。 I_6 和 I_1 、 I_2 、 I_3 一样不是一种独立的对称元素。

经讨论发现，对于反轴 I_n 轴，当 n 为奇数时，是 C_n 和 i 组合的结果，有 $2n$ 个对称操作；当 n 为偶数时，且不为 4 的整数倍，它是由 $C_{n/2}$ 和 σ_h 组合的必然结果；当 n 为 4 的整数倍时，是一种独立的对称元素，它包括了 $C_{n/2}$ 轴。

5.1.5 旋转反映操作和映轴

映轴 S_n 的基本操作是绕轴转 $360^\circ/n$ 后，接着按垂直于轴的平面进行反映的联合操作， $S_n^1 = \sigma_h C_n^1$ ，称为旋转反映操作，用 S_n^1 。按照上述反轴那样的分析，可得

$S_1 = \sigma_h = I_2^-$	$I_1 = S_2^-$
$S_2 = i = I_1^-$	$I_2 = S_1^-$
$S_3 = C_3 + \sigma_h = I_6^-$	$I_3 = S_6^-$
S_4 (是独立的对称元素) $= I_4^-$	$I_4 = S_4^-$
$S_5 = C_5 + \sigma_h = I_{10}^-$	$I_5 = S_{10}^-$
$S_6 = C_3 + i = I_3^-$	$I_6 = S_3^-$

其中右上角负号表示逆操作，如 I_3^- 就是先进行反演后，再进行旋转 120° 。由此可见， I_n 和 S_n 两者相通，通常只需选择其中一类即可。一般讨论分子对称性时用 S_n 较多，讨论晶体对称性时，用 I_n 较多。为统一起见，本书中主要用反轴 I_n 。

对于 S_n 轴，当 n 为奇数时，是 C_n 和 σ_h 组合的结果，可有 $2n$ 个对称操作；当 n 为偶数，且不等于 4 的整数倍时，是 $C_{n/2}$ 和 i 的组合结果，而 n 为 4 的整数倍时是独立的对称元素，它包括了 $C_{n/2}$ 轴。

对称操作又可分为两大类：能具体操作，直接实现的对称操作的为第一类对称操作，又称实操作，旋转操作就是实操作；其它的对称操作为第二类，是虚操作，它们要凭借想象来实现。

5.2 群和对称元素的组合

群论是从实践中发展起来的一门比较抽象的数学,把它的基本理论与物质结构的具体对称性相结合,就成为一种研究微粒运动规律的有力工具。在研究化学键理论、分子动力学和应用各种波谱技术等方面,群论已成为重要的工具。本章中只介绍一些群论在化学中的简单运用。

5.2.1 群的定义

在定义了运算法则(乘法或加法)后,一组研究对象 A, B, C, \dots 的集合 $G \{A, B, C, \dots\}$, 当满足下列4个条件时, G 就构成一个群。其中 A, B, C, \dots 称为群元素。

(1) 封闭性

G 中任意两个元素 A 和 B , 当 $A \cdot B = C$ 时, 若 C 也是 G 中一个元素, 则称 G 有封闭性。(若定义加法运算时, 则有 $A + B = C$)

(2) 恒等元素 E

对于 G 中任意元素 A , 若存在 $AE = EA = A$, 则 E 为恒等元, 它也是 G 中一个元素。(若定义加法运算时, 则 $A + E = E + A = A$)

(3) 逆元素

对于 G 中任意元素 A , 若存在 $AA^{-1} = A^{-1}A = E$, 且 A^{-1} 也是 G 的一个元素, 则称 G 中任意元素都存在逆元素。(若定义加法运算时, 则 $A + A^{-1} = A^{-1} + A = E$)

(4) 结合律

对于 G 中任意元素 A, B, C , 若存在 $(AB)C = A(BC)$, 则称 G 任意元素间满足结合律。(若定义加法运算时, 则 $(A + B) + C = A + (B + C)$)

群元素一般不存在交换律 $AB \neq BA$ 。群元素的个数称为群的阶, 群元素有无限多个, 则为无限群。若群中一部分元素也满足上述4个条件, 这部分元素称为该群的一个子群, 子群的阶数是群的阶数的一个因子。

例如全体非零实数, 定义乘法运算后, 可构成一个实数群。它的恒等元为1; 逆元素为该实数的倒数; 两实数的乘积必为实数, 满足封闭性; 实数乘法满足结合律。

又如全体整数, 定义加法运算后, 可构成一个整数群。整数之和为整数, 满足封闭性; 0为恒等元; 一个整数的负数为该整数的逆元; 整数加法满足结合律。

对于 $G \{1, -1, i, -i\}$ 在定义乘法运算后, 构成一个四阶的数群。

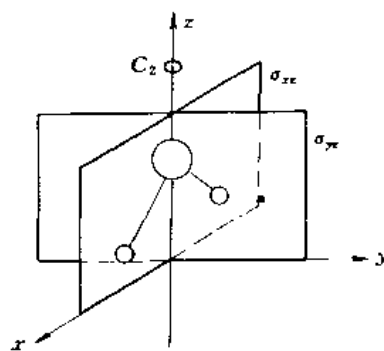
若将分子所有独立对称操作的集合, 定义乘法运算后, 就是分子的对称操作群, 它一定满足上述四个条件。由于分子为有限图形, 对称操作是点操作, 对应的群又称分子的点群。

5.2.2 群的乘法表

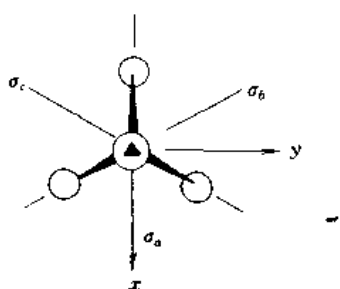
若已知一个 h 阶有限群的各元素, 以及这些元素的所有可能的乘积 (h^2 个), 那么这个群就完全确定了, 可以用群的乘法表把它们简明表达出来。乘法表由 h 行和 h 列组成。在第 x 行第 y 列的交点上, 就是先操作 x 再操作 y 形成的群元素 yx (注意 x 和 y 的次序)。图 5-3 是 H_2O 分子的对称元素的示意, 有4个对称操作: E, C_2^1, σ_{xz} 和 σ_{yz} 。这些对称操作的集合构成一个群, 用 C_{2v} 表示。该群的乘法表如表 5-1 所示。乘法表中行和列交叉点的对称操作是由行上的元素和列上的元素组合而得的。例如表中行的第二个操作 C_2^1 和列的第四个操作 σ_{yz} 相乘得 $\sigma_{yz} = \sigma_{xz} C_2^1$ 。通过乘法表可见 H_2O 分子的4个对称操作的集合符合群的定义。

表 5-1 C_{2v} 群的乘法表

C_{2v}	E	C_2^1	σ_{yz}	σ_{xz}
E	E	C_2^1	σ_{yz}	σ_{xz}
C_2^1	C_2^1	E	σ_{xz}	σ_{yz}
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	E	C_2^1
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	C_2^1	E

图 5-3 H_2O 分子的对称元素

NH_3 分子的对称性示于图 5-4 中, 对称操作有 E , C_3^1 , C_3^2 , σ_a , σ_b , σ_c , 这些操作组成 C_{3v} 群, 其乘法表为表 5-2 所示。乘法表中 2 个第一类操作或 2 个第二类操作的乘积为第一类操作, 1 个第一类和 1 个第二类操作的乘积为第二类操作。

图 5-4 NH_3 分子的对称元素表 5-2 C_{3v} 群的乘法表

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_c	σ_a	σ_b
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_b	σ_c	σ_a
σ_a	σ_a	σ_b	σ_c	E	C_3^1	C_3^2
σ_b	σ_b	σ_c	σ_a	C_3^2	E	C_3^1
σ_c	σ_c	σ_a	σ_b	C_3^1	C_3^2	E

5.2.3 对称元素的组合

两个对称元素按一定相对位置同时存在, 必然导出第三个对称元素的存在, 这就是对称元素的组合。经总结可得以下 3 个组合原则。

(1) 两个旋转轴的组合

只要有一个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴存在, 必然同时存在 n 个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴, 相邻的 C_2 轴的夹角为 $2\pi/2n$ 。

(2) 两个镜面的组合

n 个镜面相交, 交角为 $2\pi/2n$, 其交线必为一个 n 次轴 C_n 。如图 5-3 中, H_2O 分子中两镜面交角为 90° , 所以它们的交线就是一个 C_2 轴。同理, 由 C_n 轴和一个通过该轴的镜面组合, 则一定存在 n 个通过该轴的镜面, 它们的夹角为 $2\pi/2n$ 。

(3) 偶次旋转轴和与它垂直的镜面组合

偶次轴与垂直于它的镜面组合, 必定在交点上出现对称中心 i 。

设 C_{2n} 轴与 z 轴重合, 镜面为 xy 平面, 交点在原点, 分子中一个原子的坐标为 (x, y, z) , 该原子坐标经 $C_2^1(z)$ 和 σ_{xy} 操作后坐标变为 $(-x, -y, -z)$

$$\sigma_{xy}C_2^1(z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \sigma_{xy} \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix}$$

这一结果与反演操作作用于该原子结果相同

$$i \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix}$$

所以

$$\sigma_{xy}C_{2n}^n(z) = \sigma_{xy}C_2^1(z) = i$$

同样存在

$$C_{2n}^n(z)i = C_2^1(z)i = \sigma_{xy}$$

$$i\sigma_{xy} = C_{2n}^n(z)$$

这结论说明, σ_{xy} , $C_{2n}^n(z)$ 和 i 三个操作中任何一个都是其余两个操作的结果, 也就是说 σ_{xy} , $C_{2n}^n(z)$ 和 i 三个对称元素中任何一个都是其余两个的组合。

5.3 分子的点群

分子中的对称元素服从对称元素的组合原则, 一个分子的全部独立的对称元素所产生的独立的对称操作的集合就构成一个对称操作群, 称为分子的点群。分子的对称性可由分子点群充分体现出来。点群记号有熊夫利 (Schonflies) 记号和国际记号 (又称 Hermann-Mauguin 记号) 两种, 下面分别讨论各类点群的熊夫利记号。

(1) C_n 点群

只有一个 n 次旋转轴的分子, 独立的对称操作有 n 个, 所以是一个 n 阶群。

(2) C_{nh} 点群

除了一个 n 次旋转轴外, 还有一个垂直于该轴的镜面 σ_h 。由对称元素的组合关系可知: n 为偶数时, 必存在对称中心 i ; n 为奇数时, 必存在 I_{2n} 。 C_{nh} 群的阶数为 $2n$ 。 C_{1h} 只有一个 σ 对称元素, 通常记为 C_s 群。

(3) C_{nv} 点群

分子中除了一个 n 次旋转轴外, 还存在 σ_v 。由对称元素组合结果得知, 分子中应存在 n 个 σ_v 。 C_{nv} 群为 $2n$ 阶群。没有 i 的直线形分子为 $C_{\infty v}$ 群。

(4) S_n 和 C_{nh} 点群

分子中只存在一个反轴的点群。当 n 奇数时, 即存在 C_n 和 i , 所以分子中有 C_n 、 i 和 I_n , 记为 C_{nh} 群, 阶数为 $2n$ 。当 n 为偶数时, 有两种情况: n 为 4 的整数倍时, 只有 I_n , 记为 S_n 群; n 不为 4 的整数倍时, 属于 C_{nh} 点群。

(5) D_n 点群

在 C_n 点群中加一个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴, 必导致产生 n 个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴, 这就是 D_n 群, 阶数为 $2n$ 。

(6) D_{nh} 点群

在 D_n 群中加入一个 σ_h , 由于 n 个 C_2 和通过它们的 σ_h 组合, 产生 n 个 σ_v , 这就是 D_{nh} 群, 阶数为 $4n$ 。有对称中心的直线形分子属于 D_{nh} 群。

(7) D_{nd} 点群

在 D_n 群中加入一个 σ_d , 就产生 $4n$ 阶的 D_{nd} 群。当 n 是偶数时, 有 C_n 、 n 个 C_2 、 n 个 σ_d 、 i ; 当 n 为奇数时, 有 I_{2n} 、 n 个 C_2 、 n 个 σ_d (C_n 已包括在 I_{2n} 中)。

(8) T 、 T_h 、 T_d 群

分子中存在 4 个 C_3 轴, 3 个 C_2 轴时, 为 12 阶的 T 群。在 T 群中, 与每个 C_2 轴垂直都存在一个 σ 时, 为 24 阶的 T_h 群。在 T 群中, 若存在通过 C_2 轴且平分 C_3 轴夹角的 σ_d 时, 为

24 阶的 T_d 群, T_d 群所属的分子是一种正四面体分子。

(9) O 、 O_h 点群

分子中存在 4 个 C_3 轴, 3 个 C_4 轴, 6 个 C_2 轴时, 为 O 群, 其阶数为 24 阶。在 O 群中加入垂直于 C_4 轴的镜面时, 就得到 O_h 群, 阶数为 48 阶, 正八面体分子和立方体分子属于 O_h 群。

(10) I 、 I_h 群

分子中有 6 个 C_5 轴、10 个 C_3 轴、15 个 C_2 轴, 即为 I 群, 该群为 60 阶群。在 I 群中加入 15 个 σ 和一个 i 时, 就构成 I_h 群, 其阶数为 120, 正五角十二面体和正三角二十面体分子属于 I_h 群。

各类点群所含的分子在图 5-5 中例举了一些。分子所属点群的判断, 应按对称性从高到低次序进行。

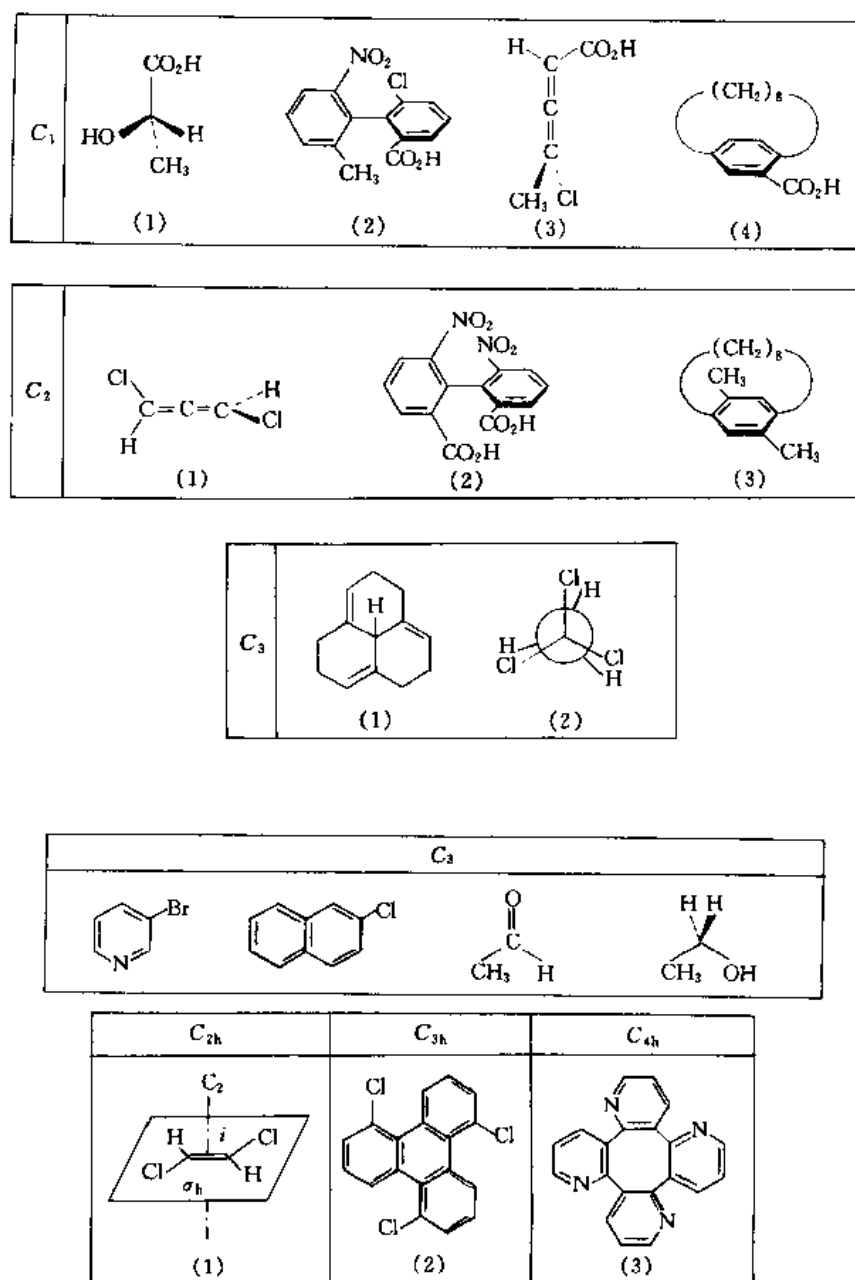


图 5-5 各种分子点群实例 (一)

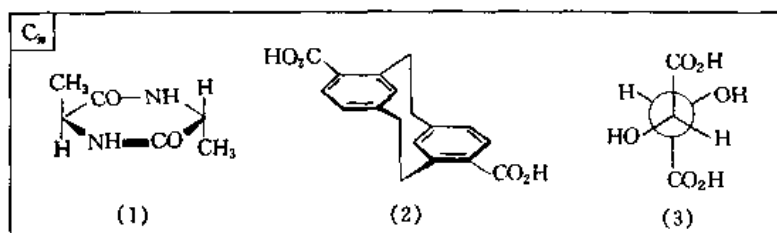
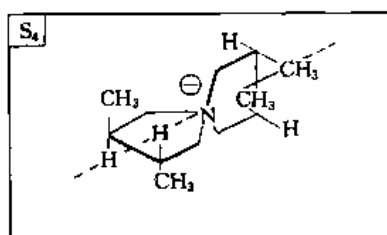
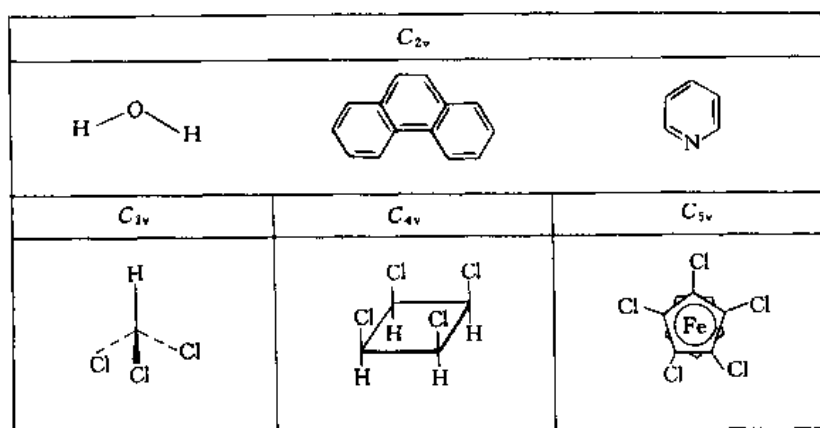
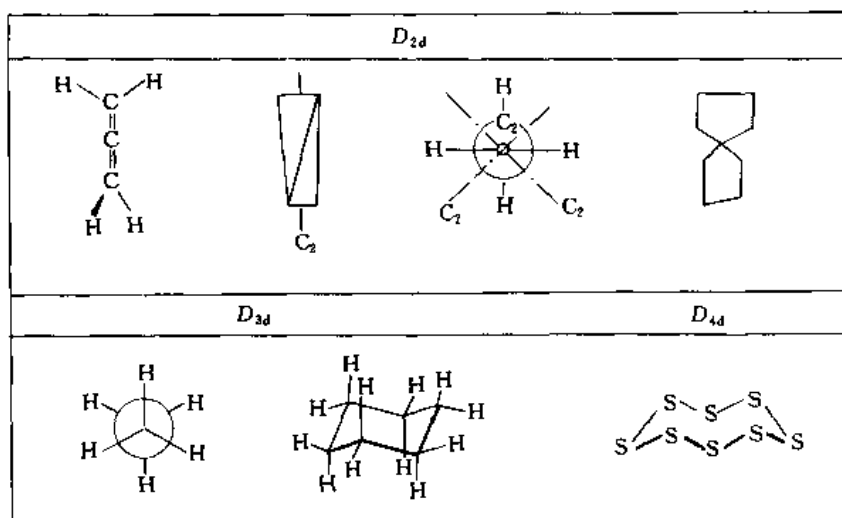
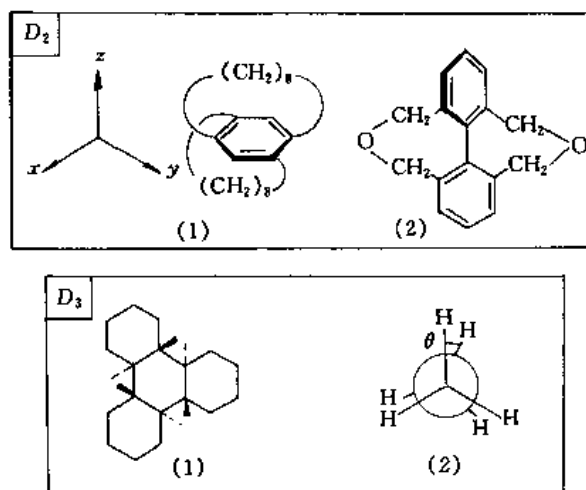
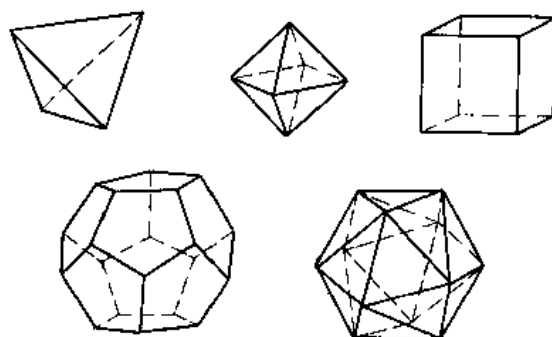
属于 S_4 点群(上)和 C 点群(下)的分子

图 5-5 各种分子点群实例 (二)



D_{2h}		D_{3h}	
D_{4h}	D_{5h}	D_{6h}	D_{7h}



五种正多面体的图形

图 5-5 各种分子点群实例 (三)

5.4 分子的对称性与分子的性质

5.4.1 分子的旋光性

具有旋光性的分子，其本身能与其镜中的像重合（一对对映体分子），是一对等同而非全同的图形，如同人的左右手关系，称为手型分子。

具有旋光性的分子，可直接用对称性判据来找出。其对称性判据为：若分子有反轴 I_n ，则一定没有旋光性，没有反轴的分子才可能有旋光性。由于所有的反轴必然包括 i 、 σ 或 I_n 这些对称元素，所以上述判据又可归结为：只有不存在 i 、 σ 和 I_n 的分子，才可能有旋光性。

以分子有无不对称碳(或氮)原子为旋光性分子的判据,是不够全面的。例如,图5-6(a)中的六螺烯分子,没有不对称碳原子,但是,左手螺旋型和右手螺旋型互为对映体。又如图5-6(b)中的 $(\text{H}_3\text{CCHCONH})_2$ 分子,有不对称碳原子,但是没有旋光性,这是由于分子存在*i*的缘故。还有一些风扇型分子、丙二烯型和联苯型化合物都没有不对称碳原子,但是具有旋光性。

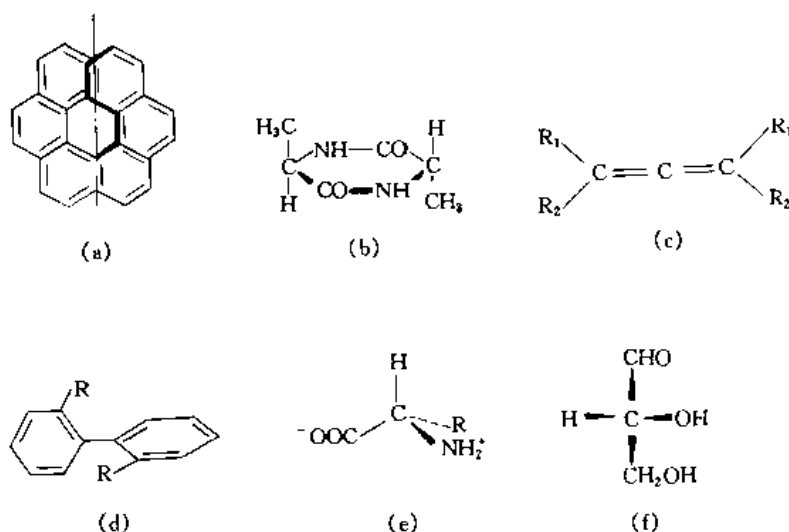


图 5-6 一些分子的对称性与旋光性

(a) 六螺烯; (b) $(\text{H}_3\text{CCHCONH})_2$ 分子; (c) 丙二烯型分子; (d) 联苯型分子;
(e) L 型 α -氨基酸; (f) D 型甘油醛

人工合成手型分子时,两种对映体数量相等,即 D 型和 L 型等量,为外消旋产物。天然动植物中产生的手型分子,常常是只有对映体中的一种分子,例如组成蛋白质的 α -氨基酸,天然出现的有二十多种,除甘氨酸无旋光性外,其它基本上是 L 型,如图 5-6(e) 中所示。组成核糖核酸的糖,基本上是 D 型,如图 (f) 中 D 型甘油醛就是有这种立体构型的分子。

由不对称的蛋白质和核酸作用产生不对称的酶,在不对称的酶的不对称催化作用下,产生出不对称的蛋白质和核酸。这种不对称的合成过程为制造生命物质提供了所需的基础。

5.4.2 分子的电性质

分子的偶极矩是表示分子中电荷分布情况的物理量,它是由分子的对称性直接决定的。尽管整个分子是电中性的,但它的正、负电荷重心不一定是重合的,正负电荷重心重合的分子为非极性分子,不重合的为极性分子,极性大小由偶极矩决定。规定正电荷重心至负电荷重心的方向为偶极矩 μ 的方向, μ 的大小为正、负电荷重心间距 r 和电荷量 q 的乘积。 μ 的定义为

$$\mu = qr \quad (5-6)$$

μ 的单位为库仑米 ($\text{C} \cdot \text{m}$)。由于电子电量为 $1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$,正负电荷间距一般在 10^{-10}m 范围内,偶极矩大小的数量级为 $10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$,为方便起见,常常定义

$$1\text{D} \equiv 3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$$

D 称德拜 (Debye), D 是分子偶极矩的一种单位。对于电量为一个电子电量,正负电荷重心间距为 10^{-10}m 的偶极矩 $\mu = 4.8\text{D}$ 。

(1) 分子的偶极矩和分子的结构

分子是否有偶极矩可以由对称性判据确定,判据为只有属于 C_n 和 C_{nv} 点群的分子,才有偶极矩。若用对称元素判断,可表示为若分子中存在 *i* 或 I_n 或有两对称元素交于一点,则分子偶极矩为零,反之偶极矩不为零。

分子的偶极矩一般由实验测定,也可以由键矩的矢量和来估计。键矩是由分子的构型和测得的偶极矩推算得到的。例如, H_2O 的 $\mu = 6.17 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$, $\angle \text{HOH} = 104.5^\circ$, 可以认为 H_2O 的偶极矩是两个 $\text{O}-\text{H}$ 键的键矩的矢量和, 则 $\mu = 2\mu_{\text{H}-\text{O}} \cos (104.5^\circ/2)$, 可推得 $\mu_{\text{H}-\text{O}} = 5.04 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。若不考虑键之间的相互作用对偶极矩的影响, 则不同分子中的相同键的键矩值不变。这样只要用上法得出的一些键矩, 就能估算出已知构型的分子偶极矩。表 5-3 列出一些键矩的数值。

表 5-3 键矩/ $10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (左边原子 δ^-)

键	键矩	键	键矩	键	键矩	键	键矩
H—C	1.3	C—Cl	4.90	N—O	1.0	P—Se	10.7
H—N	4.44	C—Br	4.74	P—Cl	2.70	As—O	14.0
H—O	5.04	C—I	4.17	As—F	6.77	Sb—S	15.0
H—P	1.2	Si—H	3.3	S—Cl	2.0	S—O	10.0
H—S	2.3	Si—C	2.0	C—N	3.0	Se—O	10.3
C—N	0.73	Si—N	5.17	C=O	7.7	Te—O	7.7
C—O	2.5	Ge—Br	7.0	C—S	6.7	C≡N	11.8
C—S	3.0	Sn—Cl	10.0	N—O	6.7	N→B	8.5
C—Se	2.0	Pb—I	11.0	P=O	9.0	N→O	14.3
C—F	4.64	N—F	0.57	P—S	10.3	O→B	12.0

用偶极矩和键矩的概念与分子的对称性相联系, 可以对分子的结构和性能提供一定的信息。

CH_4 分子有 I_4 , 所以 $\mu = 0$, 以致 $\mu_{\text{C}-\text{H}} = \mu_{\text{CH}_3}$ 。因此, 烷烃的偶极矩基本为零, $\mu_{\text{C}-\text{H}} = \mu_{\text{烷基}}$ 。分子内的诱导效应、共轭效应、空间位阻、分子内旋转等都会影响分子的偶极矩, 键矩矢量和只是偶极矩的近似值。例如, 苯胺分子的 $\mu = 1.5 \text{D}$, 硝基苯分子的 $\mu = 4.0 \text{D}$, 若用键矩和, 则得对硝基苯胺分子的 $\mu = 5.5 \text{D}$, 实验测得偶极矩 $\mu = 6.3 \text{D}$ 。这是由于分子的共轭效应和— NO_2 基团的诱导效应, 使电子云偏向— NO_2 的结果所致。又如, 二氯苯分子的三种异构体, 用键矩计算得 $\mu_{\text{对},0} = 0$, $\mu_{\text{间},0} = 1.5 \text{D}$, $\mu_{\text{邻},0} = 2.6 \text{D}$, 实验值为 $\mu_{\text{对}} = 0$, $\mu_{\text{间}} = 1.48 \text{D}$, $\mu_{\text{邻}} = 2.27 \text{D}$, 可见随着两个氯原子位置的接近, 计算值偏大的程度增加, 原因是两个氯原子靠近时, 产生空间位阻, 使之相互排斥而远离, 结果键角变大, 偶极矩变小。

(2) 分子的诱导偶极矩和极化率

分子的偶极矩是分子的固有性质, 又称为分子的永久偶极矩。由于分子的热运动, 使分子偶极矩在空间的取向是随机的, 因此大量分子总的平均偶极矩为 0。在外电场中, 分子中的电子云相对地偏向于正电场方向, 使分子的电荷分布发生变化, 称为电子极化; 分子中的原子核骨架中的键长、键角变化, 导致分子的电荷分布变化, 称为原子极化。对于极性分子, 除了这两种极化以外, 还存在一种永久偶极矩反平行于外电场的趋势, 称为取向极化。由前两种极化产生的偶极矩称为诱导偶极矩 $\mu_{\text{诱}}$, $\mu_{\text{诱}}$ 和外电场强度 E 成正比, 比例常数是两种极化组合的诱导极化率 $\alpha_{\text{诱}}$

$$\mu_{\text{诱}} = \alpha_{\text{诱}} E = (\alpha_{\text{原}} + \alpha_{\text{电}}) E \quad (5-7)$$

对于各向同性的分子, $\alpha_{\text{诱}}$ 是一个标量, 对于各向异性的分子, $\alpha_{\text{诱}}$ 是一个张量。同样, 分子的取向极化产生的取向偶极矩是一个平均值, $\bar{\mu}_{\text{取}} = \alpha_{\text{取}} E$, 其中取向极化率可由统计力学得出 $\alpha_{\text{取}} = \mu^2/3kT$ 。这样, 便可得分子总的平均偶极矩 $\bar{\mu}_{\text{总}}$ 为

$$\bar{\mu}_{\text{总}} = \mu_{\text{诱}} + \bar{\mu}_{\text{取}} = (\alpha_{\text{原}} + \alpha_{\text{电}} + \mu^2/3kT) E \quad (5-8)$$

式(5-8)中 $\bar{\mu}_B$ 是一个大量分子的宏观可测物理量, α_B 和 μ 是微观的与分子对称性有关的物理量,因此,可以通过宏观物理量的测定,得到一些有关微观结构的参数。

5.5 群表示理论及其在化学中的应用

分子的对称性中隐含了大量有关分子结构和性质的信息,只有把对称性的研究从定性推进到定量,才能充分揭示分子对称性的重要意义。

5.5.1 群的表示

一个分子的点群是该分子所有的独立对称操作的集合,每个对称操作可用对称操作变换矩阵表示,这些变换矩阵的集合构成的矩阵群就是该点群的矩阵群表示。用这种方法来分析群的性质,就是所谓的群表示理论。

群中元素(对称操作矩阵)所作用的对象称为基。基可以是原子的坐标 (x, y, z) ,基也可以是波函数和一些物理量。同一对称操作对于不同的基,有不同的表示矩阵。为了说明,现以 C_{2v} 群的4个对称操作 E 、 C_2 、 σ_{xz} 和 σ_{yz} 对三种不同的基(原子坐标 (x, y, z) 、原子轨道 p_x 和 p_y 、绕 z 轴的转动矢量 R_z)的表示加以讨论。

C_{2v} 的4个对称操作以原子坐标 (x, y, z) 为基的矩阵表示,它们是一组三维方阵,称它们为 Γ_a 表示。以原子轨道 p_x 为基时,这4个对称操作都不改变 p_x 的大小和符号,所以均可用一维的单位矩阵(1)表示,该表示为 Γ_b 。以原子轨道 p_y 为基时对称操作 E 和 σ_{yz} 不改变 p_y 大小和符号,用一维单位矩阵(1)表示;对称操作 C_2 和 σ_{xz} 使 p_y 改变符号,用一维的负单位矩阵(-1)矩阵表示,此时的表示为 Γ_c 。以旋转矢量 R_z 为基时, E 和 C_2 不改变 R_z ,用单位矩阵(1)表示; σ_{xz} 和 σ_{yz} 将改变旋转方向,用(-1)矩阵表示,因此,以 R_z 为基时的 C_{2v} 表示为 Γ_d 。 C_{2v} 群分别以坐标 (x, y, z) 、 p_x 、 p_y 和 R_z 为基的四种表示列于表5-4。

表 5-4 C_{2v} 群的几种表示

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	基
Γ_a	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	x y z
Γ_b	(1)	(1)	(1)	(1)	p_x
Γ_c	(1)	(-1)	(-1)	(1)	p_y
Γ_d	(1)	(1)	(-1)	(-1)	R_z

对 C_{3v} 点群,有6个对称操作,令 C_3 轴和 z 轴平行, xz 平面为 σ_a ; σ_b 和 σ_c 均与 σ_a 差 60° 。以 (x, y, z) 、 p_x 、 R_z 为3个基,同上方法得相应表示矩阵为表5-5。

表 5-5 C_{3v} 群的几种表示

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c	基
Γ_a	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	x y z
Γ_b	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	p_x
Γ_c	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)	R_z

对任何一个矩阵 A , 都可以找到一个合适的变换矩阵 S , 经相似变换, 即进行 $S^{-1}AS$ 操作, 将其变成对角方块矩阵, 这种相似变换称为矩阵的约化。

$$S^{-1}AS = S^{-1} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} S = \begin{pmatrix} \boxed{A_1} & & \bigcirc \\ & \boxed{A_2} & \\ \bigcirc & & \boxed{A_3} \end{pmatrix} \quad (5-9)$$

对角方块矩阵不能再约化时, 称为不可约化矩阵。若矩阵为对称操作的表示矩阵时, 则群的不可约化的矩阵群称为群的不可约表示。可约化的表示矩阵群, 称为可约表示。在 C_{2v} (表 5-4) 中 Γ_1 可约表示对群中各元素具有相同的分块形式, 说明对坐标 x 、 y 、 z 为基, 可分成互不相干的 3 个组, 即对基 x 的不可约表示为 (1)、(-1)、(1)、(-1), 对 y 的不可约表示为 (1)、(-1)、(-1)、(1), 对 z 的不可约表示为 (1)、(1)、(1)、(1)。因此, C_{2v} 群中 4 个对称操作对 x 、 y 、 z 、 p_x 、 p_y 、 R_z 6 种基而言, 不可约表示的种类只有 4 种, 约化过程将原有的 1 个三维可约表示和 3 个一维表示约化成 4 个一维不可约表示, 如表 5-6 所示。同样, 在表 5-5 的 C_{3v} 群中

表 5-6 C_{2v} 群的不可约表示

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	基	C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	基
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	z, p_z	Γ_2	(1)	(-1)	(1)	(-1)	x
Γ_2	(1)	(1)	(-1)	(-1)	R_z	Γ_3	(1)	(-1)	(-1)	(1)	y, p_y

三维 Γ_1 可约表示可约化成 1 个二维不可约表示和 1 个一维不可约表示。 C_{3v} 群得到 2 个一维的和 1 个二维的不可约表示, 如表 5-7 所示。

表 5-7 C_{3v} 群的不可约表示

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c	基
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	z, p_z
Γ_2	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)	R_z
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	x, y

5.5.2 特征标的性质和特征标表

在矩阵的约化过程中, 矩阵元的值可以改变, 但方阵的迹不变, 方阵的迹即为对角元之和。对称操作矩阵的迹称为特征标, 通常用 χ 表示。 $\chi(R)$ 为可约表示 Γ 中操作 R 的特征标, $\chi_i(R)$ 为第 i 个不可约表示 Γ_i 中群元素 R 的特征标。

要了解和应用群的不可约表示的特征标, 必须掌握群的特征标的一些重要性质。

(1) 群的不可约表示的数目等于群中类的数目。

在群中 $G\{A, B, C, \cdots\}$ 中, 若存在 $BAB^{-1} = C$ 相似变换时, A 和 C 为相互共轭的元, 相互共轭元的完整集合称为一个共轭类。例如群 $C_{3v}\{E, C_3^1, C_3^2, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c\}$, 由于存在 $\sigma_a C_3^1 \sigma_a^{-1} = C_3^2$, $\sigma_a C_3^2 \sigma_a^{-1} = C_3^1$, 所以 C_3^1 和 C_3^2 为一类; $C_3^1 \sigma_a C_3^{-1} = \sigma_b$, $C_3^1 \sigma_b C_3^{-1} = \sigma_c$, $C_3^1 \sigma_c C_3^{-1} = \sigma_a$, 所以 $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$ 为一类; E 自成一类。因此, C_{3v} 群可分为三类: $E, 2C_3, 3\sigma$ 。 C_{3v} 群的不可约表示也有 3 个: $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ 。 C_{2v} 群中 4 个对称操作, 各自都成一类, 群有 4 个不可约表示。由此可见, 群的不可约表示的数目等

于群中类的数目。

在给定的表示中,属同一类的群元的特征标恒等。这一点可从表 5-7 中看出。反过来也可从表中寻找具有相同特征标的元,它们应属于一类。例如, C_{3v} 群中对称操作 E 的特征标(对不可约表示 Γ_1)为 2, C_3^1 和 C_3^2 的特征标为 -1, σ_a 、 σ_b 和 σ_c 的特征标为 0。因此,特征标可以按类划分,如表 5-8 所示。

(2) 群的不可约表示的维数平方和等于群的阶。

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots = h \quad (5-10)$$

l_i 为第 i 个不可约表示的维数。 C_{2v} 群的 4 个不可约表示都是一维的,所以群的阶数为 4。 C_{3v} 群中 Γ_1 和 Γ_2 是一维表示, Γ_3 是二维表示,所以 C_{3v} 群为 6 阶群。

(3) 群的各不可约表示的特征标之间,满足正交、归一化条件。

$\chi_i(R)$ 和 $\chi_j(R)$ 分别为群元 R 在第 i 个和第 j 个不可约表示中的特征标,其正交、归一化条件为

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = \begin{cases} 0, & \text{当 } i \neq j \\ 1, & \text{当 } i = j \end{cases} \quad (5-11)$$

这一关系可从 C_{2v} 群和 C_{3v} 群不可约表示的矩阵表 5-6 和表 5-7 中得以证明。

将点群所有不可约表示的特征标及相应的基列成表,即为特征标表。用 A 和 B 表示一维的不可约表示, E 表示二维的不可约表示, T 表示三维的不可约表示。一维表示中,在 C_n 操作后,图形对称,其特征标为 1,用 A 表示;若图形反对称,其特征标为 -1,用 B 表示。用下标 1 和 2 表示垂直于 C_n 轴的 C_2 轴或 σ_v (无 C_2 轴时)是对称和反对称的。若群中有 σ_h 时,对 σ_h 对称和反对称的不可约表示,用右上角' 和''表示。若分子有对称中心 i ,则以 g 和 u 代表其不可约表示对 i 是对称和反对称的。表 5-8 为 C_{2v} 群和 C_{3v} 群的特征标表。

表 5-8 C_{2v} 群和 C_{3v} 群的特征标表

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	基
A_1	1	1	1	1	z, s, x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x, yz

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ	基
A_1	1	1	1	z, s, x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y), (xz, yz), x^2-y^2$

表 5-8 中上表的第一列为 C_{2v} 群中 4 个不可约表示的记号 A_1 、 A_2 、 B_1 和 B_2 (讨论分子轨道时,常用小写英文字母,如 a_1 、 b_1 、 t_{2g} 等)。第二列为群中各类对称操作的各不可约表示的特征标。第三列为各不可约表示所适用的基。其中 x 、 y 、 z 既可代表原于 3 个坐标以及这些方向上的平动运动,也可表示 p_x 、 p_y 、 p_z 3 个原子轨道。 R_q 代表绕 q 轴的转动向量。 xy 、 xz 、 yz 、 x^2-y^2 、 z^2 分别代表 5 个 d 轨道等。表 5-8 中下表为 C_{3v} 群的特征标表,各符号有同样含义。

5.5.3 应用举例

在利用特征标表解决实际问题时,大致可以分成 3 个步骤:

(1) 用一个合适的基得出点群的可约表示 Γ 的特征标 $\chi(R)$;

(2) 约化可约表示成为构成它自己的不可约表示;

(3) 解释各不可约表示所对应的图像, 找出问题的答案。

约化过程是利用特征标表进行的。 $n(R)$ 为特征标表中各类对称操作 R 前的系数, 如 C_{3v} 群中 $n(E)=1, n(C_3)=2, n(\sigma)=3$ 。 n_i 为第 i 个不可约表示 Γ_i 在可约表示 Γ 中重复出现的次数, 它们存在如下关系:

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R n(R) \chi_i(R) \chi(R) \quad (5-12)$$

一个可约表示 Γ 与其不可约表示 Γ_i 之间的关系为

$$\Gamma = \sum_i n_i \Gamma_i = n_1 \Gamma_1 + n_2 \Gamma_2 + n_3 \Gamma_3 + \dots \quad (5-13)$$

例 5-1 H_2O 分子的振动光谱选律

H_2O 分子有 3 个原子, 有 $3n=9$ 个自由度, 用 9 个箭头表示, 以这 9 个坐标向量为基, 可约表示则是 9×9 的表示矩阵。图 5-7 画出这 9 个自由度。可约表示的特征标的确定, 由分子经过对称操作后, 箭头变换情况定出: 箭头不移动, 特征标为 1; 箭头全移动, 特征标为 0; 箭头反向, 特征标为 -1。

H_2O 分子属 C_{2v} 点群, 有 4 个对称操作, 它们的可约表示的特征标如下。

E 全部箭头不动, $\chi(E)=9$ 。

C_2 2 个 H 原子上箭头都移动, 它们对特征标贡献为 0, O 原子的 x_3 变为 $-x_3$, y_3 变为 $-y_3$, z_3 不变, 所以 $\chi(C_2)=-1$ 。

σ_{xz} 全部 x, z 不动, y 都变成 $-y$, 所以 $\chi(\sigma_{xz})=3$ 。

σ_{yz} 2 个 H 原子的全部箭头都移动, x_3 变为 $-x_3$, y_3 和 z_3 不动, 所以 $\chi(\sigma_{yz})=1$ 。

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ	9	-1	3	1

按 (5-12) 式约化这个可约表示, 得出 A_1 不可约表示在这可约表示中重复出现的次数 $n_{A_1}=3, n_{A_2}=1, n_{B_1}=3, n_{B_2}=2$ 。约化后的表示与约化前表示的关系为

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

可约表示中, 包括了 9 个全部可能运动的对称类型, 在讨论振动时, 扣除平动和转动。平动用 x, y, z 3 个基表示, 转动用 R_x, R_y, R_z 3 个基表示, 它们分别属于 A_1, B_1, B_2 和 B_2, B_1, A_2 (从 C_{2v} 群的特征标表中可见), 所以要在上述可约表示中扣除这些表示

$$3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2 - (A_1 + B_1 + B_2) - (B_2 + B_1 + A_2) = 2A_1 + B_1$$

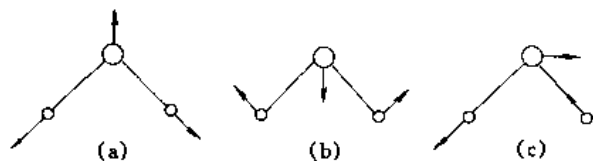


图 5-8 H_2O 分子的 3 种振动方式

这 3 个不可约表示就代表 H_2O 的三种振动的对称类型, 其中有 2 个属于 A_1 型的振动, 1 个属于 B_1 型的振动。 H_2O 分子的 3 种振动方式, 如图 5-8 所示。

要判断这些振动的红外活性和拉曼活性, 可用下列判断标准:

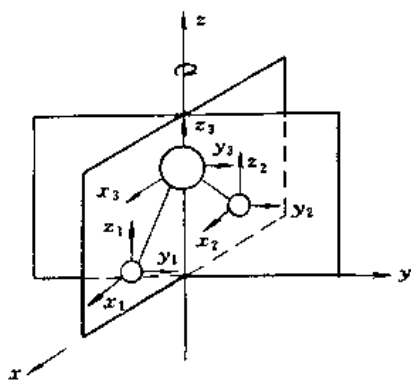


图 5-7 H_2O 分子的 9 个自由度

● 若一个振动隶属的对称类型和偶极矩的一个分量隶属的对称类型相同 (即和 x 或 y 或 z 隶属的对称类型相同), 它就是红外活性的。

● 若一个振动隶属的对称类型和极化率的一个分量隶属的对称类型相同 (即和 x^2 、 y^2 、 z^2 、 xy 、 xz 、 yz 、 x^2-y^2 中的一个隶属的对称类型相同), 那么, 它就是拉曼活性的。

由 C_{2v} 群的特征标表可见, z 属于 A_1 不可约表示, x 属于 B_1 不可约表示, 所以这 3 个振动都是红外活性的。其中 $2A_1$ 代表 (a) 和 (b) 两种非简并的具有相同对称性的振动。 x^2 、 y^2 、 z^2 属于 A_1 表示, xz 属于 B_1 表示, 所以三个振动也都有拉曼活性。因此对 H_2O 分子而言, 红外光谱和拉曼光谱是相互对应的, 红外吸收频率和拉曼移动频率是一致的。

例 5-2 H_2O 分子的分子轨道组成

H_2O 分子的分子轨道是由 O 原子的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道与 2 个 H 原子的 $1s$ 轨道组成的, 利用特征标可简化分子轨道组成的计算。 H_2O 属 C_{2v} 群, 由 C_{2v} 群特征标表可见, O 原子的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道属于 A_1 不可约表示, $2p_x$ 属 B_1 不可约表示, $2p_y$ 属 B_2 不可约表示。2 个 H 原子不在 C_2 轴上, 它们的 $1s$ 轨道对 C_2 轴是非对称的, 不能直接作为基与 O 原子的 $2s$ 和 $2p$ 组合, 必须先将 2 个 H 原子的 2 个 $1s$ 轨道组合成与 O 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道具有相同对称类型的轨道, 再与 O 原子的价轨道组成 H_2O 分子的分子轨道。

2 个 H 原子的价轨道为 $1s_a$ 和 $1s_b$, 考察 2 个 H 原子对 C_{2v} 群的 4 个对称操作的可约特征标 E : 2 个 H 原子全不动, $\chi(E)=2$

C_2 : 2 个 H 原子全动, $\chi(C_2)=0$

σ_{xz} : 2 个 H 原子全不动, $\chi(\sigma_{xz})=2$

σ_{yz} : 2 个 H 原子全动, $\chi(\sigma_{yz})=0$

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
0	2	0	2	0

按式(5-12)约化这个可约表示, 得

$$\Gamma_{2H} = A_1 + B_1$$

这说明 H_2O 分子中的 2 个 H 原子具有 A_1 和 B_1 对称性, 所以在组合成分子轨道时, 要先将 $1s_a$ 和 $1s_b$ 组合成具有 A_1 和 B_1 对称的轨道, 以作为不可约表示的基。可以将 $1s_a$ (或 $1s_b$) 用 C_{2v} 群的各对称操作作用, 结果再乘以不可约表示的特征标, 然后求和即得。下面分别对 A_1 和 B_1 表示求和

$$\begin{aligned}\psi(A_1) &= 1 \cdot (E) \cdot 1s_a + 1 \cdot (C_2) \cdot 1s_b + 1 \cdot (\sigma_{xz}) \cdot 1s_a + 1 \cdot (\sigma_{yz}) \cdot 1s_b \\ &= 1s_a + 1s_b + 1s_a + 1s_b = 2(1s_a) + 2(1s_b)\end{aligned}$$

归一化可得

$$\psi(A_1) = \sqrt{\frac{1}{2}}(1s_a + 1s_b)$$

同样可得

$$\psi(B_1) = \sqrt{\frac{1}{2}}(1s_a - 1s_b)$$

$\psi(A_1)$ 与 O 原子的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道同属 A_1 不可约表示, 对称性匹配, 相互组合得到 a_1 、 a_1^* 和 a_1^* 3 个分子轨道。 $\psi(B_1)$ 与 O 原子的 $2p_x$ 同属 B_1 不可约表示, 以 $\psi(B_1)$ 和 $2p_x$ 为基组合成 b_1 、 b_1^* 2 个分子轨道。 $2p_y$ 为 B_2 不可约表示, 与 H_2O 分子中 2 个 H 原子的价轨道对称性不匹

配,只能为非键轨道 b_2^* (由于垂直于键轴平面,所以是 π 轨道)。再根据各轨道能级的高低,可以得到图 5-9 所示的 H_2O 分子轨道能级图。

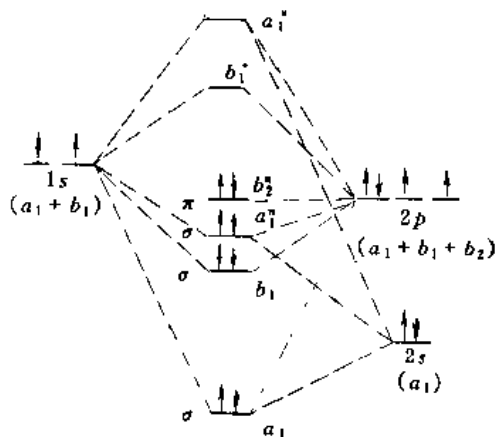
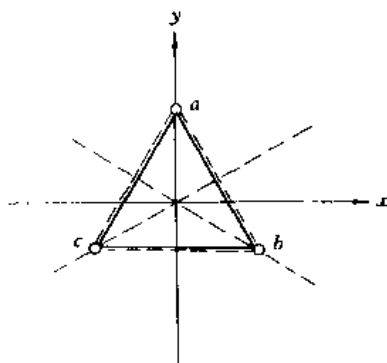
图 5-9 H_2O 分子轨道能级图

图 5-10 环丙烯基分子的对称性

例 5-3 环丙烯基离域 π 键分子轨道。

环丙烯基分子的结构如图 5-10 所示,为简化起见,视其为 C_{3v} 群分子。其离域 π 键分子轨道由 a、b、c 3 个碳原子的 ϕ_{2p} 轨道组合而成

$$\psi = \phi_a + \phi_b + \phi_c$$

考察 3 个碳原子对 C_{3v} 群的 3 类对称操作的可约表示特征标

E : 3 个碳原子全不动, $\chi(E) = 3$

C_3 : 3 个碳原子全动, $\chi(C_3) = 0$

σ : 2 个碳原子动, 1 个不动, $\chi(\sigma) = 1$

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
Γ	3	0	1

按 n_i 公式约化这个可约表示

$$n_{A_1} = \frac{1}{6} (1 \times 1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1) = 1$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{6} (1 \times 1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times (-1) \times 1) = 0$$

$$n_E = \frac{1}{6} (1 \times 2 \times 3 + 2 \times (-1) \times 0 + 3 \times 0 \times 1) = 1$$

$$\Gamma = A_1 + E$$

$$\begin{aligned} \psi_1(A_1) &= 1 \times (E)\phi_a + 1 \times (C_3^1)\phi_b + 1 \times (C_3^2)\phi_c + 1 \times (\sigma_a)\phi_a + 1 \times (\sigma_b)\phi_b + 1 \times (\sigma_c)\phi_c \\ &= 2\phi_a + 2\phi_b + 2\phi_c \end{aligned}$$

归一化后得

$$\psi_1(A_1) = \sqrt{\frac{1}{3}} (\phi_a + \phi_b + \phi_c)$$

由于 $\psi(E)$ 为双重简并, 所以分别以 ϕ_a 和 ϕ_b 为基计算

以 ϕ_a 为基:

$$\begin{aligned} \psi_2(E) &= 2 \times (E)\phi_a - (C_3^1)\phi_b - (C_3^2)\phi_c \\ &= 2\phi_a - \phi_b - \phi_c \end{aligned}$$

以 ϕ_b 为基:

$$\begin{aligned} \psi_3(E) &= 2 \times (E)\phi_b - (C_3^1)\phi_c - (C_3^2)\phi_a \\ &= 2\phi_b - \phi_c - \phi_a \end{aligned}$$

因为 ψ_2 和 ψ'_3 不正交, 所以令 $\psi_2 = \psi_2, \psi_3 = \psi_2 + C\psi'_3$

$$\int \psi_2 \psi_3 d\tau = \int \psi_2^2 d\tau + C \int \psi_2 \psi'_3 d\tau = 0$$

$$C = 2$$

归一化后得

$$\psi_2(E) = \sqrt{\frac{1}{6}} (2\phi_a - \phi_b - \phi_c)$$

$$\psi_3(E) = \sqrt{\frac{1}{2}} (\phi_b - \phi_c)$$

习 题 五

1. 试证明某图形若具有 C_2 旋转轴和与它垂直的 σ_h 镜面, 则必定存在对称中心 i 。
2. HCN 和 CS_2 分子都是直线型分子, 试写出这 2 个分子的所有独立的对称元素。
3. 写出 H_3CCl 分子中所有独立的对称元素。
4. 写出 σ_{xz} 和通过原点并与 x 轴重合的 $C_2(x)$ 轴的对称操作 $C_2^1(x)$ 的表示矩阵。
5. 用对称操作的表示矩阵证明:
 - (a) $C_2(z)\sigma_{xy} = i$
 - (b) $C_2(x)C_2(y) = C_2(z)$
 - (c) $\sigma_{yz}\sigma_{xz} = C_2(z)$
6. 写出 $ClHC-CHCl$ (反式) 分子全部独立的对称操作及其乘法表。
7. 写出下列分子所属的点群 (用熊夫利符号表示):
 - (a) O_2 ; (b) CO ; (c) 顺式丁二烯衍生物; (d) 蒽; (e) $Cl-\text{C}_6\text{H}_4-Cl$;
 - (f) CO_3^{2-} (平面); (g) C_2H_6 (交叉式); (h) C_2H_6 (重叠式)
8. SF_5Cl 分子的形状与 SF_6 相似, 试指出它的点群。
9. 由下列分子的偶极矩数据, 推测分子立体构型及其点群:
 - (a) C_3O_2 ($\mu=0$); (b) SO_2 ($\mu=5.40C \cdot m$);
 - (c) $N \equiv C-C \equiv N$ ($\mu=0$); (d) $H-O-O-H$ ($\mu=6.9C \cdot m$);
 - (e) O_2N-NO_2 ($\mu=0$); (f) H_2N-NH_2 ($\mu=6.14C \cdot m$)
10. 已知连接在苯环上的 $C-Cl$ 键矩为 $5.17C \cdot m$, $C-CH_3$ 键矩为 $1.34C \cdot m$, 试推算邻位、间位和对位的 $C_6H_4ClCH_3$ 的偶极矩, 并与实验值 4.51 、 5.94 、 $6.34C \cdot m$ 比较。
11. 水分子的偶极矩为 $6.18C \cdot m$, 而 F_2O 只有 $0.9C \cdot m$, 它们的键角值很相近, 试说明 F_2O 分子的偶极矩比水分子小得多的原因。
12. 试求 C_{3v} 群的以函数 xz 、 yz 为基的两维表示的表示矩阵, 并说明是否是不可约表示, 若不是, 请约化。
13. 用 C_{2v} 群的元进行相似变换, 证明 4 个对称操作分 4 类。
14. 用 C_{3v} 群的元进行相似变换, 证明 6 个对称操作分 3 类。
15. 试求出平面三角形分子中, 由 3 个垂直于分子平面的 p 轨道组成的对称性匹配群轨道。
16. 试求出环丁二烯分子大 π 键的离域 π 轨道 (用群论方法)。

参 考 文 献

- 1 周公度, 段连运. 结构化学基础·第 2 版. 北京: 北京大学出版社, 1995
- 2 科顿 (Cotton A) 著. 刘春万, 游效曾, 赖伍江译. 群论在化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1975
- 3 毕晓普 (Bishop D M) 著. 新民, 胡文海等译. 群论与化学. 北京: 高等教育出版社, 1984
- 4 唐有祺. 对称性原理. 北京: 科学出版社, 1979

第 6 章 结构分析方法简介

结构分析与化学分析不同，结构分析主要是用近代实验技术，特别是各种物理方法去研究化合物的组成和结构，了解原子、分子、晶体等物质中基本微粒之间的相互作用——键型，以及它们在空间的排列和配置方式——构型。实际上结构分析方法主要是通过各种波长的电磁波与被研究物质的相互作用而引起物质某个物理量的变化进行的。

物质内部存在着多种形式的微观运动，每一种微观运动都有许多种可能的状态，不同的状态具有不同的能量。当物质与电磁辐射作用时，物质内部的微观状态发生变化，产生量子跃迁。物质内部的电子轨道能级发生跃迁而吸收辐射，对应的光谱可称为电子光谱；分子的振动和转动能级发生跃迁，则可称为振动光谱和转动光谱，这 3 种光谱又称为分子光谱；原子核或电子自旋能级的跃迁对应的辐射则为核磁共振或电子自旋（顺磁）共振等等。若从电磁辐射的类型来分：电子光谱吸收的电磁辐射在紫外光谱区，所以称为紫外光谱；分子的振动光谱即为红外光谱，分子的转动光谱就是远红外光谱；核磁共振能量在射频区，所以又称为射频谱，等等。由表 6-1 可详细了解各种波谱与物质内部微观运动的关系。

表 6-1 电磁辐射的性质和应用

能 量 kJ · mol ⁻¹	能 量 eV	波数 $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	波长 λ cm	频率 ν Hz	辐射类型	光谱类型	量子跃迁类型
3.9×10^3	4.1×10^6	3.3×10^{10}	3×10^{-11}	10^{21}	γ 射线	莫斯鲍尔谱	核
3.9×10^5	4.1×10^4	3.3×10^8	3×10^{-9}	10^{19}	X 射线	X 射线谱	电子(内层)
3.9×10^4	4.1×10^2	3.3×10^6	3×10^{-7}	10^{17}	紫外	真空紫外光谱	电子(外层)
3.9×10^2	4.1×10^0	3.3×10^4	3×10^{-5}	10^{15}	可见	紫外光谱 可见光谱	电子(外层)
3.9×10^0	4.1×10^{-2}	3.3×10^2	3×10^{-3}	10^{13}	红外	红外光谱 拉曼光谱	分子振动
3.9×10^{-2}	4.1×10^{-4}	3.3×10^0	3×10^{-1}	10^{11}	微波	微波谱	分子转动
3.9×10^{-4}	4.1×10^{-6}	3.3×10^{-2}	3×10^1	10^9	顺磁共振	顺磁共振	磁诱导自旋态
3.9×10^{-6}	4.1×10^{-8}	3.3×10^{-4}	3×10^3	10^7	射频	核磁共振	核磁共振

6.1 分子光谱原理

6.1.1 分子内部的运动和分子光谱

分子光谱和分子内部的运动密切相关。它既包括分子中电子的运动，也包括各原子核的

运动。一般所指的分子光谱,涉及的分子运动主要方式为分子的转动、分子内原子间的振动、分子中电子轨道的跃迁运动等。核自旋和电子自旋在分子光谱中不考虑。分子的平均能级间隔大约为 10^{-18}eV ,在分子光谱中反映不出来,因此可将分子平动看作是连续变化。

孤立分子的状态包括电子运动状态 ψ_e ,原子核间振动状态(键的振动) ψ_v 和分子整体的转动状态 ψ_r ,各种运动状态对应的能量为 E_e 、 E_v 和 E_r 。由于这三种量子化的运动是相互独立的,所以分子总的状态 $\psi = \psi_e \psi_v \psi_r$,能量为 $E = E_e + E_v + E_r$ 。

分子的转动是绕其质量中心进行的,转动能级的间隔较小,相邻两能级差 ΔE_r ,数值约为 $10^{-4} \sim 0.05\text{eV}$,对应吸收峰波数 $\tilde{\nu}$ 为 $1 \sim 400\text{cm}^{-1}$,波长 λ 为 $1 \sim 0.0025\text{cm}$ 。当分子由一种转动状态跃迁至另一种转动状态时,就要吸收或发射和上述波长相应的光,这种光的波长处在远红外或微波区,所以分子转动光谱就是远红外光谱或微波谱。用高分辨率光谱仪,可观察到与各转动能级差相对应的一条条光谱线。

分子中原子核在其平衡位置附近作小范围振动,分子可从一种振动状态跃迁至另一种振动状态时,就会产生吸收或发射光谱。两相邻的振动能级间隔 ΔE_v 约为 $0.05 \sim 1\text{eV}$,相应吸收或发射光的波数 $\tilde{\nu}$ 为 $400 \sim 10^4\text{cm}^{-1}$,波长 λ 为 $25 \sim 1\mu\text{m}$ 。振动能级差比转动能级差大,所以当振动能级发生变化时,必然伴随着若干个转动能级的变化,用高分辨率光谱仪时,对一些气态分子(分子转动是自由的),可以观察到一条条转动谱线组成的一个振动谱带。用低分辨率光谱仪,或对液体、固体物质测定时,只能观察到一定宽度的谱带。振动光谱是带状光谱,其吸收或发射光的波长在红外区,称为红外光谱。

分子中电子从一个分子轨道跃迁至另一个分子轨道时,能级差 ΔE_e 约为 $1 \sim 20\text{eV}$,相应波数 $\tilde{\nu}$ 为 $10^4 \sim 10^5\text{cm}^{-1}$,相应波长 λ 为 $1000 \sim 100\text{nm}$,处在紫外可见区,称为紫外可见光谱。由于电子跃迁能级比振动能级差大得多,所以当电子轨道运动能级变化时,必然伴随着多个振动能级的变化,每个振动能级的变化又将导致多个转动能级的变化,因此,紫外可见光谱是电子-振动-转动光谱。

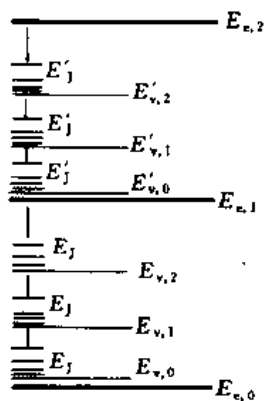


图 6-1 双原子分子内运动能级示意图

分子光谱中电子轨道能级、振动能级和转动能级之间的关系可用图 6-1 表示。从图中可以看出,电子能级变化必然伴随多个振动能级的变化,每个振动能级变化,又将伴随多个转动能级变化。

研究分子光谱主要用吸收光谱法。将一定光源发出的光通过样品后,用热电偶或热敏电阻探测器将各波长的光的透光率 $T(T=I/I_0)$ 或吸光度 $A(A=-\lg T)$ 记录下来,就得到相应的分子光谱。

在分子光谱中,并不是任意两个能级间都能发生跃迁,产生谱线的,它们必须满足一定条件,这种条件就称为光谱的选律。分子光谱的选律分为整体选律和具体选律。光谱的选律可用含时间微扰理论讨论跃迁概率问题,得出体系的跃迁矩后,代入各种运动波函数,得出各种运动跃迁的选律。分子光谱整体选律指出:只有伴随偶极矩变化的运动才有相应光谱出现。如同核双原子分子的振动和转动,其偶极矩始终为零,它没有转动和振动光谱,但当它的电子发生跃迁时,分子中电荷分布发生变化,使偶极矩产生变化,所以可以有电子光谱,并伴随振动、转动跃迁的发生。极性双原子分子就有各种光谱。又如多原子分子中,有的振动产

生吸收峰,有的不产生,CO₂的对称伸缩过程,偶极矩为零,是红外非活性的,而它的弯曲振动和不对称伸缩振动中,偶极矩发生变化,就有振动光谱。

6.1.2 双原子分子的转动光谱

若近似认为分子在转动中原子核间距不变,原子的质量集中在原子核上,这就是刚性转子的模型。如图 6-2 所示。

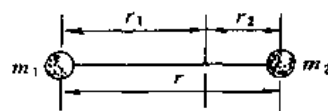


图 6-2 线型刚性转子模型

质量为 m_1 的原子离分子质量中心的距离为 r_1 , 质量为 m_2 的原子距质心的距离为 r_2 , 分子绕其质心转动, 可以得到

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$r_1 + r_2 = r$$

$$r_1 = [m_2 / (m_1 + m_2)] r$$

$$r_2 = [m_1 / (m_1 + m_2)] r$$

转动惯量为

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = [m_1 m_2 / (m_1 + m_2)] r^2 = \mu r^2 \quad (6-1)$$

其中 μ 为折合质量。在用了折合质量后可见,刚性转子相当于一个质量为 μ 的质点,绕一个距离为 r 的固定点转动,这就将一个双体转动变化成一个单体转动,有利于解方程。

刚性转子的转动是自由的,即势能为零,体系的能量等于动能。

$$E = T = \frac{M^2}{2I} \quad (6-2)$$

相应的哈密顿算符

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{M}^2 \quad (6-3)$$

用 ψ_r 表示转动波函数,则刚性转子薛定谔方程为

$$\frac{1}{2I} \hat{M}^2 \psi_r = E_r \psi_r \quad (6-4)$$

根据角动量平方算符的意义及其本征值(参看 2.2 节,将角量子数改成转动量子数 J), 可得

$$M^2 = J(J+1)\hbar^2, J=0, 1, 2, \dots \quad (6-5)$$

$$E_r = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (6-6)$$

J 称为转动量子数。分子转动角动量和能量都是量子化的。

分子转动光谱的具体选律为

$$\Delta J = \pm 1 \quad (6-7)$$

式(6-7)说明只有相邻两能级之间才能发生跃迁,对于量子数为 J 的状态跃迁至 $J+1$ 的状态,相应的吸收光波数为

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \Delta E / h\nu = [E(J+1) - E(J)] / h\nu \\ &= \frac{h}{8\pi^2 I_c} [(J+2)(J+1) - (J-1)J] \\ &= 2 \times \frac{h}{8\pi^2 I_c} (J+1) \\ &= 2B(J+1) \end{aligned} \quad (6-8)$$

式中 $B = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$ 称为转动常数,是分子的特性常数。同样方法讨论由量子数为 $J+1$ 的状态跃迁

至 $J+2$ 的状态, 相应吸收光波数为 $\tilde{\nu} = 2B(J+2)$ 。因此, 相邻两条谱线的间距应为

$$\Delta \tilde{\nu} = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B \quad (6-9)$$

由此可见, 刚性转子的转动光谱为一系列间距为 $2B$ 的光谱线组成。如图 6-3 所示。

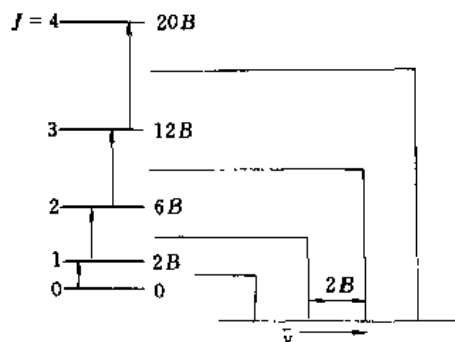


图 6-3 刚性转子转动能级和转动光谱

样品的分子数很大, 在一定温度条件下, 各能级上分布的分子数服从玻尔兹曼分布定律, 相邻两能级上分子数之比为

$$\frac{n_{J+1}}{n_J} = \exp\left(-\frac{E_{J+1} - E_J}{kT}\right) \quad (6-10)$$

在室温 (300K) 条件下, 若分子折合质量约为 10^{-28}kg , 原子核间距约为 10^{-7}cm , 相邻两能级上的分子数之比接近于 1 (0.996)。这说明分子出现在各能级上的概率很相近。刚性转子转动光谱是由一系列间距为 $2B$, 强度基本相等的光谱线构成的。

实际上双原子分子, 在转动能量较低时, 可近似地用刚性转子模型求得双原子分子的平衡键长 r_e 。

例 6-1 H^{35}Cl 的远红外光谱前 5 条谱线的 $\tilde{\nu}$ 分别为 21.18、42.38、63.54、84.72、105.91 cm^{-1} , 试求其转动惯量和平衡核间距 r_e 。

由第一条谱线波数可知, $\Delta \tilde{\nu} = 21.18 \text{ cm}^{-1}$, $B = 10.59 \text{ cm}^{-1}$

$$I = h/8\pi^2 c B = 2.643 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$$

$$\mu = 1.62668 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$r_e = (I/\mu)^{1/2} = 127.5 \text{ pm}$$

当转动能量较高时, 由于转动加剧而产生的离心力, 使分子键长 (两原子间距) 增加, 转动惯量增大, B 值减小。 $\Delta \tilde{\nu}$ 减小, 即谱线间距随转动能级的升高而逐渐减小。并且由前面对 n_{J+1}/n_J 值的讨论可见, 各谱线强度也是随能级的升高略有下降的。

例 6-2 在 HCl 分子中, 由于同位素的存在, 有一部分 DCl 分子。由于同位素的电子结构相同, 所以 HCl 和 DCl 的原子核间距相同, 但是折合质量 μ 不同, 以致它们的惯量 I 和转动常数 B 不同, 所以在光谱谱线的主线旁有一较弱线 (强度由同位素丰度决定) 伴生, 弱线与主线波数差 $\Delta \tilde{\nu}'$, 可由以下方法计算

$$\tilde{\nu}_1 = 2B_1(J+1) = \frac{h}{8\pi^2 c I_1} (J+1)$$

$$\tilde{\nu}_2 = 2B_2(J+1) = \frac{h}{8\pi^2 c I_2} (J+1)$$

$$\Delta \tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2 = \frac{h}{8\pi^2 c} (J+1) \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2} \right)$$

$$= \tilde{\nu}_1 \left(1 - \frac{I_1}{I_2} \right) = \tilde{\nu}_1 \left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right)$$

$$= 2B_1(J+1) \left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_2} \right)$$

根据两线波数比值, 可用远红外光谱测得同位素质量

$$\frac{\tilde{\nu}_1}{\tilde{\nu}_2} = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

6.1.3 双原子分子的振动光谱

先用一个简谐振子模型, 近似处理双原子分子的纯振动情况, 然后进一步讨论实际的振动光谱。

(1) 简谐振子模型 (一维)

有一质量为 m_1 的原子, 一个质量为 m_2 的原子, 两核在分子的平衡核间距 r_e 附近作微小震动, 两核间距为 r , 第一个核离质量中心距离为 r_1 , 第二个核离质量中心距离为 r_2 , 所以 $r_1 + r_2 = r$, 并且 $r - r_e = q$, 体系的势能满足虎克定理

$$V = \frac{1}{2} k q^2 \quad (6-11)$$

k 称为弹力常数或称力常数, 它的大小代表化学键的强弱。其中 q 为一维方向的位移。一维简谐振子的哈密顿算符及薛定谔方程建立可参阅 1.3.3 节, 方程及其解的结果如下

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} k q^2 \right) \psi_v(q) = E_v \psi_v(q) \quad (6-12)$$

该方程解得的波函数是一个厄米特多项式 H_v 决定的函数

$$\psi_v = \left(\frac{a}{\pi} \right)^{1/4} (2^v \cdot v!)^{-1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} a q^2\right) \cdot H_v\left(\alpha^{1/2} q\right) \quad (6-13)$$

$$H_v\left(\alpha^{1/2} q\right) = (-1)^v \exp(a q^2) \cdot \frac{d^v}{d(\alpha^{1/2} q)^v} (-\exp(-a q^2)) \quad (6-14)$$

其中 $a = 4\pi^2 \mu \nu_e / h$, ν 为振动量子数。相应解得能量

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu_e, v = 0, 1, 2, \dots \quad (6-15)$$

振动能量是量子化的。零点能为 $\frac{1}{2} h \nu_e$, 说明即使处在绝对零度时的基态上, 其能量也不为零。

列出振动能级较低的几个波函数和能量

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \left(\frac{a}{\pi} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{1}{2} a q^2\right), E_0 = \frac{1}{2} h \nu_e \\ \psi_1 &= \left(\frac{4a^3}{\pi} \right)^{1/4} \cdot q \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} a q^2\right), E_1 = \frac{3}{2} h \nu_e \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

图 6-4 画出 $v=1, 2, 3 \dots$ 的 ψ_v 和 ψ_v^2 分布形状。图中抛物线是服从虎克定律的势能曲线 $V = \frac{1}{2} k q^2$ 。水平线段表示振动能级的高低, 其能级是等间隔的

$$\Delta E = h \nu_e \quad (6-16)$$

用量子力学方法讨论一维简谐振子的选律时, 得知其整体选律要求分子的偶极矩 μ 不为零, 才能有振子跃迁。若将其偶极矩展开为 q 的幂级数形式, 并略去其二次项以上各项 (包括二次项), 得到 $\mu = \mu_0 + \mu_1 q$, μ_0 、 $\mu_1 \dots$ 为常数, 进而可得双原子分子一维简谐振子模型的具体选律为

$$\Delta v = \pm 1 \quad (6-17)$$

由振动状态 ψ_v 跃迁至 ψ_{v+1} 时, 产生的吸收光波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{\nu_e}{c} = \tilde{\nu}_e \quad (6-18)$$

由此可见, 一维简谐振子的振动光谱只有一条谱线, 波数为 $\tilde{\nu}_e$, 其数值与简谐振子经典振动波

数值相同，称经典振动波数

$$\tilde{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6-19)$$

这一结果很好地符合双原子分子纯振动光谱的基本谱带的振动频率。

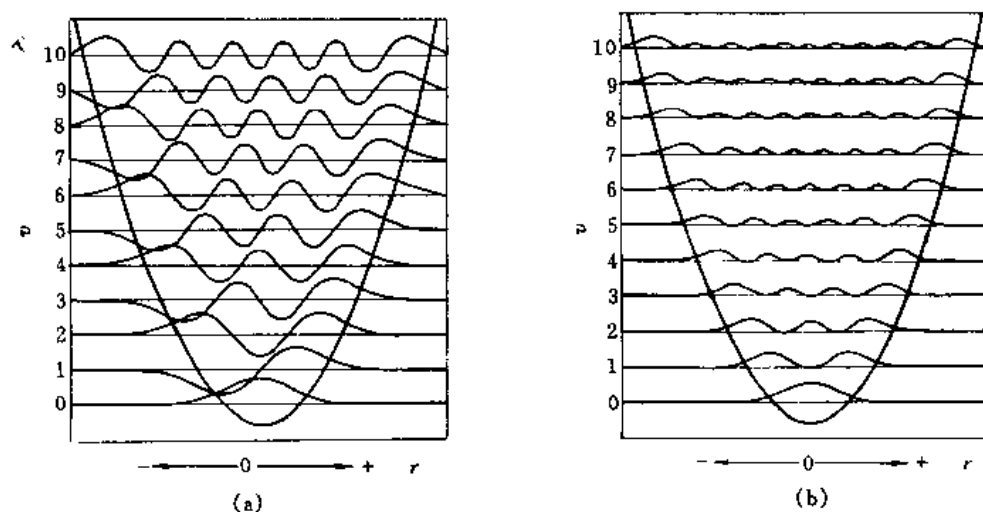


图 6-4 一维谐振子

(a) $\psi-r$ 图; (b) ψ^2-r 图

(2) 非谐振子模型

实际的双原子分子振动不完全是谐性的，随着振动能量的加剧，振动势能不服从虎克定理（作用在弹簧上力的增加，弹簧已不能完全回到起始状态，甚至可以断裂），甚至会分离成两个孤立的原子。简谐振子和实际分子的势能曲线如图 6-5 所示。图中虚线是简谐振子的势能曲线（服从虎克定理的抛物线），图中实线是用莫尔斯（Morse）势能函数表达的势能。

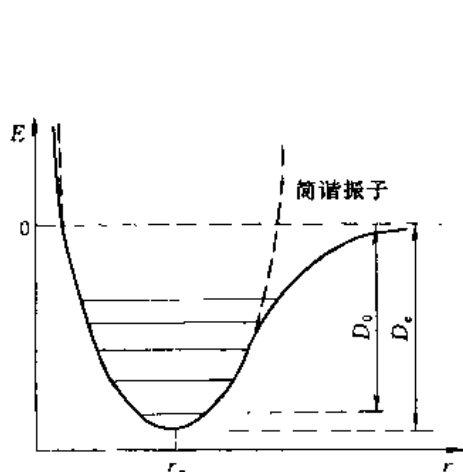


图 6-5 双原子分子振动势能

(虚线——简谐振子；实线——双原子分子)

在图 6-5 中的实线表达的莫尔斯函数为

$$V = D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2 \quad (6-20)$$

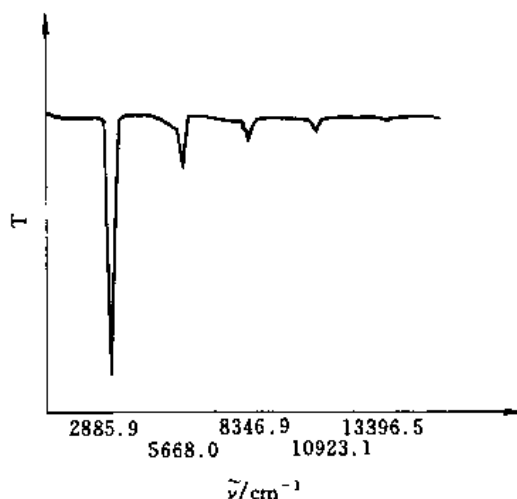


图 6-6 HCl 的红外光谱

用式(6-20)代替谐振子势能函数。因为 $r-r_e$ 很小, 势能 V 可在 r_e 点展开

$$V(r)=V(r_e)+\frac{dV}{dr}(r-r_e)+\frac{1}{2!}\cdot\frac{d^2V}{dr^2}(r-r_e)^2+\frac{1}{3!}\cdot\frac{d^3V}{dr^3}(r-r_e)^3+\cdots \quad (6-21)$$

因为在 r_e 处 V 最小, 令 $V(r_e)=0$, $dV/dr=0$, 略去 $(r-r_e)^4$ 等高次项, 得势能函数

$$V=\frac{1}{2}k(r-r_e)^2+k'(r-r_e)^3 \quad (6-22)$$

$k'=\frac{1}{6}\cdot\frac{d^3V}{dr^3}$, 将此势能函数代入薛定谔方程, 可解得分子的振动能

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2xh\nu_e \quad (6-23)$$

x 称为非谐性常数, 可由实验求得。

振动光谱的选律为: 整体选律要求振动中有偶极矩的变化; 具体选律根据前面的方法将偶极矩展开成 q 的级数形式 $\mu=\mu_0+\mu_1q+\mu_2q^2+\mu_3q^3+\cdots$, 可通过量子力学推导得到

$$\Delta v=\pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots \quad (6-24)$$

考察室温附近 (300K) 各振动能级上的分子数分布, 并认为分布服从玻尔兹曼分布, 可得

$$\frac{n_{v+1}}{n_v}=\exp(-\Delta E_v/kT)=0.0096 \quad (6-25)$$

这一结果说明绝大多数分子处于振动基态 $v=0$ 。因此, 吸收光谱主要是由 $v=0$ 的振动状态跃迁至 $v=v$ 的状态所对应的吸收峰组成, 其中 $v=0\rightarrow v=1$ 的称为基本谱带, 强度最大; 其它的称泛音带, 随 v 的增加, 强度衰减很快。图 6-6 为 HCl 的红外光谱图, 从图中可见各谱带的强度相对值。第一条谱带 $\tilde{\nu}_1=2885.9\text{cm}^{-1}$, 称为基本谱带, 是最强的谱带。其它谱带波数接近 $2\tilde{\nu}_1, 3\tilde{\nu}_1, \cdots$, 分别称为第一泛音带、第二泛音带 \cdots , 它们是由 $v=0$ 状态跃迁到 $v=2, 3\cdots$ 状态的结果, 而且各线强度衰减很快。

利用式(6-23)计算 $v=0$ 到 $v=v$ 跃迁光谱带的波数

$$\tilde{\nu}=\frac{E_v-E_0}{hc}=\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2x-\left(\frac{1}{2}-\frac{x}{4}\right)\right]\tilde{\nu}_e=[1-(v+1)x]v\tilde{\nu}_e \quad (6-26)$$

当 $v=1, 2, 3, 4$ 时, 吸收光谱波数 $\tilde{\nu}$ 为

0 \rightarrow 1, $\tilde{\nu}_1=\tilde{\nu}_e(1-2x)$	基本谱带
0 \rightarrow 2, $\tilde{\nu}_2=2\tilde{\nu}_e(1-3x)$	第一泛音带
0 \rightarrow 3, $\tilde{\nu}_3=3\tilde{\nu}_e(1-4x)$	第二泛音带
0 \rightarrow 4, $\tilde{\nu}_4=4\tilde{\nu}_e(1-5x)$	第三泛音带

用光谱中测得的各 $\tilde{\nu}$ 值, 可求出常数 $\tilde{\nu}_e$ 和非谐性常数 x 。例如 HCl 光谱中得 $\tilde{\nu}_1=2885.9\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2=5668.0\text{cm}^{-1}$ 代入上式可得 $\tilde{\nu}_e=2989.7\text{cm}^{-1}$, $x=0.0174$ 。由 $k=4\pi^2c^2\tilde{\nu}_e^2\mu$, 可求出 HCl 键的力常数 $k=516.3\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。一些分子基态的数据列于表 6-2 中。

表 6-2 若干分子基态时的数据^①

分 子	$\tilde{\nu}_e/\text{cm}^{-1}$	x	$k/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	r_e/pm
HF	4138.5	0.0218	965.7	91.7
HCl	2989.7	0.0174	516.3	127.4
HBr	2649.7	0.0171	411.5	141.4
HI	2309.5	0.0172	313.8	160.9

续表

分 子	$\tilde{\nu}_e/\text{cm}^{-1}$	x	$k/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	r_e/pm
CO	2169.7	0.0061	1902	113.0
NO	1904.0	0.0073	1595	115.1

① 双原子分子光谱数据可查阅: K. P. Huber and G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure N", Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York (1979).

在图 6-5 中 D_0 为分子的离解能, D_e 为对应最高振动能级的能量 E_{v_m} , 它们之差就是基态振动能(零点能)

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} h\nu_e \quad (6-27)$$

$$E_{v_m} = \left(v_m + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v_m + \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu_e \quad (6-28)$$

$$\begin{aligned} E_{v_{m-1}} &= \left(v_{m-1} + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v_{m-1} + \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu_e \\ &= \left(v_m - \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v_m - \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu_e \end{aligned} \quad (6-29)$$

在最高能级附近, 能级间隔已很小, 近似于连续光谱, 因此存在 $E_{v_m} \approx E_{v_{m-1}}$, 由此可得

$$\begin{aligned} h\nu_e - 2v_m x h\nu_e &= 0 \\ v_m &= 1/2x \end{aligned} \quad (6-30)$$

$$E_{v_m} = \left(\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu_e = \frac{h\nu_e}{4x} - \frac{xh\nu_e}{4} \quad (6-31)$$

因为 x 是很小的值, 所以可忽略第二项

$$E_{v_m} = \frac{h\nu_e}{4x} = D_e \quad (6-32)$$

因为 $D_e = E_{v_m}$, 将式(6-31)代入式(6-27), 可得

$$D_0 = D_e - \frac{h\nu_e}{2} = \frac{h\nu_e}{4x} - \frac{h\nu_e}{2} \quad (6-33)$$

将 HCl 分子的 ν_e 和 x 值代入上式, 可得 $D_0 = 8.24 \times 10^{-10} \text{J}$, HCl 分子的摩尔离解能 $ND_0 = 6.02 \times 10^{23} \times 8.24 \times 10^{-10} = 4.96 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(3) 双原子分子的振动——转动光谱

用高分辨率的红外光谱仪观察双原子分子的振动光谱时, 发现每个吸收带都是由许多谱线组成的。例如 HCl 基本谱带 ($\tilde{\nu} = 2885.9 \text{cm}^{-1}$) 的精细结构如图 6-7 所示。HCl 基本谱带精细结构中的多条谱线是因为振动能级的变化时伴随的多个转动能级改变所引起的。

考虑到振动能级的变化伴随着转动能级的改变, 所以振-转能级应为

$$E_{v+J} = E_v + E_J = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x h\nu_e + BchJ(J+1) \quad (6-34)$$

对于基本谱带 ($v=0$ 的状态跃迁到 $v=1$ 的状态), 转动由 $J=J$ 的状态跃迁到 $J=J'$ 的状态

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \tilde{\nu}_e - 2x \tilde{\nu}_e + B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}_e(1-2x) + B[J'(J'+1) - J(J+1)] \\ &= \tilde{\nu}_1 + B[J'(J'+1) - J(J+1)] \end{aligned} \quad (6-35)$$

对于绝大多数极性双原子分子, 振-转光谱的具体选律为

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \Delta J = \pm 1, 0 \quad (6-36)$$

吸收光谱的基本谱带 $\Delta v = 1$ 。当 $\Delta J = +1$ 时, 出现的一组谱线称为 *R* 支谱线, 在 $\tilde{\nu}_1$ 的右边 (用 λ 表示应在左边); 当 $\Delta J = -1$ 时, 出现的一组谱线称为 *P* 支谱线, 在 $\tilde{\nu}_1$ 的左边。有些分子可以存在 $\Delta J = 0$ 的情况, 称为 *Q* 支谱线, *Q* 支谱线 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_1$ 。图中 *Q* 支谱线不出现 (电子轨道角动量沿分子键轴方向的分子量为零的分子, 称为 Σ 态分子。 Σ 态分子的选律 $\Delta J = \pm 1$, 无 *Q* 支谱线)。图中每个转动峰分裂成两个相邻的峰, 这是由于 HCl 中有 25% 的 H^{37}Cl 同位素存在的结果。图中各转动谱线随 *J* 值的增加, 逐渐减弱, 而且谱线间距逐渐减小, 这就是转动加剧使键长变长的结果。

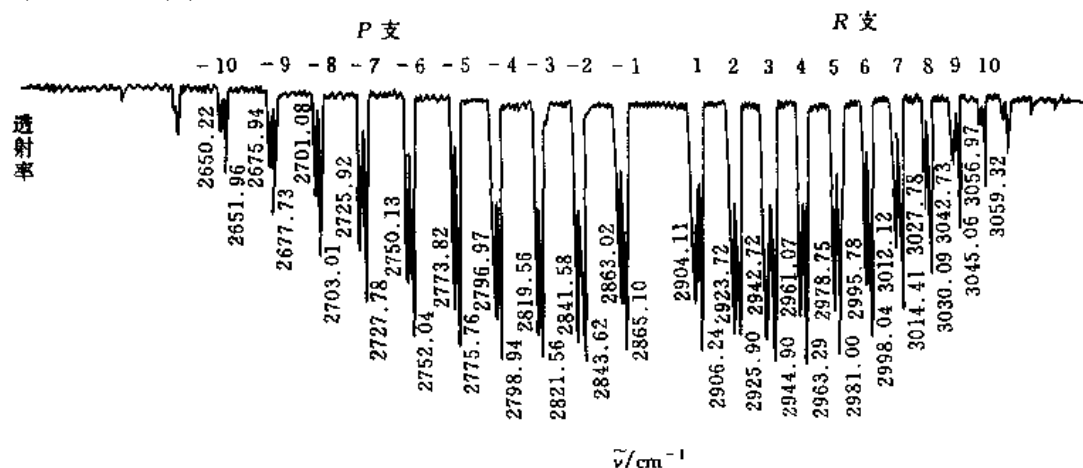


图 6-7 HCl 红外光谱的基本谱带精细结构

双原子分子基本谱带精细结构所对应的振-转能级的跃迁情况如图 6-8 所示。

6.1.4 多原子分子的振动光谱

一个由 n 个原子组成的分子, 其自由度为 $3n$, 除去 3 个平动 (非量子化的), 3 个转动 (线性分子为 2 个) 外, 有 $3n-6$ 个振动自由度 (线性分子为 $3n-5$ 个振动自由度)。每个振动自由度都对应一种基本振动方式。当分子按这种方式振动时, 所有的原子都同位相, 且有相同的频率, 这种振动称为简正振动。简正振动有两大类: 第一类是键长变化而键角不变的振动, 称为伸缩振动; 第二类是键长不变而键角改变的振动, 称为弯曲振动。分子内的振动都可以表示成这些简正振动的叠加。简正振动方式是独立的, 它们都可以用一个简谐振子的性质描述。每个红外活性的简正振动都有一个特征频率, 反映在光谱上就可能出现一个吸收峰。

在各种化合物中, 相同的化学键或官能团, 具有

很相近的振动频率, 称为化学键或基团的特征振动频率。由化合物的特征振动频率, 可以鉴定化合物中某化学键或基团的存在。由于同一化学键或基团, 在不同化合物中, 受到不同化学环境的影响, 其特征振动频率会有所变化。在注意到分子光谱整体选律时, 有些振动不改变分子的偶极矩, 这些振动称非红外活性的, 例如 CO_2 分子的对称伸缩振动。振动中分子偶

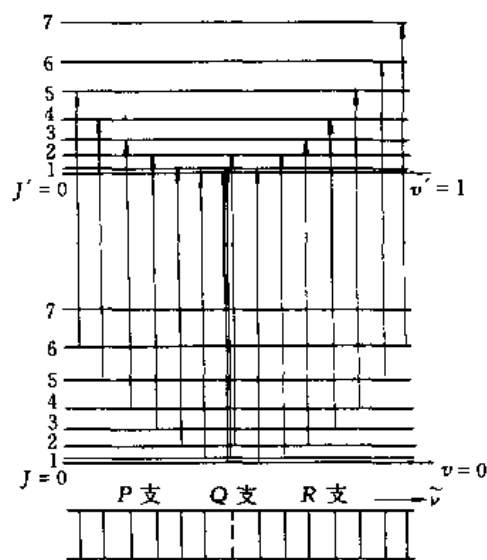


图 6-8 基本谱带对应的振-转能级跃迁

极矩变化愈大, 其红外吸收带就愈强。

H_2O 分子有图 6-9 中三种简正振动, 都是红外活性的。

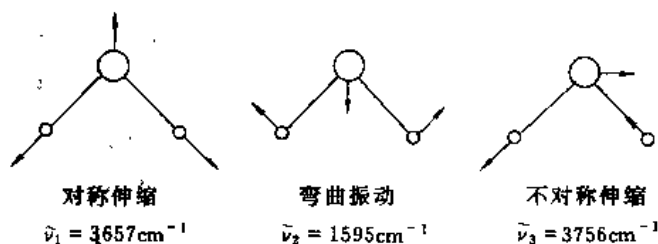


图 6-9 H_2O 分子的简正振动

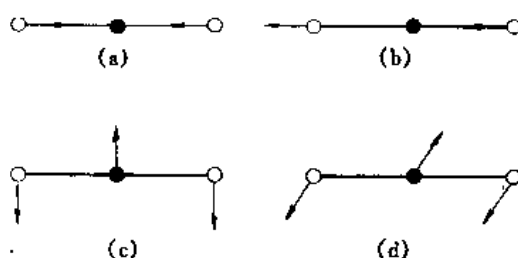


图 6-10 CO_2 分子的简正振动

(a) 伸缩振动 (对称); (b) 伸缩振动 (不对称);
(c) 弯曲振动; (d) 弯曲振动

CO_2 分子有图 6-10 中 4 种振动, 其中对称伸缩是非红外活性的, 其特征频率可由拉曼光谱测得。两种弯曲振动是简并的, 只出现一个吸收峰。

除上述特征频率外, 红外光谱中还出现倍频 (从基态到第二、第三激发态的跃迁)、合频 (两个不同频率之和)、差频 (两个不同频率之差)。这些频率的谱带强度较弱。

红外光谱中, 各波长区对应的化学键情况如下:

(1) $3700 \sim 2500\text{cm}^{-1}$ 为含氢化学键的伸缩振动

氢原子质量小, 振动发生在高频区。没有氢键的 $\text{O}-\text{H}$ 键振动频率在 $3600 \sim 3700\text{cm}^{-1}$, 氢键的存在可使振动频率下降 $300 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{N}-\text{H}$ 键振动频率在 $3300 \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{C}-\text{H}$ 键振动在 $2850 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 。

(2) $2500 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 为三重键振动区

三重键的力常数 k 大, 因此在高频区。 $\text{C}\equiv\text{C}$ 吸收频率在 $2050 \sim 2300\text{cm}^{-1}$ 区, 由于分子的对称性, 吸收强度弱, 甚至消失。 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键吸收频率在 $2200 \sim 2300\text{cm}^{-1}$ 之间。

(3) $2000 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 为双键振动区

$\text{C}=\text{O}$ 键在 1700cm^{-1} 。 $\text{C}=\text{C}$ 吸收在 1650cm^{-1} 。 $\text{C}=\text{NH}$ 键也在此范围内。但 $\text{C}-\text{S}$ 键只有 1100cm^{-1} 。

(4) $1700 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 为单键的伸缩振动和弯曲振动区

在此范围内的吸收频率, 很大程度地依赖于键的化学环境, 称为指纹区。相似分子的结构略有改变也会在此区域内显示出差异。

6.1.5 拉曼 (Raman) 光谱

拉曼光谱又称联合散射光谱。拉曼光谱和吸收光谱不同, 它是研究样品的散射光。当入射光子与样品分子发生碰撞时, 光子改变运动方向, 产生散射光。大部分散射光频率不变, 即为弹性散射, 称为瑞利 (Rayleigh J W) 散射。有少部分光子与分子碰撞时产生能量传递, 散射光频率发生变化, 称为非弹性散射, 这就是拉曼光谱的研究对象。

碰撞前后光子能量的变化 $h \cdot \Delta\nu$, 应该等于分子的两个振-转能级差 ΔE 。只要测得入射光和拉曼散射光的频率位移 $\Delta\nu$, 就可得到分子振-转能级的间隔。

拉曼光谱所用光源波长没有限制, 一般用可见紫外光作光源, 在垂直于入射光的方向上, 观察散射光强度随波长的变化关系, 非弹性散射峰的频率和弹性散射峰的频率 (即入射光频率) 之差, 就是分子振-转能级间隔的直接反映。由于非弹性散射光很弱, 大约只有入射光的

百万分之一，因此拉曼光谱很难观察到。但随激光技术的发展，用激光作为光源，使得拉曼光谱具有更大的应用价值，它的灵敏度和分辨力大大提高。

拉曼光谱和分子红外光谱原理不同，光谱的选律也不同，只要分子在电场中能产生诱导偶极矩，就出现拉曼光谱活性。如 H_2 、 D_2 是同核双原子分子，分子偶极矩为零，没有红外吸收，但是它们存在诱导偶极矩，因此用拉曼光谱可测得 $\tilde{\nu}_e$ 值为 4400cm^{-1} 、 3118cm^{-1} ，力常数 k 为 $574.9\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $577.0\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。拉曼光谱主要用于补充红外光谱，而且相当于把分子的振-转能级从红外区搬到紫外可见区来研究。

6.1.6 分子的电子光谱

分子中的电子从一个轨道跃迁至另一轨道时，会吸收或发射光，即为分子的电子光谱。电子能级的跃迁将伴随很多振-转能级的跃迁，一般紫外可见光谱呈现出带状光谱形式。

了解富兰克-康登(Franck-Condon)原理是研究电子吸收光谱所必需的条件。该原理指出：分子中电子跃迁时间很短(约 10^{-15}s)，比振动能级跃迁快得多，以致电子跃迁前后，原子核间距几乎保持不变，振动速度也几乎不变。富兰克-康登原理成功地解释了零谱带系(从基态分子的 $v=0$ 状态跃迁到激发态的 $v=v'$ 状态)的强度分布。

图 6-11 示出 H_2 分子由 $(\sigma_{1s})^2 \rightarrow (\sigma_{1s})^1 (\pi_{2p})^1$ 跃迁时的能级示意图(a)和光谱示意图(b)。图(a)中两个轨道能级上的原子核间距不同，而且在电子轨道能级跃迁过程中，核间距也不变。图中用垂直的虚线表示电子从一个轨道能级跃迁到另一个轨道能级的过程。图中黑影为振动态概率密度分布。图(a)中电子从下一个轨道能级的振动基态($v=0$)出发，跃迁到上一个轨道能级，由图(a)可见，跃迁到上一个轨道能级中 $v=4$ 的振动能级的吸收最强，而跃迁到上一个轨道能级中的 $v=3, 2, 1$ 振动能级的吸收强度依次减弱；同样跃迁到上一个轨道能级中的 $v=5, 6, 7$ 振动能级的吸收强度也依次减弱。吸收光谱的精细结构反映在图(b)中。

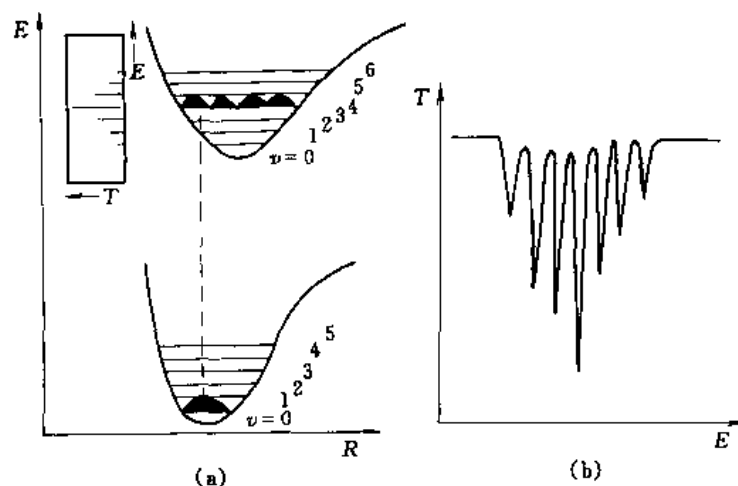


图 6-11 H_2 分子由 $\sigma_{1s}^2 \rightarrow \sigma_{1s}^1 \pi_{2p}^1$
(a) 跃迁的能级示意图；(b) 光谱示意图

6.2 核磁共振

6.2.1 核磁共振的一般原理

核与电子一样，也存在自旋运动。核自旋由核自旋量子数 I 及核自旋磁量子数 m_I 描述。

核自旋角动量 M_I 及核自旋角动量在磁场方向的分量 M_{Iz} 分别为

$$M_I = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (6-37)$$

$$M_{Iz} = m_I \hbar \quad (6-38)$$

m_I 的取值为 $-I, -I+1, \dots, I-1, I$, 共有 $2I+1$ 个可能值。核与电子一样, 存在有核磁矩 μ_I 及核磁矩在磁场方向的分量 μ_{Iz} , 它们的表达式为

$$\mu_I = g_N \sqrt{I(I+1)} \mu_N \quad (6-39)$$

$$\mu_{Iz} = g_N m_I \mu_N \quad (6-40)$$

其中 g_N 为核的朗德因子, 不同的核 g_N 不同。 μ_N 为核磁子, $\mu_N = eh/4\pi m_N$, m_N 是核的质量(质子 ^1H 核磁共振中质子质量为 m_p)。

核自旋量子数 I 是核的特性常数, 不同核的 I 可以是零、整数或半整数。质子数和中子数均为偶数的核, 其核自旋量子数为零 $I=0$, 称为非磁性核, 没有核磁矩, 在核磁共振中不起作用, 如 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 等。质子数和中子数有一个是奇数的核, I 为半整数, 如 ^1H 、 ^{19}F 、 ^{13}C 等 $I=1/2$; ^{11}B 、 ^{37}Cl 等 $I=3/2$; ^{17}O 、 ^{127}I 等 $I=5/2$ 。质子数和中子数均为奇数的核, I 为整数。如 ^{14}N 、 ^2H 等 $I=1$; ^{10}B 的 $I=3$ 等。一些原子核的性质请参考表 6-3。

表 6-3 一些原子核的性质

核	天然丰度	I	磁矩 μ_I/μ_N	g_N	1T 场中 NMR 频率 ν/MHz
^1H	99.9844%	1/2	2.79285	5.5857	42.576
^2H	0.0156%	1	0.85745	0.85745	6.536
^{13}C	1.108%	1/2	0.7023	1.4046	10.705
^{19}F	100%	1/2	2.62835	5.2567	40.054
^{35}Cl	75.4%	3/2	0.8218	0.5479	4.171
^{37}Cl	24.6%	3/2	0.6841	0.4561	3.472

大多数有机化合物中的原子主要有 ^1H 、 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 等, 其中 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 等为非磁性核, 所以由这些原子组成的分子的核磁共振中, 产生的共振谱信息是反映了分子中 ^1H 的数目, 化学环境等性质。因此最常用的核磁共振为质子 ^1H 核磁共振(PMR), 此外还常用 ^{13}C 核磁共振谱, 用来了解有机分子碳骨架的有关信息。下面以质子 ^1H 共振谱为例讨论核磁共振原理和应用问题。

^1H 的 $I = \frac{1}{2}$; $m_I = \pm \frac{1}{2}$; $g_N = 5.5857$; $\mu_N = 5.051 \times 10^{-27} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$, T 为磁场强度的 SI 单位, 称为特斯拉。

核磁矩为 μ_I 的样品处在磁场强度为 B 的外磁场中时, μ_I 和 B 相互作用, 将产生核自旋磁能级 E 。

$$E = -\mu_I B \cos\theta \quad (6-41)$$

其中 θ 是 B 和 μ_I 的夹角。若磁场方向为 z 方向, 根据式(6-40)可得

$$E = -\mu_{Iz} B = -g_N \mu_N m_I B \quad (6-42)$$

该式称为核磁能级。不同核磁能级间的跃迁选律为 $\Delta m_I = \pm 1$ 。在外磁场 B 的作用下, 核磁矩产生跃迁的频率为

$$\nu = \frac{|\Delta E|}{h} = \frac{g_N \mu_N}{h} B \quad (6-43)$$

对于 ^1H 共振吸收, 在外磁场强度为 1T 时, 特征频率为 $\nu = 42.6 \text{MHz}$, 这个频率位于电磁

波的射频部分。图 6-12 为 ^1H 核自旋磁能级与外磁场 B 的关系。在 $B=1\text{T}$ 时,核自旋在 $\Delta m_z = \pm 1$ 的两个磁能级间跃迁,特征频率为 42.6MHz 。

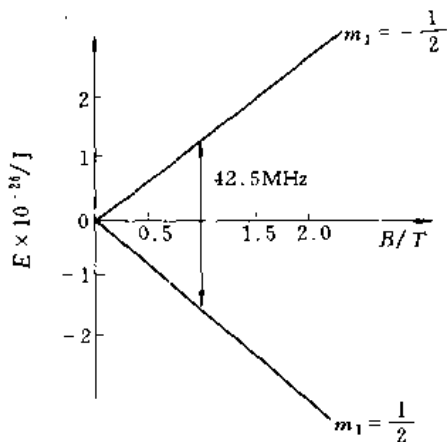


图 6-12 核磁能级与外磁场 B 的关系

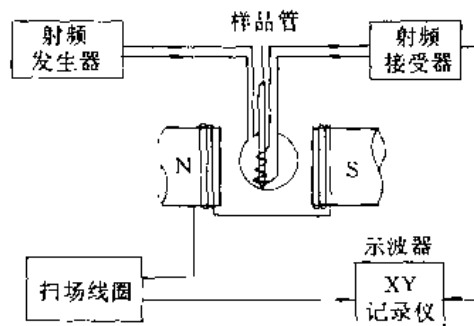


图 6-13 核磁共振仪示意图

在核磁共振仪中有一个射频发生器。当 $\nu_{\text{射}} = \nu$ 时,磁性核产生共振吸收,核磁能级间发生跃迁,这就是核磁共振(跃迁到高能级上的核是通过一种非辐射的弛豫过程回到原来的低能级上,保证了样品有净的吸收,产生吸收峰)。在 NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 仪中,通常是固定射频频率,用扫描磁场强度的方法来得到核磁共振谱的,图 6-13 为核磁共振仪结构示意图。NMR 谱仪有 60、100、220、300、500 和 600MHz 等商品型号。

6.2.2 化学位移

如果在 C、O、S、H 组成的分子中,只产生一个 ^1H 吸收峰,显然核磁共振是没有应用意义的。实际上化合物中有各种不同化学环境的质子 ^1H ,由于环境对外磁场的屏蔽作用不同,使不同化学环境的质子 ^1H 所受到的实际磁场强度影响不同,得到的共振吸收峰位置偏离理论值,这一偏离值称为化学位移。因此,可通过化学位移来得到化合物结构的有关信息。

在溶液样品中测定核磁共振时,为消除溶剂中质子 ^1H 对共振谱的影响,通常使用氘代溶剂,如氘代氯仿 CDCl_3 、氘代苯 C_6D_6 、氘代水 D_2O 、氘代丙酮- D_6 等。氘代溶剂价格较贵,四氯化碳是很便宜的不含质子 ^1H 的溶剂。

在外磁场中,化合物中 i 核周围的电子对磁场将产生屏蔽作用,这种屏蔽作用使 i 核所受到的磁场强度降低 $\sigma_i B$, σ_i 为核外电子云对 i 核的屏蔽常数。因此,化合物中 i 核受到的有效磁场强度为 $B_i = B(1 - \sigma_i)$, 特征吸收频率为 $\nu_i = \frac{g_N \mu_N}{h} B(1 - \sigma_i)$ 。化学位移有两种表达形式

$$\delta_i = \frac{B_{\text{参}} - B_i}{B_{\text{参}}} \times 10^6 \quad (6-44)$$

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{参}}}{\nu_{\text{参}}} \times 10^6 \quad (6-45)$$

显然化学位移 δ_i 是无量纲的量。

常用的参比物为四甲基硅 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (TMS), TMS 中所有质子具有相同的化学环境,因此只有一个 PMR 峰。TMS 的质子受屏蔽较强,吸收峰在强磁场区,对绝大多数有机化合物无干扰,因此是理想的参比物。规定了 TMS 质子的 δ 为 0.00×10^{-6} , 其它质子吸收峰在较低的磁场区, δ 相应为正值。实验证明,在不同化合物中,同一化学基团的质子 δ 值变化不大,

可以用 PMR 中各吸收峰的化学位移来推断相应的基团。表 6-4 列出了一些基团中的质子化学位移 δ 的值。

表 6-4 质子 (^1H) 的化学位移 δ

基 团	δ	基 团	δ
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0.00	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ (萘)	7.73
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	0.92	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	1.4~3.1
	0.8~1.9	$-\text{OH}$ (醇)	1.4~3.5
$\text{CH}_3-\text{O}-$	3.2~4.0	$-\text{OH}$ (酚)	4~10
	0.3~2.1	$-\text{NH}_2$ (烷基胺)	1.1~1.8
C_3H_6 (环丙烷)	0.22	$-\text{NH}_2$ (芳基胺)	3.4~4.3
	4.6~7.0	$-\text{NH}_2$ (酰胺)	6.0~6.3
C_6H_6 (苯)	7.27	$-\text{CHO}$	8.0~10.5
		$-\text{COOH}$	9.7~13.3

分子中不同化学环境的质子化学位移不同,通过核磁共振谱,可以从不同的化学位移值判断质子所属的基团,推测分子的结构。化学位移主要受下列因素的影响。

(1) 核外电子分布

核外电子的轨道平面在外磁场作用下,会绕外磁场方向旋进,这种旋进运动产生的附加磁场与外磁场方向相反,因此降低了核所受的外磁场强度,这种作用也称为反磁性屏蔽。由此可知核周围电子云密度愈大,屏蔽作用愈强, δ 值愈小。参见图 6-14。

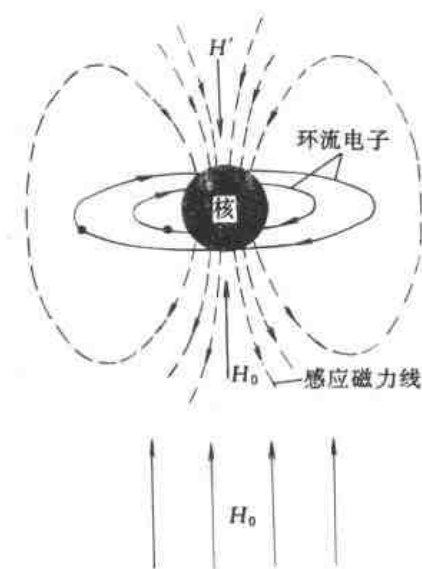


图 6-14 环电流产生的反磁性屏蔽

若质子 ^1H 邻近的基团有电负性较大的原子,如卤素、N、O 等原子,则由于电负性大的原子的诱导效应,使质子周围电子云密度降低,核外电子云的反磁性屏蔽作用减弱, δ 值增大;若与电负性较大的原子直接相连的质子, δ 增大就更多。例如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分子中的 $-\text{OH}$ 质子的 δ 最大; $-\text{CH}_2-$ 质子的 δ 次之; $-\text{CH}_3$ 质子的 δ 值最小。

(2) 反磁各向异性效应

化学键中的 π 键电子云容易变形,易受外磁场感应产生感应磁场,不同位置的质子受到不同感应磁场的作用,甚至受到一种负的屏蔽作用,也可称为顺磁性屏蔽。

苯环 π 电子流所产生的感应磁场,使环上、下的质子处在正屏蔽区,环平面内质子处在负屏蔽区,因此苯环上质子的 δ 较大,在 $(6\sim9) \times 10^{-6}$ 范围内,见图 6-15 (a)。由类似原因可知乙炔分子中质子处正屏蔽区,屏蔽大, δ 值较小,在 $(2\sim3) \times 10^{-6}$ 范围内,见图 6-15 (b)。羰基质子处负屏蔽区,而且氧原子又有诱导效应,因此羰基质子的 δ 值很大,在 $(9.6\sim10) \times 10^{-6}$ 范围,见图 6-15 (c)。

(3) 溶剂效应和氢键的影响

高分辨率核磁共振谱通常测定液体样品,常将样品溶解于溶剂中。溶剂不同,化学位移会不一样。溶剂和溶质生成氢键, δ 可增大。

6.2.3 自旋-自旋耦合作用

用低分辨率的 PMR 仪对乙醛 CH_3CHO 进行核磁共振实验,由于乙醛分子中有两种不同

化学环境的质子—CHO 和—CH₃，所以核磁共振谱有两个吸收峰。羰基质子离电负性大的氧原子近，由于氧原子的诱导效应，使该质子的电子云屏蔽减弱， δ 大，吸收峰在低场区；甲基质子吸收峰则在高场区。又因为这两个基团的质子数比为 1 : 3，所以羰基质子共振峰与甲基质子共振峰面积比为 1 : 3，如图 6-16 所示。

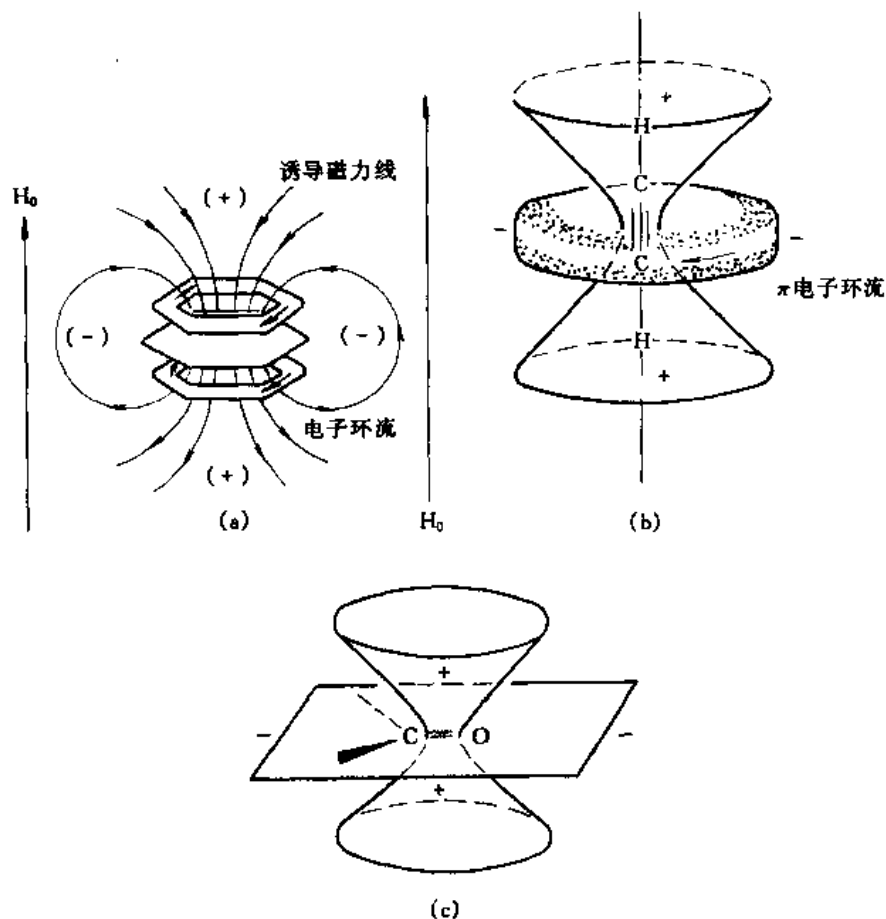


图 6-15 一些分子的感应磁场

(a) 苯；(b) 乙炔；(c) 乙醛

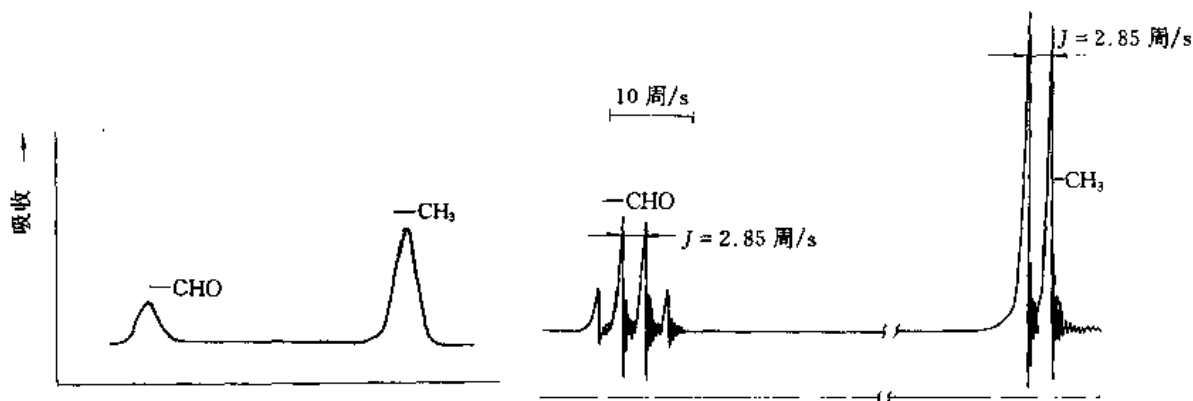
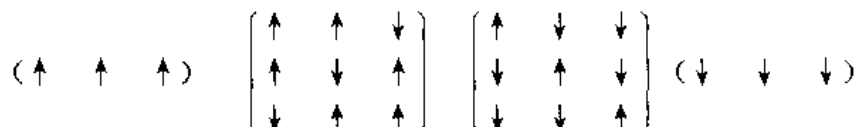


图 6-16 乙醛低分辨率核磁共振谱示意图

图 6-17 乙醛高分辨率核磁共振谱

当使用高分辨率的磁核共振仪测定乙醛时，可得图 6-17 所示的图谱。共振峰分裂是因为邻近基团的质子自旋核的相互作用，称为自旋-自旋耦合。

质子核的磁矩在磁场中有两种取向 ($m_I = \pm \frac{1}{2}$), 用箭头 $\uparrow \downarrow$ 表示顺外磁场和反外磁场的取向, 这种不同取向的核磁矩在外磁场中产生不同方向的感应磁场, 邻近基团的质子核受到不同的磁场影响, 使本身的吸收峰发生分裂。如在 $-\text{CHO}$ 中有一个质子, 其核磁矩有两种取向 (\uparrow) 和 (\downarrow), 产生两种不同的感应磁场, 邻近的 $-\text{CH}_3$ 质子感受到两种不同的磁场, 原来的一个吸收峰分裂为两个, 两个分裂峰面积比为 1:1。在 $-\text{CH}_3$ 中有 3 个质子, 它的核磁矩取向有 4 种:



4 种取向的概率比为 1:3:3:1, 所以相邻 $-\text{CHO}$ 基团中质子感受到 4 种不同的感应磁场, 原来的吸收峰分裂成面积比为 1:3:3:1 的 4 个峰, 如图 6-17 所示。

由乙醛分子的 PMR 讨论, 可得出自旋-自旋耦合分裂峰数等于相邻基团的质子数 n 加 1 ($n+1$) 个; 分裂峰面积比为 n 次两项式展开式的系数比 ($(x+y)^n$ 的展开式系数比)。两基团中质子相互作用的强度, 称为耦合强度, 用 J 表示。耦合强度 J 与耦合种类有关 (乙醛中耦合强度 $J = 2.85$ 周/s), J 与外磁场强度无关。因此只要改变外磁场强度, 就能将化学位移和自旋耦合引起的多重峰分开。相距 3 个键以上的质子间的耦合可以忽略 $J \approx 0$ 。

乙醇分子中有 3 种含质子基团, 它们分别是 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OH}$, 低分辨率核磁共振谱中应出现 3 个峰, $-\text{OH}$ 的 δ 值最大, $-\text{CH}_2-$ 次之, $-\text{CH}_3$ 最小, 它们的峰面积比为 1:2:3。乙醇分子高分辨率核磁共振谱的精细结构如图 6-18 所示, $-\text{OH}$ 峰和 $-\text{CH}_3$ 峰受 $-\text{CH}_2-$ 影响都分裂成三重峰, 峰面积比都为 1:2:1; 而 $-\text{CH}_2-$ 受 $-\text{CH}_3$ 影响分裂成四重峰的同时受 $-\text{OH}$ 的影响, 所以分裂成八重峰, 其中有两种耦合常数 $J_{\text{CH}_2, \text{OH}} (J_1)$ 和 $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} (J_2)$ 。复杂的耦合使核磁共振谱分析困难, 实际应用中常采用化学去耦或双共振自旋去耦方法, 对结构分析很有帮助。

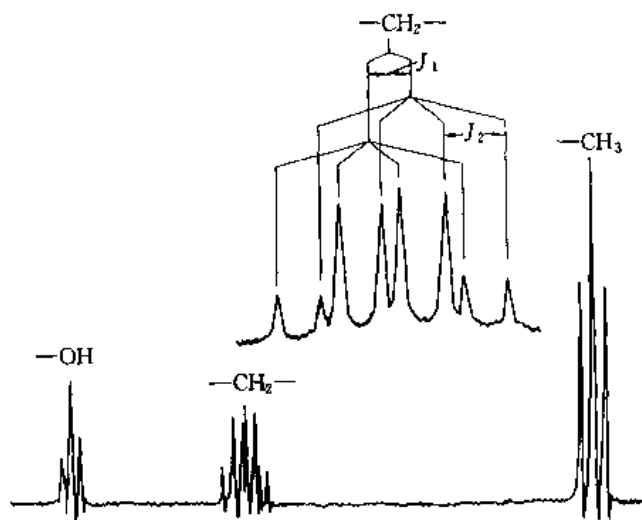
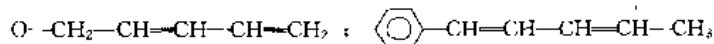


图 6-18 高纯度乙醇的核磁共振谱 (100 兆)

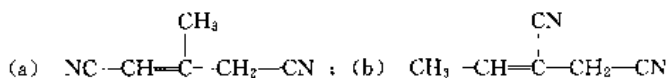
习 题 六

1. H^{79}Br 在远红外区给出一系列间隔为 16.94cm^{-1} 的谱线, 试求算 HBr 分子的转动惯量和平衡核间距。

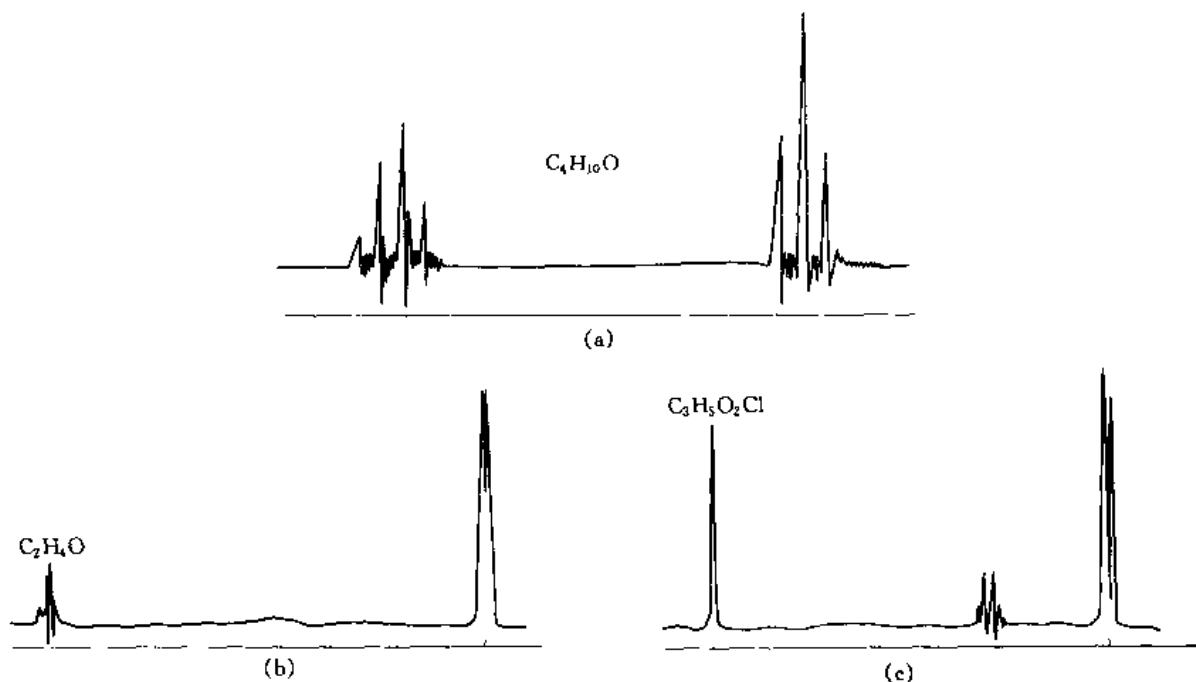
2. CO ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) 核间距为 112.83pm, 计算纯转动光谱前 4 条谱线应具有波数。
3. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 和 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 转动光谱中 $J=0 \rightarrow 1$ 的跃迁发生在 3.8424cm^{-1} 和 3.6734cm^{-1} 处, 计算这两个分子中的平衡核间距。
4. 已知 $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ 的振动光谱基频是 2649.7cm^{-1} , 计算 HBr 的红外简正振动频率、零点能和键的力常数。若是氟的取代物 $^2\text{H}^{81}\text{Br}$, 则基频应是多少? 零点能又是多少?
5. 在 $^1\text{H}^{127}\text{I}$ 的振动光谱图中观察到 2309.5cm^{-1} 强吸收峰, 若将 HI 的简正振动看成谐振子, 请计算和说明:
 - (1) 这个简正振动是否为红外活性;
 - (2) HI 简正振动频率;
 - (3) 计算零点能;
 - (4) 计算简正振动的力常数。
6. 在 CO 的振动光谱中观察到 2169.8cm^{-1} 强吸收峰, 若将 HI 的简正振动看作谐振子, 计算 CO 的简正振动频率、力常数和零点能。
7. 某一化合物结构式可能为下两者之一, 如何利用紫外可见光谱进行判断?



8. 苯胺的紫外可见光谱和苯差别较大, 但其盐酸盐与苯的紫外可见光谱差不多, 试解释之。
9. 什么是核磁能级? 试以 E 为纵坐标, B 为横坐标, 作出质子两个核磁能级随 B 的变化关系, 说明核磁共振频率与 B 成正比。
10. 试求 $\nu=100$ 兆周 $\cdot \text{s}^{-1}$ 时质子发生核磁共振吸收所需的磁场强度。
11. 预测下列化合物中各化合物分别有哪几种 PMR 信号? 它们自旋分裂情况如何?



12. 描述叔丁醇和正丙醇的质子核磁共振谱, 指出估计的化学位移, 自旋分裂结构和谱线强度比。
13. 在 40 兆周测得下列纯化合物或其溶液的核磁共振谱 (以水为标准)。试根据所给出的化学式和共振谱的化学位移、自旋分裂和信号强度比例等推测未知物的合理结构式 (见下图)。



参 考 文 献

- 1 游效曾. 结构分析导论. 北京: 科学出版社, 1982
- 2 魏淦, 王凤山, 黄东律等. 近代结构分析方法. 长春: 吉林大学出版社, 1989
- 3 郑一善. 分子光谱学. 北京: 高等教育出版社, 1995
- 4 袁祖文, 裴奉奎. 核磁共振波谱. 北京: 科学出版社, 1991
- 5 何福成, 朱正和. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1979

第 7 章 晶体学基础

7.1 晶体结构的周期性和点阵

7.1.1 晶体结构的特征

晶体与非晶态固体物质的区别，主要在于晶体内部的原子、离子或分子具有在空间按一定周期性排列的规律。这种微观上周期性排列的结果导致了晶体物质的一些普遍共性。这些共性主要表现在如下方面。

(1) 均匀性

晶体内部各部分的宏观性质相同。例如有相同的密度、化学组成等。这是因为晶体中原子、离子或分子排列的周期很小，宏观分辨不出微观上的不连续性，所以宏观性质是均匀的。气体、液体和玻璃体尽管也存在均匀性，但是它们的均匀性是来源于原子、离子或分子无序运动的统计结果，而晶体则是来源于三维空间排列的周期性。

(2) 各向异性

晶体物质在不同方向上很多物理性质的数值有较大差异。例如晶体物质不同方向上的电导率、热膨胀系数、折光率以及机械强度等性质的数值差异很大。这是由于晶体中原子、离子或分子在各方向上排列的周期大小不同造成的。非晶态的固体物质则没有这种各向异性的特征。

(3) 自发形成多面体外形

晶体在生成过程中会自发地形成晶面，晶面相交成为晶棱，晶棱会聚成顶点，从面出现具有凸多面体外形的特点，这也是由晶体内部微观的周期性所决定的。在理想环境中生长得到的凸多面体的晶面数 (F)、晶棱数 (E) 和顶点数 (V) 存在下列关系

$$F + V = E + 2 \quad (7-1)$$

例如四面体有 4 个面，6 条棱，4 个顶点；立方体有 6 个面，12 条棱，8 个顶点；八面体有 8 个面，12 条棱，6 个顶点。玻璃体则无此特征。

(4) 有确定的熔点

晶体内部各部分按同一周期性排列，所以各部分原子或分子离开晶格所需的能量相同，晶体一旦达到某一熔化温度时，晶体内各部分都会开始熔化，该温度就是晶体的熔点。晶体熔点有确定的值，而玻璃体内各部分微观结构不同，各部分达到流动性的温度也不同，以致从某温度开始变软。随温度的不断升高，物质继续软化，最终成为流体。因此玻璃体没有确定的熔点，开始软化的温度称为玻璃化温度。

(5) 晶体的对称性

理想晶体的外形是凸多面体，具有特定的宏观对称性，与分子的对称性类似。晶体的微观结构的周期性排列也具有特定的对称性，并且也使晶体外形的宏观对称性产生一些限制。晶体的对称性和晶体的性质之间存在密切的关系，专门加以研究既有理论意义又有实用价值。

(6) 晶体对 X 射线的衍射

晶体中原子、离子或分子排列的周期大小和 X 射线波长相当，所以晶体可以作为 X 射线

的天然三维光栅，X射线作用在晶体上可产生衍射现象。从X射线的衍射图谱可以得到晶体内部结构的各种信息，因此X射线衍射是分析晶体结构的重要实验方法。非晶体物质没有周期性结构特征，得不到衍射图像，只有散射效应。

由上述6个方面特征可见，晶体的这些特征主要来源于微观结构上的周期性。

自然界中的固体物质绝大多数是晶体，如岩石、砂子、金属、盐和糖等等都是由晶体组成的，在这些物质中晶体颗粒大小区别很大，晶体小的以微米计，大的可以用毫米，有些甚至有几十吨。但是不论晶体颗粒大小如何，其内部的周期性结构特征都是共同的。非晶态固体，如玻璃体、松香、明胶等，它们内部不存在周期性排列的结构，所有原子或分子像液体那样杂乱无章地分布，称为玻璃体、无定型体或非晶态物质。很多高聚物中，有部分的晶体结构和部分的无定型结构，其相对数量决定了高聚物的很多性质。

7.1.2 点阵和结构基元

晶体中原子或分子在空间的周期性排列结构可以分为两个要素。第一个要素是晶体结构中周期性重复排列的基本内容，即为基本重复单位。例如NaCl晶体中一个 Na^+ 离子和一个 Cl^- 离子为一个基本重复单位，在空间三维方向上周期性排列构成整个NaCl晶体，将晶体中周期性排列的基本重复单位称为结构基元。将每个结构基元都抽象成一个几何点，则晶体的周期性排列结构就由一组周期性分布的点来表示，这组点就称为点阵，每个几何点称为点阵点或称为阵点。点阵的定义可表达为：“一组按连接其中任意两点构成的向量经平移操作后能使之复元的点，称为点阵”。平移操作是指向量不改变大小和方向的平移。由此可见，点阵必然是一组无限的点，每个点阵必然有完全相同的环境。

点阵反映了结构的周期性规律，结构基元（阵点）则代表了晶体的基本重复单位，它们的关系可表示为

$$\text{晶体} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

在图7-1中空心圆圈代表原子，黑点代表阵点，连接相邻两黑点的向量是点阵的基本向量。(a)图中是Cu原子在金属铜中一维方向上的排列情况，其基本重复单位是一个Cu原子，所以结构基元就是一个Cu原子，将它抽象成一个阵点后，Cu原子的一维排列就构成一直线点阵。相邻两阵点的连接向量 a 为点阵的基本向量或称单位向量。按点阵定义，连接任意两个点的向量 T_m

$$T_m = ma, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7-2)$$

经平移后能使这组点复元（一组无限的点）。 T_m 是一组向量的组合，称 T_m 为该直线点阵的平移群（定义加法运算后满足群的定义）。(b)图为层型石墨中某方向C原子的周期性排列情况，只有将每两个碳原子看作一个结构基元，抽象成一个阵点，构成的直线点阵同样可用式(7-2)平移群表示。(c)图为硒晶体中链型Se原子按螺旋型周期排列，周期性重复排列的基本重复单位是3个Se原子，所以结构基元为3个Se原子，将3个Se原子抽象成一个阵点，也同样构成一直线点阵。(d)图为NaCl晶体中一条晶棱方向上的原子排布，结构基元为相邻的一个

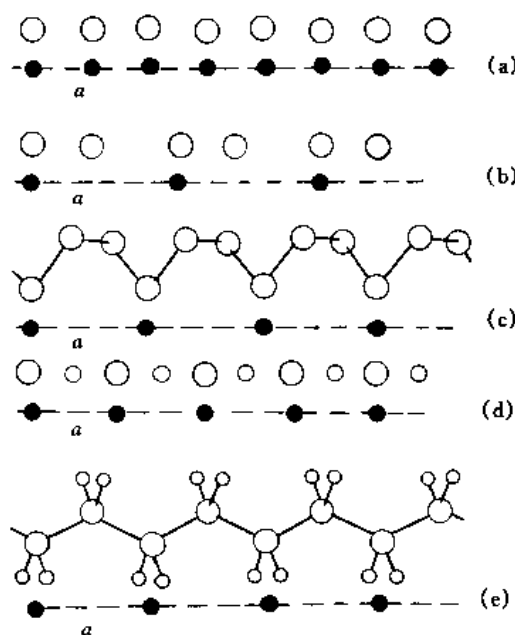


图 7-1 一维周期性结构和点阵

(a) Cu; (b) 石墨; (c) Se;

(d) NaCl; (e) 伸展聚乙烯

Na^+ 离子和一个 Cl^- 离子。(e) 图为伸展的聚乙烯链，其结构基元为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，点阵中每个阵点代表的具体内容就是一 CH_2-CH_2- 。由此可见，结构基元和晶体的化学组成基本单位不一定相同，结构基元不仅要反应出物质的基本组成，而且要反应出周期性排列的基本单位。

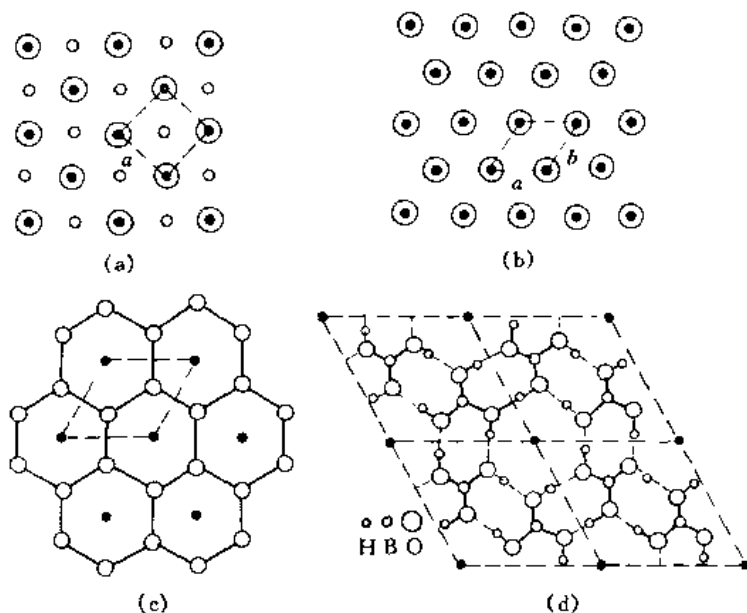


图 7-2 二维周期性排列的结构和点阵

(a) NaCl ; (b) Cu ; (c) 石墨; (d) $\text{B}(\text{OH})_3$

在图 7-2 中画出平面周期性排列结构和对应的二维平面点阵。图 (a) 为 NaCl 晶体中一个晶面上的原子 (圆圈) 排列的情况，每个阵点 (黑点) 代表一个 Na^+ 离子 (小圈) 和一个 Cl^- 离子 (大圈) 组成的结构基元。二维平面点阵存在两个不同方向上的基本向量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} ，由这两个基本向量平移后可得二维平面内一组无限伸展的点。根据点阵定义，平面点阵可用二维平移群表示

$$\mathbf{T}_{m,n} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b}, \quad m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7-3)$$

以两个基本向量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 为边，可构成一个平行四边形单位，平面点阵可划分成多个并置的平行四边形单位，每个平面点阵单位占有一个阵点，所以每个平面点阵单位包括一个 Na^+ 离子和一个 Cl^- 离子。这种只含一个阵点的点阵单位称为素单位，含一个以上阵点的点阵单位称为复单位。图 (b) 为金属铜中某晶面上 Cu 原子的排布，一个 Cu 原子为一个结构基元，这个平面点阵单位也是素单位。图 (c) 为层型石墨结构，在每个六元碳原子环中心设一个阵点，平面点阵单位为素单位，含一个结构基元，显然每个结构基元代表两个碳原子和三个碳碳键。图 (d) 为硼酸晶体中层型结构的一个层，每两个硼酸分子抽象成一个阵点，点阵单位也是素单位。

平面点阵可以划分成无限多个并置的平面点阵单位，所以平面点阵单位又称平面点阵格子 (即平面格子)。平面点阵单位共有四类，其中四方平面点阵单位有素单位和带心的复单位两种，所以共有五种平面点阵单位。六方平面点阵单位是一种特殊的平行四边形单位 ($\angle = 120^\circ$, $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$)，虚线部分的表示是为说明六方平面点阵单位的特殊性 (平面点阵单位只能是平行四边形，不可能是六边形)。在图 7-3 中列出了四类形状的五种平面点阵单位。

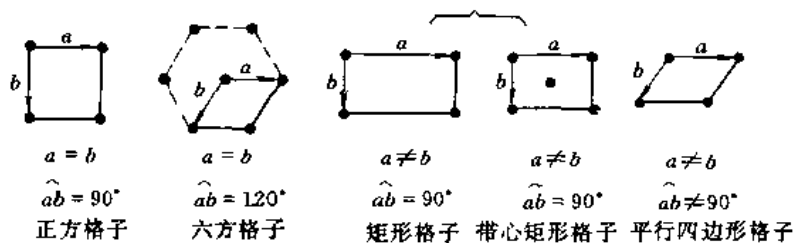


图 7-3 平面点阵单位

图 7-2 中 (a) 就是正方点阵单位；(b)、(c) 和 (d) 为六方平面点阵单位。

三维空间点阵中有三个不同方向上的基本向量 a 、 b 和 c (它们分别是连接三个方向上相邻两阵点的向量)，由这三个基本向量平移后可得三维空间内一组无限伸展的点，即为空间点阵，可用三维平移群表示

$$T_{m,n,p} = ma + nb + pc, \quad m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7-4)$$

以 a 、 b 和 c 这三个基本向量为边，可构成一平行六面体单位，空间点阵被划分成多个按 3 个基本向量并置的平行六面体单位，这种单位称为空间点阵单位，或称空间格子。

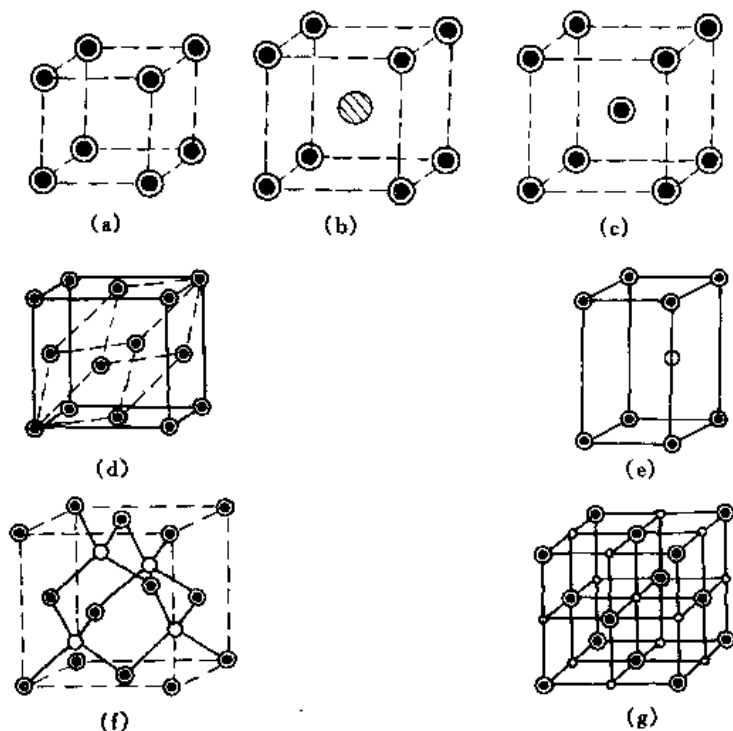


图 7-4 晶体中原子的三维排列和点阵

(a) Po; (b) CsCl; (c) Na; (d) Cu; (e) Mg; (f) 金刚石; (g) NaCl

在图 7-4 中画出了一些晶体的三维周期性结构排列和对应的空间点阵单位。(a) 为金属钋的结构，一个 Po 原子为一个结构基元。可见金属钋晶体对应的空间点阵单位是一种素单位，只含一个阵点，对应一个 Po 原子。(b) 为 CsCl 晶体结构，一个结构基元包括一个 Cs^+ 离子 (小空心圆) 和一个 Cl^- 离子，其空间点阵与金属钋类似，空间点阵单位也是素单位。(c) 为金属钠的结构，一个 Na 原子为一个结构基元，空间点阵单位是复单位，含有两个阵点，即含两个结构基元。(d) 为金属铜的结构，每个 Cu 原子为一结构基元，空间点阵单位含 4 个阵点，

它是复单位。(e) 为金属镁的结构, 每两个 Mg 原子为一个结构基元, 空间点阵单位是素单位 (平面六方点阵单位的柱体)。(f) 为金刚石结构, 每两个碳原子为一结构基元, 空间点阵单位为复单位, 含 4 个阵点 (空间点阵单位与金属铜类似)。(g) 为 NaCl 晶体的结构, 一个 Na^+ 离子 (小圆圈) 和一个 Cl^- 离子为一个结构基元, 空间点阵单位与金刚石结构的点阵单位类似。

7.1.3 晶胞和空间点阵单位

按晶体内部结构的周期性, 可将晶体“截分”成一个个大小相等、形状一样的基本重复单位, 这些基本重复单位在空间三维方向能“并置”成晶体, 它们便称为晶胞。由于“截分”或“并置”是按三个不同方向进行的, 所以晶胞必然是平行六面体。晶胞所对应的点阵就是空间点阵单位, 空间点阵单位的三条不平行单位向量就是晶胞的边长。如图 7-4 中 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f) 和 (g) 就是这些晶体的晶胞, 它们各自的三条不平行边, 就是晶胞的边长, 也是空间点阵中的 3 个基本向量。

晶胞的划分是按理想晶体外形对称性划分的, 所以晶胞所具有的对称性应该与理想晶体外形上具有的对称性一致。因此, 划分出的晶胞应该仍然具有理想晶体的对称元素。例如, 图 7-4 (d) 金属铜的结构, 若按虚线划分, 可得素单位, 这是否意味着晶胞划分的任意性呢? 由于金属铜晶体宏观外形上具有 4 个不同方向的 C_3 轴, 只有立方晶胞才具有这些对称元素, 而虚线表示的平行六面体不具备这些对称元素, 所以为保留理想晶体外形上的对称性, 晶胞应按立方体划分。

含一个结构基元的晶胞称素晶胞, 如图 7-4 中 (a)、(b)、(e); 含一个以上结构基元的晶胞称复晶胞, 如图 7-4 中 (c)、(d)、(f) 和 (g) 所示。

要完整表示出一个晶胞, 可用晶胞参数和原子坐标表示。晶胞参数为晶胞三条边长 a 、 b 和 c (一般三个晶轴按右手定则关系安排, 伸出右手, 食指指向 x 方向, 中指指向 y 方向, 大拇指指向 z 轴方向, 原点在晶胞的一个顶点。 a 、 b 、 c 分别为 x 、 y 、 z 方向的单位向量) 和三个夹角 α 、 β 和 γ (α 为 b 和 c 的夹角, β 为 a 和 c 的夹角, γ 为 a 和 b 的夹角)。 $a=b=c$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的晶胞为立方晶胞; $a=b\neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 的为六方晶胞; $a=b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的为四方晶胞; $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$, 且 $<120^\circ$ 的为三方晶胞; $a\neq b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的为正交晶胞; $a\neq b\neq c$, $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$ 的为单斜晶胞; $a\neq b\neq c$, $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$ 的为三斜晶胞, 这七类晶胞就是七大晶系对应的七类晶胞。参考表 7-3, 可见各类晶胞的晶胞参数关系, 参考图 7-5, 可见各类晶胞的外型。

除了晶胞参数以外, 还必然明确晶胞内原子或分子的种类、数量及它们的位置。晶胞中原子的坐标是用该原子在 a 、 b 、 c 3 个晶轴上的截数表示, 因此, 晶胞内原子坐标是由三个零或分数表示, 又称原子的分数坐标。例如图 7-4 (g) 中 NaCl 晶体晶胞含四个 Na^+ 和 4 个 Cl^- 离子, 它们的原子分数坐标为

$$\begin{aligned}\text{Na}^+: & \frac{1}{2}, 0, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, 0; \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \text{Cl}^-: & 0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\end{aligned}$$

晶胞中 (x, y, z) 处原子离晶胞原点的向量为

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad (7-5)$$

其中 x, y, z 值即为原子的分数坐标。

晶胞形状有七类, 由于可以存在复晶胞, 对应的微观空间点阵单位 (或称空间点阵形

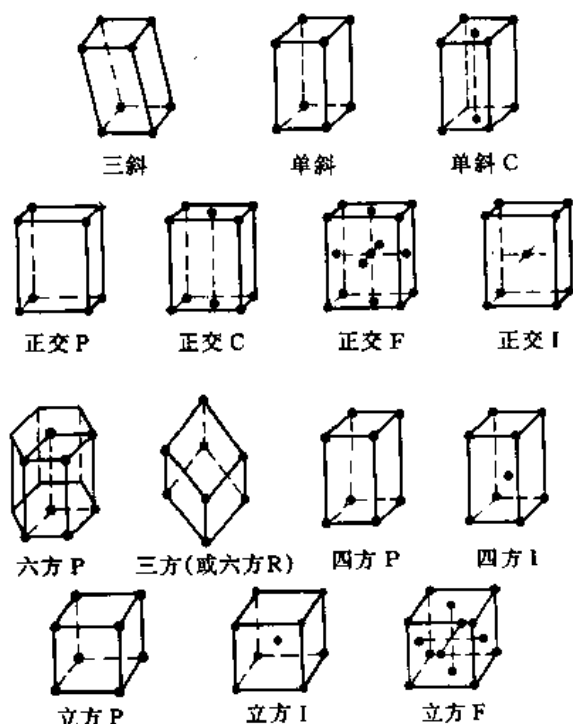


图 7-5 十四种空间点阵单位

式)则共有十四种。图 7-5 为十四种空间点阵单位示意图。例如立方晶胞对应的点阵单位有立方面心点阵单位 (cF), 立方体心 (cI) 和立方简单 (cP) 三种。它们中各阵点坐标和原子分数坐标同样定义。由图 7-5 可见, 正交晶系的晶胞对应的点阵单位可以有正交底心, (oC), 但是立方晶系对应的空间点阵单位则无底心式点阵单位。这是因为: 若存在立方底心, 则无 4 个 C_3 轴, 晶胞的划分必须保留立方晶系的对称性, 所以没有立方底心点阵单位。同样四方晶系不存在四方底心点阵单位, 因为若存在四方底心, 该点阵单位就不是最小的四方体。《晶体学国际表》中, 将三方晶系按六方晶胞形状表达空间点阵单位, 一部分为素单位 (hP); 另一部分为复单位 (hR), 有三个阵点, 它们的坐标为 $0, 0, 0; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$, 它的体积为三方素单位的三倍。表 7-1 是十四种空间点阵单位的型式与符号。

表 7-1 14 种空间点阵型式

记号	晶系	晶胞参数的限制	空间点阵型式
a	三斜	—	aP 简单三斜
m	单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	mP 简单单斜 $mC(mA, mL)$ C 心单斜
o	正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	oP 简单正交 $oC(oA, oB)$ C 心正交 oI 体心正交 oF 面心正交
h	三方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$	hP 简单六方 hR R 心六方
	六方		hP 简单六方
t	四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tP 简单四方 tI 体心四方
c	立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cP 简单立方 cI 体心立方 cF 面心立方

晶体结构和对应的点阵之间存在下面的关系:

实际晶体	晶体	晶胞	晶面	晶棱	结构基元
抽象结构	点阵	空间点阵单位	平面点阵	直线点阵	阵点

7.2 晶体结构的对称性

7.2.1 晶体的对称元素和对称操作

晶体的对称元素和对称操作可以分成两大类: 一类是理想晶体外型的对称性, 它是一种

有限图形的对称性,和分子的对称性有很多相似之处,称为晶体的宏观对称性;另一类是晶体微观点阵结构的对称性,称为晶体的微观对称性。

晶体的宏观对称性和分子的对称性类似,存在旋转操作和旋转轴;反映操作和镜面;反演操作和对称中心;旋转倒反操作和反轴(或旋转反映操作和映轴)四类对称操作和对称元素。由于晶体的对称操作受到晶体微观上点阵结构的限制,使晶体对称轴的轴次只可能有1、2、3、4、6五种轴次。这可用下面方法加以证明。

设晶体中有一个 n 次旋转轴通过阵点 O ,与该旋转轴垂直的平面点阵中与 O 点相邻阵点为 A ,它们的间距为 a ,根据点阵定义必存在 A' 点,与 O 点相距为 a ,见图7-6所示。由于存在 n 次旋转轴,旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 或 $-\frac{2\pi}{n}$ 后点阵必然复原,因此必存在阵点 B 和 B' ,连接 B 和 B' 的向量 $\overrightarrow{BB'}$ 必然属于平移群 $T_m=ma$, $m=0, \pm 1, \pm 2\cdots$,则下式成立

$$\overrightarrow{BB'} = ma$$

从图中可见

$$\overrightarrow{BB'} = 2 \overrightarrow{OA} \cos \frac{2\pi}{n} = 2a \cos \frac{2\pi}{n}$$

即

$$ma = 2a \cos \frac{2\pi}{n}$$

由于 $\cos\theta$ 的值在 $-1\sim 1$ 之间,所以

$$-2 \leq m \leq 2$$

即

$$m = 0, \pm 1, \pm 2,$$

$$2 \cos \frac{2\pi}{n} = 0, \pm 1, \pm 2$$

得到相应的值 $n=1, 2, 3, 4, 6$ 。因此,晶体的独立宏观对称元素只有八种: $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, \sigma, i$ 和 I_4 。

晶体的微观点阵结构是无限结构,存在平移操作。平移操作的存在,以及平移操作与旋转操作、反映操作的结合,使晶体的微观对称操作又增加三种(宏观对称操作是点操作,微观对称操作没有这个特点)。

平移操作可用式(7-4)平移群表示 $T_{m,n,p} = ma + nb + pc$, $m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2\cdots$,平移操作对应的对称元素就是点阵。

螺旋旋转操作和螺旋轴 n_m 。螺旋轴对应的螺旋旋转操作是旋转和平移的联合对称操作,其基本操作是绕轴旋转 $2\pi/n$ 后,接着沿轴方向平移 m/n 个和轴方向平行的单位矢量。例如 2_1 轴的基本操作是绕轴转 180° ,再沿轴方向平移 $1/2$ 个单位向量。图7-7(a)示出了 2_1 轴的

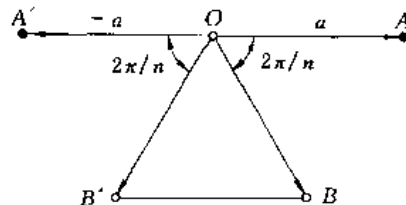


图 7-6 点阵中旋转轴的限制情况

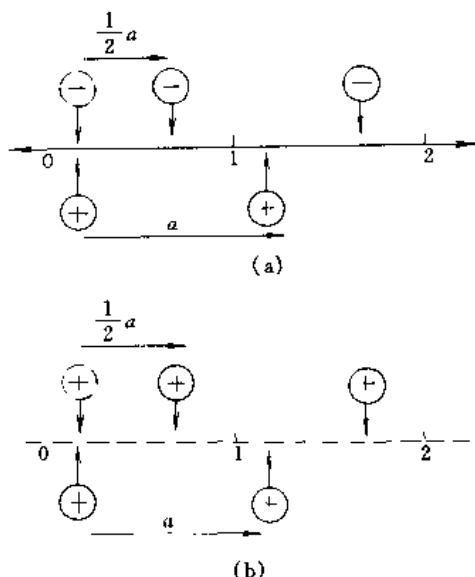


图 7-7 操作过程

(a) 螺旋轴 2_1 ; (b) 滑移面 σ

基本操作过程。

滑移操作和滑移面。滑移面的基本操作是反映和平移的联合操作。例如 a 滑移面的基本操作是按通过 x 轴的平面反映后, 再沿 x 轴方向滑移 $a/2$ 。图 7-7 (b) 示出 a 滑移面对应的操作过程。 b 滑移面滑移方向在纸平面垂直于 x 方向, 滑移 $b/2$; c 滑移面滑移 $c/2$ 并且与 x 、 y 方向垂直; n 滑移面滑移 $(b+c)/2$; d 滑移面滑移 $(b+c)/4$ 。表 7-2 列出了晶体中可能存在的对称元素类型、书写记号和图示记号。

表 7-2 晶体结构中可能存在的对称元素

对称元素类型	书写记号	图示记号	
点阵	T		
对称中心	$\bar{1}$	○	
镜面	m	垂直纸面 ——	在纸面内
滑移面	a, b, c	在纸面内滑移 —— 离开纸面滑移 ——	 箭头表示 滑移方向
	n	— · — · — · —	
	d	— · — · — · — — · — · — · —	
旋转轴	2 3 4 6		
螺旋轴	2_1 $3_1, 3_2$ $4_1, 4_2, 4_3$ $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		
反轴	$\bar{2}$ $\bar{3}$ $\bar{4}$ $\bar{6}$		

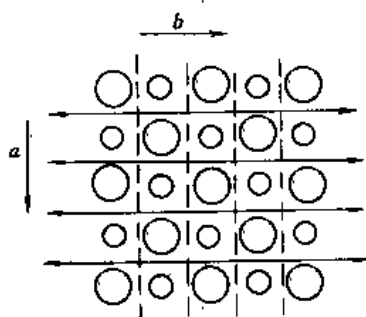


图 7-8 NaCl 晶体中存在的 2_1 螺旋轴和 a 滑移面

在 NaCl 晶体中, 存在无数个二重螺旋轴 2_1 和 a 滑移面, 也存在着和二维点阵结构对应的平移群向量 a 和 b , 如图 7-8 所示。图中按水平的二重螺旋轴旋转 180° 、平移 $b/2$, 图形得到复原。按 a 滑移面操作, 图形也复原。若进行平移操作 $T_{m,n} = ma + nb$, 图形同样复原。平移操作的存在要求结构是无限的, 实际晶体中原子数目是有限的, 但由于原子数目很多, 完全可用理想化的点阵结构描述。

7.2.2 晶系和晶体学点群

根据晶体的宏观对称, 可将晶体分为七大晶系, 每种晶系都有自己的特征对称元素, 所以特征对称元素是划分晶系的标

准。表 7-3 列出了七大晶系的特征对称元素, 晶胞类型以及晶体中 3 个晶轴的方向。按对称性从高到低划分晶系, 即从表 7-3 自上而下寻找晶体有无这类特征对称元素。例如理想晶体的外形上若存在 4 个 C_3 轴, 则晶体为立方晶系, 其中的晶胞为立方晶胞; 若没有 4 个 C_3 轴, 而存在 C_6 或 I_6 (只要有 C_3 和 σ_h , 必存在 I_6), 则为六方晶系, 内部晶胞为六方晶胞; 若没有 4 个 C_3 轴, 也没有 C_6 和 I_6 , 而存在 C_4 或 I_4 , 则为四方晶系, 内部晶胞为四方晶胞, 依次类推。从晶系的划分可见, 晶胞保留了晶体对称性的原因所在。

表 7-3 晶系的划分和选晶轴的方法^①

晶系	特征对称元素	晶胞分类	选晶轴的方法
立方	4 个按立方体的对角线取向的三重旋转轴	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	4 个三重轴和立方体的 4 个对角线平行, 立方体的 3 个互相垂直的边即为 a, b, c 的方向, a, b, c 与三重轴的夹角为 $54^\circ44'$
六方	六重对称轴	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	c // 六重对称轴 a, b // 二重对称轴或 \perp 对称面或选 $a, b \perp c$ 的恰当的晶棱
四方	四重对称轴	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	c // 四重对称轴 a, b // 二重对称轴或 \perp 对称面或 a, b 选 $\perp c$ 的晶棱
三方	三重对称轴	菱面体晶胞 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	a, b, c 选 3 个与三重轴交成等角的晶棱
		六方晶胞 $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	c // 三重轴 a, b // 二重对称轴或 \perp 对称面或 a, b 选 $\perp c$ 的晶棱
正交	2 个互相垂直的对称面或三个互相垂直的二重对称轴	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a, b, c // 二重轴或 \perp 对称面
单斜	二重对称轴或对称面	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	b // 二重轴或 \perp 对称面 a, c 选 $\perp b$ 的晶棱
三斜	无	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	a, b, c 选三个不共面的晶棱

① 表中对称轴包括旋转轴、反轴和螺旋轴; 对称面包括镜面和滑移面。

表 7-4 32 个晶体学点群

晶系	点 群			对称元素 ^①	实 例
	序号	熊夫利记号	国际记号		
三斜	1	C_1	1	—	$Al_2Si_2O_5(OH)$ (高岭土)
	2	C_i	$\bar{1}$	i	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
单斜	3	C_2	2	C_2	$BiPO_4$
	4	C_s	m	σ	KNO_3
	5	C_{2h}	$2/m$	σ, C_2, i	$KAlSi_3O_8$
正交	6	D_2	222	$3C_2$	HIO_3
	7	C_{2v}	$mm2$	$C_2, 2\sigma$	$NaNO_2$
	8	D_{2h}	mmm	$3C_2, 3\sigma, i$	Mg_2SiO_4
四方	9	C_4	4	C_4	$I(NH)C(CH_3)_2COOH$
	10	S_4	$\bar{4}$	I_4	BPO_4
	11	C_{4h}	$4/m$	C_4, σ, i	$CaWO_4$
	12	D_4	422	$C_4, 4C_2$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$
	13	D_{4h}	$\bar{4}mm$	$C_4, 4\sigma$	$BaTiO_3$
	14	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$I_4, 2\sigma, 2C_2$	KH_2PO_4
	15	D_{4h}	$4/mmm$	$C_4, 5\sigma, 4C_2, i$	TiO_2 (金红石)

续表

晶系	点 群			对称元素①	实 例
	序号	熊夫利记号	国际记号		
三方	16	C_3	$\bar{3}$	C_3	Ni_3TeO_6
	17	C_{3i}	$\bar{3}$	C_3, i	FeTiO_2
	18	D_3	32	$C_3, 3C_2$	$\alpha\text{-SiO}_2$ (石英)
	19	C_{3v}	$3m$	$C_3, 3\sigma$	LiNbO_3
	20	D_{3d}	$\bar{3}m$	$C_3, 3\sigma, 3C_2, i$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
六方	21	C_6	6	C_6	NaAlSiO_4
	22	C_{3h}	$\bar{6}$	$I_6(C_3, \sigma)$	$\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$
	23	C_{6h}	$6/m$	C_6, σ, i	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
	24	D_6	622	$C_6, 6C_2$	LaPO_4
	25	C_{6v}	$6mm$	$C_6, 6\sigma$	ZnO
	26	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$I_6(C_3, \sigma), 3\sigma, 3C_2$	CaCO_3 (方解石)
	27	D_{6h}	$6/mmm$	$C_6, 7\sigma, 6C_2, i$	$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
立方	28	T	23	$4C_3, 3C_2$	NaClO_3
	29	T_h	$m\bar{3}$	$4C_3, 3\sigma, 3C_2, i$	FeS_2
	30	O	432	$4C_3, 3C_4, 6C_2$	$\beta\text{-Mn}$
	31	T_d	$\bar{4}3m$	$4C_3, 3C_2, 6\sigma$	ZnS
	32	O_h	$m\bar{3}m$	$4C_3, 3C_4, 9\sigma, 6C_2, i$	NaCl

① 对称元素符号前的数字代表对称元素的数目，未注数字的表示为1。

根据晶体的特征对称元素可将晶体划分为七大晶系。若将晶体的全部对称元素找出，进一步得到晶体的全体独立的宏观对称操作，这些对称操作的集合构成了晶体的点群（点操作群）。这种集合共有32种，称为32个晶体学点群。表7-4为32个晶体学点群表，熊夫利符号的意义和分子点群相同，其中点群的国际记号意义参考表7-5。

表 7-5 国际记号中三个位置所代表的方向

晶 系	三个位置所代表的方向		
	1	2	3
立方晶系	a	$a+b+c$	$a+b$
立方晶系	c	a	$2a+b$
四方晶系	c	a	$a+b$
三方晶系	$a+b+c$	$c-b$	—
三方晶系(取六方晶胞)	c	a	—
正交晶系	a	b	c
单斜晶系	b	—	—
三斜晶系	—	—	—

晶体的种类有成千上万种，理想晶体的外形也有很多种，按特征对称元素划分，可以有七大晶系，对应有七种形状的晶胞；按对称操作群划分，只有32个晶体学点群。

7.2.3 空间群

晶体按宏观对称操作群划分，有32个晶体学点群。按晶体点阵结构的微观对称操作群划分，晶体可有230种微观对称操作的集合，称为230个空间群。附录三为晶体230种空间群的记号表。例如 $D_{2d}^{18} - P \frac{2_1 2_1 2_1}{n m a}$ 中 D_{2d}^{18} 为空间群的熊夫利记号，该空间群属于 D_{2d} 点群。后面一组符号中 P 表示简单点阵（正交简单点阵型式），其余三个记号表示晶体中三个方向的对称性，这些方向的规定已列于表7-5中，这是该空间群的国际记号。 $P \frac{2_1 2_1 2_1}{n m a}$ 表示晶体为正交晶

系简单点阵型式, $\frac{2_1}{n}$ 表示平行于 a 方向有 2_1 轴, 垂直于 a 方向有 n 滑移面; $\frac{2_1}{m}$ 表示平行于 b 方向有 2_1 轴, 垂直于 b 方向有镜面 (晶体对称性中常用 m 代替 σ); $\frac{2_1}{a}$ 表示平行于 c 方向有 2_1 轴, 垂直于 c 方向有 a 滑移面。此外从表 7-5 中可见, 属于 D_{2h} 点群的空间群共有 25 个。

以 $C_{2h}^2 - P \frac{2_1}{c}$ 为例分析属于该空间群的晶体的对称性。该空间群为单斜晶系简单点阵型式, 宏观晶体在 b 轴方向存在 C_2 轴, 垂直于 b 轴存在镜面, 还有对称中心; 微观点阵结构中, 在 b 轴方向存在 2_1 轴, 垂直于 b 轴存在 c 滑移面。图 7-9 为该点阵结构对称元素的分布。图中 “ \circ ” 代表对称中心, “ \uparrow ” 代表 2_1 轴, “ $\sqrt{\frac{1}{4}}$ ” 代表在 $y = \frac{1}{4}$ 处与 b 轴方向垂直的 c 滑移面。图 7-10 示出了该晶体中的等效点系, 当 1 处有一个原子时, 由于晶体对称性的要求, 在晶体的 2、3、4 处也要有原子, 这 4 个原子是由对称性联系的、等效的一组点, 称为等效点系 (或等同点系)。如原子 1 的坐标为 x, y, z , 则 2, 3, 4 的坐标分别为 $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; x, \bar{y}, \bar{z} 。若原子 1 的坐标为 0, 0, 0, 则等效点只有两个 0, 0, 0; 0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。

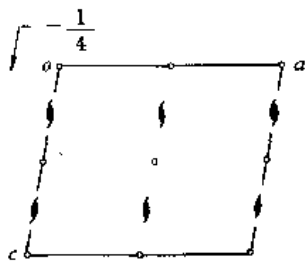


图 7-9 $C_{2h}^2 - P \frac{2_1}{c}$ 对称元素分布图

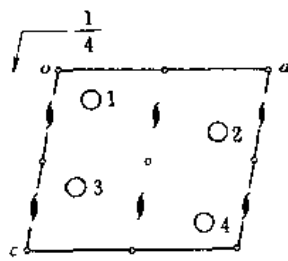


图 7-10 $C_{2h}^2 - P \frac{2_1}{c}$ 的等效点系

7.2.4 晶面指标和晶面间距

空间点阵可以视为一组平行的平面点阵组合而成, 晶体同样可视为是一组平行晶面组合而成。为了表示出晶体中不同方向的晶面, 用晶面指标标记同一晶体内不同方向的平面点阵组和晶面, 也可以标记晶体外形的不同方向的晶面。

(1) 晶体的晶面指标

设有一平面点阵与三个晶轴 x, y, z 相交, 在三个轴上的截数分别为 r, s, t (以 abc 为单位的截距), 从图 7-11 可见, 截数之比可反映出平面点阵的方向。当平面点阵与某晶轴平行时, 截数为 ∞ 。为避免 ∞ , 规定用截数倒数的互质整数比 $1/r : 1/s : 1/t = h : k : l$ 表示平面点阵或晶面的指标, 记为 (hkl) 。图 7-11 中晶面的 r, s, t 分别为 3, 3, 5, 因此 $1/r : 1/s : 1/t = 1/3 : 1/3 : 1/5 = 5 : 5 : 3$, 该晶面或平面点阵的晶面指标为 (553) 。图 7-12 示出 (100) 、 (110) 、 (111) 、 (200) 、 (222) 和体心立方的 (110) 6 组点阵面在三维点阵中的取向关系。晶体中晶面指标也可有图 7-13 的方式表达, 图中表示了垂直于 z 轴的点阵面, 该面上示出了各组与 z 轴平行的晶面指标。

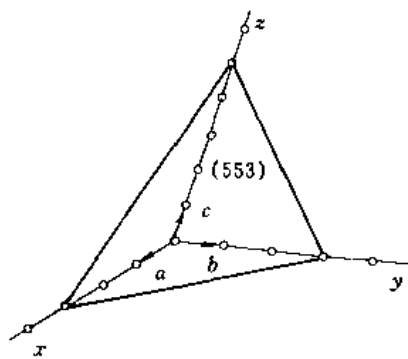


图 7-11 平面点阵 (553) 的取向

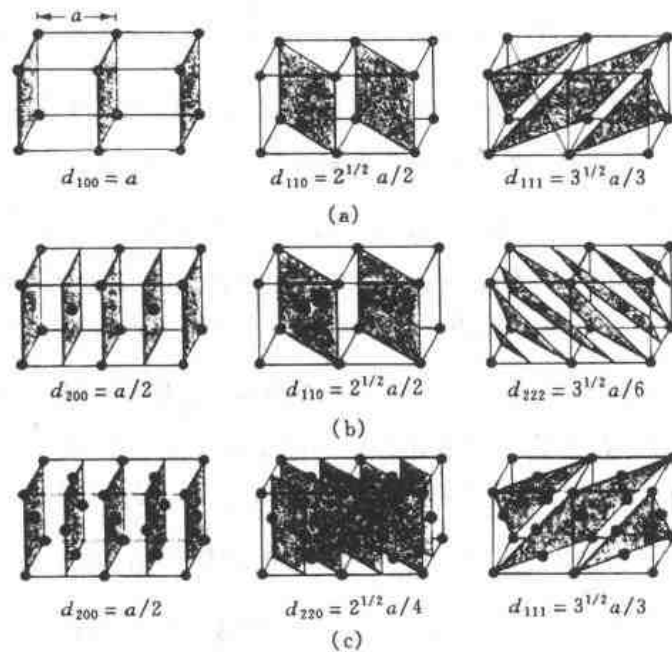


图 7-12 点阵中一些晶面的取向

(2) 晶体外形上晶面的晶面指标

当对晶体外形的晶面进行指标化时,通常把坐标原点放在晶体的中心。如图 7-14 示出金属铜单晶体的晶面取向及晶面指标。晶面 (001) 、 $(00\bar{1})$ 、 (010) 、 $(0\bar{1}0)$ 、 (100) 、 $(\bar{1}00)$ 实际上是通过对称性 (C_3 轴或 C_4 轴) 互相联系着的,晶面的性质是等同的,因此可用 $\{100\}$ 的符号来代表这六个晶面;同理可用 $\{111\}$ 来代表 (111) 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 这八个晶面。

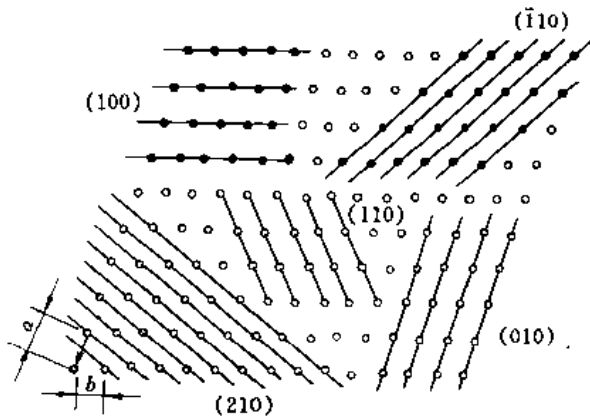
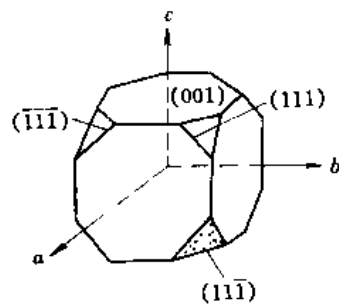
图 7-13 与 z 轴平行的各组点阵面

图 7-14 晶体外形上的晶面

(3) 晶面间距 d_{hkl}

从图 7-13 可见,同一晶体中不同晶面指标的各组平行晶面的相邻两晶面间距 d_{hkl} 是不同的。晶面间距由晶面指标决定,不同晶系的晶面间距由式 (7-6) 决定

$$d_{hkl} = \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (7-6)$$

正交晶系

$$\text{立方晶系} \quad d_{hkl} = a [h^2 + k^2 + l^2]^{-1/2} \quad (7-7)$$

$$\text{六方晶系} \quad d_{hkl} = ac \left[\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) a^2 + 3l^2 c^2 \right]^{-1/2} \quad (7-8)$$

晶面指标越大的晶面，其晶面间距越小。

7.2.5 理想晶体与实际晶体

一个在三度空间严格按点阵的周期性无限伸展的晶体结构为理想晶体。首先晶体并不是无限的，只是在不考察表面现象时，近似用理想晶体代替。一个为同一点阵所贯穿的固体称为单晶，如图 7-14 为一个铜的单晶。若样品为很多取向随机的单晶拼凑在一起的固体，称为多晶。微晶是指每个颗粒中只有几千或几万个晶胞并置面成的晶体，由于它们的体积很小，具有很高的比表面，所以微晶的表面性质十分突出。例如石墨微晶（炭黑）的表面活性、表面吸附性能等都成为它的一些主要物理化学性质。

实际晶体无论是自然界的矿物还是人工制造的晶体，由于它们的生长过程中条件的不稳定等因素，在晶体中常产生一些缺陷，缺陷大致可分为四类：

(1) 点缺陷（包括空位、填隙原子、杂原子等）

图 7-15 中示出各种点缺陷情况。这类缺陷常出现在合金体系中。例如铁中掺杂一些小的非金属原子（如碳原子），非金属原子为填隙原子，能和铁生成部分共价键，使铁的强度增加，材料变脆。

(2) 线缺陷

晶体点阵中可能存在一些错位现象，例如在晶体中一些位置上缺了一列原子产生线缺陷。

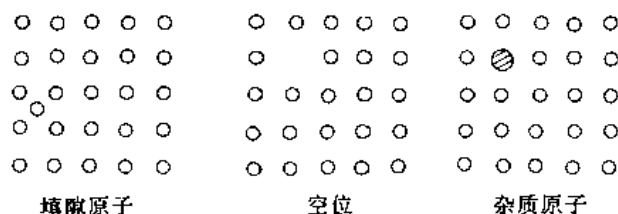


图 7-15 点缺陷的类型

(3) 面缺陷

缺陷产生层错位，晶体中某处缺少一层原子或也可看成是一层原子排列上的错位，偏离原来的点阵结构。

(4) 体缺陷

体缺陷可以是空洞或包裹物，它们的存在破坏了正常的点阵结构。

缺陷的存在对晶体的一系列物理、化学性质产生很大影响。例如电子导电的金属材料，随内部缺陷浓度的增加，电阻率增高，所以金属导线在拉丝后要退火处理；面离子导电的离子晶体，则随缺陷浓度增加，电阻率降低。许多半导体材料在做成器件前，还必须要掺杂，以改变半导体材料的能带结构（第 9 章）。固相催化剂表面上晶格的畸变、原子空位等往往成为催化剂的活性中心。晶体的缺陷对材料的性能影响很大，特别是一些功能性材料的研究都与晶体的缺陷有关。

7.3 晶体的 X 射线衍射

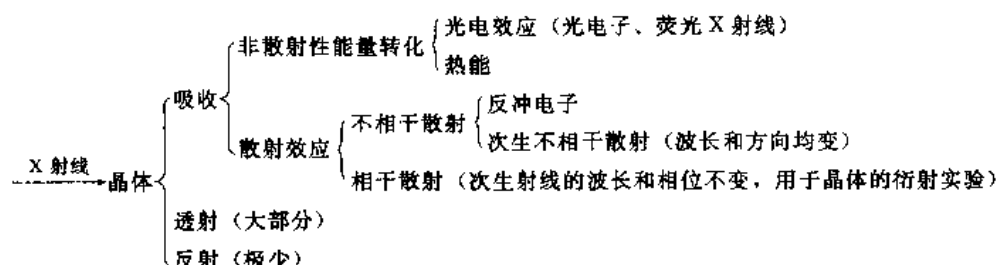
7.3.1 X 射线的产生及其对晶体的衍射

早在 20 世纪初发现的 X 射线对晶体的衍射现象，不仅证实了 X 射线是一种波长很短的电磁波（几十到几百 pm），而且由此得到直接测定晶体结构的有效方法。这是晶体学发展中的一个重要的里程碑。目前衍射法和计算机技术的结合应用，已建立起多功能的晶体学数据库，为化学、物理学、生物学以及矿物学、金相和冶金学等各科学领域，提供系统的结构

信息。

晶体衍射所用的 X 射线,通常是在真空度约为 10^{-4} Pa 的 X 光管内,由高压电场下加速的一束高速电子,冲击到阳极金属靶上时产生的。高速电子束作用到金属靶上,由于电子动能的不同,在金属靶上的穿透深度不同,电子动能变化值不同,所以产生的 X 射线是各种波长的混合射线,称为白色 X 射线,其波长和靶的金属性质无关。白色 X 射线常用于单晶的衍射。另一种 X 射线是在高压电场作用下,产生高能量的加速电子,作用到金属靶上可将金属的内层电子轰击出来,次内层电子跃迁回到内层,同时产生 X 射线,它的波长由原子的能级决定。例如 Cu 靶的 K_{α} 射线为 L 层电子跃迁回 K 层中产生的,该射线由两条线组成, $\lambda(\text{Cu}, K_{\alpha_1}) = 154.056 \text{ pm}$, $\lambda(\text{Cu}, K_{\alpha_2}) = 154.439 \text{ pm}$, 根据它们的强度比,得到 K_{α} 线的平均波长 $\lambda(\text{Cu}, K_{\alpha}) = 154.18 \text{ pm}$ 。 K_{β} 射线为 M 层电子跃迁回 K 层产生的, K_{β} 射线可用滤波片滤去,同时也滤去了白色射线。这样便得到单色射线,称为特征 X 射线。Cu 靶的 K_{α} 特征射线是多晶粉末衍射的常用 X 射线。

X 射线是一种波长很短的电磁波,作用到晶体上时,除反射(极少)部分外,有很大部分为透射现象,其余能量被晶体所吸收,吸收的能量转换成非散射性能量转化效应和散射效应。



X 射线作用到晶体中的带电粒子上时,带电粒子受到 X 射线电磁波的周期性变化电场作用而随之振动(由于原子核的质量大,以致核的振动可略而不计),电子的振动频率和位相与原生 X 射线相同(相干散射),它本身形成了一个发射球面电磁波的波源。晶体中诸原子或电子的次生 X 射线之间相互干涉产生晶体的衍射。

晶体中诸原子或电子次生 X 射线间的干涉可分为两类:第一类干涉是晶体中由点阵周期性相联系的一套原子之间的散射波的相互干涉情况。在某些方向上,原子间的散射波光程差等于波长的整数倍,这些散射波将最大程度的相互叠加,这种散射波叠加的方向称为衍射方向。因为这些原子由点阵相联系着,所以衍射方向与阵点的间距即晶胞参数有关,因此,从衍射方向的数据中,可以得到晶体的晶胞参数。第二类干涉是一个阵点所代表的结构基元内的各原子间的散射波叠加,这种叠加会使各衍射方向上的衍射强度不同,甚至于某些方向上的衍射线消失。因此,从衍射强度的数据中,可以得到晶体晶胞内原子的种类、数量及各自位置的有关信息。

7.3.2 衍射方向

由晶体的 X 射线衍射中得到的衍射方向数据,可以得出晶体的晶胞大小和形状。联系衍射方向和晶胞参数的方程有两个,劳埃(Laue M)方程和布拉格(Bragg)方程,这两个方程是等效的。劳埃方程是将晶体视为三个不平行直线点阵经平移组成的,劳埃方程是由三个方程组成;布拉格方程则将晶体视为由一组平行的平面点阵组成,由方程可以直接得到晶面间距和衍射方向的关系。

(1) 劳埃方程

设有一直线点阵, 该直线点阵的单位向量为 a_0 , s_0 和 s 分别为入射 X 射线和衍射 X 射线的单位向量, ϕ_0 和 ϕ_a 分别为入射 X 射线和衍射 X 射线与直线点阵的夹角。如图 7-16 (a) 所示。只有两阵点代表的结构基元间散射的次生 X 射线的光程差为波长 λ 的整数倍时, 它们的散射线才叠加。此时散射线叠加的方向就是衍射方向。从图中可见

$$\text{光程差} = \overline{OA} - \overline{BP} = as - a_0 s_0 = h^* \lambda \quad (7-9)$$

$$\text{或} \quad \text{光程差} = a(\cos \phi_a - \cos \phi_0) = h^* \lambda, \quad h^* = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7-10)$$

h^* 可取值为一组整数, 称为衍射指标。 λ 为入射射线和衍射射线的波长。因为入射线方向 ϕ_0 可以人为确定, 所以从衍射角 ϕ_a 可以得到晶胞参数 a 。衍射角为 ϕ_a 的衍射射线实际上是如图中的一个锥面。由于 h^* 可取一组整数值, 所以满足上式的衍射是一组锥面, 如图 7-16 (b) 所示。

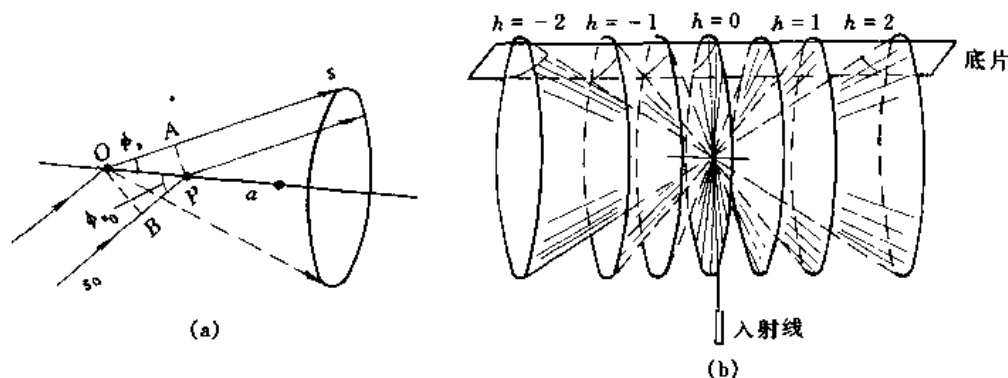


图 7-16 劳埃方程的推导 (一维)

同时再考察 b 和 c 方向的直线点阵, 可以得到形式与上式类似的方程。同时满足 a 、 b 和 c 三个方程的衍射就是晶体的衍射方向, 决定衍射方向的这一方程组称为劳埃方程。劳埃方程组可有两种表达形式

$$\left. \begin{aligned} a \cdot (s - s_0) &= h^* \lambda \\ b \cdot (s - s_0) &= k^* \lambda \\ c \cdot (s - s_0) &= l^* \lambda \end{aligned} \right\} h^*, k^*, l^* = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7-11)$$

$$\text{或} \quad \left. \begin{aligned} a(\cos \phi_a - \cos \phi_0) &= h^* \lambda \\ b(\cos \phi_b - \cos \phi_0) &= k^* \lambda \\ c(\cos \phi_c - \cos \phi_0) &= l^* \lambda \end{aligned} \right\} h^*, k^*, l^* = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7-12)$$

式中 h^*, k^*, l^* 是一组整数, 取值 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 称为衍射指标。从图 7-16 (b) 中可见, 在 a 方向的直线点阵上不同衍射指标 h^* 的衍射是一组锥面。要同时满足三个方程的衍射, 即相互垂直的三个锥面在空间相交, 可得一组点。用劳埃法衍射得到的是一组具有一定对称性的点, 图 7-17 是劳埃法衍射的示意图。显然, 衍射指标的整数性决定了衍射方向的分立性。

(2) 布拉格方程

空间点阵可视为一组平行而等间距的平面点阵组合而成, 这组平面点阵的晶面指标为 (hkl) , 晶面间距为 d_{hkl} 。

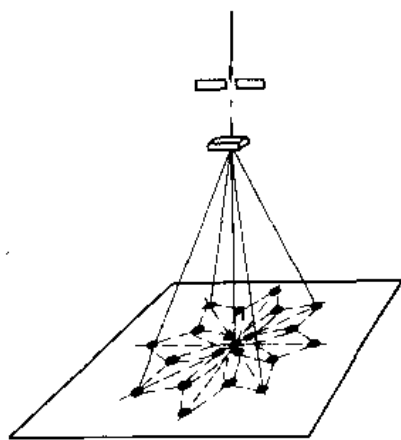


图 7-17 劳埃法衍射的示意图

若通过 O 阵点 (坐标系原点) 和 (hkl) 晶面上任意阵点 $P(xyz)$ 的 X 射线, 它们散射线相互叠加的条件满足劳埃方程式 (7-9), 则

$$\begin{aligned}\text{光程差} &= \vec{OP}(s-s_0) = (x \cdot a + y \cdot b + z \cdot c)(s-s_0) \\ &= x \cdot a(s-s_0) + y \cdot b(s-s_0) + z \cdot c(s-s_0) \\ &= (x \cdot h^* + y \cdot k^* + z \cdot l^*)\lambda\end{aligned}\quad (7-13)$$

一组平行的晶面 (hkl) 的平面方程式为

$$xh + yk + zl = N, \quad N=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7-14)$$

N 的每一个取值对应一个平面, N 的一组取值代表一组平面。

当晶面指标和衍射指标为整数倍关系时 ($h^*=nh, k^*=nk, l^*=nl$), 将式 (7-14) 代入式 (7-13) 后, 可得

$$\text{光程差} = nN\lambda, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (7-15)$$

n 称为衍射级数, 取值为 1, 2, 3, ... 一组非零的正整数。在使用单色 X 射线时, 由式 (7-15) 可见, 阵点 O 与指定的 (hkl) 晶面上的任意阵点之间的光程差为常数, 即光程差与该晶面上阵点的坐标无关。因此, 该晶面上任意两点散射光的光程差为零, 则必然入射角 θ 等于衍射角 θ' , 这样的平面相当于是一个反射面 (参见图 7-18 (a))。晶体的 (hkl) 晶面对特定的衍射 ($\theta_{h^*k^*l^*}$) 相当于是一组反射面 (所谓特定衍射是指 $h^*=nh, k^*=nk, l^*=nl$)。

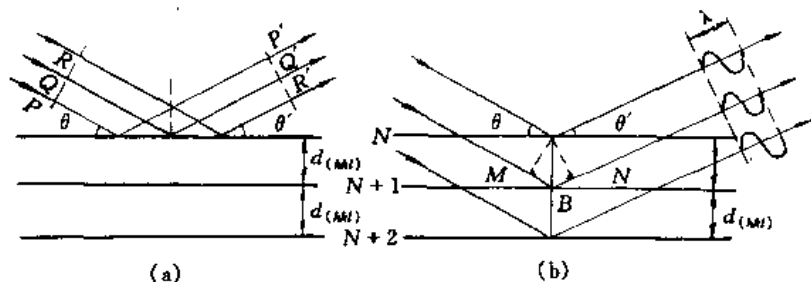


图 7-18 Bragg 公式的推导

图 7-18 (b) 中示出三个相邻的平面点阵。同一射线射到面 N 和面 $N+1$ 上, 且同一晶面法线上两阵点的 X 射线的光程差为:

$$MB + BN = 2d_{hkl} \sin \theta_{h^*k^*l^*} \quad (7-16)$$

原点 O 与 N 平面上阵点的光程差为 $nN\lambda$, 原点 O 与 $N+1$ 平面的光程差为 $n(N+1)\lambda$, 因此, N 平面上阵点和 $N+1$ 平面上阵点的 X 射线光程差为 $n\lambda$ 。由此可得布拉格方程

$$2d_{hkl} \sin \theta_{h^*k^*l^*} = n\lambda \quad (7-17)$$

衍射级数 n 决定了晶面 (hkl) 与衍射 $h^*k^*l^*$ 方向的关系。例如对 (110) 晶面来说, 110 衍射为一级衍射, 220 衍射为二级衍射, ... 如图 7-19 所示。在使用布拉格方程式时, 可将衍射级数 n 作为 1 处理, 从衍射角 $\theta_{h^*k^*l^*}$ 数据得出与衍射指标相同的晶面指标的晶面间距 d , 进而从晶面间距与晶胞参数的关系式 (7-6)、式 (7-7)、式 (7-8) 中求出晶胞参数。

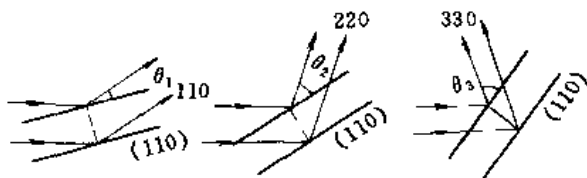


图 7-19 (110) 面在不同衍射角上产生 $110, 220, 330$ 等衍射的情况

7.3.3 衍射强度

晶体中结构基元之间的散射线的叠加决定了衍射方向, 结构基元内各原子的分布则决定各衍射方向上的衍射强度。

设晶胞中的第 j 个原子在晶胞中的坐标为 (x_j, y_j, z_j) , 从晶胞原点到 j 原子的向量 \mathbf{r}_j 为

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (7-18)$$

$h^*k^*l^*$ 衍射对晶胞原点和 j 原子的衍射波的光程差 Δ 为

$$\Delta = \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = (x_j h^* + y_j k^* + z_j l^*) \lambda \quad (7-19)$$

光程差可用相位差 α_j 表示

$$\alpha_j = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = 2\pi(x_j h^* + y_j k^* + z_j l^*) \quad (7-20)$$

晶胞内 j 原子散射波振幅用 f_j 表示, 则晶胞内 j 原子对晶胞总衍射波的贡献为 $f_j e^{i\alpha_j}$ 。若晶胞中有 N 个原子, 则它们总的 $h^*k^*l^*$ 衍射光波函数为

$$F_{h^*k^*l^*} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[i2\pi(x_j h^* + y_j k^* + z_j l^*)] \quad (7-21)$$

$F_{h^*k^*l^*}$ 称为结构因子。显然结构因子的值取决于晶胞内各原子的坐标、原子种类和数量。

$h^*k^*l^*$ 衍射的强度 $I_{h^*k^*l^*}$ 应与波函数的平方成正比

$$I_{h^*k^*l^*} = K |F_{h^*k^*l^*}|^2 \quad (7-22)$$

K 常数取决于入射光强度、温度、晶体对 X 射线的吸收等因素。式中 $|F_{h^*k^*l^*}|^2 = F_{h^*k^*l^*}^* \cdot F_{h^*k^*l^*}$ 。衍射强度与晶胞内原子的数量、种类及其坐标有关。

在实验中只能得到衍射强度的数据, 而得不到结构因子。这个原则性问题称为晶体结构中的周相问题。这一问题的解决, 可以通过电子云密度函数 $\rho(xyz)$ 的计算、用重原子法或 MULTAN 直接法等方法解决。在单晶结构分析中必须通过电子云密度函数 ρ 的计算测定晶体结构。

作为衍射强度的应用, 可以用单质晶体结构中不同点阵型式引起的系统消光现象加以说明。

单质晶体简单点阵型式中原点 (即原子) 的坐标为 $(0, 0, 0)$, 则由式 (7-15) 可得

$$F_{h^*k^*l^*} = f_j \exp[i2\pi(0 \cdot h^* + 0 \cdot k^* + 0 \cdot l^*)] = f_j \neq 0$$

$F_{h^*k^*l^*} \neq 0$ 说明对简单点阵型式的晶体的任意衍射 ($h^*k^*l^*$), 其衍射强度都不为零, 无系统消光现象。

体心点阵型式中原点的坐标为 $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (单质晶体即为原子坐标), 则结构因子为

$$F_{h^*k^*l^*} = f_j \{1 + \exp[i\pi(h^* + k^* + l^*)]\}$$

当 $(h^* + k^* + l^*)$ 为偶数时, $|F_{h^*k^*l^*}| = 2f_j$, 两结构基元的衍射线叠加, 衍射加强。当 $(h^* + k^* + l^*)$ 为奇数时, $|F_{h^*k^*l^*}| = 0$, 该衍射消失, 称为系统消光。若衍射图中 $(h^* + k^* + l^*)$ 为奇数的衍射线都不出现, 则晶体结构一定为体心点阵结构。

面心点阵结构中阵点的坐标为 $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 和 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (单质晶体即为原子坐标), 则结构因子为

$$F_{h^*k^*l^*} = f_j \{1 + \exp[i\pi(h^* + k^*)] + \exp[i\pi(h^* + l^*)] + \exp[i\pi(k^* + l^*)]\}$$

当 h^* 、 k^* 、 l^* 全部为偶数或全部为奇数时, $|F_{h^*k^*l^*}| = 4f_j$, 衍射加强。当 h^* 、 k^* 、 l^* 中有偶数, 同时也有奇数时 (称为奇偶混杂), $|F_{h^*k^*l^*}| = 0$, 系统消光。因此, 衍射图中出现 h^* 、 k^* 、 l^* 奇偶混杂消光时, 晶体结构为面心点阵结构。

除了点阵结构的不同会引起系统消光外, 晶体中的微观对称元素的存在, 也会引起系统消光。例如晶体中若 c 方向存在二重螺旋轴 2_1 , 则在 $00l^*$ 衍射中, l^* 为奇数的衍射产生系统消光。系统消光和点阵型式、微观对称元素之间的关系可见表 7-6。根据消光情况可以确定晶体的点阵型式和空间群。

表 7-6 系统消光与对称性

衍射指标类型	消光条件	消光解释	对称元素记号
$h^*k^*l^*$	$h^*+k^*+l^* = \text{奇数}$ $h^*+k^* = \text{奇数}$ $h^*+l^* = \text{奇数}$ $k^*+l^* = \text{奇数}$ $h^*、k^*、l^*$ 奇偶混杂 $-h^*+k^*+l^*$ 不为 3 的倍数 $h^*+k^*+l^*$ 不为 3 的倍数	体心点阵 C 面带心点阵 B 面带心点阵 A 面带心点阵 面心点阵 以六方晶轴系指标化的三方点阵 以三方晶轴系指标化的六方点阵	I C B A F R H
$0k^*l^*$	$k^* = \text{奇数}$ $l^* = \text{奇数}$ $k^*+l^* = \text{奇数}$ k^*+1 不为 4 的倍数	$\langle 100 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $b/2$ $\langle 100 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $c/2$ $\langle 100 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $b/2 \mid c/2$ $\langle 100 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $b/4+c/4$	$b(P, B, C)$ $c(P, C, I)$ $n(P)$ $d(F)$
h^*0l^*	$h^* = \text{奇数}$ $l^* = \text{奇数}$ $h^*+l^* = \text{奇数}$ h^*+l^* 不为 4 的倍数	$\langle 010 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/2$ $\langle 010 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $c/2$ $\langle 010 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/2+c/2$ $\langle 010 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/4+c/4$	$a(P, A, I)$ $c(P, A, C)$ $n(P)$ $d(F)$
h^*k^*0	$h^* = \text{奇数}$ $k^* = \text{奇数}$ $h^*+k^* = \text{奇数}$ $h+k$ 不为 4 的倍数	$\langle 001 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/2$ $\langle 001 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $b/2$ $\langle 001 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/2+b/2$ $\langle 001 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/4+b/4$	$a(P, B, I)$ $b(P, A, B)$ $n(P)$ $d(F)$
$h^*h^*l^*$	$l^* = \text{奇数}$ $h^* = \text{奇数}$ $h^*+l^* = \text{奇数}$ $2h^*+l^*$ 不为 4 的倍数	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $c/2$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/2+b/2$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/4+b/4+c/4$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 滑移面, 滑移量 $a/2+b/4+c/4$	$c(P, C, F)$ $b(C)$ $n(C)$ $d(I)$
h^*00	$h^* = \text{奇数}$ h^* 不为 4 的倍数	$[100]$ 螺旋轴, 平移量 $a/2$ $[100]$ 螺旋轴, 平移量 $a/4$	$2_1, 4_2$ $4_1, 4_3$
$0k^*0$	$k^* = \text{奇数}$ k^* 不为 4 的倍数	$[010]$ 螺旋轴, 平移量 $b/2$ $[010]$ 螺旋轴, 平移量 $b/4$	$2_1, 4_2$ $4_1, 4_3$
$00l^*$	$l^* = \text{奇数}$ l^* 不为 3 的倍数 l^* 不为 4 的倍数 l^* 不为 6 的倍数	$[001]$ 螺旋轴, 平移量 $c/2$ $[001]$ 螺旋轴, 平移量 $c/3$ $[001]$ 螺旋轴, 平移量 $c/4$ $[001]$ 螺旋轴, 平移量 $c/6$	$2_1, 4_2, 6_3$ $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$ $4_1, 4_2$ $6_1, 6_2$
h^*h^*0	$h^* = \text{奇数}$	$[110]$ 螺旋轴, 平移量 $a/2+b/2$	2_1

7.3.4 多晶 X 射线衍射法

将研磨成粉末状的小晶粒压成片状多晶样品, 样品中小晶粒取向随机地聚集在一起。用单色 X 射线照射到样品上时, 对于晶体中 (hkl) 晶面的特定衍射 $h^* = nh, k^* = nk, l^* = nl$, 入射线与晶面的夹角为 θ , 在与入射线夹角为 2θ 的方向产生衍射, 如图 7-20(a) 所示。由于多晶样品

中晶粒取向随机,所以晶面也取向随机,与入射线夹角为 θ 的各 (hkl) 晶面相当于组成一个张角为 2θ 的圆锥面,这组晶面产生的衍射为张角 4θ 的圆锥形衍射,如图 7-20 (b) 所示。不同的 n 值,对 $h^*k^*l^*$ 衍射有很多组晶面可以满足特定衍射的要求,因此将产生多个以 X 入射线为中心轴的不同张角的圆锥形衍射。

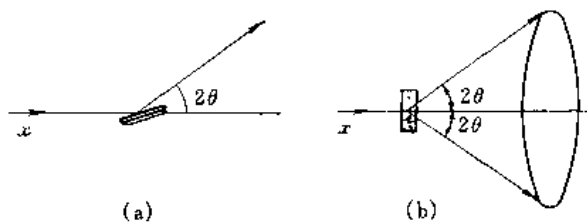


图 7-20 多晶衍射方向

多晶衍射早期常采用照相法。将多晶样品置于照相机中心,用一长条照相底片弯成半径为 R 的圆柱状放置于照相机内。X 射线在样品上产生的圆锥形衍射,在胶片上产生一对对弧线,如图 7-21(a) 所示。图 7-21(b) 示意出胶片上一对弧线间距 $2L$ 值与衍射角 θ 的关系

$$4\theta(\text{弧度}) = \frac{2L}{R} \quad (7-23)$$

即

$$\theta(\text{度}) = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{2L}{4R} = 57.3 \frac{L}{2R} \quad (7-24)$$

为方便起见,设计照相机直径 $2R$ 为 57.3 mm,则衍射角 θ 与 L 的关系为

$$\theta(\text{度}) = L(\text{mm}) \quad (7-25)$$

从照相底片上量取 L 值便得到衍射角 θ ,根据布拉格方程及晶面间距和晶胞参数的关系式,就可得到晶体的晶胞参数。根据照相底片上各对衍射线的相对黑度便可得到各衍射的相对强度。

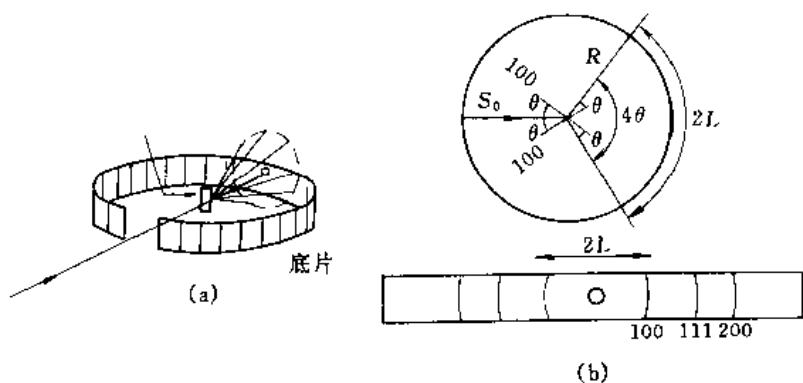


图 7-21 粉末照相法原理

多晶衍射目前用的是衍射仪法。如图 7-22 所示。多晶衍射仪利用计数管和一套计数放大测量系统,把接受到的衍射光转换成一个大小与衍射光强度成正比的讯号记录下来。样品放在衍射仪圆的中心,计数管始终对准中心,绕中心旋转,样品每转 θ 度,计数管转 2θ ,记录仪同步转动,逐一把各衍射线的强度记录下来。衍射仪法所得衍射强度是用衍射峰高定量表示的,要比照像法中用黑度计测定的方法准确得多。衍射法得到的基本数据是“ $d-I$ ”值(晶面间距和衍射强度)。

多晶 X 射线衍射结果可利用 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 编写的《粉末衍射卡片集》(PDF),通过索引查对,进行物相分析,得到材料中各相的组成情况,各相的相对含量和分布情况。到 1991 年为止,PDF 已出了 41 集,化合物总数已有几万种。

多晶的 X 射线衍射结果, 可以通过各衍射的指标化, 求得晶胞参数, 并根据系统消光的情况得到晶体的点阵型式。金属、合金和简单化合物晶体, 可以用多晶衍射法测定它们的结构。

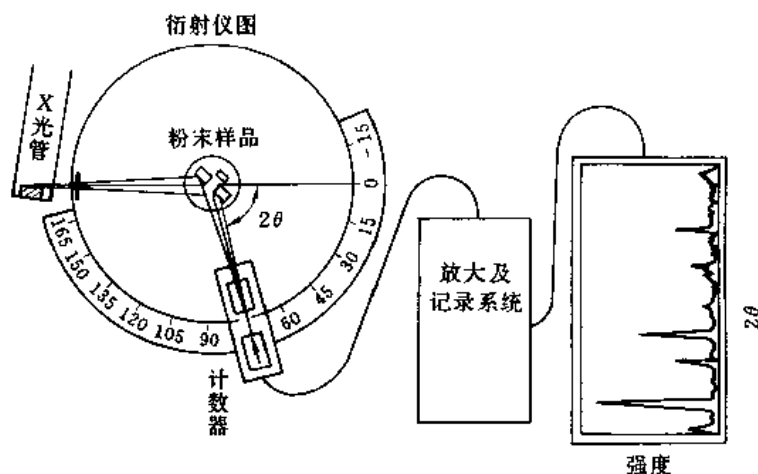


图 7-22 多晶衍射仪示意图

以立方晶系晶体为例。将式 (7-7) 和 $h^* = nh$, $k^* = nk$, $l^* = nl$ 关系式代入布拉格方程以后可得如下关系

$$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}) \quad (7-26)$$

粉末衍射用单色 X 射线, λ 为常数, 所以 $\sin^2\theta$ 值与 $h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}$ 值成正比。在衍射实验中, 可以得到各衍射线的衍射角 θ_1 、 θ_2 、 θ_3 、..., 各衍射线的 $\sin^2\theta$ 比值就是各衍射线的 $h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}$ 比值, 结合这一组比值和系统消光现象, 可以确定各衍射线的 h^* 、 k^* 、 l^* 值, 这一步工作称为“指标化”, 指标化后就很容易确定该立方晶系的点阵型式, 计算出晶胞参数等数据。

立方简单点阵型式的晶体没有系统消光现象。所以从衍射图中得到的各衍射线 $\sin^2\theta$ 的比值应为 1:2:3:4:5:6:8:9:10:11:12:13:14:16:17... (缺 7, 15, 23, 因为 7, 15, 23 不可能成为 3 个整数的平方和)。因此, 衍射图中第一条衍射线为 100 衍射, 第二条为 110, 第三条为 111, 第四条为 200, ...。各衍射线的 $h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}$ 的值即为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, ...。

立方体心点阵型式的晶体的系统消光为 $h^* + k^* + l^*$ 为奇数的衍射, 所以各条衍射线的 $h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}$ 值分别为 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, ...。从衍射图中所得各衍射线 $\sin^2\theta$ 比值为 1:2:3:4:5:6:7:8:9:10:11:12:13:14:15:16:17, ... (不缺)。立方晶系的各衍射线符合这一关系时, 晶体必然是立方体心点阵型式, 各衍射线的衍射指标依次分别为 110, 200, 211, 220, 310, 222, ...。

立方面心的系统消光为 h^* , k^* , l^* 奇偶混杂, 或者理解为 h^* , k^* , l^* 全奇、全偶的衍射才出现, 所以第一条衍射线为 111 衍射, 第二条为 200 衍射, 第三条为 220 衍射, 第四条为 311 衍射, 第五条为 222 衍射, 第六条为 400 衍射, ...。各条衍射线 $h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}$ 值分别为 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20。衍射图中各衍射线 $\sin^2\theta$ 比值若为 3:4:8:11:12:16:19:20... (可以称为双线、单线、双线、单线... 交替规律), 则晶体为立方面心点阵型式。

利用晶体的系统消光情况, 便可将衍射图的各条衍射线指标化。图 7-23 中示出立方晶系三种点阵型式粉末线的分布规律和指标化情况。

用Cu靶的 K_α 射线($\lambda_{\text{Cu},K_\alpha}=154.2\text{pm}$)拍摄金属钽的粉末图,所得各粉末线的 $\sin^2\theta$ 值如下:

序 号	射 线	$\sin^2\theta$	序 号	射 线	$\sin^2\theta$
1	$\text{Cu}K_\alpha$	0.11265	7	$\text{Cu}K_\alpha$	0.76312
2	$\text{Cu}K_\alpha$	0.22238	8	$\text{Cu}K_{\alpha_1}$	0.87054
3	$\text{Cu}K_\alpha$	0.33155	9	$\text{Cu}K_{\alpha_2}$	0.87563
4	$\text{Cu}K_\alpha$	0.44018	10	$\text{Cu}K_{\beta_1}$	0.97826
5	$\text{Cu}K_\alpha$	0.54825	11	$\text{Cu}K_{\alpha_2}$	0.98335
6	$\text{Cu}K_\alpha$	0.65649			

已知金属钽为立方晶系的单质金属,钽的原子量为 $0.181\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据实验数据,可以得出该晶体的点阵型式,晶胞参数、晶体密度等晶体学参数。

表中各线 $\sin^2\theta$ 的比值为 $1:2:3:4:5:6:7:8\cdots$ (不缺7),所以晶体为立方体心点阵型式。各条线的衍射指标分别为110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400, \cdots 。

根据式(7-26) $a = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2\theta} \right)^{1/2}$, 利用各条衍射线数据求出对应的晶胞参数, $a_1 = 324.87\text{pm}$; $a_2 = 326.99\text{pm}$; $a_3 = 327.99\text{pm}$; $a_4 = 328.69\text{pm}$; $a_5 = 329.28\text{pm}$, \cdots , $\bar{a} = \sum_{i=1}^5 a_i / 5 = 330.5\text{pm}$ 。

晶体密度:

$$D = \frac{\text{晶胞重}}{\text{晶胞体积}} = \frac{2 \times 181 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23} / (330.5 \times 10^{-12})^3} = 16657\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

由于晶体为立方体心点阵型式,因此,两个相邻钽原子的核间距 $l = \sqrt{3}a/2 = 286.22\text{pm}$ (金属原子半径即为相邻原子核间距的一半)。

通过粉末衍射,还可以求出晶体的热膨胀系数、晶体晶粒的大小,以及利用固溶度绘制相图。

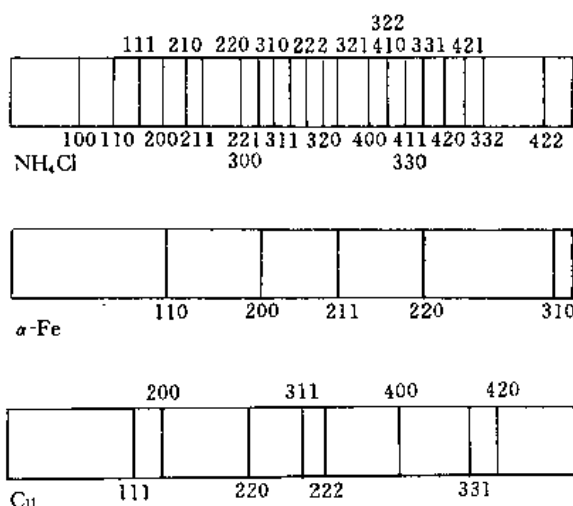


图 7-23 立方晶系三种点阵型式的衍射指标化
简单立方 (P), NH_4Cl (室温); 体心立方 (I), $\alpha\text{-Fe}$; 面心立方 (F), Cu

习 题 七

1. 石墨晶体为无限伸展的层形结构,请从石墨的周期性结构中引出平面点阵,划出平面点阵单位。已知相邻C原子的键长为 142pm ,指出正当单位中基本向量 a 和 b 的长度,并指出每个结构单位中包括几个碳原子和几个碳碳键(C-C)。

2. 六方晶体可按六方柱体(八面体)结合而成,但为什么六方晶胞不能是六方柱体?

3. 平行四边形是否能按下图堆砌成晶体中晶胞的并置排列结构。



4. 试证明正交点阵单位($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)中,晶面间距 d_{hkl} 的计算公式是

$$d_{hkl} = 1 / (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)^{1/2}$$

当 $a=b=c$ 的立方点阵单位是, 上式简化为

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

5. 写出金刚石立方晶胞中碳原子的分数坐标, 已知晶胞参数 $a=356.7\text{pm}$, 计算 C—C 键长。

6. 四方晶系的金红石晶体结构中, 晶胞参数 $a=458\text{pm}$, $c=298\text{pm}$, 原子的分数坐标为: Ti: $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。O: $(0.31, 0.31, 0)$; $(0.69, 0.69, 0)$; $(0.81, 0.19, 1/2)$; $(0.19, 0.81, 1/2)$ 。计算在 (001) 晶面上相邻 Ti 和 O 原子的 Ti—O 键长。

7. 为什么有正交底心点阵单位, 而没有四方底心点阵单位? 也没有立方底心点阵单位?

8. 为什么有立方面心点阵的单位, 而没有四方面心点阵单位?

9. 金属铝为立方晶系晶体, 晶胞参数 $a=404.9\text{pm}$, 试计算 d_{200} , d_{111} , d_{220} 的值。

10. 有下列多面体外形的理想晶体。请指出它们各自的所有独立对称元素、所属晶系、晶体点群。

(a) 正八面体; (b) 正方体; (c) 正四面体; (d) 正三角形柱体; (e) 正六角形柱体

11. 什么是晶体的 X 射线衍射的两个要素? 它们和晶体结构有何对应关系? 晶体衍射的两要素在衍射图上有何反映?

12. 试证明具有面心点阵的单质晶体, 衍射指标 $h^*k^*l^*$ 为奇偶混杂的衍射, 它们的强度一定为零。

13. 试证明具有体心点阵结构的晶体, 衍射指标 $h^*+k^*+l^*=$ 奇数的衍射, 它们的衍射强度一定为零。

14. 在直径为 57.3mm 的照相机中, 用 Cu 靶 K α 射线拍摄金属铜的粉末图, 根据图上得到的八对粉末线的 $2L$ 值, 试计算下表各栏数值, 求出晶胞参数, 确定晶体的点阵形式。

线号	$2L/\text{mm}$	θ (度)	$\sin^2\theta$	$h^2+k^2+l^2$	$h^*k^*l^*$	$\lambda^2/4a^2$
1	44.0					
2	51.4					
3	75.4					
4	90.4					
5	95.6					
6	117.4					
7	137.0					
8	145.6					

15. 用 Cu 靶的 K α 射线, 在直径为 57.3mm 的照相机中拍摄金属钨的粉末图。从图中得到 8 对粉末线的 L 值如下:

线号	1	2	3	4	5	6	7	8
L/mm	20.13	29.13	36.60	43.51	50.32	57.46	65.58	76.79

(a) 试确定金属钨的点阵型式;

(b) 计算晶胞参数;

(c) 求出每个晶胞内所含原子数 (钨的密度 $\rho=19.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);

(d) 计算金属钨的原子半径。

16. 金属铜的密度为 $8.92\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。根据 14 题结果计算一个晶胞中所含铜原子 Cu 的个数。

17. 已知某化合物为立方晶系晶体, 其密度为 $2.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 摩尔质量为 $234\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 用 Cu 靶 K α 射线在半径为 28.65mm 的粉末照相机中拍摄粉末图, 从中量得 220 衍射线的 $2L$ 值为 22.3mm 。求晶胞参数及晶胞内分子数。

18. 已知 NaCl 晶体为立方晶系晶体, 晶胞参数 $a=563.94\text{pm}$, 实验测得 111 衍射的衍射角 $\theta=5.10^\circ$ 。求实验射线的波长。

参 考 文 献

- 周公度. 晶体结构测定. 北京: 科学出版社, 1981
- 周公度. 晶体结构的周期性和对称性. 北京: 高等教育出版社, 1992
- West A R 著. 苏勉曾, 谢高阳, 申洋文等译. 固体化学及其应用. 上海: 复旦大学出版社, 1989

第 8 章 简单晶体的结构和性质

晶体按组成的微粒和相互结合的键型不同,可分为金属晶体(金属键)、离子晶体(离子键)、共价晶体(共价键)、分子型晶体(分子间作用力)、氢键型晶体(氢键)和混合键型晶体(多种键型)等。不同键型的晶体由于微粒间结合力不同,从而具有不同的空间结构和电子结构以及差异很大的物理化学性质,所以研究晶体结构必须同时讨论其化学键性质。晶体是一种固体物质,它与气体的分子不同,它的化学键与气体分子的化学键有一定的差异,它的化学键要用固体的化学键理论讨论。

8.1 金属的结构和性质

8.1.1 金属键和金属的通性

在 100 多种化学元素中,金属元素约占 80% 左右。金属有许多共同性质:不透明、有金属光泽、具有良好的导电性能和传热性能、富有延展性等。金属的这些特性是它内部结构的外在反映。

金属晶体中原子间有较大的结合能,例如气态钠原子转化为晶态钠所放出的能量为 $108.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,可见金属键能比分子间作用力(约 $10 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)和氢键(约 $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)大得多,所以金属晶体中的相互作用是一种较强的化学键。金属键即不同于共价键,又不同于离子键,它是一种特殊的化学键。

早期的“古典自由电子论”将金属晶体中的金属键解释为:金属的正离子在空间紧密堆积,同时浸没在由金属价电子组成的“电子气”中形成金属晶体中的金属键。后来布洛赫(Bloch F)和布里渊(Brillouin L)深入研究了电子在晶格的周期性势场中运动的特征,发展了固体能带理论。

(1) 能带理论

金属中电子在金属晶体内受恒定势场的作用做自由运动,若将这个势场视为金属晶体骨架对电子运动的限制,即金属表面势能由零变为无限大(即表面内的势能为零,离开表面的势能无限大),以致电子被限制在金属内部运动,而不能离开金属表面。这就类似于三维势箱中的自由粒子,称为自由电子模型。先考虑一维势阱情况

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x), 0 < x < l \quad (8-1)$$

方程的解为

$$\psi(x) = A e^{\frac{i n \pi}{l} x}, E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8 m_e l^2}, n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (8-2)$$

令 $k = n\pi/l$ (也是量子数), 上式为

$$\psi(x) = A e^{ikx}, E_k = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} k^2 \quad (8-3)$$

自由电子的能量等于动能, $\frac{P^2}{2m_e}$, 所以德布罗依波长 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi}{|k|}$ 。 k 称为波矢量, $k > 0$ 为反向传播, $\psi(x)$ 代表了一个 k 方向传播的波长为 $2\pi/\lambda$ 的平面波。若 l 是宏观数量级大小, 则

相邻能级间隔是极小的。因此, E_k 和 k 都近似为连续变化, 上面 $E_k \sim k$ 的表达式如图 8-1 (a) 所示, 为一条抛物线。实际上金属电子是在周期性势场 $V(x) = V(x+ma)$ 中运动的, 式中 m 为常数, a 是一维晶胞长度。布洛赫证明, 由于 $V(x)$ 的周期性, 从而使哈密顿函数和相应的波函数也是 a 的周期性函数, $\psi(x)$ 具有下列形式

$$\psi_k(x) = \Phi_k(x) \exp(ikx) \quad (8-4)$$

其中 $\Phi_k(x) = \Phi_k(x+ma)$, 称为布洛赫函数 (BF)。它表示 $\psi(x)$ 在 k 方向传播, 其波长为 $2\pi/\lambda$, 并以 $\Phi_k(x)$ 调幅的平面波。当 $k=0$, $\psi_0(x) = \Phi_0(x)$, 为布洛赫函数的周期性因子, 它描述电子在晶胞内的运动。 e^{ikx} 为布洛赫函数的平面波, 它描述电子的传播即电子的共有化运动。由于 $\psi_k(x)$ 能描述电子在晶体内的周期性势场中的运动状态, 所以也称为晶体轨道。当 $\Phi_k(x)$ 为常数时, 便还原为无周期性势场的自由电子运动状态。

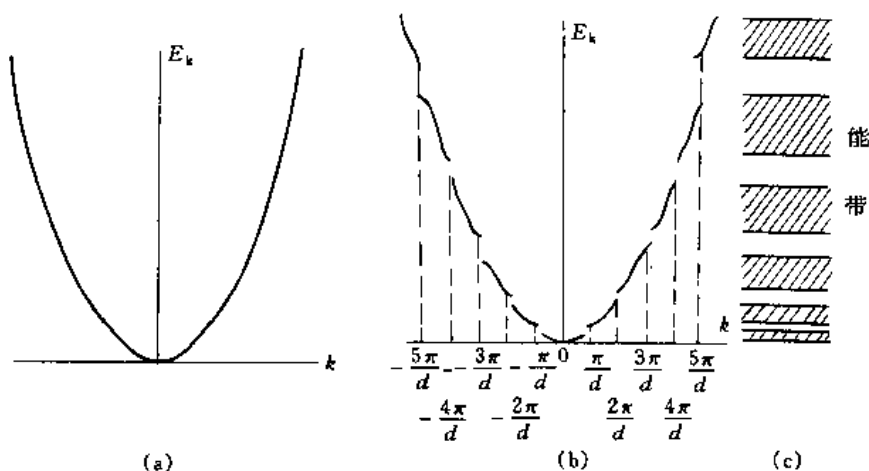


图 8-1 一维晶格的能量曲线

(a) 自由电子; (b) 周期性势场中的电子; (c) 对应的能带

在电子受周期性势场影响时, 用微扰理论解薛定谔方程, 将周期性势场 $V'(x) = \sum V_m \cos(2m\pi x/a)$ 作为算符的微扰项, 求得能量为

$$E_k = E_0 + E' = \frac{k^2 \hbar^2}{8\pi^2 m_e} + E' \quad (8-5)$$

其中微扰能 E' 为

$$E' = \begin{cases} 0 & k \neq \pm n\pi/a \\ \int_0^a \psi_k^*(x) V'(x) \psi_k(x) dx & k = \pm n\pi/a \end{cases} \quad (8-6)$$

这一结果说明当 $k \neq \pm n\pi/a$ 时, 能量 E 和 k 的关系同自由电子; 在 $k = \pm n\pi/a$ 时, 能量发生一个突跃, 由 E_0 跳到 $E_0 + E'$, 如图 8-1 (b) 中实线所示, 而不能取两者的中间值。从 E_0 到 $E_0 + E'$ 的范围称为禁区 (或称禁带), 它的宽度为 E' 。因此, 电子的能量被限制在某些区域中, 这些电子能量允许取的区域称为能带, 一个能带是由许多几乎是连续的能级构成的 (每个能级对应一个 k 值), 能带之间被禁区隔开 (见图 8-1 (c))。将 x 、 k 和 a 改为三维空间的矢量, 就得到三维晶体的布洛赫函数和相应的能量公式, 其最后形成能带的结论与一维情况是一致的。

(2) 分子轨道法解释能带理论

用分子轨道法同样可以讨论金属晶体中的能带理论。例如金属 Li 是体心立方结构的晶体。Li 原子的电子组态是 $1s^2 2s^1$, 假设它的 $2s$ 价电子可以在晶体中自由运动。 ϕ_m 代表晶体中的

单电子波函数, 它是由晶体中 N 个 Li 原子的 $2s$ 轨道线性组合而成 $\psi_m = \sum_n a_{mn} \Phi_n$ 。薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 + V \right] \psi_m = \epsilon_m \psi_m \quad (8-7)$$

其中 V 是 Li 离子形成的周期性变化势场。用 HMO 方法处理这个体系, 先考虑一维情况。由于存在周期性边界条件, 第 $N+1$ 个原子与第 1 个原子有相同的环境, 于是与环烯烃处理方法相同, 得本征值和本征函数

$$\epsilon_m = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi m}{N}\right) \quad (8-8)$$

$$\psi_m = \sum_n \Phi_n \exp\left(\frac{2\pi i m n}{N}\right) \quad (8-9)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2$$

在图 8-2 中画出了 $N=2, 6, 10, 20$ 和 10^{23} 五种情况的能级分布。由于 $\alpha + 2\beta \leq \epsilon_m \leq \alpha - 2\beta$, 因此, 当 N 变得很大时, 各能级间隔就很小, 晶体中可认为 N 趋近于无穷大, 能级就形成连续谱带, 即为能带, 能带宽度为 4β 。

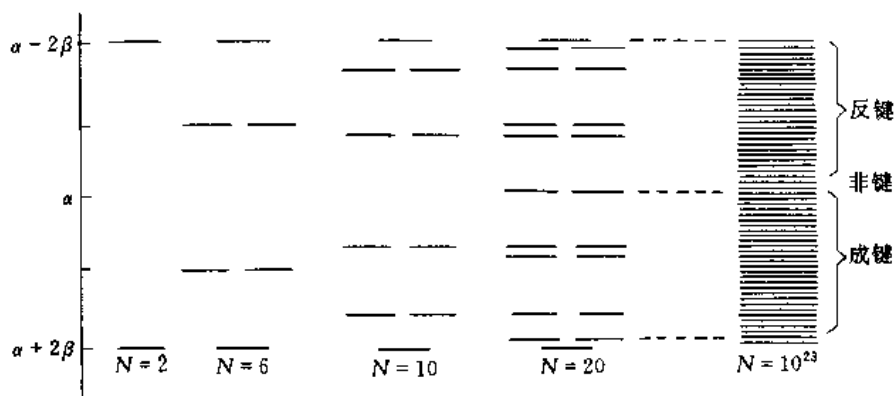


图 8-2 不同 N 值的能级分布

一维晶体中相邻 Li 原子间距为 a (即势场变化周期), $r_n = na$ 表示第 n 个 Li 原子位置。可以令:

$$k = \frac{2\pi m}{Na}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2} \quad (8-10)$$

代入本征函数式 (8-9) 后

$$\psi_k = \sum_n \Phi_n \exp(ikr_n) \quad (8-11)$$

这就是一维情况下, 描述周期性势场中电子运动的布洛赫函数。对应本征值为

$$\epsilon_k = \alpha + 2\beta \cos(ak) \quad (8-12)$$

如果 N 非常大时, k 可取 $-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$ 范围内的任何值, 在这个范围内能量 ϵ_k 是连续的, 这些能级就形成一个能带。这样的讨论同样适用于晶体中 Li 的 $1s$ 轨道组成的 $1s$ 能带和 $2p$ 轨道组成的 $2p$ 能带……。

晶体中 N 个原子的每一种能量相等的原子轨道, 组成的一组伸展在整块金属晶体中的非定域分子轨道, 即晶体轨道 (可用布洛赫函数表示), 形成一个能带。每个能带都有一定的能

量范围, 相邻原子轨道重叠少的内层轨道由于 β 绝对值小, 所形成的能带较窄, 轨道重叠多的外层原子轨道由于 β 绝对值大, 所形成的能带较宽。有时也会出现两个相邻较宽能带相互交盖的情况 (参考图8-3)。各能带按能量高低排列起来成为能带结构。图8-3画出金属锂、钠和镁的能带示意图。由图可见, 由于锂的 $1s$, 钠的 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$, 镁的 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 轨道都充满电子, 形成相应的能带称为满带; 而锂的 $2s$ 、钠的 $3s$ 轨道是半充满的, 它们形成的能带是有电子而未充满的, 电子在这些能带中可以有流动, 所以称为导带; 那些空轨道, 如锂的 $2p$ 、镁的 $3p$ 轨道的组成的能带则称为空带。能带之间的区域电子不能存在, 称为禁区或禁带。满带和空带重叠, 会使满带变成导带, 例如镁的 $3s$ 和 $3p$ 能带重叠, 从而使 $3s$ 和 $3p$ 组成一导带。

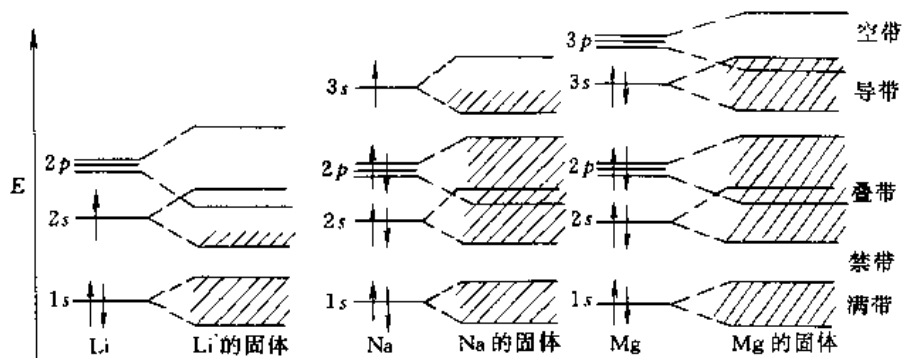


图 8-3 固体能带示意图

(3) 金属的一些特性

金属原子都有未充满的价轨道, 它们形成的能带称为价带, 显然价带中电子也大多是未充满状态, 大部分价电子处在价带下半部, 从而使金属体系能量降低形成稳定的金属键。

金属能带中能级是连续分布的, 因而电子热运动会使它并不是严格按能量最低原理进行分布。电子的自旋量子数为半整数, 它是一种费米子, 它在各能级上的分布服从费米-狄拉克的统计分布。

$$f_{F-D} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (8-13)$$

式中 f_{F-D} 为电子在能级 ϵ 上的概率; ϵ_F 为费米能级。

当 $\epsilon = \epsilon_F$ 时 $f_{F-D} = \frac{1}{2}$, 即能量等于费米能量的状态, 电子填充概率为 $\frac{1}{2}$ 。当 $T \rightarrow 0$ 时, $f(\epsilon < \epsilon_F) = 1$, $f(\epsilon > \epsilon_F) = 0$, 这说明在温度为 $0K$ 时, 费米能级是电子可能占据的最高能级, ϵ_F 起着限制电子运动范围的作用。在一般温度下, 如果 $\epsilon - \epsilon_F = kT$, 则 $f(\epsilon) = 0.27$, 可见金属的未充满能带中, 大部分电子处于费米能级以下, 少数电子处于费米能级以上, 在费米能级以上存在少量容易流动的电子, 在费米能级以下存在容易流动的空穴。这种特点是离域的共价轨道中的电子所没有的。

金属电子在能带中分布的上述特点能很好地解释金属的导电现象。金属在外电场作用下, 导带中的电子接受电场能量而改变其能量分布状态, 高于费米能级的电子和低于费米能级的空穴的存在, 从而得到净的电流而导电。满带充满电子, 电子能量分布不可能改变, 因此无法导电; 空带中没有电子, 也不能导电。因此导体的能带结构特征就是存在导带。绝缘体的特征是只有满带和空带, 而且最高满带和最低空带间的禁带较宽 ($E' \geq 5eV$) 一般情况下, 难以将满带电子激发到空带。半导体的特征是最高满带和最低空带间禁带较窄 ($E' < 3eV$), 在较强的

外场作用下,部分满带电子可跃入空带,使原来的满带和空带都成为导带,从而能够导电。参考图8-4。半导体起导电作用的是被激发后的电子和激发后剩下的“孔穴”,它们成为负的和正的(n 型和 p 型)载流子。在这种晶体中掺入富电子或缺电子的杂质,则 n 型和 p 型载流子的数目会发生变化,于是产生“ n 型半导体”或“ p 型半导体”。有的杂原子的能级正处在禁带的中间,这样掺杂就相当于改变禁带宽度,从而改变半导体的导电性能。

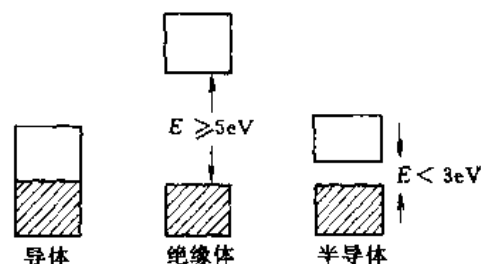


图 8-4 能带结构特征

由能带理论可以看出金属键本质是金属原子的价电子共有化于整个金属大分子,电子由原子能级进入晶体的能带,形成离域的多中心键,电子的高度离域使体系能量有较大的降低,从而形成一种各原子间的强烈相互吸引力,这就是金属键。能带中高度离域、活动自由的价电子也称为“自由”电子。导带中的自由电子使金属具有良好的导电、传热性能;自由电子能级的连续性使它能吸收可见光并及时放出,于是金属不透明而有光泽;多数金属原子价电子 s 轨道的球对称性,使它们之间发生轨道重叠时,没有方向性和数目的限制(只要空间允许),所以金属键没有饱和性和方向性;金属原子的正离子是球对称的电子云,它们具有最紧密堆积的结构和高的配位数;最紧密堆积的球形正离子间的相对位移,不会破坏金属键,因此金属大都有良好的范性(延展性)。

8.1.2 金属单质的三种典型结构

由于金属原子的价电子进入金属能带,因此金属原子已相当于离子状态,电子云球对称的状态造成了单质金属近似为等径圆球的紧密堆积结构(金属键的作用力使各原子紧密的堆积)。

一维的等径圆球的紧密堆积为一维密置列,将每个球抽象为一个几何点就构成直线点阵,可用平移群式(7-2)表示。二维等径圆球的紧密堆积为二维的密置层,如图8-5(a)所示。将每个圆球抽象为一个几何点,就构成平面点阵,可用平移群式(7-3)表示,以 a 和 b 为边可将平面点阵划分成一组六方格子,该结构具有 C_6 旋转轴,每个球的配位数为6,每3个球围成一个空隙,每个六方格子中含有一个球和两个空隙,空隙有两种,有三角形顶点向上和向下之分,如图8-5(b)所示。

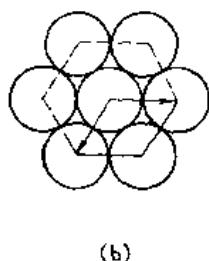
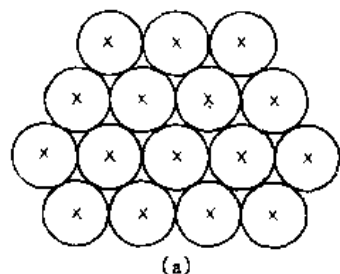


图 8-5 一维等径圆球的紧密堆积

(a) 等径圆球密置层; (b) 划分出的六方格子

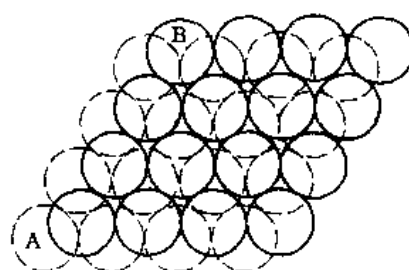


图 8-6 密置双层

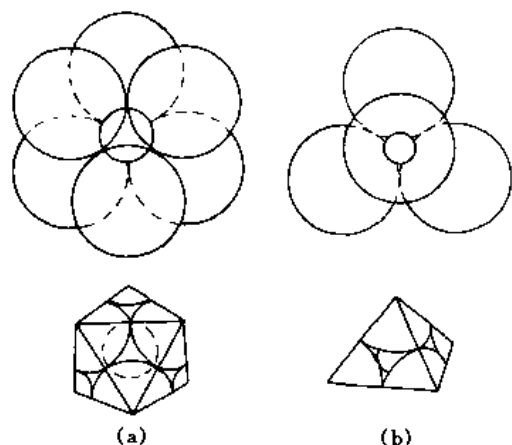


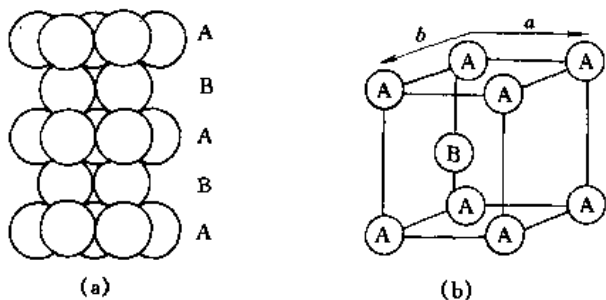
图 8-7 八面体空隙和四面体空隙

最紧密堆积方式。在这种密置双层中,存在两种不同的空隙,如图8-7所示。第一种是由下面一层的3个球的空隙对准上面一层球的球心,这样便由4个球组成一个空隙,如图8-7(b)所示。若将这4个球的球心连接起来,就构成一个正四面体,所以这样的空隙称为四面体空隙。第二种是由下一层的一个向上的空隙与上一层一个向下的空隙对准,这样便由6个球的球心连接起来,构成一个八面体,所以这样的空隙又称为正八面体空隙,如图8-7(a)所示。由图可见,四面体空隙小于八面体空隙,四面体空隙中能容纳的小球要比八面体空隙能容纳的小球更小。在密置双层的基础上,可进一步得出等径圆球的三维紧密堆积。

(1) A_3 型密堆积 (六方最密堆积)

等径圆球的三维最紧密堆积有两种不同的方式,它们都是将二维密置层沿垂直于层的方向堆积而得。设第一层为A层,第二层为B层(两层堆积为密置双层),第三层球的球心对准第一层的球心,第四层的球心对准第二层……,这样便ABAB…型式的密置层堆积,如图8-8(a)所示。这种堆积称为 A_3 型密堆积。若将各球抽象成一个阵点,便构成三维空间点阵,该点阵能划分成六方空间点阵单位,对应的晶胞为六方晶胞,如图8-8(b)所示,所以这种堆积又称为六方最密堆积。

A_3 型紧密堆积的六方晶胞中含有两个球,它们的分数坐标为: $0, 0, 0$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$ 。每个球的配位数为12(同层6个,上、下两层各为3个)。每个晶胞中存在2个八面体空隙(空隙中心的分数坐标为: $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}$), 存在4个四面体空隙(分数坐标为: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{8}$;

图 8-8 A_3 型密堆积

(a) 六方密堆积侧视图; (b) A_3 型堆积的六方晶胞

以及c轴方向的晶棱上 $\frac{1}{8}$ 和 $\frac{7}{8}$ 处)。因此, A_3 型密堆积中的球数:八面体空隙数:四面体空隙数=2:2:4 (1:2:2)。晶胞中球占据的体积与晶胞体积的比值称为堆积系数或称为空间占有率,六方紧密堆积的堆积系数为

$$\text{堆积系数} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{V_{\text{晶胞}}} \times 100\% = 74.05\% \quad (8-14)$$

这是等径圆球的最高堆积系数,所以 A_3 型密堆积是一种最紧密的堆积。晶胞中的(002)晶面就是等径圆球的密置层,当晶体受到外力,晶体中原子发生相对位移,按密置方向产生滑移后,并不破坏金属键,所以密置层又称为滑移层,正因为很多金属中有滑移层的存在使金属晶体具有较好的范性。例如,单质金属Mg、Ti、Zn、Ru、Cd等具有 A_3 型密堆积结构(各

种金属元素晶体的结构详见表8-1和附录四)。

(2) A_1 型密堆积 (立方最密堆积)

第一层密置层为A层,第二层为B层(构成密置双层),第三层为C层,使C层球的球心的投影对准第一和第二层中球组成的八面体空隙中心,第四层的投影与第一层重合,第五层与第二层重合,第六层与第三层重合……,形成ABCABC…型式的密置层堆积,如图8-9(a)所示。这种堆积称为 A_1 型密堆积。若将晶体中各点抽象成几何点,构成的三维空间点阵可以划分成立方F空间点阵单位,如图8-9(b)所示,对应的晶胞为立方最紧密堆积。

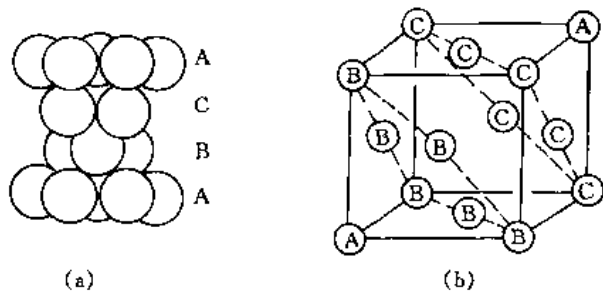


图 8-9 A_1 型密堆积

(a) 立方最密堆积侧视图; (b) A_1 型堆积的立方晶胞

A_1 型密堆积的立方晶胞中含有4个球,它们的分数坐标为: $0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。配位数为12。每个晶胞中存在4个八面体空隙(棱中心处和立方体中心处)和8个四面体空隙(请读者自己察看)。因此,球数:八面体数:四面体数=4:4:8(1:1:2),与 A_3 型紧密堆积相同,其堆积系数同样为74.05%,同样是一种最紧密堆积。晶胞中垂直于体对角线方向的晶面为等径圆球的密置层[(1 1 1)晶面],即晶体的滑移层。由于立方紧密堆积中的滑移层方向比六方紧密堆积中多(垂直于体对角线方向都存在),所以立方紧密堆积金属的范性比六方紧密堆积金属的范性好。例如,Cu、Ag、Au和Pt等单质金属都有很好的机械加工性能。

(3) A_2 型堆积 (立方体心堆积)

A_2 型堆积中无密置层存在,这种晶体的晶胞为立方体,在立方体顶点及体心位置上占据圆球,如图8-10所示。每个晶胞中存在两个球,它们的分数坐标为: $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。每个球有相邻的8个球配位,球心间距为 $2R$ (R 为球的半径);还有距离稍远的6个球配位,球心间距的 $\frac{4}{\sqrt{3}}R$,可以认为 A_2 型密堆积中球的配位数为8~14之间。它的堆积系数为68.02%。

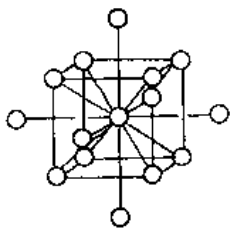


图 8-10 A_2 型堆积

A_2 型堆积的晶体为立方体心点阵结构。由于堆积系数较低,所以晶胞中空隙较多,共有6个压扁的八面体空隙,12个变形的四面体空隙和4个三角形空隙。晶体中没有密置层,以致 A_2 型堆积的金属比 A_1 和 A_3 型紧密堆积的金属范性差。例如,金属Na、K、Li、Rb和Cs等都为 A_2 型堆积结构。

除了 A_1 、 A_3 、 A_2 型堆积以外,有的金属单质结构也存在 A_4 、 A_10 等形式。但是 A_1 、 A_3 和 A_2 型堆积是绝大多数单质金属的结构。各种单质金属结构及有关数据可参考附录四和表8-1中的金属元素晶体的结构表。

8.1.3 金属的原子半径

金属单质的结构比较简单。由X射线衍射实验可得晶胞参数,进一步可求出相邻原子间的距离,金属原子半径即为金属单质晶体中相邻原子间距离的一半。一种金属若有两种不同的晶体结构,则可有两种不同的原子半径,为了统一不同配位数时原子半径的差异,规定一种

相对半径。以实验得到配位数为12的 A_1 和 A_2 型金属原子半径的相对值为1.00；则同一元素配位数为8的 A_2 型金属原子半径的相对值为0.97；配位数为6时约为0.96；配位数为4时约为0.88。表8-1中列出的金属原子半径为折合成配位数为12的值。例如，表中 A_2 型金属钽(Ta)，配位数为12时原子半径为147pm，实际 A_2 型结构中金属原子半径为143pm。

由表8-1可见，金属原子半径变化有一定规律。

- 同一族原子元素的半径随原子序数 Z 的增加而增加，这是由于电子层数增加的缘故。
- 同一周期元素的原子半径随 Z 的增加而减小，这是由于电子层数不变，核电荷数增加使原子半径收缩的缘故。
- 对同一周期的过渡金属而言，由于电子填入 $(n-1)d$ 轨道，使有效核电荷增加较少，半径收缩慢，而电子数的增加又使半径略有增加，这两个因素的共同作用，使原子半径随 Z 的增加，开始有所下降，后来又有所上升。
- 镧系元素随 Z 的增加，核电荷数增加，电子进入 $4f$ 轨道，屏蔽效应不很大，以致原子半径明显减小，形成“镧系收缩效应”。

有些元素的原子半径十分相近，例如 Zr 和 Hf、Nb 和 Ta、Mo 和 W，它们是一些极难分离的元素；又如 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 六个元素的原子半径和化学性质相似，通称为铂族元素。

表 8-1 金属单质晶体的结构和配位数为12的金属原子半径 $\times 0.1/\text{nm}$

Li	Be													
A2	A3													
1.58	1.12													
Na	Mg											Al	Si	
A2	A3											A1	A4	
1.92	1.60											1.43	1.17	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
A2	A1, A3	A3, A1	A3	A2	A2	A12	A1, A2	A1, A3	A1	A1	A3	A11	A4	
2.38	1.79	1.66	1.47	1.35	1.28	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37	1.53	1.39	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
A2	A1	A3	A3	A2	A2	A3	A3	A1	A1	A1	A3	A6	A4	A7
2.53	2.15	1.82	1.60	1.47	1.40	1.35	1.34	1.34	1.37	1.44	1.52	1.67	1.58	1.61
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
A2	A2		A3	A2	A2	A3	A3	A1	A1	A1	A10	A3	A1	A7
2.72	2.24	1.87	1.59	1.47	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.44	1.55	1.71	1.75	1.82
Fr	Ra	Ac												
→	A2	A1												
—	2.23	1.88												

8.1.4 合金的结构和性质

两种或两种以上的金属元素经熔合后（也可以是一些非金属元素），形成的宏观均匀体系即为合金。按合金的结构和相图等特点，合金一般可分为金属固溶体、金属化合物和金属间隙化合物三类。两种金属的电负性、化学性质、原子半径和单质结构的差异大小决定了这两种金属形成合金的类型——相似相溶。

(1) 金属固溶体

由单质结构相同的 A 和 B 两种金属组成的固溶体，其结构一般与单质 A 和单质 B 金属结构相同，只是其中一部分原子被另一部分原子随机地置换，因此晶胞参数略有变化。在金属固溶体中每个原子位置被 A 占据的概率为 x ，则被 B 占据的概率为 $1-x$ ，所以每个原子位置可视为占据了一个统计原子 A_xB_{1-x} 。固溶体 A_xB_{1-x} 中按 x 的变化范围，可分为完全互溶和部分互溶两类固溶体，若 x 变化范围为 $0\sim 1$ 之间任意值，则 A 和 B 可按任意比例互溶，称为完

全互溶固溶体,若 x 只能在 $0 \sim 1$ 之间某一范围内变化,则 A 和 B 的互溶程度是有限的,称为部分互溶固溶体。两种金属互溶程度大小由相似相溶规律决定。

按金属元素的原子半径和单质结构型式,过渡金属可分成三组。

- Cu、Ag、Au、Ni、 β -Co、 ν -Fe、Pt、Ir、Rh 等 (单质金属为立方 F 结构)。
- α -Fe、V、Cr 等 (单质金属为立方 I 结构)。
- Mo、W 等 (立方 I 结构)。

在这三组中,每种金属至少可与一种同组金属形成完全互溶固溶体。例如 Ag-Au、Ni-Pd、Mo-W。

Zn 在 Ag 中的溶解为 37.8% (原子 Zn),而 Ag 在 Zn 中的溶解度为 6.3% (原子 Ag);Zn 在 Cu 中的溶解度为 38.4% (原子 Zn),而 Cu 在 Zn 中的溶解度为 2.3% (原子 Cu)。这些就是部分互溶固溶体,显然一般互溶度是不可互易的 (可参考《物理化学》的液-固相图)。

无论是完全互溶的或部分互溶的固溶体,都可能存在无序状态和有序状态,而且无序状态和有序状态在一定条件下可以相互转化。无序状态的固溶体中,一种原子随机地取代另一种原子的位置,各原子的位置可视为占据一个统计原子 A_xB_{1-x} ;有序状态固溶体中各种原子占据各自的晶格位置,形成一种有序结构。图 8-11 为 Au-Cu 体系的相结构图形,其中 (a) 图为无序状态 $Cu_{1-x}Au_x$; (b) 图为有序状态 Cu_3Au , 其中 Cu 原子占据面心位置, Au 占据顶点位置; (c) 图为有序结构 $CuAu$ 。金和铜属于同一族金属元素,具有相同的电子组态,单质结构均为立方面心晶体,原子半径分别为 144pm 和 128pm (差别不大),它们可以形成完全互溶的固溶体。

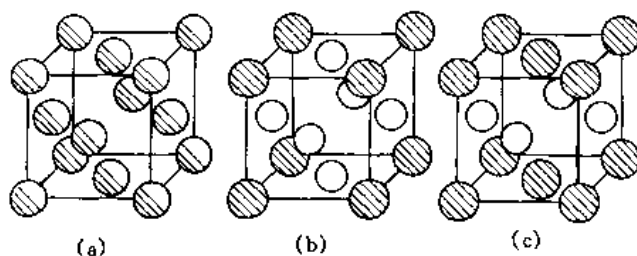


图 8-11 Au-Cu 体系的相结构

(a) 无序 Cu_xAu_{1-x} ; (b) 有序 Cu_3Au (c) 有序 $CuAu$

将固溶体进行淬火处理,即快速冷却时,形成无序固溶体相,这种合金结构与单质一样,只是以统计原子代替 Cu 或 Au 原子,保持立方晶系 O_h 点群对称性 (如图 8-11 (a) 所示)。若将合金退火,即缓慢冷却时,金和铜原子各自趋向确定的晶格位置,形成有序的固溶体相。当组成为 Cu_3Au 的合金在低于 395°C 通过等温有序化退火,形成图 8-11 (b) 所示的简单立方结构,称为 α 相;当组成为 $CuAu$ 的合金在低于 380°C 通过等温有序化退火时,形成图 8-11 (c) 所示的四方晶系合金,称为 β 相。

有序的固溶体加热到一定温度时,会转变成无序结构,这个温度称为居里温度 T_c 。在此温度附近,合金的许多物理性质都会发生突变,这是由于有序结构遭到破坏而引起的。

(2) 金属化合物

金属化合物的结构型式一般不同于纯组分独立存在时的结构型式。A 和 B 形成的金属化合物中,两种原子有两套不同的结构位置,各占一套。金属化合物可分为组成确定的金属化合物物相和组成可变的金属化合物物相两类。例如 $CaCu_5$ 合金就是组成确定的化合物 ($AuCu_3$ 合金也可视为组成确定的化合物);黄铜 (Cu-Zn) 体系中有五种组成不同的物相,称为组成可

变的金属化合物。

CaCu_5 合金结构如图8-12所示。(c)为 CaCu_5 的六方晶胞,晶胞中含有1个 CaCu_5 ; (a)为由Cu和Ca共同组成的层;(b)为完全由Cu原子组成的层。 CaCu_5 合金结构是由(a)和(b)所示的层交替组成的。晶体结构中Ca原子有18个Cu原子配位,同层6个配位的原子间距(Ca-Cu)为294pm,相邻两层的各6个配位的Ca-Cu为327pm。

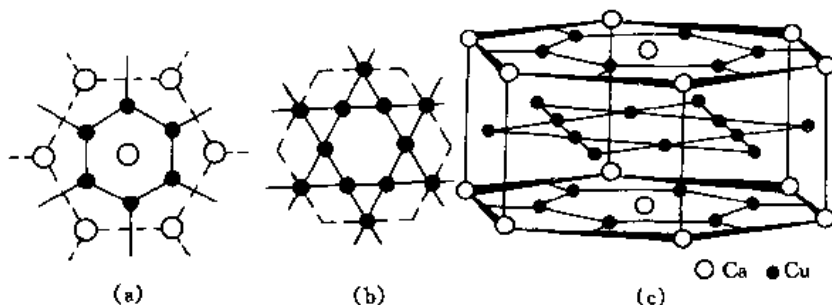


图 8-12 CaCu_5 的结构

过渡金属元素与元素周期表中右半部的一些金属形成的合金体系,其结构通常取决于每个原子的价电子数之和,以及原子数之和。在计算价电子数时,VIII族元素价电子数为0;IB族元素Zn、Cd、Hg为2;IIB族元素Cu、Ag、Au为1;II族元素为3;IV族元素为4。化合物中价电子数与原子数的比值称为电子浓度,电子浓度决定晶体结构,因此这类合金又称电子化合物。电子浓度为3/2时,化合物具有体心立方结构,称为 β 相;电子浓度为21/13时,为复杂立方结构,单位晶胞中含52个原子,称为 γ 相;电子浓度为7/4时,具有六方结构,称为 ϵ 相。电子化合物的组成是可变的,随着组成的变化,合金体系内物相也可能发生变化。例如铜锌合金中, CuZn 为 β 相; Cu_5Zn_8 为 γ 相; CuZn_3 为 ϵ 相。在铜锌合金中,Zn的含量在一定范围内可略有变化: β 相含46%~51%的Zn; γ 相含58%~67%的Zn; ϵ 相含78%~86%的Zn。

(3) 金属间隙化合物

由氢、硼、氮等非金属小原子填入过渡金属晶体结构的间隙而形成的合金称为金属间隙化合物,其组成可在一定范围内变化,又可称为金属间隙固溶体。填入金属晶体间隙的较小的非金属原子,不改变金属结构的特征和成键性质,同时又可与金属元素形成一定程度的共价键,因此间隙化合物除了仍具有金属光泽和良好的导电性以外,还具有硬度大、熔点高的特性,这些性质具有很大的应用价值。

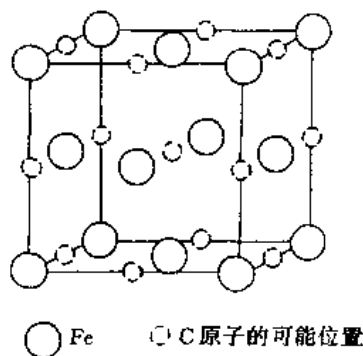


图 8-13 奥氏体的结构

铜铁是以铁和碳为基本元素的合金体系的总称。含碳量小于0.02%的叫纯铁,大于2.0%的称为生铁,介于这两者之间的称为钢,在钢中含碳量少于0.25%的称为低碳钢,介于0.25%~0.60%的称为中碳钢,大于0.60%的称为高碳钢。奥氏体是碳在 γ -Fe中的间隙固溶体,在723°C时,奥氏体中溶入

的碳约为0.8% (质量),相当于铁原子和碳原子数之比约为27:1,即平均6~7个面心立方晶胞中才有一个碳原子,碳原子的无序分布如图8-13中虚线小球所示,此位置为八面体空隙,空隙的最小半径为54pm。铁素体是碳在 α -Fe中的固溶体,由于 α -Fe中八面体空隙,所以铁素体

溶碳量极低, 在723°C时最高含碳量约为0.02%。马氏体是碳在 α -Fe中的过饱和间隙固溶体。渗碳体是化学式为 Fe_3C 的化合物, 含碳量为6.67%, 属于正交晶系。

8.2 离子晶体的结构和性质

离子化合物是指由正、负离子结合形成的化合物。在离子化合物中, 电负性小的金属元素将部分价电子转移给电负性大的非金属元素, 形成具有较稳定的电子组态的正、负离子(正、负离子也可以是多原子组成的基团, 例如 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等), 正、负离子间相互作用是一种远程的静电作用力, 这种静电作用产生的结合力即为离子键。由于正、负离子通常具有球对称的电子云, 所以离子键一般没有方向性和饱和性。离子晶体中正、负离子可视为不等径圆球, 离子晶体中相邻的正、负离子中心间距离即为正、负离子的半径和。具有稳定电子组态的正、负离子形成的离子晶体通常是绝缘体。

8.2.1 离子晶体的几种典型结构

由于球对称的正、负离子间是静电作用力, 因此可将离子晶体视为不等径圆球的密堆积。离子晶体中的正、负离子各自与尽可能多的异性离子接触, 使体系能量尽可能降低, 从而形成稳定的结构。因此, 离子晶体具有较高的配位数。在密堆积中, 较小的正离子进入较大的负离子的堆积空隙中, 使离子晶体具有较大的硬度和相当高的熔点。

离子晶体的结构比较复杂, 一般有六种典型的离子晶体, 其它常见的离子晶体有的与这些结构相同, 有的则是它们的变形结果。这六种典型离子晶体的结构如图8-14所示, 具体结构特征如表8-2所示。

表 8-2 典型离子晶体的结构性质

晶体构型	晶系	点阵	结构基元 (晶胞中结构基元数)	配位比	分 数 坐 标		点群	马德隆 常数 A
					A	B		
NaCl	立方	立方 F	NaCl (4个)	6:6	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0,$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0,$ $0, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0$	O_h	1.748
CsCl	立方	立方 P	CsCl (1个)	8:8	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	0 0 0	O_h	1.763
立方 ZnS	立方	立方 F	ZnS (4个)	4:4	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0,$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4},$ $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	T_d	1.638
六方 ZnS	六方	六方 H	2个 ZnS (1个)	4:4	$000, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$	$0, 0, \frac{5}{8}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}$	C_{6v}	1.64
CaF ₂	立方	立方 F	CaF ₂ (4个)	8:4	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0,$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4},$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4},$ $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4},$ $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	O_h	5.039
金红石 (TiO ₂)	四方	四方 P	2个 TiO ₂ (1个)	6:3	$000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$u\bar{u}u0, \bar{u}u\bar{u}0,$ $\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}$	D_{4h}	4.816

① u 为一参数, 不同化合物 u 值不同, 金红石的 $u=0.31$ 。

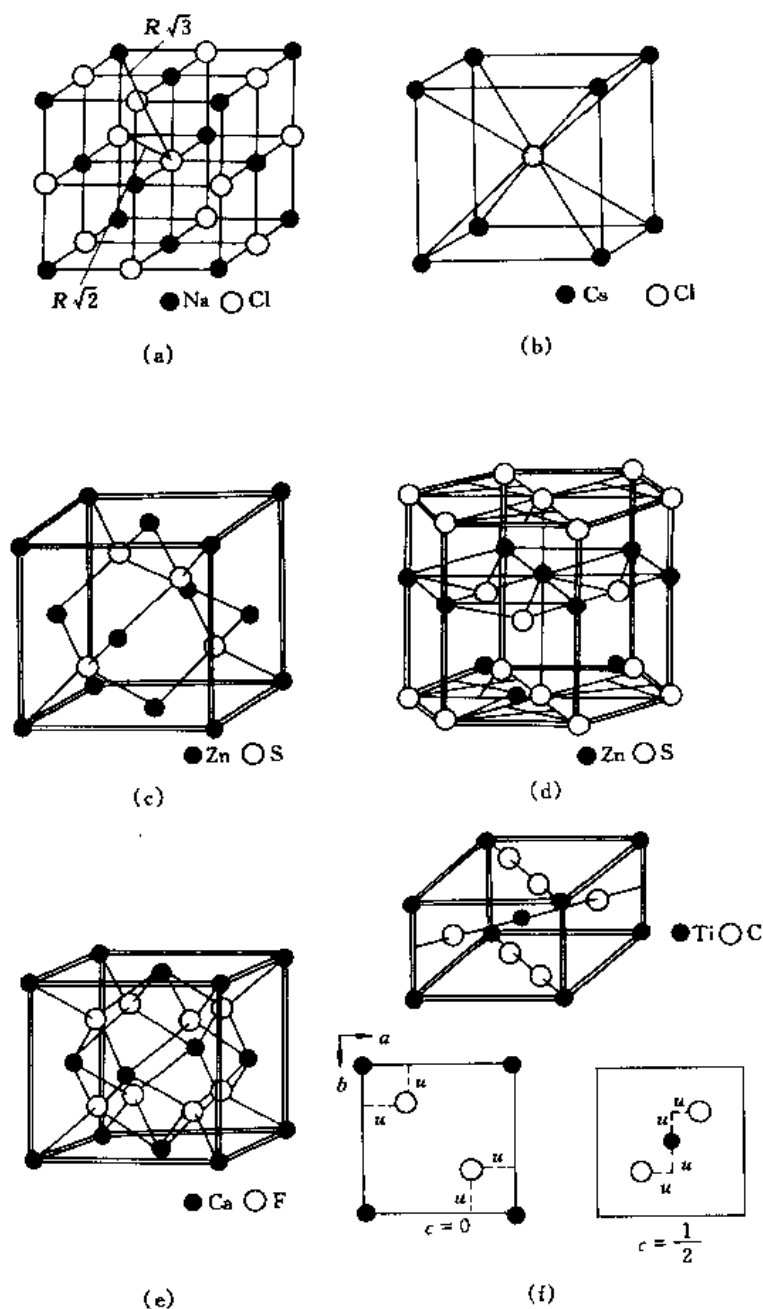


图 8-14 典型离子晶体结构示意图

(a)NaCl型结构;(b)CsCl型结构;(c)立方 ZnS 型结构;(d)六方 ZnS 型结构;(e)CaF₂型结构;(f)金红石 TiO₂型结构

8.2.2 离子键和点阵能

离子键的强弱可用点阵能(又称晶格能)来表示,点阵能的定义为:0K 时,1mol 离子化合物中正、负离子由相互远离的气态结合成离子晶体所放出的能量。

波恩(Born)和朗德(Lande)根据静电理论导出了晶格能的理论计算公式。根据库仑定律,两个带有 Z_+e 和 Z_-e 电荷的球形离子相距 R 时的吸引能为

$$V_{\text{吸引}} = -Z_+Z_-e^2/4\pi\epsilon_0R \quad (8-15)$$

当两离子距离较近时,产生近程斥力,这种排斥能为

$$V_{\text{排斥}} = BR^{-n} \quad (8-16)$$

其中 B 和 m 为常数。 m 称为波恩指数,其数值与离子的电子组态类型有关。表8-3列出的玻恩指数计算方法可以用 NaCl 来说明。 Na^+ 为 Ne 型, Cl^- 为 Ar 型, NaCl 离子晶体的玻恩指数为 $m = (7+9)/2 = 8$ 。

表 8 3 波恩指数

离子的电子组态类型	He	Ne	Ar, Cu^+	Kr, Ag^+	Xe, Au^+
m	5	7	9	10	12

由式(8-15)和式(8-16)可以得到正、负离子之间相互作用势能与 R 的关系为

$$V = -(Z_+ Z_- e^2 / 4\pi\epsilon_0 R) + BR^{-m} \quad (8-17)$$

当正、负离子之间吸引力和排斥力达平衡时,离子间平衡间距为 R_0 ,相互作用势能 V 为最低,即

$$\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R=R_0} = (Z_+ Z_- e^2 / 4\pi\epsilon_0 R_0^2) - (mBR_0^{-(m+1)}) = 0 \quad (8-18)$$

$$B = Z_+ Z_- e^2 R_0^{(m-1)} / 4\pi\epsilon_0 m \quad (8-19)$$

$$V_0 = -(Z_+ Z_- e^2 / 4\pi\epsilon_0 R_0) \left(1 - \frac{1}{m}\right) \quad (8-20)$$

V_0 为一对正、负离子在平衡距离下相互作用势能。在离子晶体中每个离子既与多个异性离子相互作用,又与多个同性离子相互作用。以 NaCl 为例,每个 Na^+ 离子周围有6个相距为 R_0 的 Cl^- 离子,12个相距为 $\sqrt{2}R_0$ 的 Na^+ 离子,8个相距为 $\sqrt{3}R_0$ 的 Cl^- 离子,6个相距为 $\sqrt{4}R_0$ 的 Na^+ 离子,……,所以 NaCl 晶体中每个 Na^+ 离子的势能 V_+ 为

$$V_+ = V_0(6 - 12\sqrt{2} + 8\sqrt{3} - 6\sqrt{4} + \cdots) = V_0 A \quad (8-21)$$

A 称为马德隆(Madelung)常数,一定的晶体结构类型有一定的马德隆常数值。NaCl 型晶体的马德隆常数为1.748。

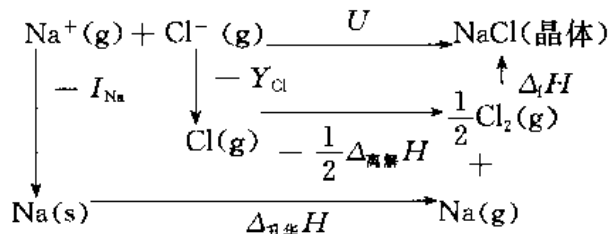
根据上述推导,1mol 离子晶体的点阵能为

$$U = -N_0 V_0 A = N_0 A (Z_+ Z_- e^2 / 4\pi\epsilon_0 R_0) \left(1 - \frac{1}{m}\right) \quad (8-22)$$

式中 N_0 为阿伏加德罗常数。

用 NaCl 的结构数据 $R_0 = 2.8197 \times 10^{-10} \text{m}$ 代入,计算得到 NaCl 晶体的点阵能为 $753 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

玻恩和哈伯(Haber)利用热化学循环法,通过实验间接测定离子晶体的点阵能。以 NaCl 晶体为例,计算如下:



其中 I_{Na} 为 Na 的电离能 ($495.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), Y_{Cl} 为 Cl 的电子亲和能 ($-348.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), $\Delta_{\text{离解}}H$ 为 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的离解能 ($239.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), $\Delta_{\text{升华}}H$ 为 Na(s) 升华热 ($108.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), $\Delta_f H$ 等于 NaCl (晶体) 的生成热 ($-410.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

$$U = \Delta_f H - \frac{1}{2}\Delta_{\text{离解}}H - \Delta_{\text{升华}}H - I - Y = 785.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从计算结果可见,点阵能的理论计算值与实验间接测定值符合得相当好,说明离子晶体中的相互作用力——离子键的本质是静电作用力。

实际晶体在理论计算中还必须考虑非静电作用力的因素,主要有:

- 电荷转移不完全(如 NaCl 晶体中 Na^+ 离子带电荷为 10.1, Cl^- 离子带电荷为 17.9, Na 和 Cl 之间的重叠积分约为 0.06), 具有少量的共价成分;
- 离子间的极化作用 (NaCl 晶体极化作用的结果, 大约产生 $21\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的影响);
- 离子晶体晶格振动的零点能 (NaCl 晶体零点能约为 $6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

这些因素应该从理论计算值中扣除,校正后点阵能的理论计算值为 $768\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与实验值更为接近了。通过点阵能可以估算电子亲合能、质子亲合能、离子的溶剂化能以及非球形离子半径等一些实验不易测定的数据,从而有助于分析化学反应的各种性能。

正、负离子一般具有惰性分子的电子构型,并且轨道重叠很小,所以形成的能带很窄,而且只有满带和空带,因此离子晶体在常温下不导电。即使高温有时会使离子晶体导电,其导电机理与电子导电也不同(参考第9章),这是由于高温使正离子在负离子堆积空隙中迁移的结果。

8.2.3 离子半径

离子晶体结构可看成不等径圆球的密堆积,正、负离子的半径和就等于离子键键长。但是离子并非是完全的刚性球,由于在不同晶体中,同一种离子由于极化程度不同,共价成分的不同,以致离子半径也不完全一致。因此离子半径的数值还与具体晶体结构类型有关。通常以 NaCl 型(配位数为6)晶体中离子半径值为标准,其余构型的晶体离子半径应做一定校正。离子半径的确定方法通常有两种。

(1) 哥希密特 (Goldschmidt) 方法

根据不等径圆球的密堆积结构,以及同一种离子在同一类型的不同晶体中半径基本不变的观点,研究 X 射线衍射的实验数据,从而推断出一些离子的半径,再间接推出另一些离子半径。用这种方法确定的80多种离子半径,称为哥希密特半径(附录四中载有一些离子的哥希密特半径)。下面以 NaCl 型晶体为例说明这种方法。

用 X 射线衍射实验得到一些 NaCl 型晶体的晶胞参数如下:

晶体	MgO	MnO	CaO	MgS	MnS	CaS
a/pm	421	444	480	519	520	568

在 NaCl 型晶体的晶胞中的 (100) 晶面上离子堆积情况有三种可能,如图8-15所示。

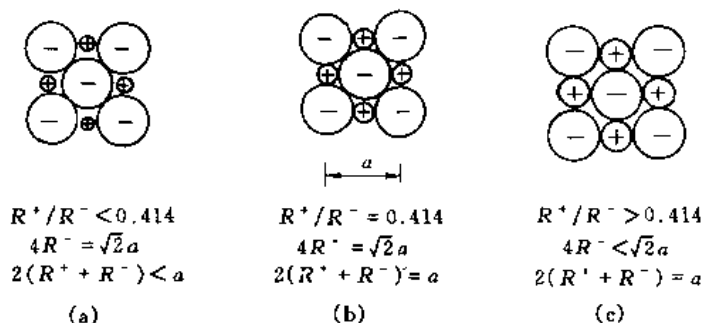


图 8-15 立方 F 晶胞中正、负离子的接触情况

(a) 负离子相互接触,正负离子不相接触;(b) 负离子之间及正负离子之间都相接触;

(c) 正负离子之间接触,负离子之间不接触

根据实验数据和图中情况进行分析: MgS 和 MnS 中 S^{2-} 半径基本不变, 而 Mn^{2+} 半径要比 Mg^{2+} 半径大得多, 但是两种晶体的晶胞参数基本不变, 说明 MgS 晶体中负离子之间接触情况应如 (a) 和 (b) 图所示。所以 $R_{\text{S}^{2-}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}a_{\text{MgS}} = 184\text{pm}$; 比较 MgS 和 CaS 发现, 晶胞参数明显增加, 说明 CaS 晶体应如 (c) 图所示, $R_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{a_{\text{CaS}}}{2} - R_{\text{S}^{2-}} = 100\text{pm}$; 比较 MgO 和 CaO 可得 $R_{\text{O}^{2-}} = \frac{a_{\text{CaO}}}{2} - R_{\text{Ca}^{2+}} = 140\text{pm}$; 从 MnO 的晶体参数又可得 $R_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{a_{\text{MnO}}}{2} - R_{\text{O}^{2-}} = 82\text{pm}$ 。

(2) 鲍林方法

这种方法是利用离子的核对外层电子的引力来计算离子半径。计算得到的离子半径称为鲍林半径。这种方法认为单价离子半径 R_1 与外层电子层数 n 以及有效核电荷 $(Z-\sigma)$ 有关, 单价离子半径为

$$R_1 = C_n / (Z - \sigma) \quad (8-23)$$

其中 C_n 是由外层电子的主量子数 n 决定的常数, Z 是原子序数, σ 是屏蔽常数。例如实验测得 NaF 的离子间距为 231pm , Na^+ 和 F^- 有相同的电子组态 $\sigma = 4.52$, 有效电荷 $(Z-\sigma)$ 分别为 6.48 和 4.48 , 所以存在

$$R_{\text{Na}^+} = \frac{C_n}{11-4.52}; R_{\text{F}^-} = \frac{C_n}{9-4.52}; R_{\text{Na}^+} + R_{\text{F}^-} = 231\text{pm} \text{ 解方程组后得}$$

$$R_{\text{Na}^+} = 95\text{pm}; R_{\text{F}^-} = 136\text{pm}; C_2 = 616\text{pm};$$

由此可得 Ne 型离子的单价半径为

$$R_1(\text{Ne 型}) = \frac{616}{Z-4.52} (\text{pm}) \quad (8-24)$$

要建立多价离子半径 R_z 和单价离子半径 R_1 的关系, 可利用前一节点阵能推导中的式 (8-19)。对于价数为 $Z_+ = Z_- = Z$ (其中 Z 为离子价数, 与前面出现过的原子序数 Z 代表不同意义) 的多价离子, 应用式 (8-19) 可得

$$B = \frac{Z^2 e^2 R_z^{m-1}}{4\pi\epsilon_0 m} \quad (8-25)$$

用式 (8-19) 表示单价离子可得

$$B = \frac{e^2 R_1^{m-1}}{4\pi\epsilon_0 m} \quad (8-26)$$

式 (8-25) 比式 (8-26) 可得多价离子半径和单价离子半径的关系

$$R_z = R_1 Z^{-\frac{2}{m-1}} \quad (8-27)$$

用鲍林方法计算的 O 原子单价为 $R_{\text{O}^-} = \frac{615}{8-4.52} = 176\text{pm}$, 再用式 (8-27) 求出 O^{2-} 离子半径 $R_{\text{O}^{2-}} = 176 \times 2^{-\frac{2}{2}} = 140\text{pm}$ (这与哥希密特方法所得结果相同)。以上方法是建立在 6 配位离子基础上的, 若配位数为 8 时, 校正系数为 1.03; 配位数为 12 时, 校正系数为 1.12; 配位数为 4 时, 校正系数只有 0.94。鲍林半径的值在附录四中也已列出。一般书中如不特别注明, 都是指鲍林半径。

8.2.4 离子晶体的结晶化学规律 (鲍林规则)

离子晶体的结构与离子的大小、价数和极化程度等因素有关, 这些因素对结构的影响可以归纳为三方面。

(1) 正、负离子相对大小对结构影响

离子晶体的不等径圆球密堆积可以看作是半径较小的正离子占据了半径较大的负离子的密堆积空隙而形成的。显然这种不同离子的镶嵌关系受到正、负离子半径比 R_+/R_- 的限制。从等径圆球的密堆积讨论中,已经发现八面体空隙大于四面体空隙。若考虑由负离子堆积的空隙中填入正离子形成离子晶体,则较大的正离子应填入较大的空隙,以保证正、负离子尽可能多的相互接触,使体系的能量降低。因此,随正、负离子半径的比值 R_+/R_- 的增加,正离子的配位数增加,正离子的配位数可以从3增加到12。

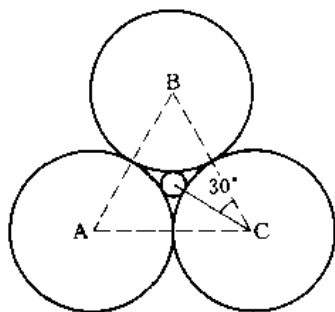


图 8-16 三角形配位

正离子配位数为3时,为保证正、负离子接触, R_+/R_- 值应不小于图8-16所示的情况。根据图中几何关系可知 $(R_+ + R_-) \cos 30^\circ = R_-$, 所以 $R_+/R_- \geq 0.155$ 。正离子配位数为4时,可参考图8-14(c),由图中正、负离子关系可得 $R_+/R_- \geq 0.225$ 。正离子配位数为6时,可参考图8-15(b),由图可得 $R_+/R_- \geq 0.414$ 。正离子配位数上升为8时,可参考图8-14(b),由图可得 $R_+/R_- \geq 0.732$ 。当配位数为12时,堆积情况如 A_1 或 A_3 型等径圆球最密堆积,所以 $R_+/R_- = 1$ 。因此 R_+/R_- 的数值范围和正离子配位数以及正离子所处的负离子配位多面体的关系如表8-4所示。

表 8-4 正离子配位数及配位多面体构型与离子半径的关系

R_+/R_-	正离子配位数	配位多面体构型	R_+/R_-	正离子配位数	配位多面体构型
0.155~0.225	3	三角形	0.732~1.000	8	立方体(CsCl)
0.225~0.414	4	四面体(ZnS)	1.000	12	最密堆积
0.414~0.732	6	八面体(NaCl)			

(2) 正、负离子的数量比对结构的影响

因为稳定的离子化合物是电中性的,所以根据正离子的配位数和所带电荷数,可以确定负离子的配位数,确定晶体的结构。这种方法称为离子晶体的电价规则,每个负离子的电价等于这个负离子与其相邻正离子间的静电键强度的总和。

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_i}{n_i} \quad (8-28)$$

式中, Z_i 为第 i 个正离子所带的电荷; n_i 为正离子的配位数; S_i 为负离子与该正离子的静电键强度; Z_- 为负离子所带电荷数。

对于简单的二元离子晶体,存在 $Z_- = n_- \frac{Z_+}{n_+}$, n_- 为负离子配位数。例如 NaCl 晶体 $R_{Na^+}/R_{Cl^-} = 0.524$, 由表8-4可知 $n_+ = 6$, 又因为 $Z_+ = Z_- = 1$, 可得 $n_- = 6$, 因此, NaCl 晶体中正、负离子配位数均为6,各自占据对方的八面体空隙中心。又如 CaF_2 晶体, $R_{Ca^{2+}}/R_{F^-} = 0.744$, 由表8-4可知 $n_+ = 8$, $Z_+ = 2$, $Z_- = 1$, 可得 $n_- = 4$, 因此 CaF_2 晶体中正离子占据负离子的立方体空隙中心,负离子占据正离子的四面体空隙中心。由此类推,可以证明表8-2中六种典型离子晶体的结构。

(3) 离子配位多面体共用顶点、棱边和面的规则

从 NaCl 晶体的讨论可见,由于 $n_+ = 6$, 所以每个 Cl^- 离子处于 Na^+ 离子六配位的八面体的公共顶点。离子晶体的电价规则定了共用同一配位多面体顶点的多面体数目等于负离子配位数 n_- 。图8-17给出了 NaCl 晶体中的配位八面体的位置。

对于一些复杂的离子晶体, 电价规则的应用可以得出一些多面体共用顶点的数目。例如硅酸盐是以硅和氧为主要成分的离子晶体, 其基本骨架结构 SiO_4 中 $R_{\text{Si}^{4+}}/R_{\text{O}^{2-}} = 0.293$, 所以 Si^{4+} 的配位数 $n_+ = 4$, 因此 $n_- = 2$, 每个 O^{2-} 最多只能被两个 SiO_4 四面体共用。电价规则是鲍林规则的核心。

由于离子晶体中同号离子间距越大, 体系能越低, 结构越稳定, 以致在一个配位多面体结构中, 共用棱, 特别是共用面的存在会降低结构的稳定性。正离子的价数越大, 配位数越小, 这一效应就越显著。在含有一种以上正离子的晶体中, 电价大, 配位数低的那些正离子间, 倾向于不共用配位多面体的几何元素。

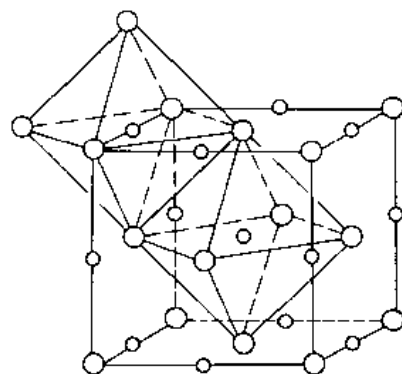


图 8-17 NaCl 晶体中的配位八面体

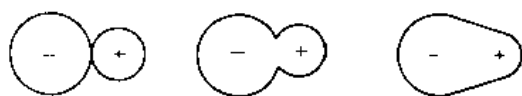


图 8-18 离子的极化

硅酸盐的结构骨干 SiO_4 中, 当硅氧数之比小于 4 时, 才会出现共用一个顶点的情况。当然更不可能存在 Si-Si 直接相连的键, 这是与有机硅的重要区别。

8.2.5 离子极化和键型变异

离子在外电场作用下会发生极化作用, 产生诱导偶极矩 $\mu_{\text{诱}}$, 其大小与电场强度 E 成正比, 即 $\mu = \alpha E$, α 称诱导极化率, 简称极化率。离子的半径越大, 极化程度越大, 所以负离子的极化率比正离子大; 负离子的价数越大, 极化率越大, 电子云变形也越大。

在离子晶体中, 正、负离子能相互极化。正离子一般半径较小, 本身不易极化, 而极化负离子能力较大。极化能力较强的正、负离子电子云变形较大, 离子键就会向共价键过渡 (如图 8-18 所示), 离子晶体也逐步转变成共价晶体。当晶体中负离子元素的性质逐渐靠近正离子元素的性质时, 离子晶体逐步向金属过渡, 若晶体中所有原子都为电负性小的金属元素时, 晶体为金属, 离子键也转变成金属键。这种键型的变化称为键型变异。图 8-19 为若干化

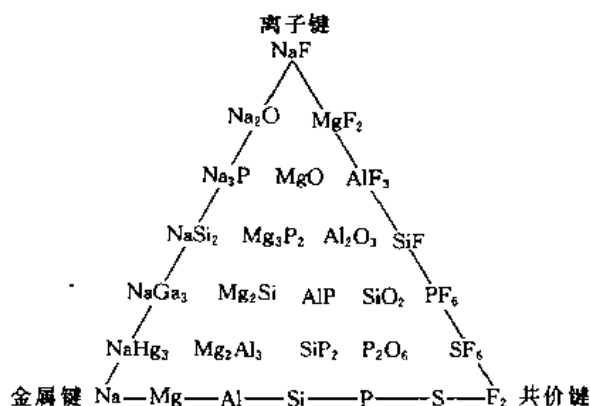


图 8-19 晶体中的键型变异

合物的键型转变情况。 NaF 为典型的离子晶体; 金属 Na 为典型的金属; F_2 为典型的共价晶体, 这三种是极限键型。但在实际晶体中, 纯粹只属于这三种键型之一的并不多。

8.3 共价键晶体、分子晶体和液晶

8.3.1 共价键晶体

共价键晶体中的原子是通过共价键结合起来的。由于共价键具有方向性和饱和性, 所以在共价键晶体中原子的配位数一般都比较小。又因为共价键的结合力比离子键的结合力强, 故共价键晶体的硬度和熔点一般都比离子晶体的高。

金刚石是最典型的共价键晶体, 其中每个碳原子通过 sp^3 杂化轨道与相邻的 4 个碳原子形

成共价键，故配位数等于4。金刚石晶体结构相当于立方 ZnS 晶胞中所有原子均换为碳原子，同时所有键长都等于碳碳单键的键长（154pm）。

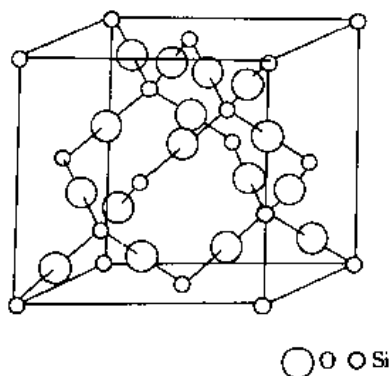


图 8-20 白硅石的结构

AB 型共价键晶体的结构主要就是立方 ZnS 和六方 ZnS 型两种，配位数都是4。实际上立方 ZnS 和六方 ZnS 晶体中的化学键都不是离子键，而是极性共价键，属于过渡型的晶体。

AB₂型共价键晶体有多种，白硅石（SiO₂）就是典型的例子，其结构与立方 ZnS 相似，相当于 ZnS 中 Zn 原子和 S 原子都换成 Si 原子，而且在每两个 Si 原子连接中心放置一个 O 原子，正、负离子配位数分别为4和2，如图8-20所示。

8.3.2 分子晶体

稀有气体元素和以共价键结合的有机分子在形成晶体时，分子间是以范德华引力或氢键结合的，可称为分子晶体或氢键晶体。由于分子间力的结合很弱，所以这些晶体熔点低、硬度小。绝大多数有机化合物、稀有气体元素以及 H₂、N₂、Cl₂、Br₂、I₂、CO₂、SO₂、HCl 等晶体都是分子晶体。因为范德华力没有方向性和饱和性，所以分子晶体有形成密堆积的趋势。He 晶体为 A₃型，Ne、Ar、Kr、Xe 等晶体为 A₁型；H₂也是 A₃型；CO₂晶体为 A₁型，如图8-21所示，在每个阵点位置存在一个 CO₂分子；图8-22示意出 Cl₂、Br₂、I₂的晶胞。

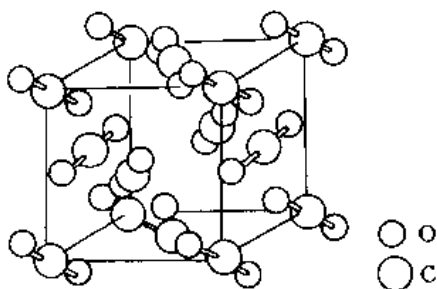


图 8-21 CO₂的晶体结构

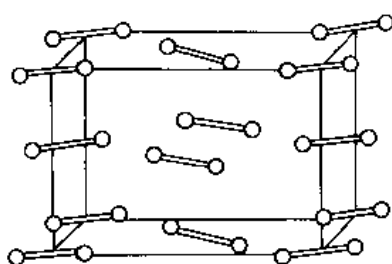


图 8-22 Cl₂, Br₂, I₂的晶体结构

8.3.3 液晶

(1) 有序和无序

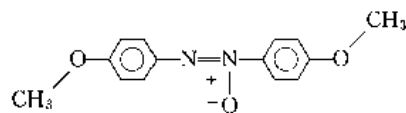
晶体具有空间点阵结构，是一种排列有序的结构。气体分子的无规则热运动，使气体分子处于一种完全混乱的状态，这是一种分子排列完全无序的结构。液体分子所处情况介于上述两者之间，它既有类似于晶体的性质，又有类似于气体的性质。

液体和气体类似，没有固定的外形，具有流动性和扩散作用；液体和固体有相近的密度、压缩性、热膨胀系数等性质。液体中分子具有流动性，分子存在热运动和转动，这些运动受到周围分子的影响而不“自由”，但是晶体中的原子（或分子、或原子团）却受到晶体的限制，而不存在平动和转动，只能在晶格位置附近作微小的振动。

晶体中一个原子或分子周围有一定数量的配位原子，这种很有规则的排列可推广到整个

晶体,所以,点阵式的周期性叫做远程有序。在液体中的每一个分子周围存在一个比较明显的第一配位圈和不很明显的第二、第三配位圈,等等,当距离较远时,已不存在配位圈,所以这种小范围内的规则排列称为近程有序。

晶体是各向异性的,液体是各向同性的。一般的晶体熔化后即转变成各向同性的液体,但也有一些物质从晶体变到各向同性的液体过程中,要经历一个各向异性的液体状态,这种状态就称为液晶。例如,4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯



由固体加热到熔点116°C时,转变成各向异性的浑浊流体,当温度升高到133°C时,才进一步转变成各向同性的透明液体。后一温度又称为清晰点。液晶是部分失去了晶体的远程有序性,而各向同性的液体则是完全失去了晶体的远程有序性。

(2) 液晶的结构

液晶的结构可分为三类:近晶型、向列型和胆甾型。

在近晶型结构中,窄长形分子排成类似肥皂膜那样的层片状。如图8-23所示。在层片内分子的排列只要求有共同的取向,而不要求有晶体那样的规律性。由于层片切线方向可滑动,其它方向运动困难,所以这种近晶型结构粘度较大。近晶型液晶保持着二维有序性,是一种最类似于晶体的液晶种类。4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯能形成近晶型液晶,其熔点为114°C,清晰点为122°C。

在向列型液晶中,分子间也保持着近晶那样的定向排列,但没有层片结构。由于分子易于取向以适应流动情况,故其粘度较小。图8-24示意出向列型液晶分子定向排列结构。4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯就是向列型液晶化合物。

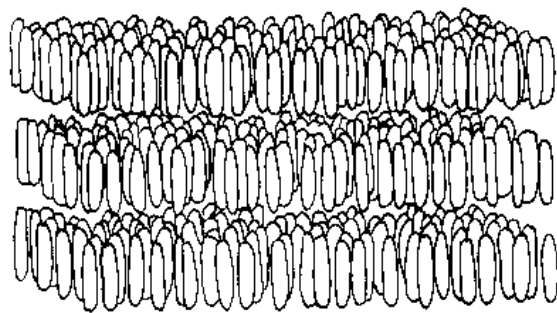


图 8-23 近晶型液晶结构示意图

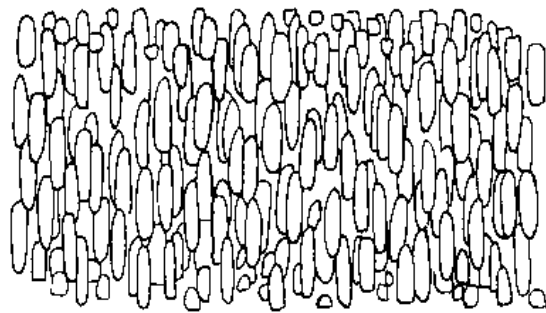


图 8-24 向列型液晶示意图

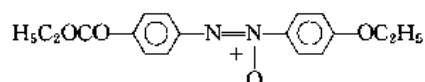
胆甾型液晶的许多化合物都是胆甾醇的衍生物,故称为胆甾型。

胆甾醇酯类分子都具有扁平而伸长的形状,稠环平而向外突出一些侧基。这样的分子可顺着平面平排成平面层,与向列型液晶类似。但由于侧基的相互作用,这些分子层发生扭转,结果形成了螺旋结构,这就是胆甾型液晶的基本结构。

胆甾型液晶粘度较大,而且具有很强的旋光性,可将白光散射成彩虹般的颜色,这种旋光性是胆甾型液晶的显著特征。

(3) 液晶结构的转变

很多液晶结构随温度的变化发生转变。例如对-乙氧基苯-对-氧化偶氮苯甲酸乙酯



在76°C时从固体(S)转变为近晶型(SM);当温度升高到83°C时,则由近晶型转变为向列型(NM);当温度升高到112°C时,则发生向列型到各向同性的液体(L)的转变。还有一些液晶化合物在一定温度下,可以从一种近晶型向另一种近晶型转化。

液晶的特性已经得到某些实际的应用。例如胆甾型液晶的颜色对温度变化十分敏感,可以用来测量温度和温度梯度。在医学上可以用来探测静脉、动脉位置。因为它们的温度比周围组织的温度要高。

习 题 八

- 等径圆球的密置层对应的点阵结构属于哪一种平面点阵型式?每个点阵单位中包括几个球?
- 指出 A_1 型和 A_3 型等径圆球密堆积结构的点阵型式和晶胞中球的数目,并写出各球的分数坐标。
- 半径为 R 的圆球堆积为 A_3 型结构,计算简单六方晶胞参数 a 和 b 的数值(用 R 表示)。
- 证明半径为 R 的圆球所作的体心立方堆积中,八面体空隙只能容纳半径为 $0.154R$ 的小球,四面体可容纳半径为 $0.291R$ 的小球。
- A_1 、 A_2 和 A_3 型堆积的金属,一般来说哪一种类型的延展性最好?哪一种最差?为什么?
- 金属铂 Pt 为 A_1 型结构,立方晶胞参数 $a=392.3\text{pm}$, Pt 的原子量为195.0,试求金属铂的密度及金属原子半径。
- 已知金属钛为六方最密堆积结构,金属原子半径为146pm,试计算理想的六方晶胞参数。
- 铝为立方面心结构,密度为 $2.70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,试计算它的晶胞参数和原子半径。
- 金属钽为立方体心结构, $a=330\text{pm}$,试求:
 - Ta 的原子半径;
 - 金属钽的理论密度;
 - (110) 晶面间距;
 - 若用 $\lambda=154\text{pm}$ 的 X 射线进行粉末衍射,衍射指标为220的衍射角 θ 的数值是多少?
- 有一黄铜合金含 Cu 75%, Zn 25% (质量),晶体的密度为 $8.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。晶体属立方面心结构,晶胞中含4个原子,Cu 相对原子质量为63.5, Zn 相对原子质量为65.4。
 - 求算 Cu 和 Zn 所占的原子百分数;
 - 求每个晶胞中含合金质量多少克?
 - 晶胞体积多大?
 - 统计原子的原子半径大小。
- 排列出下列3个 NaCl 型离子晶体点阵能大小的次序,说明理由。

CaO	MgO	CaS
-----	-----	-----
- 已知 Ca^{2+} 离子的半径为99pm, Cs^{+} 离子的半径为182pm, S^{2-} 离子的半径为184pm, Br^{-} 离子的半径为195pm。若立方晶系 CaS 和 CsBr 晶体均服从离子晶体的结构规则。请判断这两种晶体的正、负离子配位数、配位多面体形式、负离子堆积方式、晶体的结构型式。
- NH_4Cl 为简单立方点阵结构,晶胞中包括1个 NH_4^{+} 和1个 Cl^{-} , 晶胞参数 $a=387\text{pm}$ 。
 - 若 NH_4^{+} 热运动呈球形,试画出晶胞结构示意图;
 - 已知 Cl^{-} 半径为181pm,求球形 NH_4^{+} 的半径;
 - 计算晶体密度;
 - 计算平面点阵族 (110) 相邻两阵面的间距;
 - 用 Cu 靶 K_{α} 射线衍射所得330衍射的衍射角 θ 是多少?
- 具有六方 ZnS 型结构的 SiC 晶体的六方晶胞参数为 $a=308\text{pm}$, $c=505\text{pm}$, C 原子分数坐标为0, 0,

$0, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ 。Si 原子的分数坐标为 $0, 0, \frac{5}{8}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}$ 。请回答下列问题。

- (a) 按比例画出这个六方晶胞。
 - (b) 晶胞中含几个 SiC?
 - (c) 画出点阵型式, 请说明每个阵点代表什么?
 - (d) Si 作什么型式的堆积? C 填在什么空隙中?
 - (e) 计算 Si-C 键的键长。
15. 金红石 (TiO_2) 和 CO_2 都是 AB_2 型氧化物, 这两种氧化物晶体在结构和键型上有何特征?

参 考 文 献

- 1 鲍林 (Pauling L.) 著, 卢嘉锡, 黄耀曾, 曾广植和陈元柱等译, 化学键的本质·第3版, 上海: 上海科学出版社, 1981
- 2 施开良, 单质的结构, 北京: 高等教育出版社, 1990
- 3 埃文思 (Evans R. C.) 著, 胡玉才, 戴寰, 新民译, 结晶化学导论, 北京: 人民教育出版社, 1983
- 4 周公度, 无机结构化学, 北京: 科学出版社, 1982
- 5 Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry, 5th ed. Oxford University Press, 1984

拓展篇——功能材料的结构基础

本篇结合前面各章节对分子结构和晶体结构的讨论,将“结构决定性质”的观点拓展到材料性能的分析中去,提高对材料功能性的结构根源的认识。致力于讨论材料的一些特殊功能性,而不是材料的普遍化性能。必须说明的是“功能”一词并非指分子中的各种功能性基团,而是指材料所表现出的一些特殊能力。材料表现出的功能性很多,本篇以材料的电学性能和光学性质为对象,通过揭示材料中分子结构和分子间作用力的情况,了解材料功能性的结构起源。鉴于有机材料具有良好的可“剪裁”性和可加工性,当前有机材料、特别是高分子材料已成为新型功能性材料发展的主要方向之一。因此,本篇内容将以有机材料,特别是高分子材料为主,从材料的不同功能性角度出发,介绍有关结构知识在物质材料化应用中的作用。

第 9 章 导电性功能材料

9.1 材料的电学性能概述

材料电学性能的重要性,早已被人们所接受。具有特殊电性能的功能材料目前已几乎被应用于所有的现代工业和科学技术领域,并且随着科学技术的发展,对材料的电学性能又不断提出新的要求。开发新一代有机电子功能材料,服务于高密度信息处理及高效能量转换等高新技术领域是新材料研究的一个重要组成部分。

从导电性角度划分固体材料,通常分为导体、半导体和绝缘体三类。这种划分可以通过材料电子能级的能带结构来进行,也可以通过材料的电阻率来划分。纯金属的电阻率为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ (金属合金的电阻率为 $10^{-7} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$);半导体的电阻率为 $10^{-3} \sim 10^5 \Omega \cdot \text{m}$;绝缘体的电阻率为 $10^9 \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{m}$ 。由于金属中电子运动的热散射,它的电阻率随温度升高而增加,而在半导体和绝缘体中,由于整个禁带范围内存在电子的热激发,使之在大部分温度范围内,其电阻率随温度升高而降低。绝缘体的禁带比半导体的宽,因此绝缘体对温度变化的敏感性比半导体差。

从材料的组成划分导电材料,可分为有机共轭分子体系、有机共轭分子的掺杂体系、电荷转移络合物和层间化合物等。砷、锑、铋、硒、碲等元素又称为半金属。它们的电阻率比典型的金属高,在半导体范围内,它们受温度变化影响的行为却像金属。它们没有禁带存在,但传导电子密度低,电子迁移率也不高。有机共轭分子体系的电性能常常具有各向异性的性质。例如石墨,它具有简单六方晶体结构,为层型结构,在层内各碳原子以 sp^2 杂化轨道组成碳骨架,并形成 Π 型高度离域的 π 电子体系,具有良好的导电性,显示出金属般的高传导性。由于垂直于层的方向上,密堆积层间由分子间力结合而成,导电能力在半导体范围内。

从导电机理划分,导电材料还可以划分成电子电导、离子电导和光子电导材料。

综上所述材料电性能划分方式有3种:

(1) 从材料的导电性划分:导体、半导体和绝缘体。

(2) 从材料组成划分：有机共轭分子体系、电荷转移络合物、有机分子掺杂体系和层间化合物体系等。

(3) 从导电机理划分：电子电导、离子电导和光子电导。

材料的导电性能受温度的影响很大。例如半导体和绝缘体，它们的能带结构没有本质上的差别，都存在禁带，在绝对零度下，它们都具有良好的绝缘性能，当温度升高时，产生热活化过程才使它们产生传导，半导体只要在适当的温度下就能发生传导；而绝缘体则需要较高的温度才产生传导。有些金属材料的电阻率随温度降低而降低，降低至某一温度时，其电阻率突然下降为零，产生零电阻现象，这种材料称为超导材料。电阻突然消失的温度称为超导体的临界温度 T_c ，它是物质的特性常数，同一种材料在相同条件下 T_c 有严格的确定值。

9.2 物质的导电性

9.2.1 电导率

材料在电场作用下产生电流时，电流密度 J 正比于电场强度 ϵ ，其比例常数 σ 称为电导率

$$J = \sigma \epsilon \quad (9-1)$$

因此，电导率即为单位电场强度下，通过材料的电流密度，也就是单位电场强度下通过单位体积材料的电流。电导率的大小可以衡量材料传递电荷的能力（有时也用电阻率 ρ 表示， $\sigma = 1/\rho$ ），对于各向异性的材料， σ 是一个张量。电导率与两个基本参数相关，即载流子密度 n 和载流子迁移率 μ

$$\sigma = \sum_i q_i n_i \mu_i \quad (9-2)$$

式 (9-2) 中 q_i 为第 i 种载流子的电荷量。材料中的载流子种类可以是带负电荷的电子，也可以是带正电荷的空穴或正负离子。载流子迁移率 μ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$) 为单位电场梯度下载流子的运动速度。研究材料的导电性就是弄清材料中的载流子品种、来源和浓度，它们在材料中的迁移方式及迁移率大小，这些参数都与材料的结构密切相关。

9.2.2 电阻率与温度的关系

在电场作用下，电子在晶格中运动时，由于散射作用，将产生能量的损失。电子在晶格中的散射是由于晶体偏离点阵周期性造成的，包括热振动、杂质原子、空位、间隙、位错、层错、第二相粒子和晶界等。可将散射分为二类：第一类与温度无关，可称为缺陷散射；第二类为热振动散射，与温度有关，电导率与温度倒数成正比。

按 Mattiessen 规则，电阻率可表达为

$$\rho = \rho_i + \rho_t = \rho_i + \alpha T \quad (9-3)$$

式中， α 是一个物性常数； ρ_i 为与温度无关项； ρ_t 是依赖于温度项。各种非热振动散射中，晶体中杂质的存在对电阻率贡献最大，只要达到 10^{-3} 原子百分数，就能产生显著的效果。在低温时（例如液氮温度 4.2K），电阻率 ρ 通常减到很小，只剩下 ρ_i 项，此时高纯金属的电阻率对痕量杂质十分敏感，常常可用这一性质来测定金属的纯度。

在热振动中，晶体中原子偏离晶格位置引起电子的散射，散射概率 P_i 与原子离开其平衡位置的均方位移 \bar{x}^2 成正比，而 \bar{x}^2 与 $T/M\theta^2$ 成正比，因此

$$P_i \propto \bar{x}^2 \propto T/M\theta^2 \quad (9-4)$$

式中， M 为原子量； θ 为德拜频率。

式 (9-4) 只适用于温度高于德拜温度时的情况，当温度低于德拜温度时，由于振动形式

得不到激发,此时电阻率与 T^5 成正比。

9.2.3 超导性

恩涅斯 (Onnes H K) 在 1911 年发现,当温度降到 4.1K 时,汞的电阻率突然下降到仪器

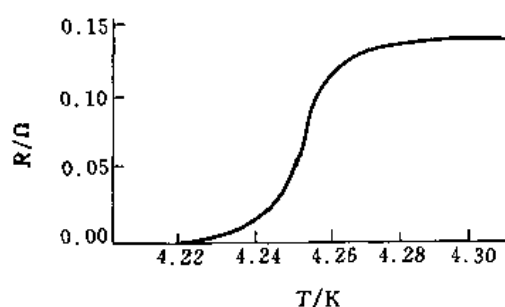


图 9-1 低温下汞的电阻与温度关系

无法观察到的程度 (图 9-1 所示),他将这一零电阻特性称为超导性。每一种超导体都有表现其特征的临界温度 T_c ,即电阻突然消失的温度。当温度高于临界温度时,超导体的行为与一般金属相同,其电阻随温度升高而增加;当温度等于临界温度 T_c 时,其电阻为零;当温度低于 T_c 时,电阻也为零,并一直保持不变。

在低于 T_c 时,若施加一个外磁场 H_c ,则可使超导体失去超导性,回到正常状态,此磁场 H_c 称为临界磁场。临界磁场的大小,不仅因材料而异,也与

温度相关,并随温度上升而下降,当温度升至 T_c 时, H_c 降为零。



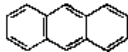
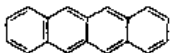
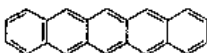
超导体的另一个效应为迈斯纳 (Meissner) 效应,迈斯纳效应是指超导材料排除外磁场干扰的效应。磁场产生的感应在超导体表面并不为零,而在特征距离 λ 内按指数趋势递减到零,此 λ 称为贯穿深度,数量级在 10^{-8} m。因此,在超导体内 (λ 深度) 没有磁力线穿过,磁场强度恒为零。这是超导体的一种特性,称为超导体的完全抗磁性。

鉴于上述原因,超导材料在应用中,总是选择尽可能高的临界温度 T_c 、临界磁场 H_c 和临界电流密度 I_c 的材料。由于超导材料的工作温度一般不大于 $(1/2) T_c$ 。因此,提高临界温度不仅可提高超导材料的工作温度,同时对提高临界磁场和临界电流密度也很有利。具有高临界磁场的超导材料可在高磁场环境中工作,具有高临界电流密度的超导材料能使超导材料装配紧凑,减少用量。

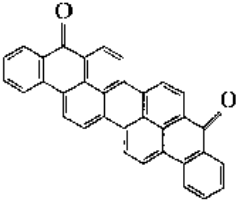
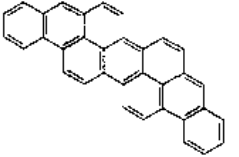
9.3 共轭分子体系材料的导电性

有机化合物的共轭双键结构具有一定的导电性,表 9-1 列出了某些芳香烃的电性能。随着稠环中苯环数目增加,离域的 π 电子数增加,能级间隔减小,化合物的电阻率下降了几个数量级,石墨层面的电导是稠环体系电导的上限。

表 9-1 某些芳香烃的电性能

化 合 物	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	禁带宽/eV
苯 	—	约 5
萘 	约 10^{13}	3.7
蒽 	约 10^{16}	1.93
丁省 	约 1.3×10^{16}	1.70
戊省 	约 3×10^{13}	1.50

续表

化合物	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	禁带宽/eV
蒽醌 	2×10^{10}	0.75
蒽烯 	2×10^{14}	0.85

由表 9-1 可见, 分子的导电性随共轭体系的增大而提高, 似乎分子量足够高时, 有机分子也会产生金属导电性。聚乙炔分子是共轭分子中最简单、最具典型的一维导体, π 电子在分子内的运动可用分子轨道法解释的能带理论加以说明 (如 8.1 节的讨论)。在一维共轭分子中, 电子在以 a 为周期的周期性势场中运动 [如图 9-2 所示]。

在一维周期性势场中运动的电子, 其波函数可用布洛赫函数式 (8-11) 可表示为

$$\psi_k = \sum_n \phi_n(r_n \pm N \cdot a) \exp(ikr_n)$$

$$k = \frac{2\pi m}{N \cdot a}, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{2} \quad (9-5)$$

式中, a 为相邻共轭的原子间距 (周期); r_n 为第 n 个碳原子的位置, $r_n = na$; N 为参加共轭的碳原子数, 即 π 电子数。式中第一项 $\phi_n(r_n \pm N \cdot a)$ 代表了电子在原子中的运动; 第二项 $\exp(ikr_n)$ 代表电子在晶格内的共有化运动。该状态对应的本征值为

$$\epsilon_k = \alpha + 2\beta \cos(ak) \quad (9-6)$$

当 N 足够大时, 相邻能级间距 $\Delta\epsilon$ 足够小, 各碳原子 $2p$ 轨道能级几乎连续 (如图 9-3 (a) 所示), 形成半满带 (导带), 电导活化能 $\Delta\epsilon = \epsilon_{n/2+1} - \epsilon_{n/2}$ 很小。

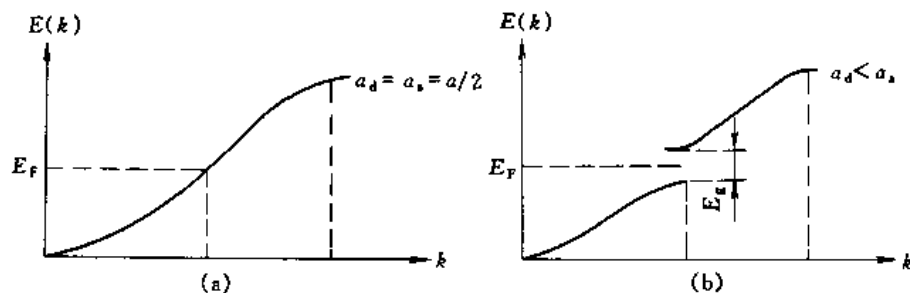


图 9-3 聚乙炔能带分裂情况

考虑到分子内诸多结构因素的影响。例如,结构的长程无序性,结构中的缺陷和势场周期的增大等,在求解布洛赫函数时,必须引入这些结构因素的微扰,结果导带将发生分裂。以势场的周期变化为例,在聚乙炔中碳碳单键与碳碳双键键长不完全相同,此时势场周期由 a 变为 $a_d + a_s$ (下表 d 代表双键; s 代表单键),如图 9-2 (b) 所示,将此周期代入薛定谔方程求解,结果分裂成两个能带,各能带中能级数减少到 $N/2$ 个能级,下一个能带为满带,上一个能带则为空带,两能带间产生能隙,如图 9-3 (b) 所示。此时 π 电子的激活发生在两能带之间,必须越过能隙 ϵ_g 。因此,尽管聚乙炔相对分子质量足够大,也不会出现金属导电性,即使是全同立构晶态聚乙炔,其电导率也不会大于 $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (一般电导率大于 $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 的材料才会出现金属导电性)。

9.4 电荷转移复合物

一维和二维的共轭 π 电子具有延伸离域作用,通过改善 π 电子云在分子内重叠,可以达到增加导电性的目的。另一种提高电导的途径是邻近分子间电子轨道发生最大重叠,以利子载流子在分子间的迁移,提高分子间轨道重叠的因素包括库仑效应和交互效应。由电子给体-电子受体组成的电荷转移复合物是分子间库仑效应的典型例子。交互效应是指由子轨道重叠,使能带变宽。导电性聚合物的电导率因加压而增高的实验事实就是分子间交互作用的效果,也是电子导电机理的佐证之一。

20 世纪 50 年代初已经发现,两种电绝缘的无色或浅色有机小分子溶于同一种溶剂后再结晶可能得到一种深色的复合物,复合物的第一吸收带转移,其电导率比两种有机小分子都高得多。此后便提出了电荷转移复合物的概念。

电荷转移复合物是由电子给体分子 (D) 和电子受体分子 (A) 之间电子全部或部分转移时形成的分子复合物。电荷转移复合物可用 $[D^{\delta+}A^{\delta-}]$ 表示, δ 称电荷转移量,表示分子间相互作用强度,其值范围从 0~1。 $\delta=0$ 时,分子间无电荷转移; $\delta=1$ 时,分子间形成盐类化合物,这类盐一般为电绝缘体。电荷转移复合物通常 δ 值在 0.5~0.6 之间,其分子间相互作用力比范德华力强,而比离子键或共价键弱。形成的电荷转移复合物的偶极矩和电导率均不同于复合前的分子。根据电荷转移的程度和晶体中分子堆砌类型不同,各种电荷转移复合物的电导率覆盖十几个数量级。

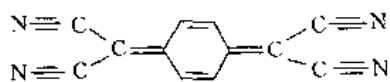
电荷转移量 δ 主要决定于给体 (D) 的电离势 I_D 和受体 (A) 的电子亲和能 Y_A 之差值。(D) 的最高占据轨道能量愈高, (A) 的最低空轨道能量愈低,分子间电荷传递愈易进行。因此,电荷转移复合物是由电离势大的 (D) 分子和电子亲和能大的 (A) 分子组成,而电荷的转移可以发生在基态分子之间,亦可发生在激发态分子之间。

电荷转移复合物又可分为非离子型和离子型两大类。非离子型电荷转移复合物,常见的有 π 共轭体系的分子,例如对氨基氯苯和 1,3,5-三硝基苯组成的复合物,它的电荷转移量较小,电导率在 $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下,电导活化能在 1.05~0.10eV 范围,其顺磁共振 (ESR) 讯号较弱,大多属于绝缘体或半导体范畴。但它们的激发态呈离子型电荷转移态,有较强的光导性。

离子型电荷转移复合物是由一个电离势小的正离子自由基和一个亲和能大的负离子自由基组成的。离子型电荷转移复合物中电荷转移量较大,有的甚至是高导电体系。当季铵离子或金属离子 (M^+) 作为离子型电荷转移复合物中的正离子自由基时,构成 (M^+A^-) 型正离子自由基盐;卤素离子 (X^-) 或 BF_4^- 、 ClO_4^- 等无机负离子作为离子型电荷转移复合物中的负离子自由基时,构成 (D^+X^-) 型负离子自由基盐。1980 年发现的第一个有机小分子超导体

(TMTSF)₂ClO₄ 就是负离子自由基盐类。

7,7,8,8-四氰基醌基二甲烷 (TCNQ) 是有机导体研究最多的强受体分子之一。TCNQ 为高度对称的平面共轭分子, 其电子亲和力为 1.7 eV。该分子是反磁性分子, 当它接受了一个电子后, 成为负离子自由基 TCNQ⁻, 显示出顺磁性。经 N¹⁴核四极矩共振实验证明, TCNQ⁻ 内电荷密度分布比较集中在分子的两端 (两个 >C≡N 基上)。



电荷转移复合物的晶体结构对其导电性有直接的影响。在 TCNQ⁻ 负离子自由基盐类中, TCNQ⁻ 负离子自由基可在垂直于分子平面方向堆砌成平面分子柱。正离子可分布在 TCNQ 分子柱内, 分子排列示意图如图 9-4 (a) 所示。给体和受体分子间距小于范德华作用力产生的间距, 这类复合物电导率一般不高。正离子自由基也可自行堆砌成正离子自由基分子柱, 与 TCNQ 分子柱交替排列, 如图 9-4 (b) 所示。此时柱内分子间距小于范德华半径的一倍, 相邻分子的 π 电子云重叠, 形成周期为 a 的近晶体结构, 分子柱内 π 电子离域构成半满带, 载流子可在分子间迁移, 可能出现金属导电性。有的电荷转移复合物分子柱内的分子呈现二单元组、三单元组, 甚至四单元组, 面间距发生变化。以二单元组为例 [如图 9-4 (c) 所示], 间距增至为 $2a$, 半满带分裂成满带和空带, 出现能隙, 此时不再呈现金属导电性, 一般呈现半导体性质。

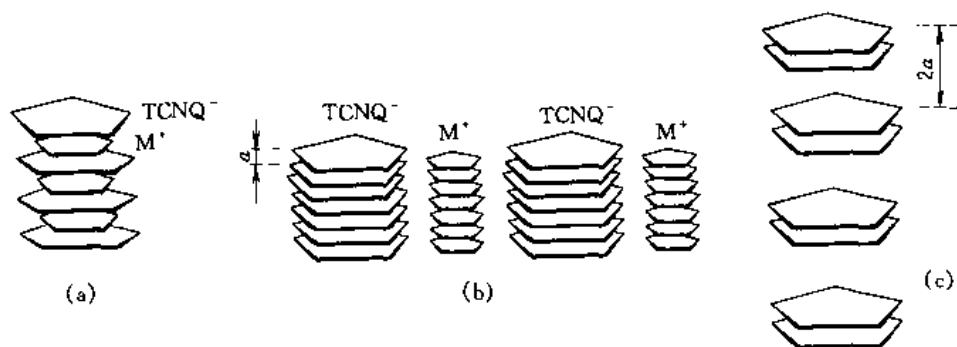


图 9-4 TCNQ⁻ 负离子自由基盐类分子柱排列示意图

同种给体分子与 TCNQ 形成负离子自由基盐类, 可用 $M^+(TCNQ)_n^-$ 表示, $n=1$ 时为单盐, $n>1$ 时为复盐。复盐的电导率总要比单盐高 3~4 倍。在单盐中, 每个 TCNQ 都接受一个电子, 成为 TCNQ⁻, 载流子在 TCNQ⁻ 间迁移, 使部分 TCNQ 分子上载有两个电子, 一个 TCNQ 分子上的这两个电子之间存在库仑斥力; 在复盐中, n 个 TCNQ 分子接受一个电子, 因此, TCNQ 分子柱中存在部分中性的 TCNQ 分子, 形成部分空穴, 载流子在各 TCNQ 之间迁移时, 各 TCNQ 分子上载有的电荷量要比单盐少得多, 电子间的库仑斥力要小得多, 所以电导率要大得多。选用极化率大的给体分子与 TCNQ 配对, 也能降低 TCNQ 分子中两个电子间的库仑斥力, 从而增加电导率。极化率大的正离子在电荷转移复合物中靠近 TCNQ 分子的两端时, 由于极化作用, 吸引 TCNQ 分子上的电荷, 使 TCNQ 分子上两电荷间库仑斥力减小。

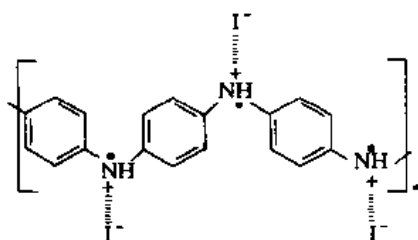
由 TCNQ 等分子受体的有机导体作为材料使用时, 必须使材料具有优良的导电性, 适宜的力学性能和一定的可加工性能。将这种有机小分子体系高分子化是切实可行的方案。导电

高分子内部通常是结晶区和非结晶区共存的, 结晶区对材料提供了导电性, 而非结晶区则给材料提供了韧性, 这样的高聚物给有机导电材料提供了广泛的应用前景。

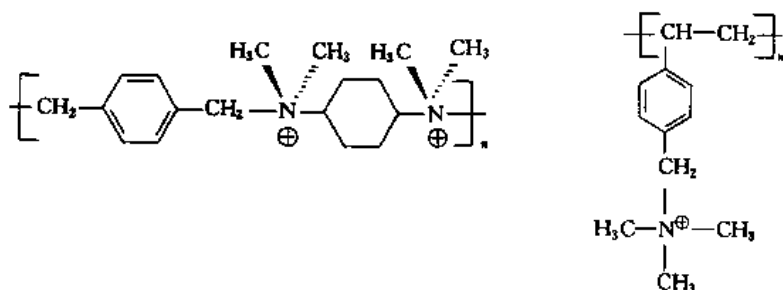
迄今已有研究的电荷转移型复合物包括以下几类:

类别	电荷给体聚合物(D)	电子受体(A)	复合物类型
1	含 π 电子共轭体系的给体聚合物	小分子受体	非离子型电荷转移复合物 离子型电荷转移复合物
2	含正离子自由基聚合物或正离子聚合物	小分子受体	电荷转移型复合物
3	含金属络合物的聚合物	电子受体	部分电荷转移型复合物

第一类的给体聚合物(D)有聚苯乙烯、聚萘乙烯、聚蒽乙烯、聚芘乙烯、聚乙烯吡啶、聚乙烯咪唑等带芳香侧链的聚烯烃, 相应电荷受体(A)有含氰基化合物或含硝基化合物。由于聚合物分子的多种构象, 使分子排列的间距不规则, 受体(A)也受到空间位阻的影响, 因此, 复合物规整性较差, 影响了载流子的迁移。一般这类复合物电导率较低。

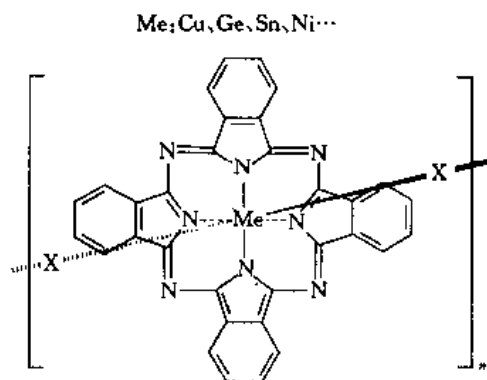


第二类给体可以是正离子自由基聚合物, 如上图聚苯胺正离子自由基, 它与卤素, 复合成正离子自由基盐复合物, 此聚合物中氮原子参与共轭。而下面的聚正离子与 TCNQ 形成的负离子自由基盐复合物中的氮原子相当于是季氮原子, 不参与共轭。



在该复合物中, 电导率与加入的 TCNQ 量, 以及 $\text{TCNQ}^0/\text{TCNQ}^-$ 比例都有关。

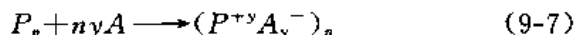
第三类是含金属络合物的导电聚合物, 聚酞菁铜和聚二茂铁是典型的代表。例如, 下面的与碘组成的含金属酞菁聚合物就会呈现出金属导电性



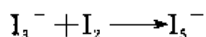
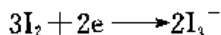
9.5 有机共轭分子的掺杂体系

在 9.3 节中述及, 聚乙炔共轭聚合由于结构上的原因, 电导率并不高, 只是处在半导体的电导范围内。若将聚乙炔暴露在 Cl_2 、 Br_2 或 I_2 等卤素蒸气中时, 其电导率会有明显的增加。由于掺杂聚合物电离能小, 因此, 聚合物易与电子受体发生电荷转移, 化学掺杂的实质是电荷转移。图 9-5 为掺杂聚乙炔的电导率 σ 与掺杂剂浓度的关系。

若用 P 表示共轭聚合物中参与共轭的基本单元 (聚乙炔中 P 即为 $-\text{CH}-$), 则聚合物为 P_n 。聚合物共轭的基本单元 P 作为电子给体, 给出 y 个电荷 (聚乙炔的 y 一般很小, 通常小于 0.1), 而每个电子受体接受一个电荷, 因此掺杂过程的电荷转移反应如下



由于电荷在给体和受体间的转移, 使共轭聚合物增加电导性。由图 9-5 可见, 在聚乙炔中掺杂剂浓度 y 达到 0.03 时, 聚合物电导率上升 6~7 个数量级^[6]。拉曼光谱和穆斯鲍尔谱等实验已证实, 碘在聚乙炔中掺杂是以 I_3^- 和 I_5^- 离子形式存在



共轭聚合物掺杂的电荷转移过程是个可逆过程, 因此, 可以通过人为地控制掺杂浓度, 得到所需电导性的聚合物材料。当卤素掺杂浓度过高时, 将发生不可逆的分子间化学反应, 如加成和取代等反应, 此时将破坏共轭体系, 使电导率下降。

由 AsF_5 掺杂的聚乙炔制备大面积薄膜已获极大成功, 如 $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0.14}]_n$ 多晶体的室温电导率已具金属导体性质。掺杂聚乙炔研究得最多, 而且已商品化的导电高分子于薄膜。表 9-2 列出了一些共轭聚合物掺杂后的电导率数据。

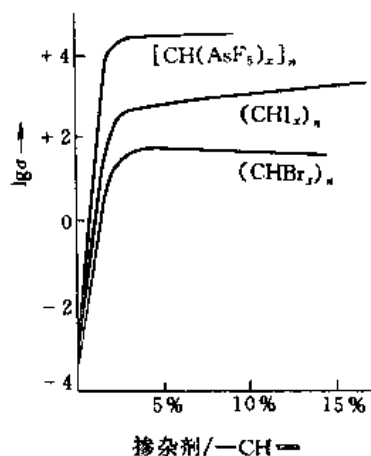
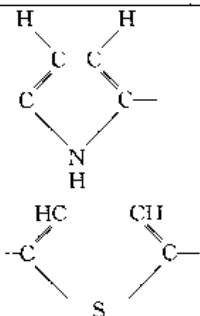
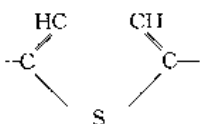


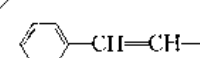
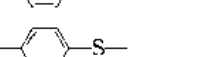
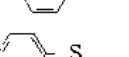
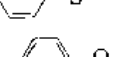
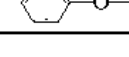


图 9-5 掺杂聚乙炔的电导率与掺杂剂浓度的关系

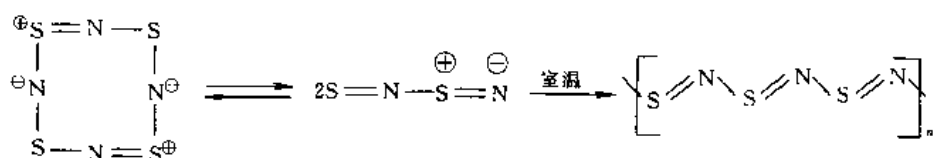
表 9-2 掺杂聚合物的电导率数据

聚合物	掺杂剂	掺杂量	电导率/ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	I_2	0.41	1.6×10^1
	AsF_5	0.40	4.0×10^2
	Na	1.12	8.0×10^1
	AsF_5	0.40	2.2×10^3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	I_2	0.5	约 0.1
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	I_2	0.45	5.5×10^2
	AsF_5	0.40	1.2×10^3
	I_2	约 0.45	1.5×10^3
	AsF_5	约 0.4	3.5×10^3

续表

聚 合 物	掺 杂 剂	掺 杂 量	电 导 率 $S \cdot cm^{-1}$
	BF_4	0.25	1.0×10^2
	I_2	0.15	3.4×10^4
	AsF_5	0.4	5×10^4
	K	0.57	7.0
	AsF_5	1.0	10^{-1}
	AsF_5	0.75	3
	AsF_5	约 1	1
	AsF_5	1.0	10^{-2}
	AsF_5	0.4	10^{-3}

有些聚合物的电导性有明显的各向异性。聚乙炔是典型的一维导体，在沿晶体不同晶轴方向，载流子迁移率和电导率相差很大。早在 1910 年就合成得到了第一个高分子导体 $(SN)_x$ ，它也是一种典型的一维导体，它是由 S_4N_4 在 $300^\circ C$ 下缩聚制得的一种纤维状晶体，有黄色的金属光泽。用 $(SN)_x$ 单晶为试样，测得沿分子链方向的电导率达 $330 S \cdot m^{-1}$ ，电导活化能小子 $0.06 eV$ ；若用粉末试样测定，所得电导率值仅为 $100 \sim 250 S \cdot m^{-1}$ 。



9.6 离子导电

在固体材料中电荷的传递固然主要是电子电导，同时也常存在离子电导形式。电解质溶液中，电导主要来自于带电离子的运动。固体电解质中，带电荷的离子的运动虽然受到很大限制，但仍然可以通过取代晶格空位的方式，产生扩散等过程。在电场作用下，离子在电场方向运动的概率增大，从而产生离子电导。

离子由原来的位置跃迁进入邻近位置所需活化能 ΔE_m ；而形成空位的活化能为 ΔE_i ；离子由原来位置成功跃迁进入邻近空位所需活化能则为 $\Delta E = \Delta E_m + \Delta E_i$ 。晶格中离子的振动频率为 ν_0 ，若每次振动都引起跃迁，则跃迁速率就等于振动频率，而实际只有具有 ΔE 活化能的离子的振动，才可能引起跃迁，跃迁服从玻尔茨曼分布。因此，离子的跃迁速率就是满足玻尔茨曼分布的跃迁概率，可表示为

$$r_0 = P_0 = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (9-8)$$

这里的 P_0 表示无外电场作用时的跃迁概率； r_0 表示无外电场作用时的跃迁速率。

当存在场强为 ϵ 的外电场作用时，离子受力为 $\epsilon \cdot q$ (q 为离子电荷)。当电场作用使离子运动向“正”方向时，跃迁活化能降低 $\epsilon \cdot q \cdot a/2$ (a 为跃迁距离，即相邻晶格间的距离)，其中 $1/2$ 表示势垒位置处于两个晶格的中间位置；若电场作用使离子运动向“负”方向时，跃迁活化能则增加 $\epsilon \cdot q \cdot a/2$ ，则跃迁概率为

$$r^+ = P^+ = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E - qa\epsilon/2}{kT}\right) \quad (9-9)$$

$$r^- = P^- = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E + qa\epsilon/2}{kT}\right) \quad (9-10)$$

因此，在电场中离子向某方向净的跃迁概率(即跃迁速率)为

$$\Delta r = \Delta P = \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta E - qa\epsilon/2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta E + qa\epsilon/2}{kT}\right) \right] \quad (9-11)$$

$$= P_0 \left[\exp\left(\frac{qa\epsilon}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{qa\epsilon}{2kT}\right) \right] = 2P_0 \sinh\left(\frac{qa\epsilon}{2kT}\right)$$

在室温附近，电场强度不太高时， $kT \gg qa\epsilon/2$ (q 约 10^{-19} C； a 约 10^{-10} m)，则 $\sinh(qa\epsilon/2kT) \approx qa\epsilon/2kT$ ，因此

$$\Delta r = r_0 \left(\frac{qa\epsilon}{kT} \right) \quad (9-12)$$

若固体中正、负离子浓度(单位体积内离子数目)为 n^+ 和 n^- ，它们的平均迁移速率为 v^+ 和 v^- 。 Δr 表示离子在相距为 a 的相邻晶格间跃迁的速率，所以离子在晶体内迁移的速率为 a 和 Δr 的乘积

$$v^+ = a\Delta r^+ = a\Delta r_0^+ \frac{q^+ a\epsilon}{kT} \quad (9-13)$$

$$v^- = a\Delta r^- = a\Delta r_0^- \frac{q^- a\epsilon}{kT} \quad (9-14)$$

式中， r_0^+ 和 r_0^- 为无电场作用时正、负离子的跃迁速率。

离子迁移产生的电流密度为 J ，由式(9-1)可知 $J = \sigma\epsilon$ ，离子迁移率为 μ ，即为单位场强下的离子运动速率。因此，在电场 ϵ 下的离子迁移速率则为 $v = \mu\epsilon$ 。由式(9-2)可得电流密度为

$$J = (n^+ q^+ \mu^+ + n^- q^- \mu^-) \epsilon \quad (9-15)$$

$$= n^+ q^+ v^+ + n^- q^- v^-$$

由于 $q^+ = Z^+ e$ ， $q^- = Z^- e$ (Z^+ 和 Z^- 为正、负离子的价数)，式(9-15)可表示为

$$J = \frac{n^+ (Z^+)^2 e^2 a^2 r_0^+ \epsilon}{kT} + \frac{n^- (Z^-)^2 e^2 a^2 r_0^- \epsilon}{kT}$$

$$= [n^+ (Z^+)^2 r_0^+ + n^- (Z^-)^2 r_0^-] \frac{a^2 e^2 \epsilon}{kT} \quad (9-16)$$

对于简单离子结构， $n^+ = n^- = n$ ， $Z^+ = Z^- = Z$ ，电流密度为

$$J = \frac{n Z^2 e^2 a^2}{kT} (r_0^+ + r_0^-) \epsilon \quad (9-17)$$

由式(9-1)可得离子电导率为

$$\sigma = \frac{n Z^2 e^2 a^2}{kT} (r_0^+ + r_0^-) \quad (9-18)$$

利用费克第一定律可以得到离子的扩散系数

$$D = a^2(r_0^- + r_0^+) \quad (9-19)$$

将式(9-19)代入式(9-18)可得爱因斯坦方程

$$\sigma = \frac{nZ^2e^2}{kT}D \quad (9-20)$$

该方程将离子电导和扩散系数联系在一起,可见离子电导受晶格性质的影响,而不受电子性质的影响,这与电子电导完全不同。

具有离子电导的材料目前研究的最活跃的是 β - Al_2O_3 类离子电导材料。含有畸变离子网的钠玻璃中的离子电导情况可用图9-6说明。具有离子电导的有机化合物材料主要是离子键聚合物、聚电解质及有离子型杂质掺杂的聚合物,但它的电导率一般较低,约在 $10^{-15}\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 范围。

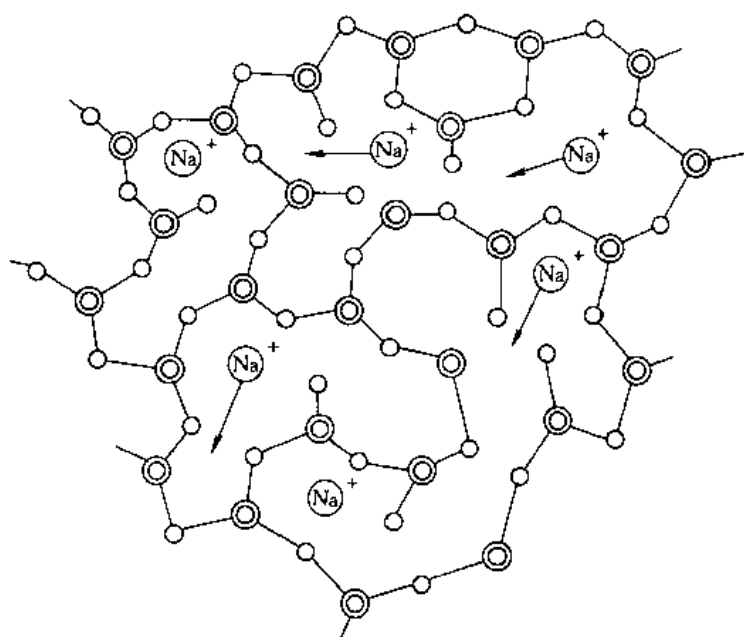


图9-6 钠玻璃中的 Na^+ 离子在电场中的扩散

1973年Wright P V首先发现聚环氧乙烷 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ (PEO)碱金属盐(M^+X^-)络合物 $[\text{PEO} \cdot \text{M}^+\text{X}^-]$ 具有较高的导电性,电导率可稳定在 $10^{-2}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ 。从此一类新型导电材料-快离子导体问世。快离子导体正受到广泛重视,这类络合物具有可制备成高能密度薄膜电池的诱人前景,在计算机微型化、城市交通的电气化中都有很大的应用潜力。

9.7 超导电性根源和超导材料

9.7.1 超导电性理论

对于超导性的理论研究,首先从现象出发,用热力学和电动力学理论形象地描述了超导电性。热力学研究表明,物质超导态的吉布斯自由能密度 G_s (单位体积自由能)比正常态的吉布斯自由能密度 G_n 低 $(1/2)\mu_0 H_c^2$ 。 $(1/2)\mu_0 H_c^2$ 称为超导态的凝聚能密度,其数量级为 10^{-4}eV/原子 ,此处 μ_0 为材料的导磁率。图9-7(a)示意出超导体的吉布斯自由能密度 G_s 与外磁场的关系,当外磁场强度达到 H_c 时, G_s 值增加了 $(1/2)\mu_0 H_c^2$ 。由此可以看出,超导态是一个热力学稳定态。由图9-7(b)可见,在 T_c 以下超导态的熵 S_s 比正常态的熵 S_n 值低。因此,

超导态相对于同条件下的正常态是有序态。图 9-7 (c) 表示在 T_c 温度附近, 超导态的电子比热容 C_s 比正常态的比热容 C_n 高。

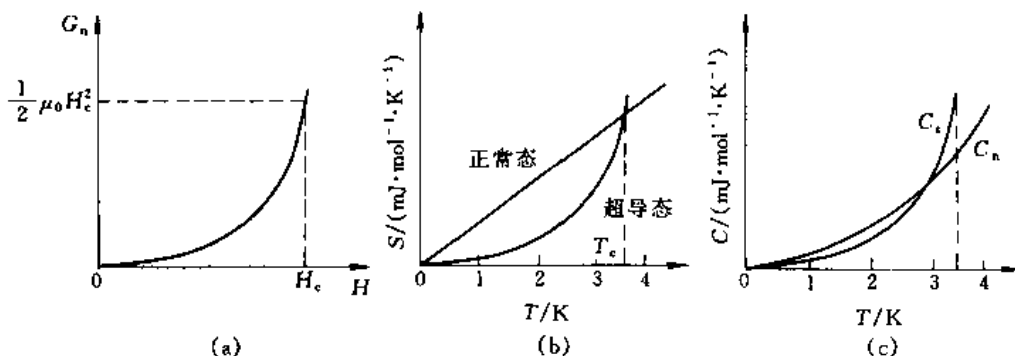


图 9-7 超导态的一些性质

(a) 自由能 G_s 和外磁场 H_c 的关系; (b) 熵 S_s 和温度 T 的关系; (c) 比热 C_s 和温度 T 的关系

1957 年由 Bardeen J., Cooper L. N. 和 Schrieffer J. R. 建立了以电子对为基础的超导电微观理论, 得出超导电性的微观起源是电子对导电。这就是著名的 BCS 理论。早在 1950 年 Maxwell E. 等人通过测量水银同位素的 T_c , 得出同位素质量 M 和 T_c 的关系式

$$M^\alpha T_c = \text{常数} \quad (9-21)$$

式中, α 是物质特性常数, 许多金属的 α 值为 $1/2$ 。

将此式 (9-21) 中 T_c 依赖于 M 的现象称为同位素效应。这一效应说明当 $M \rightarrow \infty$ 时, 晶格中原子不能振动, 电子与晶格振动间的相互作用不存在, 以致 T_c 为零, 没有超导性。因此, 同位素效应告诉人们, 电子-晶格振动相互作用是超导电性的起源。

电子-晶格振动相互作用的结果将产生电子对导电。金属的晶格中离子受到电子的库仑引力作用, 使晶格离子在点阵内振动, 造成局部正电荷密度增加, 这种局部正电荷密度的扰动会以晶格波形式传播, 这种传播中的扰动又会反过来影响第二个电子, 即两个电子通过晶格离子振动产生相互吸引作用, 这是一种间接作用。两个电子通过晶格离子振动作用可以互相吸引。但同时两个电子之间还存在排斥能, 要使两个电子之间有净的吸引能, 发生电子间的凝聚的条件是什么呢? 金属中的电子在正离子组成的晶格中运动, 不断与正离子发生相互作用, 受到正离子振动的散射作用。从 ψ_1 态跃迁到 $(\psi_1 - q)$ 态 (q 是声子的波函数)。由理论计算可知, 当跃迁能量变化 $E(\psi_1 - q) - E(\psi_1) < \hbar\omega_0/2\pi$ (ω_0 为晶格离子振动的德拜角频率) 时, 电子间就会有净的吸引作用。Cooper L. N. 证明, 两电子间存在净吸引能, 它们就能形成束缚态, 而且两个电子组成的电子对总角动量 M 为零, 电子对能量比两个单独电子的能量低, 束缚能最大。两个电子组成的电子对称为 Cooper 对。Cooper 对两个电子间距离约为 10^{-6}m , 晶格间距为 10^{-10}m , 这说明 Cooper 对在晶格中伸展到上万个原子范围, 晶格中的价电子数和原子数是相近的。因此, 在晶体中有成千上万个 Cooper 对相互交叉重叠。在 $T < T_c$ 时, 超导体中的自由电子两两结成电子对, 温度愈低, 结成的电子对愈多, 每对电子对结合也愈强。在直流电场下, 电子对以同一质心动量运动, 形成巨大电流, 要想拆开电子对, 需要很大能量, 该能量远远大于晶格无规热运动, 因此, 电子对运动不受阻, 形成超导电流。这就是 Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 把电子对概念推广到金属中的电子系统而建立起来的 BCS 理论。

9.7.2 金属超导材料

具有超导性的元素已发现二十多个。表 9-3 列出一些超导元素的超导临界温度。

表 9-3 一些超导元素的超导临界温度

超导元素	T_c /K	超导元素	T_c /K	超导元素	T_c /K
Ti	0.4	W	0.01	Hg	4.15
Zr	0.54	U	2	Al	1.19
Hf	0.16	Tc	8.2	Go	1.09
Th	0.37	Re	1.7	In	3.41
V	5.03	Ru	0.49	Tl	2.35
Nb	9.2	Os	0.65	Sn	3.72
Ta	4.4	Ir	0.14	Pb	7.2
Po	1.4	Zn	0.86	La	4.9
Mo	0.92	Cd	0.52	La	6.3

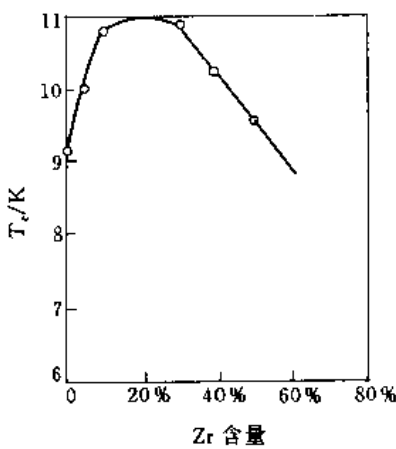


图 9-8 Nb-Zr 合金的 T_c 随 Zr 含量的变化

元素的超导性不仅与元素的种类有关，还与一些元素的晶体结构有关。温度或压力的改变可以影响金属点阵结构的变化，致使一些元素超导性发生变化。例如：Bi、Ge、Si 等元素在常压下不是超导体，但在低温、高压下可转变成超导体；低温下处于亚稳态的白锡属四方晶系 (β -Sn)，它是超导体， T_c 为 3.72K，但低温亚稳态灰锡属立方晶系（金刚石型结构）却是半导体。

在技术上有实用价值的超导材料大多是合金或化合物，它们具有较高的 T_c 、 H_c 和 I_c 。超导合金主要是 Mo、Nb、Pb 和 Re、Hf、Ti 等组成的合金，它们大多具有实用的 T_c 温度和 H_c 值。以市售硬超导材料 Nb-

Zr 合金为例。合金中各组分比例不同对 H_c 有一定影响。图 9-8 为 Nb-Zr 合金的 T_c 随组成的变化图。由图可见，含 Zr20%~30% 时， T_c 为 11K，且具有最大值。

合金的 T_c 、 J_c 、 H_c 不仅与组成有关，还与其金属结构有密切关系。因此，超导材料的加工工艺对材料超导性有很大关系。

超导化合物的 T_c 和 H_c 一般比超导合金高，从表 9-4 中 NaCl 型和 A15 型晶体的超导化合物的 T_c 和 H_c 值 (H_{c2} 为第二临界磁场，它是超导体内由混合态变为正常态的临界磁场)，可以看出。但是超导化合物质脆，不易直接加工成线材或带材，常使用一些特殊的方法加工材料，如扩散反应法，蒸气沉淀法等。

表 9-4 一些超导化合物的临界性质

NaCl 型结构的超导化合物			A15 型结构的超导化合物		
化 合 物	T_c /K	H_{c2} /kG(4.2K)	化 合 物	T_c /K	H_{c2} /kG(4.2K)
V_3Si	17.0		Nb_3Ge	23.2	
V_3Ga	16.8	240	NbN	17	140
Nb_3Al	18.8	300	NbC	9	
Nb_3Sn	18.1	245	TaC	10.2	
$Nb_3(Al_{0.75}Ge_{0.25})$	21.0	420	MoC	14	

9.7.3 有机超导材料的研究

有机材料的超导电性尽管还处在研究阶段,但是由于有机分子的可设计性强,加工性能好,已愈来愈受到人们的关注。早在1964年 Little 就从理论上提出某种特殊侧链(如花菁染料)的准一维大分子模型,应具有高温超导的可能性。Little 模型如图 9-9 所示。在这个模型中,侧链中电子的振荡,可以导致沿大分子中央背脊运动的电子之间相互吸引作用。高临界温度 T_c 是根据激子机理预言的,因为媒介粒子或激子的特征能量 $(M/cm)^{-1/2}$ 很大 (M 和 m 是离子和电子的质量),根据同位素效应可知 T_c 一定很大。

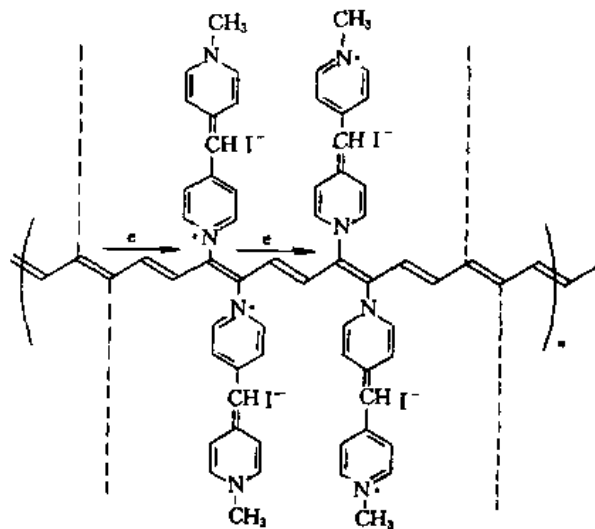


图 9-9 Little 的有机超导体模型^[a]

聚硫化氮 $(\text{SN})_x$ 的研究成果使有机超导体进入了实质性研究的阶段。对 $(\text{SN})_x$ 结构的研究最早可以追溯到 1910 年 Burt 的工作,以后又经过很多人的大量工作积累,最终由中子折射实验证实了它的结构,如图 9-10 所示。 $(\text{SN})_x$ 的单元晶胞有如图两条几乎平行的链,彼此中心对称,链间的相互作用较弱。晶体结构为单斜 $P2_1/C$ 。

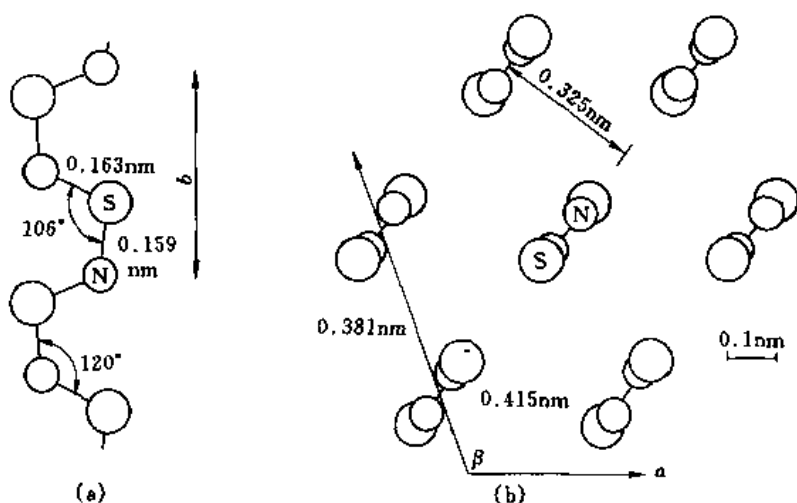


图 9-10 $(\text{SN})_x$ 的晶体(单斜 $P2_1/C$) 结构

(a) 链结构; (b) 晶体结构

由导电率测定, $(\text{SN})_x$ 晶体有明显的各向异性现象,说明 $(\text{SN})_x$ 是准一维导体,导电率的各向异性是受到了 $(\text{SN})_x$ 晶体的纤维本质支配。为了提高 $(\text{SN})_x$ 的导电率,首先从改进晶体完整性入手,得到了 T_c 约为 0.35K 的晶体。1976 年 Bernard 等用聚合物 $(\text{SN})_x$ 和溴生成了夹层化合物,得到了具有更高导电率的卤素改性 $(\text{SN})_x$ 。最近的 $(\text{SN})_x$ 改性研究是在 $(\text{SN})_x$ 引入共聚单体,再用溴掺杂后材料的电导可高达 $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

尽管有机超导材料的研究还处在对有机金属态的了解以及载流子迁移率和聚合物超分子结构之间的关系上,然而,当人们解决了这些问题之后,化学家们将要面临如何用逻辑性的

方法, 来选择可能呈现超导性的结构。

9.7.4 超导材料的应用

1961年人们第一次成功地制造出超导磁体, 可产生很强的磁场, 而且体积小、质量轻、损耗电能小, 比常规电磁铁优异得多。现在用以绕制超导磁体的超导材料主要是 Nb-Ti 合金和 Nb₃Sn 化合物。

超导磁体可用来实现可控热核反应, 使氢的同位素氘和氚聚变为氦的反应所释放的巨大能量得以有效的使用。

超导磁体用于发电机, 可把电机中磁感应强度提高到 50kG 以上, 可大大提高发电机的输出功率。还可以用超导磁体实现磁流体发电, 直接将热能转换成电能, 使发电热效率提高到 50%~60%。

用超导线圈作磁场储能器, 可使质量与储能之比降低至 150kg/MJ, 比优质电容器低得多, 并可长期无损耗地储存能量, 能实现瞬间放电, 可用于电网和激光武器。

超导材料在计算机的逻辑和存储线路以及热开关、辐射检验器和无接触转换开关等方面都具有十分有希望的前景。超导放大器已设计成功, 能测出电压低至 10^{-14} V、电流低至 10^{-15} A、磁场低至 10^{-13} T 的各种高灵敏度的超导装置也已经问世。

1986年4月瑞士科学家贝德诺兹等发现钡铜氧化物在 30K 具有超导性。目前, 中、美、日、苏各国均宣布制成了超导温度在 100K 左右的材料。若这些研究得到实际应用价值, 就可实现在干冰或机械制冷条件下, 使用超导材料了。

参 考 文 献

- 1 日本高分子学会高分子实验学编委会, 李福锦译. 功能高分子. 北京: 科学出版社, 1983
- 2 温树林. 现代功能材料导论. 北京: 科学出版社, 1983
- 3 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴. 高聚物的结构与性能·第二版. 北京: 科学出版社, 1995
- 4 顾振军, 王寿泰. 聚合物的电性与磁性. 上海: 上海交通大学出版社, 1990
- 5 Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 5th ed. John Wiley & Sons Inc. New York, 1976
- 6 Duke C B, Paton A, Salaneck W R, Thomas H R and MacDiarmid A G. Chem. Phys. Lett. 1978, 59, 146
- 7 Little W A. Phys. Rev. A. 1964, 134, 1416
- 8 Marks T J. Science. 1985, 227, 881
- 9 Gill W D, Clarke T C and Street G B. Appl. Phys. Comm. 1982~1983, 2(4):211

第 10 章 光功能材料

光功能材料被定义为：对外来光、电、声、磁等作用能作出选择性和特征性反应的材料。光功能材料可以包括感光材料，光致变色材料，光敏剂，光化反应材料，激光材料和非线性光学材料等。

光是从无线电波经可见光区延伸到宇宙射线的电磁波谱中很窄的一段。光功能材料通常主要讨论远红外、红外、可见和紫外部分。

当光作用在材料上时，部分的光被材料所吸收，分子从基态跃迁到激发态，激发态分子能量高，将会引起各种变化：一类是化学变化；另一类是物理变化。激发态能量也可能被猝灭，或者在分子内和分子间转移，也可能发生激发态分子与基态分子间作用，形成激基复合物。从激发态的产生和激发态的性质展开讨论，就可以了解材料的光学功能与其结构的关系。

10.1 分子的激发态及其性质

光子被分子的发色基团吸收后，引起了分子的电子结构改变，产生如图 10-1 的各种电子跃迁类型。

10.1.1 分子的激发态

由分子轨道理论可知，含有 C=C 键的化合物吸收光子后，发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，相应最大吸收波长 λ_{\max} 约为 220nm，激发态为 $\pi\pi^*$ 态。含共轭 π 键的化合物，随共轭双键数的增加，相邻分子轨道间能级差减小，最大吸收光波长 λ_{\max} 向长波移动，这种情况如图 10-2 所示。

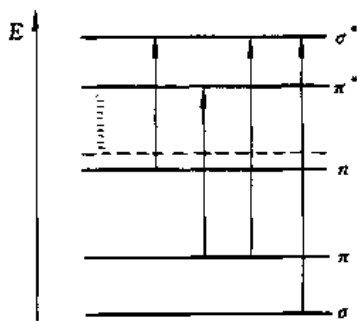


图 10-1 有机分子中各种可能的电子跃迁类型

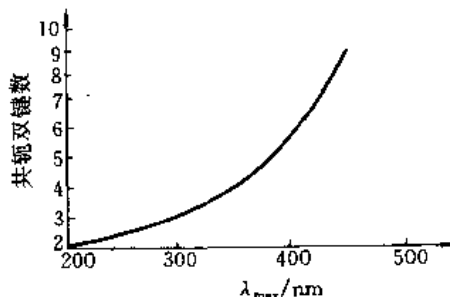


图 10-2 共轭多烯中共轭双键数与最大吸收波长的关系示意图

含有杂原子双键发色团 (—C=O 、 —C=N 、 —C=S 、 —N=O) 的化合物最高占据轨道为杂原子上的孤对电子所占的非键轨道 n ，所以这类化合物的特征跃迁是 $n \rightarrow \pi^*$ ，相应 λ_{\max} 约为 280nm，激发态为 $n\pi^*$ 态。此外还存在 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 跃迁，相应吸收光波长 λ 在 190nm 左右。

在烷基卤化物中不存在 π 和 π^* 轨道。它的第一个吸收带是含卤素的 C—X 键的非键轨道上的 p 电子向反键轨道 σ^* 的跃迁，这是一种 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，相应吸收是较弱的（消光系数 ϵ 在 $200 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）。

有电子给体和电子受体共存的溶液中，由于形成电荷转移复合物 (CTC)，从而产生电荷

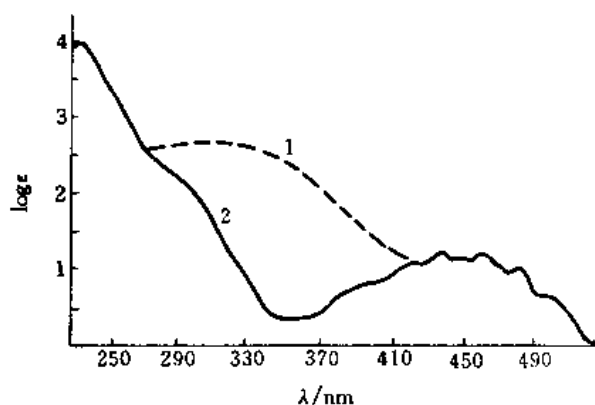




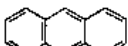
图 10-3 形成 CTC 的吸收谱图

1—对苯醌在 2,3-二甲基丁二烯中形成 CTC 的吸收谱;
2—对苯醌在环己烷中的吸收谱

转移跃迁,一般得到宽谱带。典型的电荷给体有芳香族化合物、二烯烃、胺等;电荷受体有多硝基芳香族化合物、醌、苦味酸等。图 10-3 是两种 CTC 的紫外吸收谱。

跃迁吸收的强弱与跃迁类型有关,吸收强弱可由消光系数 ϵ 表示。一个分子内的 π 轨道和 π^* 轨道是在同一平面内,只是相位不同,因此, π 和 π^* 轨道重叠大,电子跃迁的概率大,以致消光系数 ϵ 高 ($\epsilon \sim 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。非键轨道 n 和 π^* 轨道的重叠要小得多,所以 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁概率要小,消光系数 ϵ 低 ($\epsilon \sim 10^2 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),同样 $\sigma \rightarrow \pi^*$ 的 ϵ 也较低 ($\epsilon \sim 10^2 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。表 10-1 列出一些基团产生紫外吸收时的特征。

表 10-1 一些发色团的吸收特征



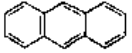
发色团	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	ϵ_{max}	跃迁类型
C—C	<180	1000	σ, σ^*
C—H	<180	1000	σ, σ^*
C=C	180	10000	π, π^*
C—C—C—C	220	20000	π, π^*
	260	200	π, π^*
	310	200	π, π^*
	380	10000	π, π^*
C=O	280	20	n, π^*
N=N	350	100	n, π^*
N=O	660	200	n, π^*
C—C—C—O	350	30	n, π^*
C=C—C—O	220	20000	π, π^*

由表 10-1 可见,烯烃化合物的 $\pi\pi^*$ 跃迁的吸收比羰基化合物的强得多。饱和烃的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁紫外检测不出(紫外可见光谱仪检测范围 λ 从 200~900nm)。

基态分子轨道中的两个电子受 Pauli 原理限制,跃迁至激发态后两电子处于两个不同能级的轨道,已不再受 Pauli 原理的限制。这两个电子可以自旋同向,也可以自旋反向。分子的自旋量子数 S 与原子的自旋量子数类似,一个电子的自旋量子数 S 为 1/2,两个自旋反平行电子的自旋量子数经耦合后为零,若是两个自旋同向的电子的自旋量子数耦合后为 1。激发态有两个自旋同向的电子时,分子的自旋量子数 S 则为 1。有两个自旋同向电子的分子在外磁场中能量会发生分裂,分裂成 $2S+1$ 个不同的状态, $2S+1$ 称为光谱的多重性。因此,激发态中两电子自旋反向的状态为单重态,又称单线态,可用 S 表示。两电子自旋同向的状态为三重态或称三线态,可以用 T 表示。一般分子处基态时,电子都配对存在,均处在单重态,当跃迁至激发态后,有单重态和三重态之分。由量子力学原理可知,同一激发态中, S 值大的状态能量较低,所以三重态的能量低于单重态,其差值 ΔE_{ST} 与跃迁类型有关, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 ΔE_{ST} 小,

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 ΔE_{ST} 大, 表 10-2 列出 ΔE_{ST} 值与跃迁类型的关系。

表 10-2 ΔE_{ST} 值与跃迁类型

分 子	跃迁类型	$\Delta E_{(S_1-T_1)}/(\text{kJ/mol})$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	293.01
	$\pi \rightarrow \pi^*$	167.47
	$\pi \rightarrow \pi^*$	146.54
	$\pi \rightarrow \pi^*$	125.60
$\text{CH}_2=\text{O}$	$n \rightarrow \pi^*$	41.87
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	$n \rightarrow \pi^*$	29.31
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	$n \rightarrow \pi^*$	29.31

10.1.2 激发态的性质

分子跃迁至激发态后, 由于电子轨道发生变化, 核外电子云分布发生变化, 因此, 激发态分子的很多性质与基态不同, 甚至有很大差异。

要确定激发态分子的构型是很困难的, 这是因为激发态分子的半衰期一般都很短。目前已确定激发态构型的分子并不多。乙烯 $\pi\pi^*$ 态的构型是两个 $-\text{CH}_2$ 平面相互垂直, 碳碳之间以 σ 单键相连。这是因为 π 成键电子与反键电子的成键和反键效应相互抵消, 碳原子间只存在 σ 键, 此时, 为了两个 $-\text{CH}_2$ 基团电子云间斥力减小, 致使两个 $-\text{CH}_2$ 平面相互垂直。甲醛 $n\pi^*$ 激发态中 π^* 电子是来自于氧原子的 p 轨道, 所以在碳原子和氧原子之间除了 σ 键外还有三电子 π 键 $\pi^2\pi^{*1}$, 反键电子的增加, 使碳氧键变长, 键级为 1.5。分子从基态的平面结构变成激发态的构型, 激发态时甲醛中 H_2C —平面与 $-\text{C}=\text{O}$ 键之间夹角 $< 180^\circ$, 单重态与三重态又略有差别, 如图 10-4 所示。

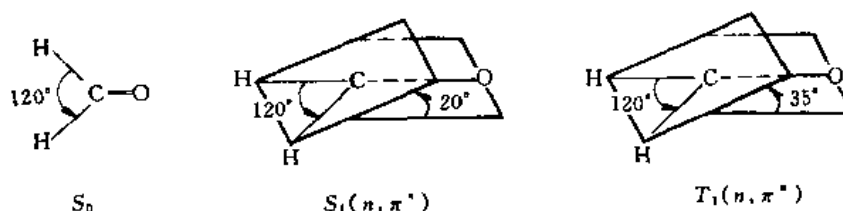


图 10-4 甲醛最低电子激发态的形状

由于电子跃迁后引起电子云分布变化, 因此分子的偶极矩也发生变化。如对硝基苯胺激发态的偶极矩比基态时增大一倍以上。有些分子激发态和基态的酸、碱性也有所不同。

有机分子受激跃迁主要是 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 这两种不同跃迁产生的激发态 $n\pi^*$ 和 $\pi\pi^*$ 对物质性质的影响有所不同。这两类跃迁的特征如表 10-3 所示。

表 10-3 $n\pi^*$ 和 $\pi\pi^*$ 跃迁的比较

项 目	$n\pi^*$	$\pi\pi^*$
最大吸收波长	270~350nm	$> 180\text{nm}$ (短波长)
消光系数	< 200 (小)	> 1000 (大)
溶剂效应	溶剂极性增加, 吸收蓝移	溶剂极性增加, 吸收红移
取代基效应	给电子取代基, 吸收蓝移	给电子取代基, 吸收红移
重原子效应	无	增加 $S \sim T$ 转移的概率
ΔE_{ST}	小 ($< 41.67\text{kJ/mol}$)	大 ($> 83.74\text{kJ/mol}$)

续表

项 目	$n\pi^*$	$\pi\pi^*$
吸收光谱形状	宽	窄
激发态的平均寿命 (单线态)	$>10^{-6}\text{s}$ (长)	$10^{-7}\sim 10^{-9}\text{s}$ (短)
激发态的平均寿命 (三线态)	约 10^{-3}s (短)	$0.1\sim 10\text{s}$ (长)

表中所列有些差别可用二苯酮在环己烷和乙醇中的吸收光谱 (图 10-5) 说明。二苯酮在两种溶剂中都存在两个最大吸收峰, 一个吸收峰 λ_{\max} 约 350nm 附近, 消光系数低 (ϵ 约 $200\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 反映了 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 另一个在 250nm 附近, 消光系数大 (ϵ 约 $10000\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 反映了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。乙醇溶剂的极性显然大于非极性的环己烷, 因此, 溶剂由环己烷变为乙醇时, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁最大吸收波长变长, 产生红移; $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁最大吸收波长变短, 产生蓝移。

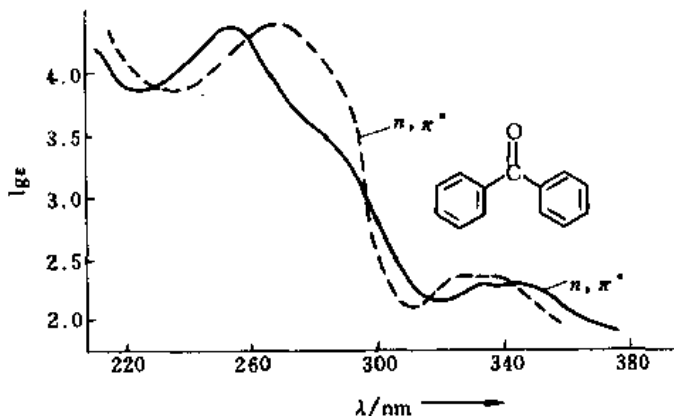


图 10-5 二苯酮在环己烷(实线)和乙醇(虚线)中的紫外吸收光谱

乙醇溶剂的极性显然大于非极性的环己烷, 因此, 溶剂由环己烷变为乙醇时, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁最大吸收波长变长, 产生红移; $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁最大吸收波长变短, 产生蓝移。

10.1.3 分子的受激跃迁

分子受激跃迁与原子受激跃迁类似, 有它自己的跃迁选律。由于分子受激跃迁后, 电子云总是发生变化的, 分子的偶极矩相应发生变化, 因此, 分

子的电子跃迁没有光谱的整体选律。

分子中电子跃迁的跃迁概率与该跃迁的吸收强度成正比。用量子力学的含时间微扰理论处理分子中电子跃迁问题, 可以得到跃迁概率与跃迁矩 $(\mu)_{nm}$ 的平方 $|(\mu)_{nm}|^2$ 成正比, 跃迁矩是三个独立的积分的乘积

$$(\mu)_{nm} = \int \psi_{v,n} \psi_{v,m} d\tau \int \psi_{s,n} \psi_{s,m} d\tau \int \psi_{e,n} \mu \psi_{e,m} d\tau \quad (10-1)$$

式中, 第一项的 ψ_v 为化学键的振动波函数, n 和 m 表示初态和终态, 因此, 第一项是初终态的振动重叠积分; 第二项中 ψ_s 为电子的自旋波函数, 因此, 第二项是初终态的电子自旋重叠积分; 第三项中 ψ_e 为电子轨道波函数, μ 为分子偶极矩, 因此, 第三项是偶极矩平均值。只有三项积分都不为零的跃迁才是允许的。

当电子轨道跃迁时, 总是伴随着振动能级发生变化, 所以振动重叠积分 $\int \psi_{v,n} \psi_{v,m} d\tau$ 不为零。

电子自旋重叠积分 $\int \psi_{s,n} \psi_{s,m} d\tau$ 有三种情况

- 单重态至单重态跃迁时, 自旋状态不变 $\psi_{s,n} = \psi_{s,m}$, 积分为 1。这种跃迁概率最大, 有最大吸收。
- 三重态至三重态跃迁时, 自旋状态也不变 $\psi_{s,n} = \psi_{s,m}$, 积分也为 1。这种跃迁概率也最大, 也是一种强吸收跃迁。
- 单重态至三重态跃迁时, 电子自旋状态发生变化 $\psi_{s,n} \neq \psi_{s,m}$, 由于不同本征函数相互正交, 所以, 积分为零。对应的吸收非常弱。

电子轨道偶极矩平均值 $\int \psi_{e,n} \mu \psi_{e,m} d\tau$ 与跃迁初终态的轨道对称性有关。当 $\psi_{e,n}$ 和 $\psi_{e,m}$ 具有相同的对称性时, 跃迁是禁阻的, 即 $u \rightarrow u$ 和 $g \rightarrow g$ 的跃迁积分为零; 当 $\psi_{e,n}$ 和 $\psi_{e,m}$ 具有相反的

对称性时, 即 $g \rightarrow u$ 和 $u \rightarrow g$ 的跃迁积分不为零。因此, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n(p) \rightarrow \pi^*$ 的跃迁是允许的。在对称性允许的条件下, 初终态轨道重叠越多, 跃迁概率越大, 相应吸收越强。 π 和 π^* 在同一平面内, 重叠较大。跃迁概率较大, 相应吸收强度较大, 消光系数 ϵ 大; n 和 π^* 重叠少, 跃迁概率小, 相应吸收强度较小, 消光系数 ϵ 较小。

由上选律可见, 分子从基态(单重态)直接向激发态(三重态)的跃迁是极弱的吸收, 一般是由基态的单重态先跃迁至激发态的单重态, 再跃迁至激发态的三重态, 以此来完成基态单重态到激发态三重态的跃迁。

10.2 激发能的耗散

10.2.1 激发能的自发发射——荧光和磷光

分子的激发态不稳定, 半衰期很短, 其激发能存在多种形式的耗散, 然后回到基态。这种能量耗散过程可用图 10-6 (Jablonsky 图) 来表示。

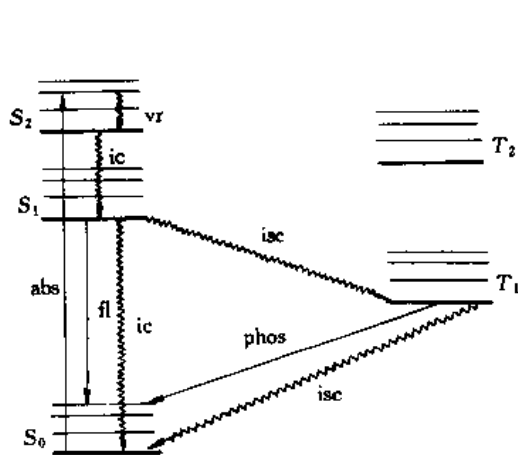


图 10-6 Jablonsky 图

abs—为吸收光激发跃迁; vr—为振动弛豫;
ic—为内部转变; isc—为系间窜跃;
phos—为磷光过程; fl—为荧光过程

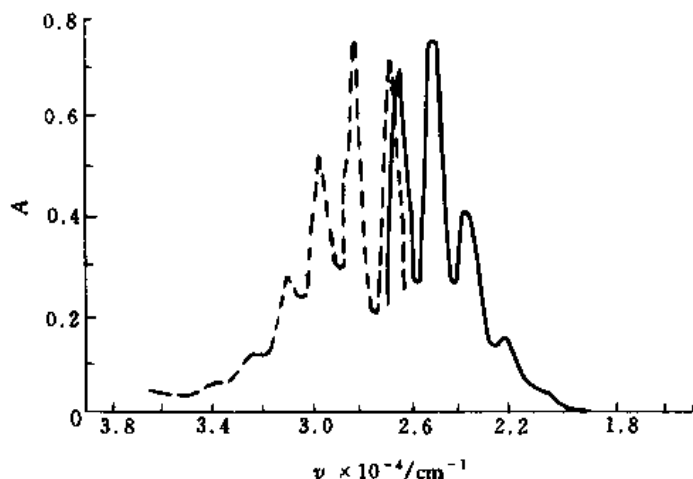


图 10-7 蕙在乙醇中的吸收光谱和荧光光谱

(虚线为吸收光谱; 实线为荧光光谱)

处在基态(电子能级 S_0 上的振动基态)的分子吸收光后, 在 $10^{-13} \sim 10^{-15} \text{ s}$ 内跃迁到上面某个电子能级(如 S_2) 上的某个振动能级(如 S_2 上的第二个振动能级), 该过程为吸收光激发跃迁过程, 可用 abs 表示。激发态分子通过与周围分子的碰撞, 以非散射过程将能量传递给邻近分子, 激发态分子本身的能量降至同一电子能级(S_2) 上的最低振动能级, 该过程为振动弛豫过程, 记为 vr。随后以同样方式降低能量, 回到低电子能级(如 S_1) 上的最低振动能级, 此过程称为内部转变, 记为 ic。ic 和 vr 都是振动松弛过程, 一般用波纹线表示, 该过程进行得非常快, 仅在 $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ s}$ 内完成。再从 S_1 上的振动基态出发回到基态 S_0 , 则有下列三个过程

- 通过发光回到基态的过程。图中用 fl 表示, 这种 $S_1 \rightarrow S_0$ 的发光现象称荧光, 其进行速度为 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ s}$ 。

- 通过分子间碰撞失去能量回到基态。这也是内部转化, 用波纹线表示, 记为 ic。

- 向三线态 T_1 转变。由于 $S_1 \rightarrow T_1$ 有多重态变化, 称为系间窜跃, 也是用波纹线表示, 记为 isc。

为isc。系间窜跃需要改变自旋的时间,所以比内部转变慢,约 10^{-6}s 。

从 T_1 态回到 S_0 态有两种方式

- 经过 $T_1 \rightarrow S_0$ 的系间窜跃返回基态 S_0 。
- 发光回到 S_0 的过程。这种 $T_1 \rightarrow S_0$ 的发光现象称为磷光,记为phos。

从 T_1 态回到 S_0 态的两种过程都需要改变自旋状态的时间,它们是比较慢的过程。如磷光过程需要 $10^{-4} \sim 10\text{s}$ 。

分子通过内部转化和系间窜跃完成的激发能耗散没有光的辐射作用,统称为非辐射能量耗散,可以表示为 $S_1 \rightarrow S_0 + \text{热}$, $S_1 \rightarrow T_1 + \text{热}$ 。

由于激发态在发光过程(fl和phos)之前有非辐射能量耗散(vr、ic、isc等),所以荧光的波长比吸收光的波长要长,磷光的波长更长。如图10-7所示。

磷光的波长不仅比荧光的波长要长,而且由于过程需要改变自旋状态,所以磷光产生的慢,有一定的滞后现象。一旦入射光停止后,荧光随即消失,但是磷光则由于滞后效应,在入射光停止后几秒内才产生,有时甚至可以延迟几个小时。

10.2.2 激发能的受激发射——激光

荧光和磷光是激发态分子的自发发射。激光则是一种受激发射。激发态分子在受到光辐射的作用时,跃迁至低能级而产生激光辐射。

受激发射有两个重要特征:首先是受激发射产生的光子能量几乎等于引起受激发射的光子能量,因此,受激发射的光与引起受激发射光的频率近似相等,显示出单频性;另一特征表现在各分子受激发射的光具有相干性,而自发发射则是非相干的。

当物质分子受光作用时,可能产生吸收也可能受激发射,这取决于各能级上粒子数的分布情况。在热力学平衡条件下,一组能级中的粒子分布服从波尔茨曼分布

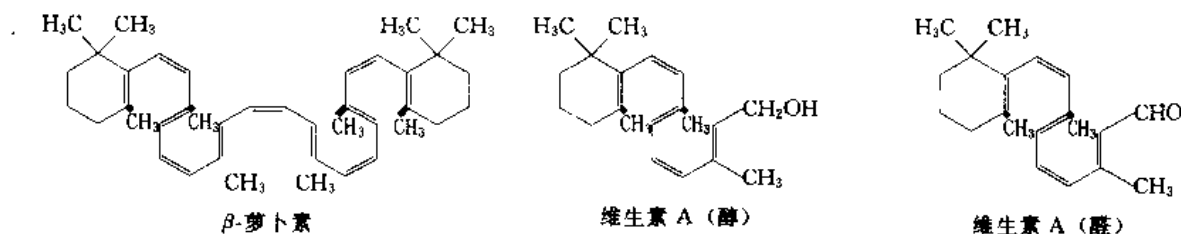
$$N_2/N_1 = \exp[-(E_2 - E_1)/kT] \quad (10-2)$$

在室温附近分子的最低能级(基态)与上一个能级相差几个电子伏特,对应于一个可见光光子的能量。在室温附近,高能级上的粒子数 N_2 要比低能级上的粒子数 N_1 少得多。若要使物质在可见光作用时,有较强的受激发射,必须使高能级粒子数多于低能级的数,称为粒子数反转。要使 N_2 大于 N_1 ,显然 T 必须为负值。因此,粒子数反转状态又称负温度状态。要实现粒子数反转,系统必须处在一个至少有三个能级的系统,并提供合适频率的光子,将底部能级中的分子“抽运”到顶部,当底部能级和顶部能级中粒子数相等时,系统是稳定的。三个能级的间隔是经过精心挑选的,这样便可以实现中间能级上的粒子数大于最低能态上的粒子数,从而中间能态与底部能态间发生粒子数反转,即可发生激光。

激光的单频性和相干性使其叠加,从而光能量增强,增强光再度作用于激发态分子而产生再度受激发射,发射光进一步增强,结果发射的激光能量和动量越来越大,并在谐振腔内沿轴线方向往复发射,形成一束强度很大的光束。

10.3 激基缔合物和激基复合物

一般饱和碳氢化合物,由于没有 π 键和 n 键(非键轨道),参与跃迁只是 σ 电子,所以荧光现象很弱。脂肪族羰基化合物能发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,在紫外、可见区有荧光发射,但是量子效率很低,以致荧光较弱。一些非芳香族,有大共轭结构的化合物,存在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,都是荧光物质,如下面一些分子。然而,强荧光物质通常是芳香族化合物。



在研究荧光强度与溶液浓度关系时,通常可观察到在较短波处出现浓度猝灭,即随浓度增加,荧光强度渐弱。图 10-8 是苊的乙醇溶液的荧光发射光谱,图中从谱线 1 至谱线 4 对应的溶液浓度分别为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。低浓度(谱线 4)时,在 $360 \sim 420 \text{ nm}$ 范围内有蓝色的荧光产生,随着浓度的增加,这种蓝色荧光强度不断减低,同时在较长波长处 (470 nm 附近) 伴随出现一个新的,宽的发射峰,溶液的蓝色荧光逐渐被紫色荧光所代替。新产生的荧光峰是由激发态的苊和基态的苊形成的激基缔合物产生的,激基缔合物是另一种荧光发射体。低浓度(谱线 4) 荧光峰为分子激发态的苊光谱线,浓度增高后,苊基态分子和激发态分子碰撞概率增加,产生激基缔合物,荧光光谱产生红移。激基缔合物的形成可用下式表达

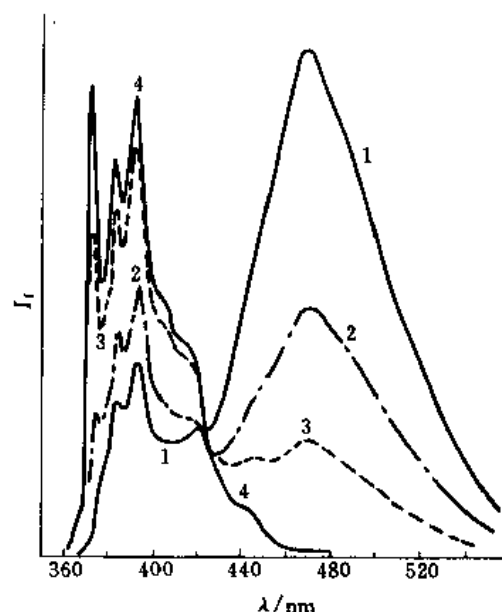
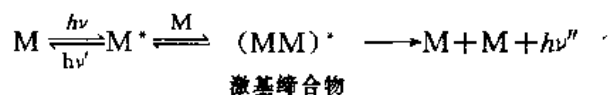


图 10-8 苊在乙醇溶液中的荧光发射光谱

$h\nu$ 为激发分子的光能量, $h\nu'$ 为激发态分子 M^* 产生的荧光能量, $h\nu''$ 为激基缔合物 $(MM)^*$ 产生的荧光能量。

两个基态分子碰撞时,可形成复合物,一个基态分子与一个激发态分子碰撞时,则可产生激基缔合物。从分子轨道理论分析可见,形成复合物体系后,电子的能量并未降低;而激基缔合物由于激发态 HOMO 轨道中只有一个电子,所以激基缔合物能量低于原来的能量。图 10-9 就是复合物和激基缔合物的分子轨道能级和电子排布情况。

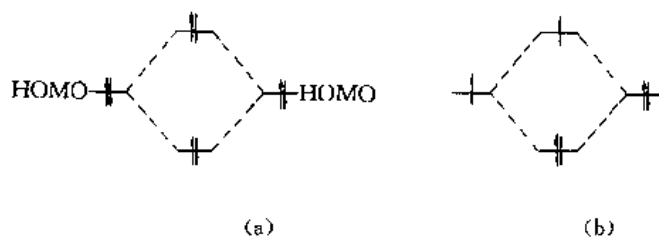


图 10-9 分子轨道能级和电子排布图

(a) 复合物; (b) 激基缔合物

两个基态分子靠近时,由于电子之间的斥力,体系的位能随分子靠近而单调增加;一个激发态分子和一个基态分子靠近时,由于激基缔合物结合能使体系能量下降,电子云斥力使能量升高,这两个因素随分子间距相互消长的结果,使位能曲线出现最低点。势能最低点对应的分子间平衡距离为 R_e ,所形成的激基缔合物能量降低 ΔE 。图 10-10. 是复合物和激基缔合物形成过程中能量变化曲线的示意图。

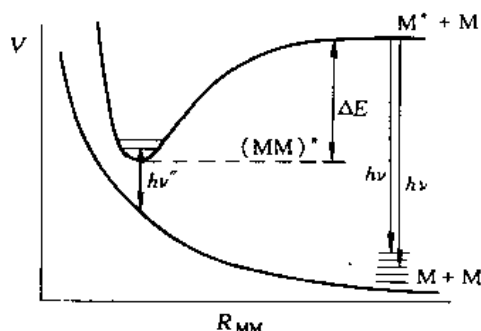


图 10-10 复合物和激基缔合物形成过程中的势能曲线

10.4 光活性材料

10.4.1 引言

光活性材料内容包含很丰富，它包括可以进行光聚合、光交联、光分解反应的材料，包括光敏涂料、感光树脂、光致变色材料、光导材料和光电导材料等。

光敏涂料是光聚合反应与光交联反应的具体应用。光敏固化的涂料称为光敏涂料，光敏涂料经适当波长的光照射后，能迅速交联成膜。光敏涂料主要组成有：受光作用可进一步发生聚合的成膜材料、交联剂、光敏剂、热阻聚剂等。光敏涂料从液体转化为固体是由于相对分子质量增加而引起的，而不是溶剂挥发的结果，因而具有污染少，能耗低，收缩性小等优点。光敏涂料不仅在木材、金属装饰和印刷工业方面逐渐取代了传统涂料，并已开始广泛用于光学透镜、等离子体光学零件、液晶显示池封装、小型电子元件封装、光纤涂层及粘结等精密工艺中。

光敏涂料早期使用饱和聚酯溶于苯乙烯、乙烯基甲苯等烯类单体中，以安息香醚作为光引发剂。后以不饱和聚酯代替饱和聚酯，提高了光聚合速度。目前，已开发出多种新型光敏聚合体系，其中使用最广泛的是丙烯酸酯树脂。

感光树脂主要用于印刷、集成电路、晶体管元件的制作等方面。将可进行光交联的树脂涂于基底上，在晒印时树脂发生光交联反应成为不溶性膜，溶剂显象时，将未曝光的感光树脂溶解而成为负片型。预涂的树脂也可以是产生光分解的树脂，在感光时，感光部分发生光分解反应，以致溶剂洗去的是感光后分解的产物，这类感光树脂是正片型的。感光树脂制版还有一些新型的工艺，例如剥离显象型平版制版工艺，不需要溶剂显象处理；PS凸版的制版工艺是用光刻法在基底上形成凸图像的制版法。

感光树脂的种类很多。就负片型而言，早期有聚合物侧链具有光二聚或光聚合感光基的感光树脂，聚乙烯醇肉桂酸酯类。具有2个以上光聚合感光基的单体常用的有醇溶性尼龙，甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸共聚物，醋酸纤维素琥珀酸酯等。还有利用光分解产物引起光交联的感光树脂、光分解性感光树脂等。

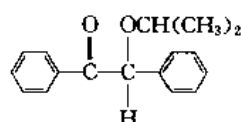
感光树脂有一定感光度，但感光度比银盐感光材料要低。在实际应用中常加入一些光引发剂或光敏剂以增加其感光度。

10.4.2 光引发剂和光敏剂的通性

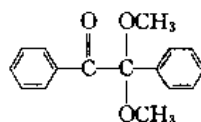
光引发剂和光敏剂都是在光聚合中能起到促进引发聚合的化合物。光引发剂在吸收适当波长及强度的光后，可以形成某一激发态，若该激发态能量大于键能，光引发剂就

能产生初级活性中心(即自由基)。光敏剂吸收光能激发为激发态后,发生分子间能量转移,将能量传递给另一个分子(单体或引发剂),而其本身重新回到基态,获得能量的单体或引发剂则成为活性中心。因此,光敏剂可以定义为一类能提高光化学反应量子效率的化合物。由此可见,光引发剂在反应中是被消耗的,而光敏剂仅作为能量转移剂存在。

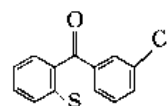
常用的光引发剂和光敏剂有安息香醚类化合物、苯偶酰缩醛类化合物和二苯酮类化合物等。例如:



安息香异丙醚
(光引发剂)
($\lambda=240\sim360\text{nm}$)



2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮
(光敏剂)
($\lambda=250\sim350\text{nm}$)



2-氯代硫杂蒽酮
(光敏剂)
($\lambda=200\sim400\text{nm}$)

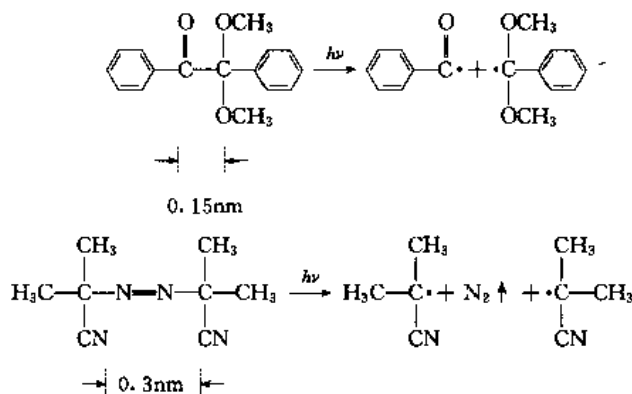
光引发剂和光敏剂的三线态及活性大小是衡量它们的重要参数。大多数光化学反应以及能量转移过程都发生在它们的三线态能级。若三线态能级较低,反应体系中的其它分子(氧和其它小分子)就容易猝灭该激发三线态,从而降低了光引发剂和光敏剂生成初级活性中心的能力。若三线态寿命较短,那么生成自由基或发生夺氢反应的概率就要低。因此,具有高能级三线态,且寿命较长的光引发剂和光敏剂才可能有较高的引发效率。在给定适当光源的条件下,光引发剂和光敏剂的光引发效率与下列3个因素有关

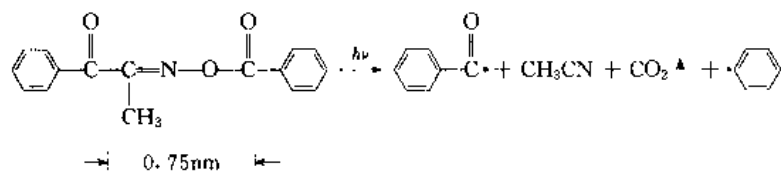
(1) 光引发剂和光敏剂必须具有与光源波长相匹配的吸收光谱。

光引发剂和光敏剂一般要求在 $\lambda=300\sim400\text{nm}$ 范围内有较强的吸收。欲增加光能吸收量,摩尔吸收系数要求较高(过高的摩尔吸收系数会引起不均匀的吸收),一般 $\epsilon>10^2\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。例如光引发剂安息香异丙醚在 $\lambda=340\sim345\text{nm}$ 范围内 ϵ 为 $230\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; 光敏剂 4'-4-双(*N,N*-二甲氨基)二苯甲酮在 λ 为 254、313 和 366nm 处 ϵ 分别为 1.3×10^4 、 1.1×10^4 和 $2.8\times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

(2) 溶剂笼子效应使光解形成的初级自由基会重新结合而失去活性。

笼子效应的存在致使引发效率小于1。光解生成的初级自由基对的相隔距离越短,自由基重新结合的概率就越大,量子效率就越低。下面3个引发剂的引发效率随断键后产生的自由基对的间距(即断键处原子间距)的增加而增加。





(3) 光引发剂及其产生的自由基和光敏剂不参与链转移和链终止反应。

此外,光引发剂和光敏剂还需要一定的热稳定性,在反应体系中具有良好的溶解性、无毒和无气味等特性。

10.4.3 光引发剂

光引发剂包括具有发色团的羰基化合物、过氧化物、偶氮化合物、硫化物和卤化物等。不同类型的光引发剂的引发效率差别很大。

在烯类单体的光聚合中应用最多的光引发剂是安息香及其衍生物。安息香及其衍生物光裂解主要按 Norrish I 型机理进行(参见下面的反应),裂解为初级自由基。在甲基丙烯酸甲酯(MMA)的本体溶液中安息香甲醚吸收的光几乎是安息香的两倍,因此,用安息香甲醚引发 MMA 的光聚合速率比使用安息香要快得多。在光引发剂浓度为 $1.57 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时^[6],用安息香作为光引发剂引发 MMA,聚合 10min 的转化率为 15.8%,而使用安息香甲醚时,聚合 10min 的转化率则为 59.8%。安息香衍生物的活性与相邻羰基 α -碳原子上的取代基关系很

大,给电子取代基的存在有利于加速 α -断裂。例如,下列分子

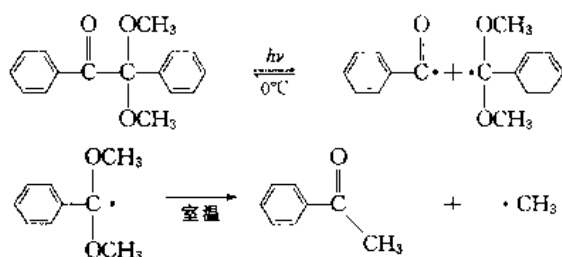
R_1 和 R_2 为不同取代基时,光固化不饱和聚酯的相对聚合速率可以从表 10-4 中可见。

表 10-4 安息香及其衍生物紫外光固化不饱和聚酯的相对速度

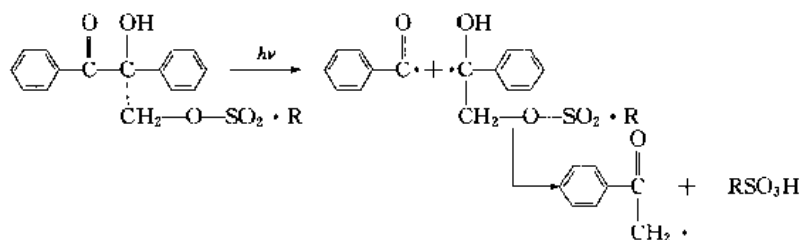
R_1	R_2	相对速率 ^①
H	COCH ₃	0.30
H	H	0.35
CH ₃	H	0.35
CH ₂ CH=CH ₂	H	0.32
C ₆ H ₅	H	0.375
H	C ₆ H ₅	0.43
CH ₂ OH	H	0.75
CH ₃	CH ₃	0.75
CH ₂ OH	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	0.75
H	CH ₃	0.9
(CH ₂) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0.9
CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	1
OCH ₃	CH ₃	1
H	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	1

① 相对速率是据达到 >6H 铅笔硬度所需时间计算数值。

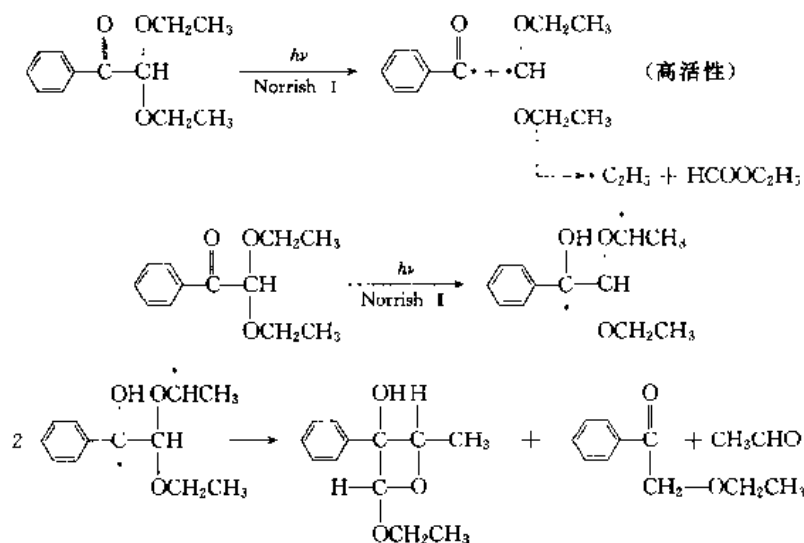
苯偶酰缩醛也是安息香类光引发剂的一种,其中最重要的是二甲氧基- α -苯基苯乙酮,它的主要光解方式也是 Norrish I 型裂解。室温时,裂解产物以苯甲酸甲酯为主。



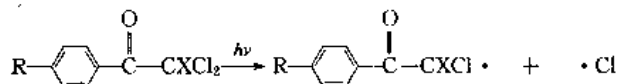
安息香磺酸酯原先是酸性固化体系的光引发剂，后来发现它也是一种较好的自由基聚合光引发剂。它们的初级光化学反应是由激发三线态的 α -断裂产生苯甲酰与 β -磺酰基烷基羰基自由基对，然后迅速释放出磺酸，形成苯甲酰甲基自由基。



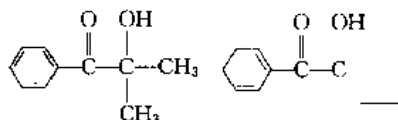
苯乙酮衍生物也是重要的光引发剂，它也被认为是安息香衍生物光引发剂。苯乙酮衍生物光引发剂主要有两类，他们是二烷氧基苯乙酮和氯化苯乙酮衍生物。二氧乙基苯乙酮光裂解方式除 Norrish I 型的外。大多是经 Norrish I 型（分子内夺氢）光裂解，生成双自由基作为链引发活性中心，它们裂解按 Norrish I 和 Norrish II 型进行的比例数为 1:2。



二氯和三氯代苯乙酮的光裂解是以 β -断裂为主。



这里的 R 代表烷基或氢原子, X 代表氢原子或氯原子。苯乙酮系列新品种有 α -羟基- α , α -二甲基-苯乙酮和 1-苯甲酰基环己醇。



10.4.4 光敏剂

作为光敏剂（一般指三线态光敏剂）要能吸收大部分光，且三线态能量高于被敏化物质

的三线态能量,即要求光敏剂 S_1 和 T_1 的能级介于被敏化物质 S_1 和 T_1 的能级之间。不仅如此,还要求光敏剂具有较高系间窜跃量子效率 ($\Phi_{ST} \approx 1.0$) 和较长三线态寿命。只有满足上述条件,被激发的光敏剂才能将其能量有效的转移到其它分子上去,这意味着光敏剂必须向基态系间窜越时发生快速电子能量转移,而不发生三线态光敏剂的快速光化学反应。例如具有高三线态能量 ($330.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的二苯基甲酮就不是光敏剂,因为它处在三线态时会发生快速的断键反应。应用较多的三线态光敏剂是芳香酮,如苯乙酮、二苯甲酮等,它们的单线态-三线态能级分裂小,三线态能量高,并且系间窜越效率高。一些三线态光敏剂的重要参数列于表 10-5 之中。

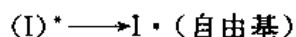
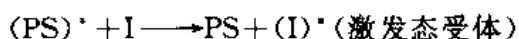
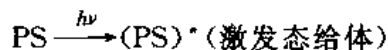
表 10-5 三线态光敏剂的重要参数

化合物	E_S	E_T	τ_S	τ_T	T_1 构型	Φ_{ST}
	kJ/mol		s			
苯	460.55	351.69	约 10^{-7}	10^{-6}	π, π^*	0.2
丙酮	约 355.88	约 326.57	10^{-9}	10^{-5}	n, π^*	1.0
氧杂蒽酮		309.82	—	—	π, π^*	1.0
苯乙酮	约 330.76	309.82	10^{-10}	10^{-4}	n, π^*	1.0
对三氟甲基苯乙酮	约 347.50	297.26	—	—	n, π^*	1.0
二苯甲酮		288.89	10^{-11}	10^{-4}	n, π^*	1.0
菲	347.50	280.52	约 5×10^{-8}	10^{-4}	π, π^*	0.9
硫杂蒽酮	326.57	约 272.14	—	—		—
蒽醌	—	259.58	—	—	n, π^*	1.0
4-苯基二苯甲酮	322.38	255.39	—	10^{-4}	π, π^*	1.0
米蚰酮	—	255.39	—	—	—	1.0
蒽	385.19	255.39	10^{-7}	10^{-4}	π, π^*	0.7
2-乙酰基蒽	326.57	247.02	—	10^{-4}	π, π^*	1.0
1-乙酰基蒽	318.20	238.65	—	10^{-4}	π, π^*	1.0
联乙酰	约 251.21	230.27	10^{-8}	10^{-3}	n, π^*	1.0
苯偶酰	约 247.02	226.09	约 10^{-8}	10^{-4}	n, π^*	1.0
蒽醌	约 230.27	209.34	约 10^{-8}	—	n, π^*	1.0
蒽	322.38	205.15	约 10^{-6}	—	π, π^*	0.3
蒽	318.20	196.78	约 5×10^{-9}	10^{-4}	π, π^*	0.7
9, 10-二氧蒽	约 209.82	167.47	约 5×10^{-9}	10^{-4}	π, π^*	0.5
菲	276.33	约 146.54	5×10^{-9}	—	π, π^*	0.005

光敏剂的作用机理一般认为有 3 种,它们是能量转移机理,夺氢机理(光还原机理)和生成电荷转移复合物机理。

(1) 能量转移机理

光激发的给体分子(光敏剂 PS)和基态受体分子(光或热引发剂 I)之间发生能量转移,能产生引发聚合反应的初级自基。

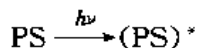


由此可见,光敏剂不发生化学反应,初级自由基是激发态受体分子在能量转移过程中或转移之后发生化学反应所形成的。

过氧化苯甲酰 (BPO) 被芳香羰基化合物 (如二苯甲酮、苯乙酮和蔡乙酮) 的光敏分解是能量转移形成初级自由基的一个例子。三线态能量大于 $230.27\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的芳香羰基化合物, 都能敏化 BPO 的光分解过程。

(2) 夺氢机理 (光还原机理)

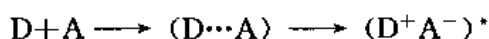
激发态的光敏剂分子与含活泼氢的给体之间作用产生引发聚合的初级自由基



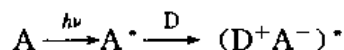
这类夺氢反应效率主要与 3 个因素有关: (a) 三线态构型 $T_{n-\pi^*} > T_{\pi-\pi^*} > T_{CT}$; (b) 氢给体的键强度; (c) 羰基化合物的三线态能量。

(3) 电荷转移复合物 (CTC) 机理

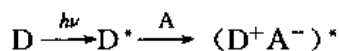
电子给体 (D) 与电子受体 (A) 由于电荷转移作用生成 CTC 时, 可能生成激发态 CTC



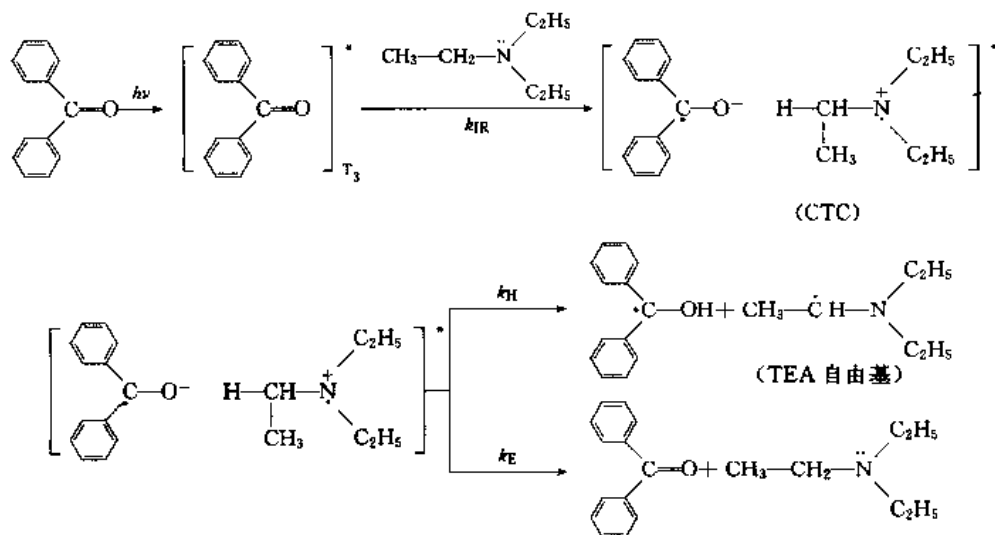
有些体系在基态不能形成 CTC, 但在激发态却能形成 CTC, 这是因为 D 或 A 在受光照激发时, 会促进 CTC 的生成



或



例如二苯甲酮 (BP) - 三乙胺 (TEA) 体系引发聚合时, BP 的 $n\pi^*$ 激发三线态与三乙胺形成激基复合物, 然后在其紧密离子对内质子转移产生半频哪醇自由基和 TEA 自由基。TEA 自由基引发聚合, 而半频哪醇自由基主要起链终止作用



式中, k_{IR} 为电荷转移特征速率常数; k_E 为逆向电荷转移速率常数; k_H 为质子转移速率常数。

10.4.5 光敏涂料

光敏涂料的主要组成是树脂 (预聚体)、稀释剂 (单体)、交联剂 (多官能团单体) 和光引发剂或光敏剂等。将具有成膜性能的预聚体与稀释剂、交联剂、光敏剂等混合, 在光作用下体系发生共聚, 交联形成网状化的聚合物膜。

在 10.4.1 节引言中已经提及, 作为光敏涂料主要成分的预聚体有 3 类。目前已商品化的有不饱和聚酯和丙烯酸树脂。丙烯酸树脂是随光固化树脂应用范围不断扩大而发展起来的, 已

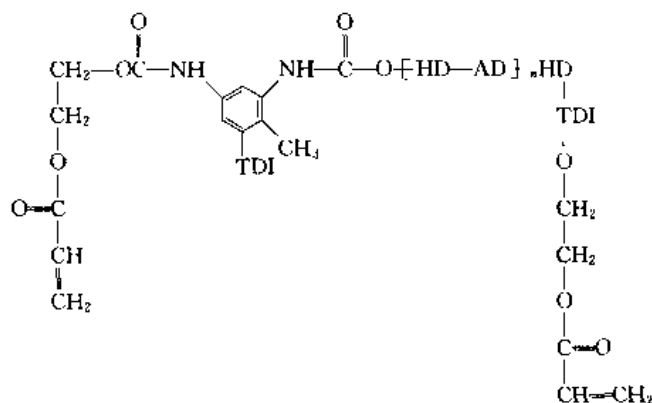
开发成功的有丙烯酸聚酯树脂, 丙烯酸聚氨酯树脂, 丙烯酸聚氨基树脂, 丙烯酸环氧树脂和丙烯酸聚醚树脂等。然而, 不饱和聚酯仍然是当前应用最广泛的光敏涂料树脂。苯乙烯-聚酯体系是在聚酯骨架上带有不饱和键的不饱和聚酯树脂与烯类单体的共聚物, 这是典型的紫外光敏涂料。例如, 由 1,2-丙二醇、邻苯二甲酸酐和马来酸酐共聚(摩尔比为 2:1:0.5)的光敏涂料兼有硬度高、坚韧性和耐溶剂性的特点。

由于不饱和聚酯分子量较高、粘度较大、聚酯本身的骨架交联速率较慢, 所以一般可以加入烯类单体稀释剂来获得良好使用性能的光敏涂料。对于不饱和聚酯体系常用的各类稀释剂的反应活性次序如下。

苯乙烯 > 乙烯基甲苯 > 对氨基苯乙酸 > 叔丁基苯乙烯

含有不饱和键的聚氨酯, 一般是通过含有羟基的丙烯酸或甲基丙烯酸单体与多元异氰酸酯共聚而获得带有丙烯酯基的聚氨酯, 该聚氨酯能发生自由基型光聚合。例如, 由己二酸和己二醇反应制得的具有羟端基的聚酯, 该聚酯与甲苯二异氰酸酯反应, 最后再与丙烯酸羟乙酯反应可得如下结构的光敏预聚体。

为降低光敏涂料的粘度, 可在涂料配方中加入适量润湿剂, 或选用低粘度树脂以及加入适当的活性稀释剂。活性稀释剂单体可以是单官能团的, 也可以是多官能团的(称为交联剂)。



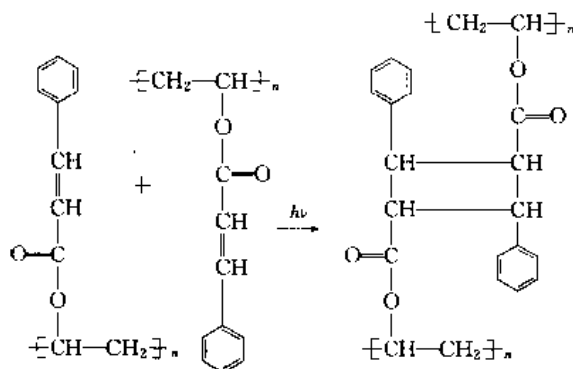
10.4.6 光敏抗蚀剂

20 世纪 70 年代初, 电子工业进入了大规模集成化时代。集成电路是在单晶硅片上用细微的加工制造出密度极高的随机存贮器。它的起始材料是用表面覆有绝缘氧化层的 P 型半导体硅。在制造晶体管时, 需要在 P 型半导体材料表面除去源区和漏区的氧化层, 保留其余部分的氧化层, 再用扩散的办法掺入 n 型杂质, 使局部变为 n 型半导体。在这种细微的加工中分辨率要求到 $1\mu\text{m}$ 以下。光敏抗蚀剂的成功应用实现了这种可能性。半导体表面氧化层的除去一般可以用化学腐蚀法, 需要保留的地方不能被腐蚀, 因此, 可在氧化层表面涂上一类感光树脂, 再覆上一层掩膜后进行曝光。使用光照技术, 使这类抗蚀剂在短时间内发生光化学反应, 发生光化学反应部分的树脂可被洗去。见光部分可被洗掉, 未见光部分被保留下来, 在腐蚀时起到保护氧化层的作用。最后再除去这层掩膜, 在基材上得到与光照掩膜一致的图形, 这种树脂称为正性光敏抗蚀剂。若光敏抗蚀剂未曝光部分可被洗去, 光照区被保留下来, 那么基材上得到的图形和掩膜相反, 这种材料称为负性光敏抗蚀剂。这种方法称为光刻法, 作为抗蚀剂层的感光树脂材料称为光敏抗蚀剂或光刻剂。

光刻法光源常用汞灯, 其紫外光波长为 $300\sim 400\text{nm}$, 实际可达的线条最小宽度为 $3\mu\text{m}$ 。要提高分辨率, 使线条宽度减小到亚微米 ($0.1\mu\text{m}$), 纳米 ($0.001\mu\text{m}$), 就要用更短波长的远紫外 (250nm) 的光源或电子束和 X 射线等高能射线 ($0.1\sim 0.001\text{nm}$)。用紫外光源的汞灯时,

光敏抗蚀剂主要靠分子结构中存在的吸收紫外光的发色团吸收紫外光后发生的光化学反应。用高能射线时,其能量已能引起分子中碳—碳单键的反应,发生一系列交联或降解反应。从而使光敏抗蚀剂的溶解性能发生明显的变化。电子束光刻技术是发展大规模集成电路的基础。

常用的紫外光光敏抗蚀剂有负性和正性之分。聚乙烯醇肉桂酸酯是一种常用的负性光敏抗蚀剂,它在紫外光作用下发生二聚环化反应,最终形成交联聚合物。



线型的聚乙烯醇肉桂酸酯能溶解于溶剂,交联结构的二聚体则不溶于溶剂。因此在曝光后,见光部分发生交联反应而不再溶解于溶剂,经有机溶剂显影后,最后形成负的影像。

这种光化学反应的量子效率 Φ 和转化率 X 有关,且聚合物处不同的聚集态时,量子效率的变化又有所不同。图10-11中A线为结晶型肉桂酸固体,它是一条水平直线,说明晶格中所有肉桂酸处于相同的环境,彼此靠得很近,所以二聚环化易发生,反应的量子效率 Φ 较高,且不受转化率影响。直到晶格因化学反应被破坏为止。B和B'线是聚乙烯醇肉桂酸固体膜分别在25°C和77K情况下的光化学反应,反应初期量子产率较高,随转化率升高 Φ 迅速下降,至 X 达40%~50%时,量子产率已趋近于零。这说明在非晶态的固态膜中,尽管各基团的化学组成和结构都相同,但各分子的化学环境不尽相同,有的反应基团相距较近,处于可活化状态,能发生二聚环化反应;有的反应基团相距较远,不能发生反应,结果使 Φ 随 X 很快下降。C线是聚乙烯醇肉桂酸酯溶液的情况,系统中可反应基团的浓度受反应基团运动中相遇的概率限制,致使反应开始时量子产率较低,随转化率 X 的增加,量子产率 Φ 下降缓慢。

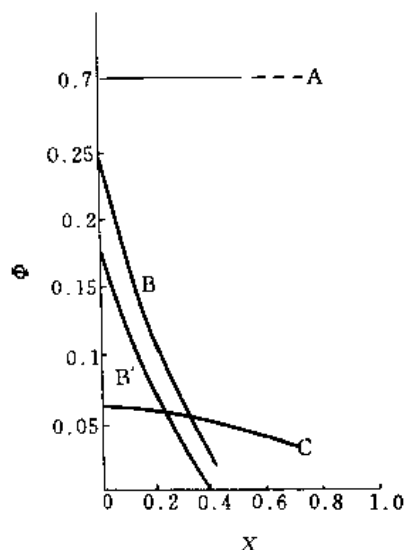
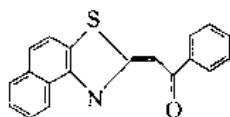


图10-11 不同状态中肉桂酸酯的光化学反应

聚乙烯醇肉桂酸酯本身是光敏高分子,发色团 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 吸收波长为300nm的光子能量后,可发生交联反应,量子产率为0.25。通常使用的紫外光源为汞灯,其强发射谱谱线波长为334、365、407和437nm,与聚乙烯醇肉桂酸酯发色基团的吸收光谱重叠不多,因此光化学反应速率很低,通常使用中加入光敏剂,以提高反应速率。*N*-甲基-2-苯甲酰基- β -萘并噻唑啉就是一种对聚乙烯醇肉桂酸酯有效的光敏剂其紫外吸收光谱中最强吸收为400nm,消光系数为 $4 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,系间窜越量子产率 $\Phi_{\text{isc}} = 0.6$ 。

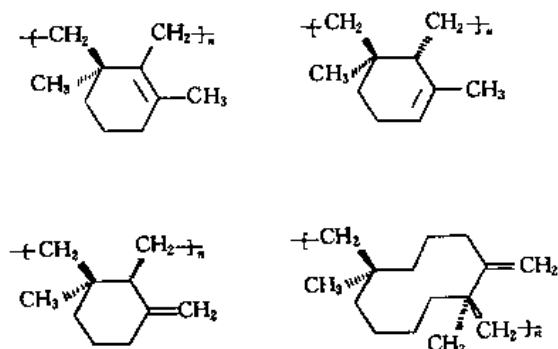


实践证明凡是三线态能量接近或高于肉桂酸酯基的化合物才会对肉桂酸酯交联反应有光敏作用, 光敏剂的系间窜跃有较高的量子产率。表 10-6 列出一些光敏剂三线态活化能和光敏作用的结果。聚乙烯醇肉桂酸酯的敏化过程的第一步是光敏剂吸收紫外光成为激发态的单线态, 再经系间窜跃至三线态, 通过三线态能量传递, 使肉桂酸酯基激发成三线态, 进而发生交联反应。

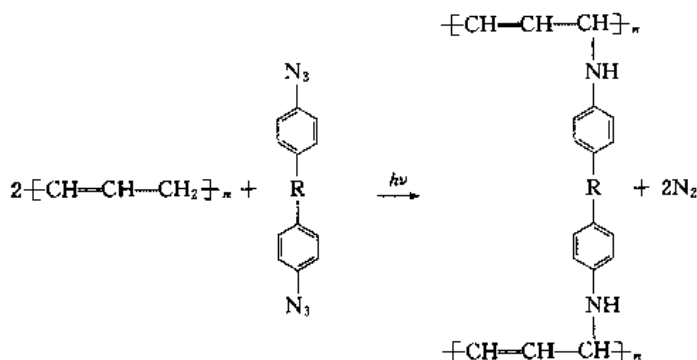
表 10-6 三线态活化能和光敏作用

化合物	三线态活化能/(kJ/mol)	光敏作用	化合物	三线态活化能/(kJ/mol)	光敏作用
二苯酮	286.80	+	对硝基苯胺	230.27	+
2-乙酰萘	248.28	+	蒽酮	223.16	-
1-乙酰萘	236.14	+	肉桂酸酯	234.88	

另一类重要的负性光敏抗蚀剂是环化橡胶, 它的成像原理也是聚合物和光敏剂光刻工艺过程中的光交联反应。环化橡胶的结构比较复杂, 通过高温核磁共振分析, 环化橡胶有下列 4 种环状结构。



环化橡胶的光敏剂限于双叠氮化合物, 代表性的化合物是 2,6-双(4'-叠氮苯亚甲基)-4-甲基环己酮, 其结构式和紫外光谱见图 10-12。该化合物的最大吸收在 360nm 处, 接近汞灯光源的强发射谱线。双叠氮化合物在紫外光作用下与环化橡胶发生如下交联反应。



正性光敏抗蚀剂中最广泛使用的聚合物是酸催化酚醛树脂, 俗称诺伏拉克树脂。酚醛树脂本身无光敏性, 光化学反应是依靠光敏剂的吸收作用。图 10-13 为诺伏拉克树脂和光敏剂的吸收光谱, 由图可见, 对汞灯的强发射波长诺伏拉克树脂无吸收, 光敏剂有吸收。

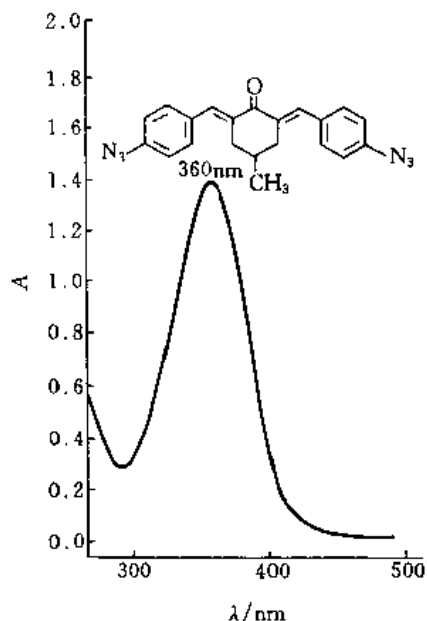


图10-12 2,6-双(4'-叠氮苯亚甲基)-4-甲基环己酮
紫外吸收光谱

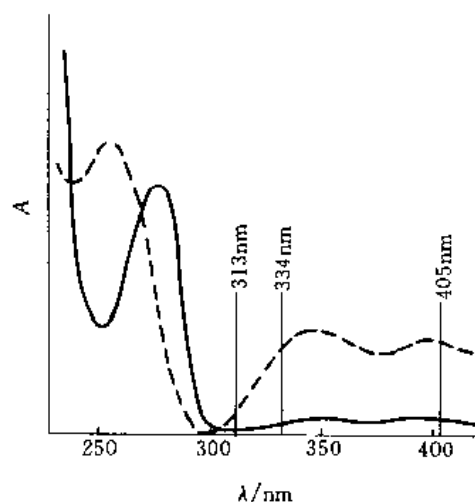
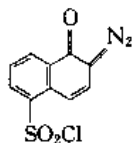


图 10-13 诺伏拉克树脂和光敏剂的吸收光谱
实线—诺伏拉克树脂；虚线—光敏剂

常用的光敏剂为含重氮氧化物或邻醌重氮化合物光敏单位。如 1-萘醌, 2-重氮-5-磺酰, 分子式如下



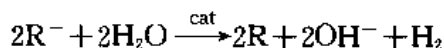
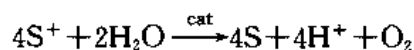
除一般正性和负性光敏抗蚀剂外, 光致变色抗蚀剂还有远紫外光敏抗蚀剂、电子束和 X 射线抗蚀剂等。

10.4.7 太阳能的化学转换

太阳辐射到地球上的总能量是 $3 \times 10^{34} \text{ (J} \cdot \text{y}^{-1})$, 约为人类消耗能量的一万倍。其中紫外区域 (400nm 以下) 仅占 5%, 可见光区域的能量要占 50% 左右, 因此, 可见光区域的能量的利用具有重大意义。目前, 太阳能的利用仅限于通过太阳能电池, 将太阳能量转化成电能。然而, 将太阳能转化成化学能的研究却很少进行。

(1) 均相体系的光电子转移反应

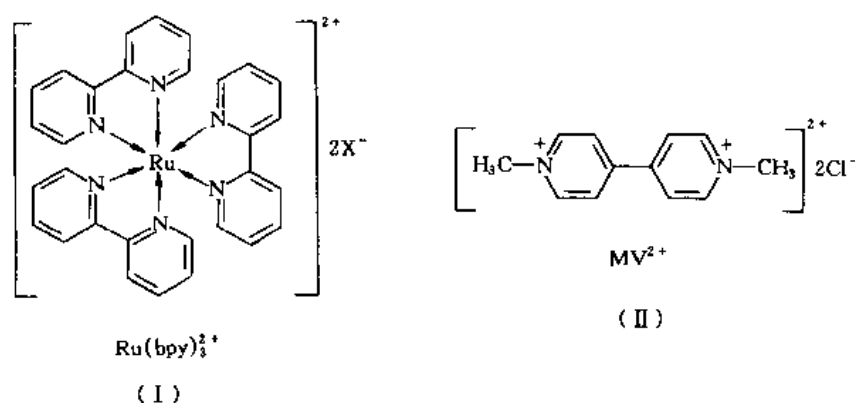
太阳能的化学转换是利用光电子转移反应。水经光分解作用变成氢和氧, 它们可作为能源贮存起来, 这一过程的基本原理是通过光敏剂 S 进行的, 光敏剂 S 吸收太阳能后形成激发态 S^* , 随后 S^* 与猝灭剂 R 作用, 将电子转移给 R, 形成 S^+ 和 R^- 并发生如下反应



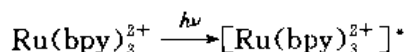
反应的结果, S 和 R 没有变化, 太阳能作用使 H_2O 分子分解成 H_2 和 O_2 太阳能也由此转化成了化学能。这就是光引起的电子转移反应, 称为光电子转移反应。

目前研究最多的一个有效光敏剂是二价钌正离子的有机络合物, 如三(2,2'-联吡啶) 钌

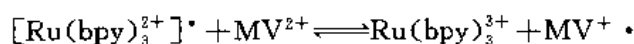
(I) 络合物, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{X}_2^-$ (I), 猝灭剂为二氯-1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶, $\text{MV}^{2+}\text{Cl}_2^-$ (II)。



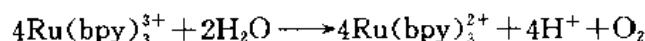
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在水中吸收光波的最大值为 450nm, 接近太阳光的最大值 500nm (消光系数为 $1.3 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。因此, 在太阳光下 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被激发成激发态



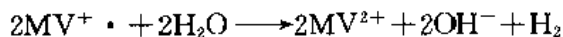
激发态寿命为 650ns, 它与 MV^{2+} 能迅速发生电子转移反应



$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 的电极电势为 1.27V, 可以氧化水, 产生氢气



$\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+ \cdot$ 的电极电势为 0.44V (pH=7), 在铂催化剂存在下可以还原质子, 产生氢气

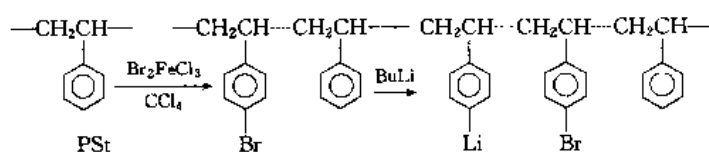


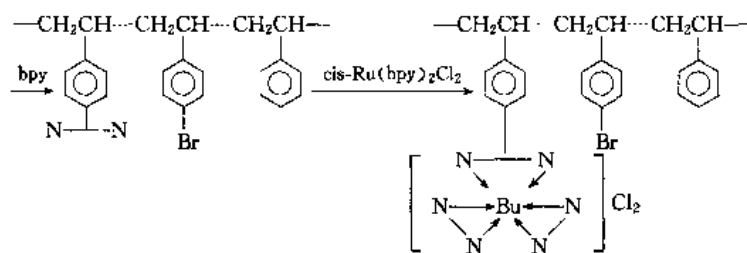
整个过程吸收了光能 $h\nu$, 使 H_2O 分解成 H_2 和 O_2 , 由此光能转换成了化学能。但不幸的是在均相体系中这种能量转换效率很低。原因是上述第二步反应中存在逆反应, 要提高能量转换效率, 必须获得有效抑制上述逆反应的方法。

(2) 非均相体系的光电子转移反应

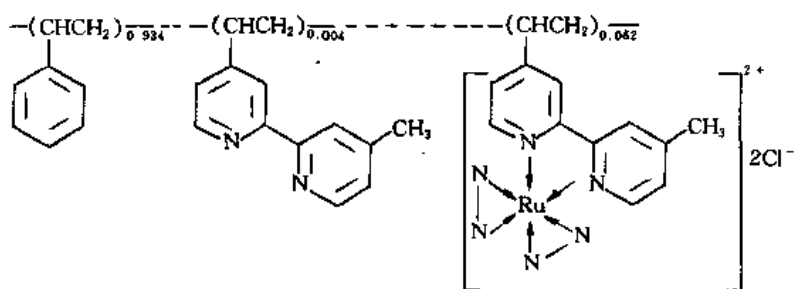
非均相体系的研究目的就是为减少均相体系中反应产物 S^+ 和 R^- 的逆反应。非均相体系可分为两类: 一类是小分子聚集体的胶束; 另一类可以是高分子、双层膜、非水溶性的高分子和高分子胶乳等。

光电子转移反应使电子给体 D 生成 D^+ , 电子受体 A 生成 A^- 。阴离子表面活性剂在水中形成胶束, 胶束的表面带有电荷, 在胶束静电力作用下, 带负电荷的受体 A^- 被排斥, 而带正电荷的 D^+ 受吸引, 以致 D^+ 和 R^- 再结合的可能大为降低。例如, 在十六烷基三甲基铵的水溶液中, 反应前 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 CnMV^{2+} 均在胶束外面, 反应后, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 受到更强的吸引力, 溶解在胶束里面, 而 $\text{CnMV}^+ \cdot$ 则仍在胶束外面, 以致它们受胶束的阻隔而不易结合。由于这种分子集体稳定性差, 实用性不够强。





高分子体系构成的非均相体系已有很多研究。含 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 络合物或 MV^{2+} 的功能高分子体系是一个成功的例子，它由上列过程制得（其中 N—N 结构表示 2,2'-联吡啶类化合物）。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 也可以结合在聚合物中，形成一种溶于有机溶剂而不溶于水的聚合物，如下列物质，这种聚合物在水相中形成宏观的非均相体系。这种含 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 共聚物与 $\text{RuO}_2/\text{PbO}_2$ 催化剂构成的体系可以氧化水，产生氢气^[18]。

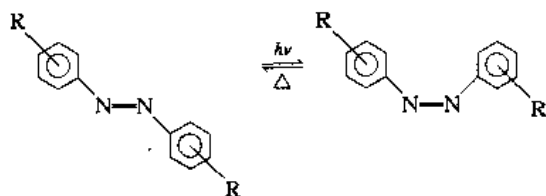


在水溶性高分子中含有大量羧基和磺酸基亲水基团，依靠羧基的阴离子对光电子转移反应的产物产生吸收和排斥作用，构成了微观非均相体系，从而降低光电子转移反应的逆反应速率。

10.4.8 光致变色功能高分子

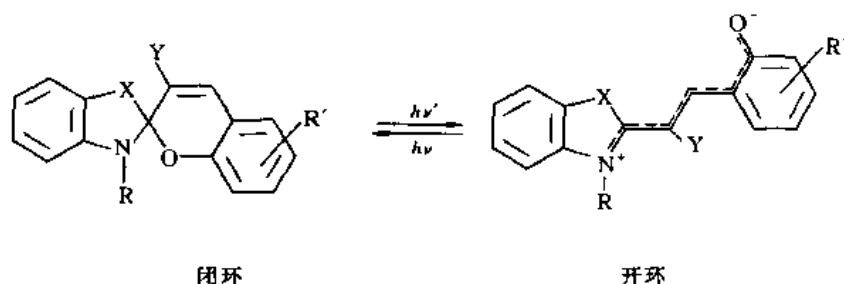
在光作用下能可逆地发生颜色变化的化合物称为光致变色化合物或光致变色体。有机化合物的光致变色现象与其分子结构变化密切相关。研究较多的光致变色功能材料有三类：它们是含偶氮苯类、含螺苯并吡喃类和含硫堇、噻嗪衍生物类化合物。

含偶氮苯的光致变色性能是由偶氮苯的顺反异构现象引起的。偶氮苯在光的作用下，从反式结构转变为顺式结构，而顺式结构由于空间位阻很大，在加热时又能回复到稳定的反式结构。



反式结构中两个苯环和偶氮的双键是共平面的，形成较大的共轭体系，分子稳定，吸收光波长较长；顺式结构由于空间位阻增加，致使偶氮苯分子共面性差，共轭性下降，分子稳定性差，吸收光波长也变短。

含螺苯并吡喃类光致变色物质的变色反应如下



上式中 $X=\text{CMe}$, $Y=\text{H}$; 或 $X=\text{S}$, $Y=\text{Me}$; $h\nu'$ 为紫外光; $h\nu$ 为可见光。螺苯并吡喃分子吸收紫外光后, 环中 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂, 并发生分子内旋转, 产生上式表示的开环结构, 该分子的结构接近于平面状态, 产生 π 电子的共轭, 吸收光谱发生红移, 如图 10-14 所示。

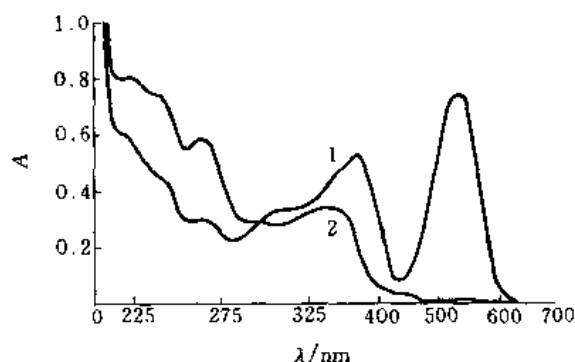
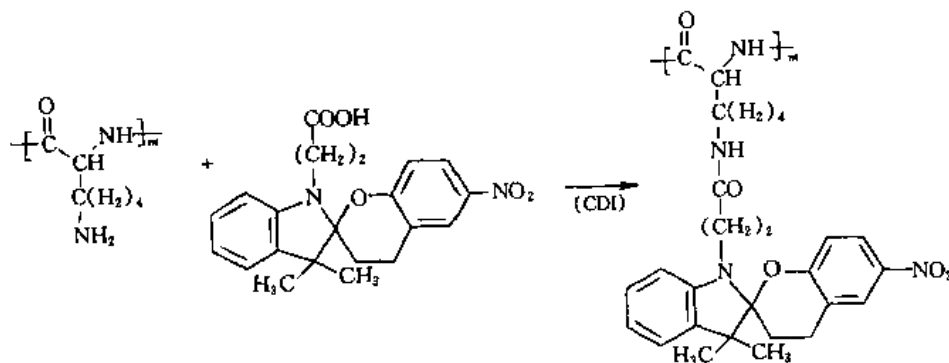
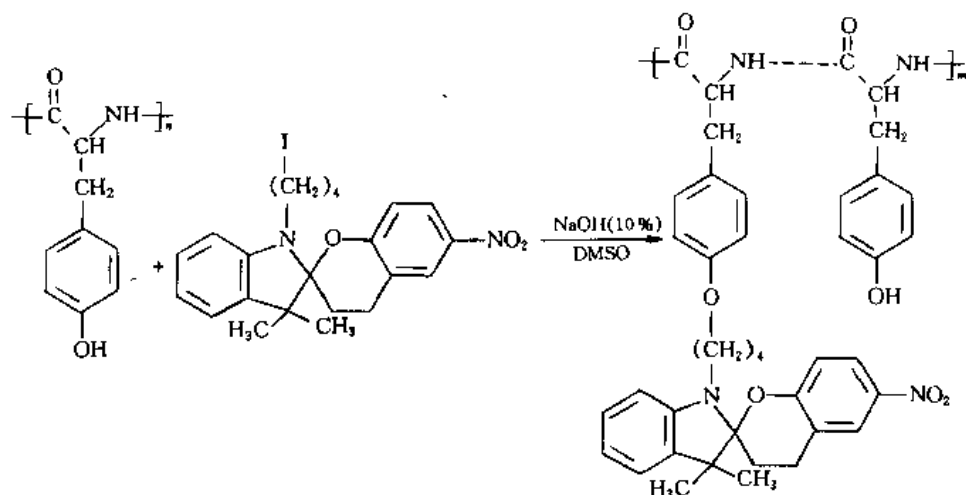


图 10-14 1,3,3-三甲基二氢吲哚-6'-硝基螺吡喃溶液 ($3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 6°C 时的吸收光谱
1—紫外光照射后; 2—紫外光照射前

开环后的化合物吸收可见光后又能回到闭环状态。溶剂对开环后化合物的最大吸收波长及退色回复速率有显著影响, 若加热开环后的化合物, 它的退色速率将变得非常大。

将螺苯并吡喃接到聚合物支链或主链上都可以得到固体光致变色高分子材料, 常见的聚合物有聚甲基丙烯酸甲酯和聚氨基酸等。在固体材料中螺苯并吡喃的退色速率不仅和材料性质有关, 还与温度有很大关系, 当温度高于聚合物的玻璃化温度 T_g 时, 速率有明显的增加, 这说明分子的链段运动对光致变色体结构变化的重要性。例如, 含有螺苯并吡喃的聚酪氨酸和聚赖氨酸可由下式反应得到





从表 10-7 可见含有光致变色体的聚酯氨酸 P 在紫外光照射后, 有两个吸收极大值, 且溶剂影响很小; 而小分子模型化合物 M 上只有一个最大吸收值, 且溶剂影响很大。

表 10-7 含有光致变色体的聚酯氨酸 P 及其模型化合物 M 在紫外光照射后的最大吸收位置

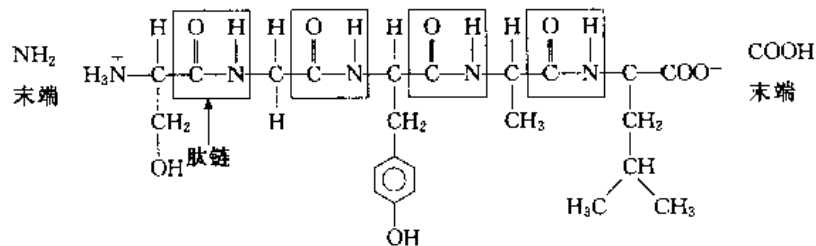
溶 剂	最大吸收值/nm		溶 剂	最大吸收值/nm	
	M	P		M	P
乙二醇	530	520 553	丙 酮	578	522 558
甲 醇	534	不溶	吡 啶	590	530 568
二甲基甲酰胺	567	526 560	四氢呋喃	591	529 563

上述光致变色体随光致变色效应产生的同时, 由于结构的原因, 还会出现一些有趣的力学现象。这种光力学现象是由于高分子链段构象变化所致, 分子的开环和闭环使材料整体尺寸发生改变, 产生可逆收缩—膨胀的光力学现象^[20]。

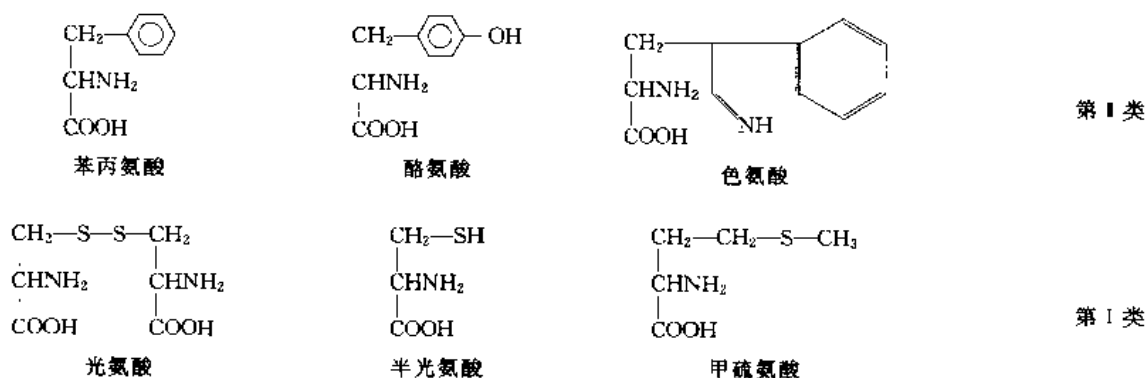
10.4.9 生物体系的光化学现象

生物体系中蛋白质、酶和核酸等物质与紫外可见光作用的效应属于光生物化学研究范畴。

酶本质上是蛋白质, 蛋白质是由许多氨基酸以共价肽键连接而成的化合物, 氨基酸连接的基本方式是肽链—CO—NH—。最简单的肽是由两个氨基酸组成的叫做二肽, 其中含有一个肽键。多肽的情况以此类推。肽链中氨基酸由于参加肽键的形成, 已不是原来的完整分子, 所以称为氨基酸残基。肽的命名是从肽链的 NH₂ 末端的氨基酸残基开始, 称为某氨基酸酰某氨基酸酰……某氨基酸。例如, 具有下列化学结构的五肽被命名为丝氨酰甘氨酰酪氨酰丙氨酰亮氨酸。



构成蛋白质的氨基酸有 20 种, 光化学研究中感兴趣的有两类。下面列出这两类的几个氨基酸



在光生物学与光化学研究中常用大于 240nm 波长的紫外光 (通常用 254nm 紫外光) 大多数氨基酸不吸收此波长的光。芳香氨基酸、含有肽键和二硫键的蛋白质以及多肽则有吸收。肽键最大吸收波长在 180~190nm, 随着波长增加吸收很快降低, 但即使是波长为 254nm, 肽键断裂的量子产率仍然很大。胱氨酸和半胱氨酸在酸性溶液中对波长大于 230nm 的紫外光不吸收, 但在碱性和中性溶液中则有吸收, 甚至对波长大于 250nm 的紫外光仍有吸收, 这些事实说明胱氨酸是能影响蛋白质功能的最敏感的“靶”。

在室温下测量紫外光对在有氧溶液中的胰蛋白酶的失活作用, 将这种作用光谱与其吸收光谱加以比较, 这两种光谱是不平行的, 说明酶失活作用的量子效率与照射光波长有关。因为不同氨基酸组成的蛋白质不仅具有不同的吸收光谱, 而且具有不同的蛋白质失活的光敏感性。一个含有低含量胱氨酸的酶, 其酶失活作用光谱会与此酶吸收光谱平行。由此可见, 由 254nm 波长的紫外光作用于酶, 其失活的量子效率取决于酶分子中的胱氨酸残基数量 (胱氨酸有相对大的吸收系数)。图 10-15 表明了许多不同的酶 (每一点代表一种蛋白质) 的紫外光失活的量子效率。蛋白质中的胱氨酸残基相对含量愈高, 酶失活量子产率也愈高 (图中 R 表示核酸酶, CA 表示过氧化氢酶)。

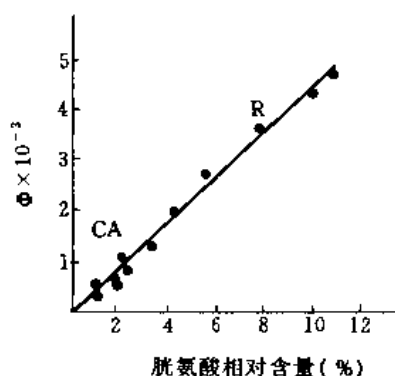


图 10-15 254nm 紫外光照下, 酶中的胱氨酸相对含量与酶失活量子产率的关系

McLaren & Shugar 1965 年曾在其书中总结了紫外光对氨基酸作用的敏感性问题。光化敏感性可定义为 $\epsilon \times \Phi$, ϵ 是物质的摩尔消光系数, Φ 是吸收光导致化学反应的量子产率。表 10-8 是在 254nm 波长紫外光作用下, 几种化合物 (也是蛋白质中的最重要生色团) 的上述参量值。从 $\epsilon \times \Phi$ 栏中可见, 胱氨酸是最敏感的“靶”, 接着光敏性下降的次序是色氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、肽键与组氨酸等。

表 10-8 一些重要化合物的光敏性

化合物	ϵ	Φ	$\epsilon \times \Phi$	化合物	ϵ	Φ	$\epsilon \times \Phi$
胱氨酸	270	0.13	35.1	酪氨酸	320	0.002	0.6
色氨酸	2870	0.004	11.5	肽键	0.2	0.05	0.01
苯丙氨酸	140	0.013	1.8	组氨酸	0.24	<0.03	<0.0072

蛋白质中另一种重要的氨基酸是色氨酸, 色氨酸是几种芳香氨基酸中唯一能吸收日光中紫外线的氨基酸, 而且它的光化学产物在生物化学中甚为重要, 所以在光生物学中特别受到重视。

色氨酸在蛋白质中是最常见的一种芳香氨基酸，在蛋白质中较稳定，它出现在 α -螺旋或非正常结构中的概率比出现在 β -结构中大。在球蛋白中色氨酸的位置分别大约是15%在蛋白质表面；44%在蛋白质内部，41%处于两者之间，它是一种疏水性能很强的氨基酸残基。因此，色氨酸在蛋白质折叠中起着成核的功能。

用大于290nm的紫外光激发色氨酸，就会产生一种重要的光化学产物——甲酰犬尿酸(NFK)。从光生物学角度看，这是一个具有广泛生物活性的物质，它可与DNA结合，可抑制大分子合成，抑制减数分裂，并抑制触酶与前列腺素-5羟脱氢酶的活性。人的皮肤可透过20%的日光中的UVB(280~315nm)(医学上将紫外光分为UVA、UVB、UVC)，可直接使色氨酸光分解产生NFK，NFK又会引起或加强细胞水平的光敏化损伤。体外研究证明，掺入到蛋白质中的色氨酸可直接被UVB作用产生NFK。眼睛的水晶体蛋白质也可直接受UVB作用，形成NFK，NFK的形成可导致蛋白质-蛋白质的交联作用，从而形成老年性白内障。

参 考 文 献

- 1 温树林. 现代功能材料. 北京: 科学出版社, 1983
- 2 李善君, 纪才奎等. 高分子光化学原理及应用. 上海: 复旦大学出版社, 1993
- 3 陈义镛. 功能高分子. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
- 4 Lakowicz J R. Principles of Fluorescence Spectroscopy of Photochemistry. Chichester, Wiley, 1978
- 5 Heine H G, et al. Ang. Chemie (Applied Polymer Symposium), 1975, 26, 157
- 6 Turro N J. Modern Molecular Photochemistry. Benjamin/Cummings Publishing Co. 1978, 352
- 7 Watt R W. U. S. 1974, 794 (Pat. 3); 576
- 8 Agnihotri R K, et al. Macromolecules. 1981, 14; 100
- 9 Jain K, Willson G G and Lin B J. IBM J. Res. Develop. 1982, 26, (2); 151
- 10 Symposium on Photoelectrochemical Processes (1981; Denver)
- 11 Kaneko M and Yamada A. Advance in Polymer Science. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 1984, 2-49
- 12 Brugger P A, et al. J. AM. Chem. Soc. 1981, 103; 320
- 13 Ford W E. Nature. 1978, 174; 507
- 14 Keneko M, et al. Inorg. Chim. Acta. 1980, 44; L289
- 15 Keneko M, et al. J. Polymer Sci. Polym. Lett. 1982, 20; 293
- 16 Keneko M, et al. Chem. Lett. 1982, 619
- 17 Smets G. Pure and Appl. Chem. 1972, 30; 7
- 18 Smets G. Adv. in Polymer Sci. 1983, 50; 38

第 11 章 功能转换材料

现代科学技术的迅猛发展需要各种特殊功能的材料。因此,具有特殊功能的材料也就成为众多科学技术人员的研究目标。功能转换型材料是指这样一类具有特殊功能的材料,两种不同形式的能量可以通过这种材料的介质得以相互转换。功能转换型材料在生物、医学、航天、军事等几乎所有科学技术领域中有着广泛应用,也是目前新材料研制的主要对象之一,特别是有机功能转换材料,由于有机高分子材料易于加工成型,更是受到人们的广泛的瞩目。

功能转换型材料有很多类,最多的是涉及光、电、磁、力和热能量间的相互转换的材料,还有磁光材料和声光材料。功能转换材料的各种有用性能和复杂的功能转换机理给研究人员开拓了一个宽广的研究领域。特别是信息工业的发展,必将很大程度地依赖于各种功能转换材料的研究和开发。

11.1 压电材料

某些物质受到外力作用时可产生电荷,反之,对物质施加电压时,材料也会产生变形。这种可使机械能与电能相互转换的材料称为压电材料。压电材料受机械压力时产生的电极化值与应力成正比,符号取决于所施加应力的方向。材料受力产生电极化的现象称为正压电效应;相反,在电场作用下产生一个与场强成正比的应变现象称为逆压电效应。

压电材料中研究较多的是石英晶体,石英晶体的压电能量转换效率不太高,但能量转换性能非常稳定,几乎没有内耗,所以被广泛用于能量转换精度要求高的场合,如超声波元件、标准时钟等。近年来,压电半导体用在微声技术上作为制造换能器的研究发展很快。

石英晶体属三方晶系 D_3 点群,晶体外形为六角柱体,存在 1 个 C_3 轴和 3 个 C_2 轴对称元素。晶体的 C_3 轴 (Z 轴) 是一个光对称轴,称为光轴。垂直于 C_3 轴的 3 个 C_2 轴 (在 X_1, X_2, X_3 方向,即晶体中 a 轴),称为压电轴。垂直于 Z 轴和 X 轴的 Y 轴不是对称轴。若沿 Y 轴方向施加一个应力,正压电效应将使垂直 X 轴的晶体材料 (设为长方体,坐标原点在长方体中心, X, Y, Z 分别通过三个不平行面中心) 对应的两个表面上出现大小相等、符号相反,且与应力大小成正比的电荷。沿 Z 轴加任何应力,均不产生压电效应。

目前,应用较多的是陶瓷多晶压电材料,其中典型的有钛酸钡和锆钛酸铅。压电陶瓷用强直流电场处理后,再置于弱电场下,其应变与场强有近似直线关系。钛酸钡在 120°C 以上具有立方晶系结构,是顺电相,8 个钡原子位于晶胞顶点,6 个氧原子位于面心位置。钛原子的位置较“自由”;当温度降至 120°C 以下时,钛原子将移到与 6 个氧原子中的一个很接近的位置,从而使晶胞成为永久性偶极子,同时,晶胞变成四方晶系的铁电相。因此,晶体在四次轴方向长度增加,而在与四次轴垂直的方向上长度缩短。这是一种体积的电致伸缩效应。

压电材料作为体材料在机电转换和声学延迟介质方面已获广泛的使用,但材料一般尺寸大,因而限制了其在高频方面的应用。为了使压电材料应用于高频,材料的薄膜化是目前重要的研究方向。有机聚合物材料由于其优良的可加工性能,柔软性好,击穿电压高,耐机械热冲击,并且具有阻抗和介电常数低等优点,近年来聚合物压电材料的研究十分活跃。

1969 年河合平司发现聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有强压电性,此后又发现它是介电性很强的

材料,因此,聚偏氟乙烯的基础研究和实用性开发引起国际上广泛的兴趣^[4,5]。高分子材料的压电性与单位体积中偶极子数目有关,即与聚合物分子链上序列结构的规整性有关。图11-1中单体链节A之间是正常的头尾结构排列,B和C之间是头头结构排列,C和D之间是尾尾结构排列,B、C和D是非正常的

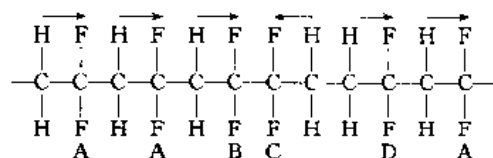


图 11-1 聚偏氟乙烯链的序列结构

不规整排列的链节,会产生反向的 $-\text{CF}_2-$ 偶极子,从而降低压电率。

合成规整性高的PVDF材料是获得压电性高分子的必要条件。实验表明聚合物中头头结构含量与聚合引发剂种类无关,而与聚合温度有关,降低聚合温度有利于得到规整度高的PVDF。若将PVDF链中A结构含量(可用 ^{19}F 核磁共振谱测得)对聚合物熔点 T_m 作图,可以得到一条直线,直线方程为

$$A = 24.8 + 0.362T_m \quad (11-1)$$

由式(11-1)可见,PVDF中A结构的含量随聚合物熔点增加而增加。聚偏氟乙烯PVDF在不同条件下结晶时,可生成 α 、 β 和 γ 三种晶型,而且在一定条件下三种晶型可以相互转换。 α 型晶体中分子构象为螺旋结构。 β 型晶体中分子构象为平面锯齿型结构,平行排列近压缩的六方晶体,见图11-2(b),因为偶极子全部向同一方向, β 型晶胞具有极性。取向的 β 型聚偏氟乙烯是由 α 型晶体单向拉伸而成,而且随拉伸比的增大, α 型向 β 型转化也增加。经拉伸取向的薄膜,其结晶最初还是不规则的(见图11-2(c)),由于PVDF是强介电体,将薄膜置于强外电场(几十至几百千伏直流电场)中,使晶体自发极化的偶极子取向逆转,这种自发极化的偶极子的逆转是通过分子链的内旋转来实现的。经取向后的PVDF具有很强的压电性。

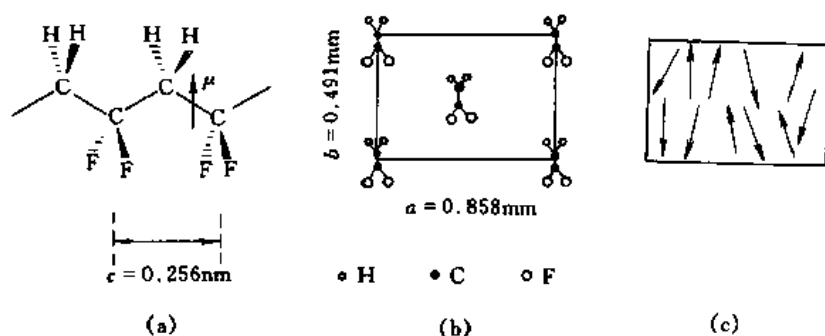


图 11-2 聚偏氟乙烯的结构

(a) 分子结构(氢原子附近 δ^+ ,氟原子附近 δ^-);

(b) β 型为接近压缩的六方晶体;(c) 薄膜结构(拉伸取向后,且在极化前)

利用压电体的正压电效应和逆压电效应,压电体可应用于板、弦的振动测量和激振、扩音器、心音计、血流计、扬声器、头戴耳机、盒式存储器、消除杂音型扩音器、显示器、超声波诊断装置、压力传感器等方面。

PVDF热电体薄膜温度变化 1°C 约能产生10V电位,利用如此高的灵敏度,甚至可以测量出百万分之一度的温度微弱变化。因此,PVDF还是一中具有优良性质的热电材料。PVDF可被用于红外线传感器的夜间报警器、火灾报警器、非触点温度计、热光导摄像管等方面。

11.2 光电转换材料

光电转换材料的研究在太阳能电池、静电复印、全息照相、信息记录等方面具有重要意义。

利用光生伏打效应,可以借助于阻挡层把辐射能变为电能,所谓阻挡层就是在半导体与金属之间所形成的一层薄膜(厚度一般为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}$)。这层膜的电阻很高,并且具单向导电性。这就是说,半导体受辐射通量作用时,阻挡层只能让产生的光电子向一个方向运动。由于辐射通量作用产生的光电子向单向运动,在阻挡层(或称障层)的两侧产生电位差,于是形成光电池。

光电池是金属底板和涂于金属底板上的半导体薄膜,以及蒙在半导体薄膜上的金属网状电极构成的。当辐射通量照射光电池时,就在半导体与金属间的交界面(即障层)上产生电动势,该障层只允许电子由金属流向半导体而不允许由半导体流向金属。这就是所谓的里层光电效应的情形。

对于表层光电效应,光电池同样有金属底板,但是,半导体却采用厚层,蒙在半导体表面上的是半透明的金属电极。障层是在半导体与它表面的透明金属电极的界面上形成。当光电池受辐射作用时,辐射通量会穿入半导体的一定深度(但达不到下面的金属板),使半导体放出电子,电子经障层向上面的电极移动。由此可见,表层光电效应与里层光电效应相反,电子是由半导体向金属流动。

在光辐射作用下,光电池产生光电流。光电池最大输出功率与照射在光电池表面积 S 上的辐射功率之比称为光电转换效率 η ,可用下式表达

$$\eta = \frac{\pi I_p E r^2}{\Phi S} \quad (11-2)$$

式中, I_p 为光电流; E 为光电池电动势; r 为辐射源到光电池的距离; Φ 为辐射能量; S 为光电池的作用面积。

在光电池研究中发现,产生光电流 I_p 的大小与半导体的特性有关,特别是与半导体禁带宽度 E_g 有关。因此,为了寻找效率较高的光电转换材料,首先以选择具有合适禁带宽度 E_g 的材料开始。具有特定禁带宽度 E_g 的半导体,只能吸收特定波长范围内的辐射能量,以产生电子空穴对。以太阳能为例,材料禁带宽度 E 愈小,太阳光谱的可利用部分愈大,但同时太阳光谱峰值附近被浪费的能量也愈大。因此,只有选择具有合适 E_g 值的材料,才能更有效地利用太阳能。其次,被吸收的光子能量中只有一部分被用来产生电子空穴对,其余的光电子能量将传递给晶格振动,即以热的形式损耗掉。计算表明,禁带宽度 E_g 在 $0.9 \sim 1.5 \text{eV}$ 范围内的半导体制成的光电池,用于产生电子空穴对的能量最大,约占总投射能量的 50% 左右。因此,如果设计太阳能光电转换装置,应该尽量选择 E_g 在这一范围内的半导体。

太阳能光电转换装置是目前研究最活跃的领域之一,表 11-1 给出目前研究较多的太阳能电池和有关参数。

表 11-1 一些太阳能电池的性能和参数

材料	禁带宽度 E_g/eV	截止波长 μm	材料所吸收的 总太阳能 (%)	理论转换 效率 (%)	实际达到的转 换效率 (%)
Si	1.07	1.1	76	22	18
Inp	1.25	0.97	69	25	6
GaAs	1.35	0.90	65	26	11
CdTe	1.45	0.84	61	27	5
CdS	2.4	0.50	24	18	8

在各类太阳能电池的研究中,以硅太阳能电池占第一位。硅不但能制成具有各种电阻率的晶体,而且还能通过掺杂改变各种性能。硅晶体的禁带宽度 $E_g=1.07\text{eV}$,它是能获得最大输出功率的理想材料。硅太阳能电池的光谱响应曲线与太阳光谱曲线接近。硅太阳能电池上可形成透明的表面氧化层,该表面氧化层的折射率介于硅和周围空气的折射率之间,使硅的反射损失减小。诸如此类的一系列优点使硅晶体在许多方面得到广泛应用。另一类有希望的太阳能电池是薄膜太阳能电池,它的优点是质轻,面积大,耐辐射,可弯曲和造价低。这些薄膜电池禁带宽度接近理想最大值,光吸收系数也大。比较有前途的薄膜太阳能电池有硫化镉、碲化镉和砷化镓。表 11-2 简明列出这三种太阳能电池的某些性能。

太阳能电池的开发和利用,首先是探索成本低、效率高的光电转换材料。目前研究的较多的还有金属-氧化物-半导体太阳能电池 (AMOS)。所用的半导体是使用气相外延沉积法外延生长在 GaAs 晶体上得到的, GaAs 晶体是经掺杂 Te 后制得的。使用的半透明金属薄膜厚度为 $6\times 10^{-9}\text{m}$,膜电阻为 50Ω 左右,可以吸收 $10\%\sim 15\%$ 的光能,该电池在地面日光下,其室温转换效率高达 20% 。

表 11-2 薄膜太阳能电池的某些特性

材 料	硫化镉	碲化镉	砷化镓
最大转换效率 (%)	8.0	5.0	4.5
功率质量比/(W/kg)	194	183	297
面积/ cm^2	50	52.5	2

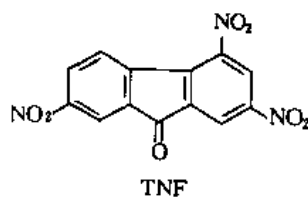
有机高分子材料具有优良的加工性能,而且廉价,经掺杂适当的染料可制成分波段的叠层结构。因此,高分子太阳能电池将有良好的发展前景。

光导电性高分子材料研究的较多的是聚乙烯吡啶 (PVK) 及其电荷转移络合物。PVK 的光电性主要在紫外区域显示,为了使其光电性扩展到可见光区域,需要在 PVK 中掺杂有机染料和电子受体,形成 PVK 和 CT 的络合物。掺杂的电子受体常用的有 I_2 、 SbCl_5 、三硝基苋酮 (TNF)、TCNQ、四氯苯醌和四氰基乙烯 (TCNE) 等。Tincent 提出光导电性高的电荷转移络合物在结构上需满足下列两个条件。

- 相邻的电子供体或电子受体(并非两者间同时要求如此)分子的 π 轨道必须相互重叠,以便离子对有效地分离,载流子能自由地迁移。
- 电子供体和电子受体分子在相对取向时轨道叠盖应该是较弱的,这可以减弱从电荷转移激发态至基态的衰减。

电子受体 TCNQ 的电子亲和力为 2.8eV ,这相当于可见光的吸收区域,能满足上面两个条件。因此在 PVK-TCNQ 的 CTC 中 TCNQ 的浓度仅百分之几就足以使 CTC 具有全色 (Panchromic) 光电性。在 PVK-TCNQ 的 CTC 中激基缔合物的热解离和激发子与陷阱电荷的相互作用决定了光生载流子的形成机理。光生效率依赖于电场,可用 Pool-Frenkel 模型和 Onsager 理论加以描述^[8]。

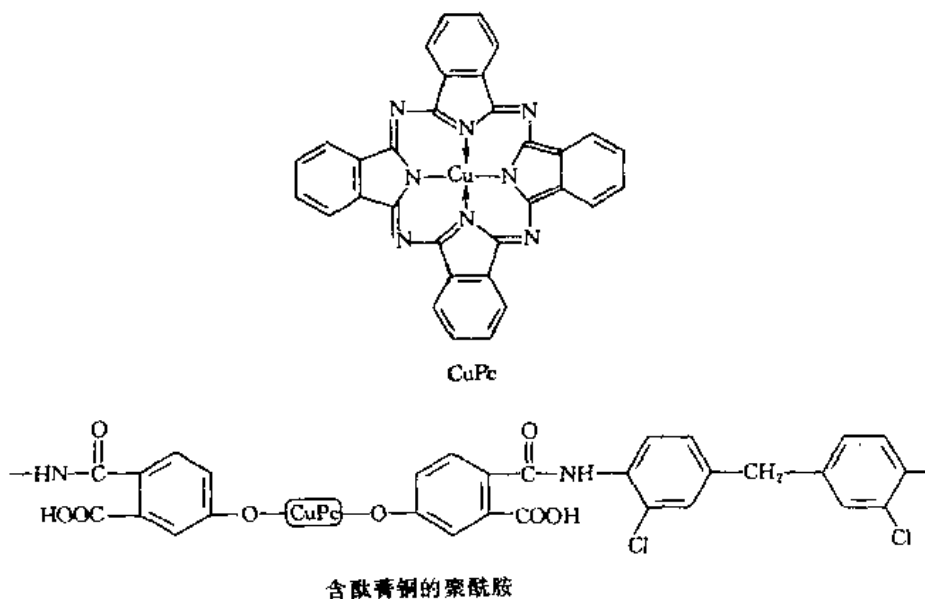
PVK 和 2,4,7-三硝基-9-苋酮 (TNK) 的电荷转移复合物是良好的高分子光导体,已应用于静电复印和全息照相技术之中。该体系的载流子产生、迁移及复合也有许多报道^[9]。



电荷转移络合物可以在高分子链与低分子之间形成(上已举例);也可以发生在高分子电

子供体与电子受体之间；还可以在同一高分子链中存在的电子供体和电子受体链节之间。例如，经部分硝化后 PVK 的光导电性明显优于 PVK。

除了 PVK 以外，还有许多聚合物及其络合物都具有光导电性能。例如聚苯乙烯、聚乙炔、聚萘烯、聚乙炔萘、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙炔基萘和聚甘氨酸等。酞菁铜 (CuPc) 是一种重要的有机半导体和光导体，但是，由于它的难溶性，而不易成膜。为了增加酞菁铜的加工性能，有人合成了含有酞菁铜结构的聚酰胺（如下结构），进而将此聚合物与一种聚胺-酰胺酸树脂溶液（由顺丁烯二酸酐和二苯甲烷二胺合成）进行化学共混处理。最后制成的薄膜再经酰亚胺化，制得含 CuPc 为 6.9% 的聚胺-酰亚胺涂膜，具有良好的光导电性能。



11.3 磁光材料和声光材料

11.3.1 磁光材料

磁光效应包括法拉第旋光、各种克尔效应、磁双折射、磁圆振二向色性等。人们比较熟悉的是法拉第效应。所谓法拉第效应是指：平行于磁场方向射入的直线偏光，通过磁场中的透明样品时会产生旋光的现象。旋转角与磁场强度关系如下

$$\theta = V_e L H \quad (11-3)$$

式中， θ 为旋转角，分； L 为式样长度，cm； H 为磁场强度，T。 V_e 为材料固有的比例常数，称为费尔德常数， $\text{分} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。费尔德常数高的材料是一类十分有用的光学材料，在激光光学系统中，光隔离元件就需要费尔德常数尽量高的材料或能给出较大的法拉第旋转角的材料。含有 Ga、Tn、Tl、Ge、Sn、Pb 和 Bi 的离子玻璃均具有较大的费尔德常数。

具有磁光效应的许多材料在科学和技术上获得了重要应用。利用磁旋光的非互异性可以观察透明晶体内部磁化强度分布的结构，即观察磁畴；利用克尔效应可以设计和制造磁光抵消点存储器；最有实际应用的应用是制造有用的光学器件，如宽带红外调制器和 YIG 钇铁石榴石激光器等。

激光在通讯和存储方面的应用要求有效的宽频带调制器。尽管电光调制器和半导体调制器已有广泛的研究，但是新型的磁光调制器还将展示出它更多的优点。

11.3.2 声光材料

声和光是两种完全不同的震动形式。声是机械震动，而光是电磁波。早在 20 世纪 20 年代就发现了光被声波所散射的现象。但是几十年来，人们对声光作用机理和声光技术的研究没有取得有意义的成就，直至 20 世纪 70 年代高频声学 and 激光的发展，才使声光作用机理和声光技术取得了一些有重要意义的进步。同时，声光效应也开始有了实际的应用。例如，利用光来考察许多物质的声学性质，许多固体材料从低温的超导态到高温的熔融态，其行为往往都与它的声学性质有关。更重要的是利用超声波来控制光的频率、强度和方向，使其在信息和显示处理方面得到广泛的应用。

超声波是弹性应变传播，光弹性效应使介质的折射率发生周期性变化。超声波频率低时（其波长比人射光的宽度——光束直径大许多），产生光折射现象，而超声波频率高时（即人射光宽度远比超声波波长小），折射率的周期性变化就起着衍射光栅的作用，从而产生光的衍射。声光效应中最重要的拉曼衍射。拉曼衍射是多级衍射，当入射光平行超声波波面向前进时，以入射光前进方向的第 0 级衍射光为中心，产生在超声波前进方向上呈对称分布的 ± 1 级和 ± 2 级等高级衍射光。声光作用的另一物理过程是布拉格反射。光线从与超声波波面成布拉格角 θ_B 的方向入射，并以同样的角度反射。

声光材料有液体也有固体。但是，由于液体对声波和热作用易产生骚动，不能保持稳定的光学特性，超声衰减也大。因此，现代声光材料主要研究固体材料。固体声光材料中，有机介质的声波吸收严重，当输入超声波功率增大时，光学性质不稳定。目前主要研究的是玻璃材料和晶体。

玻璃材料尽管性能不如一些晶体优异，但是由于价廉，易加工，目前仍被广泛使用。玻璃的超声波吸收系数较大，不易在高频下使用。石英玻璃、碲玻璃、硫系玻璃等各有优势。玻璃体结构上是各向同性的，没有晶体结构的各向异性性能。

含 Pb 晶体是研究较多的声光晶体材料。 PbMoO_4 属四方晶系，熔点为 1600°C ，这种晶体对使用氩离子激光是有利的。 Pb_2MoO_5 晶体属单斜晶系，熔点为 950°C ，该晶体生长容易，晶体从可见光到红外区都透明，沿 X 轴传播的纵波与沿 Y 轴偏振的光束相互作用的性能指数很大，超声波吸收系数较小。 $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ 晶体属六方晶系，熔点为 905°C ，晶体纵波性能指数比 TeO_2 和 PbMoO_4 大 40%，而超声吸收系数要比 TeO_2 和 Pb_2MoO_5 小，所以性能甚优。不足之处是其透光区的短波长端是 $5.2 \times 10^{-7}\text{m}$ ，晶体呈黄色，因此不能用蓝光。

声光材料主要用于制造调制器、偏振器、滤波器和相关器等。

参 考 文 献

- 1 温树林. 现代功能材料. 北京: 科学出版社, 1983
- 2 陈义镛. 功能高分子. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
- 3 李世, 朱树新, 顾振军. 导电性高分子材料. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1981
- 4 Bamzi S S, et al. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 1980, 18: 1945
- 5 Yoshiharu Y, et al. J. Polymer. 1980, 12: 209
- 6 田所宏行, 田代考二. 高分子. 1980, 29(11): 805
- 7 古川猛夫. 日本の科学和技术. 1982, 23(217): 9-10 月号
- 8 Kuczkowski A, Slupkowski T and Jachym B. Eur. Polymer J. 1983, 19(1): 25
- 9 钱人元等. 科学通报. 1982, 27(17): 1049
- 10 钱人元等. 科学通报. 1981, 26(1): 22

附录一 习题参考答案 (摘选)

习题一

- $2.4 \times 10^{-13} \text{J}$ 。
- $6.626 \times 10^{-16} \text{pm}$; $3.874 \times 10^{-3} \text{pm}$; $7.1 \times 10^{-3} \text{pm}$ 。
- e^x 、 $\sin x$ 、 $2\cos x$ 、 $\sin x + \cos x$ 为本征函数, 它们的本征值分别为 1、-1、-1、-1。
- $-6a$ 。
- $\alpha = \sqrt{B}/2$; 本征值为 $-\sqrt{B}$ 。
- $P_1 = 0.0399$; $P_2 = 0.0001$ 。
- 301nm 。
- (a) $E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{l_1^2} + \frac{n_y^2}{l_2^2} \right)$; (b) $\psi = \sqrt{\frac{4}{l_1 l_2}} \cdot \sin \frac{n_x \pi}{l_1} x \cdot \sin \frac{n_y \pi}{l_2} y$; (c) 1、2、1、2。

习题二

- $8.22 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 、 $1.217 \times 10^{-1} \text{m}$ 。
- $\frac{3}{2} a_0$ 。
- 0.728。
- 9.95×10^{-9} 。
- (a) -3.4eV ; (b) $\frac{h}{\sqrt{2}\pi}$; (c) 90° 。
- $\frac{1}{a_0}$; $\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}$; $-\frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2}$ 。
- $\sqrt{6} \pi$; $\sqrt{6} \mu_B$ 。
- $4a_0$ 。
- -204.034eV 。
- $\text{Na}: {}^2\text{S}_{1/2}$;
 $\text{F}: {}^2\text{P}_{1/2}, {}^2\text{P}_{3/2}$;
 $\text{C}: {}^3\text{D}_3, {}^3\text{D}_2, {}^3\text{D}_1, {}^3\text{P}_2, {}^3\text{P}_1, {}^3\text{P}_0, {}^3\text{S}_1, {}^1\text{D}_2, {}^1\text{P}_1, {}^1\text{S}_0$ 。
- 三条谱线。

习题三

- $\frac{2\pi^2 \nu \mu}{h}$; $\frac{1}{2} h \nu_0$ 。
- s 、 p_z 、 d_{z^2} 。
- $\psi = 0.9487 \phi_z + 0.3162 \phi_0$ 。
- NO 能级类似于 N_2 , 键级 2.5, 不成对电子数 1, NO^+ 键强。
- $\text{HBr} [\cdots 4s^2 \sigma^2 4p^4]$ (或 $[\sigma_{4s}^2 \sigma^2 \pi_{4p}^4]$, 极性共价键)。

习题四

- $\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_1 + \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{px}$; $\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_1 - \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{px}$ 。
- $\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_{px}$; $\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_1 - \sqrt{\frac{1}{6}} \phi_{px} + \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{py}$;
 $\psi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_1 - \sqrt{\frac{1}{6}} \phi_{px} - \sqrt{\frac{1}{2}} \phi_{py}$ 。

$$\begin{aligned}
 3. \quad \psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_x + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_{d_{x^2-y^2}}; \\
 \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_x - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_{d_{x^2-y^2}}; \\
 \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_x + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y} - \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_{d_{x^2-y^2}}; \\
 \psi_4 &= \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_x - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y} - \sqrt{\frac{1}{4}}\phi_{d_{x^2-y^2}}.
 \end{aligned}$$

$$5. 81\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$6. -152.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$7. 138\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$9. E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad \psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3;$$

$$E_2 = \alpha, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3;$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta, \quad \psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3.$$

$$10. E_1 = \alpha + 2\beta, \quad \psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4);$$

$$E_2 = \alpha, \quad \psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4);$$

$$E_3 = \alpha, \quad \psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4);$$

$$E_4 = \alpha - 2\beta, \quad \psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4).$$

$$14. (a) 2\Pi_2^2, (b) 1\Pi_3^4, (c) 1\Pi_3^4, \Pi_2^2, (d) 1\Pi_4^4, (e) 2\Pi_2^2.$$

$$15. (d) > (c) > (b) > (a).$$

$$19. \text{反式产物}.$$

$$23. \text{Cu}^{2+} [(d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_{z^2})^2 (d_{xy})^2 (d_{x^2-y^2})^1];$$

$$\text{Ni}^{2+} [(d_{xz})^2 (d_{yz})^2 (d_{z^2})^2 (d_{xy})^2].$$

$$24. (c), (d), (e)$$

会产生畸变。

习题五

$$2. \text{HCN: } C_{\infty}, \infty\sigma_v;$$

$$\text{CS}_2: C_{\infty}, \infty\sigma_v, \sigma_h, \infty C_2, i.$$

$$3. C_3, 3\sigma_v$$

$$4. \sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C_2^1(x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

$$6. C_2; \sigma_h, i.$$

$$7. (a) D_{\infty h}; (b) C_{\infty v}; (c) C_{2v}; (d) D_{2h}; (e) D_{2h}; (f) D_{3h}; (g) D_{3d}; (h) D_{3h}.$$

$$8. C_{4v}.$$

$$9. (a) \text{直线型 } D_{\infty h}; (b) \text{弯曲型 } C_{2v}; (c) \text{直线型 } D_{\infty h}; (d) \text{弯曲型 } C_2; (e) \text{平面型 } D_{2h}; (f) \text{不共面 } C_{2v}C_{2h}.$$

$$10. \text{邻位: } 4.64\text{C} \cdot \text{m}; \text{间位: } 5.95\text{C} \cdot \text{m}; \text{对位: } 6.51\text{C} \cdot \text{m}.$$

习题六

$$1. I = 3.303 \times 10^{-47} \text{kg} \cdot \text{m}^2; r_e = 1.419 \times 10^{-10} \text{m}.$$

$$2. \tilde{\nu}_1 = 3.864; \tilde{\nu}_2 = 7.727; \tilde{\nu}_3 = 11.591; \tilde{\nu}_4 = 15.456 \text{cm}^{-1}.$$

$$3. 113.0781 \text{pm}; 113.0797 \text{pm}.$$

4. $\tilde{\nu}=7.949 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $E_0=2.63 \times 10^{-20} \text{ J}$; $k=409.1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; $^2\text{H}^{81}\text{Br}$; $\tilde{\nu}=1.788 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $E_0=5.925 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

5. (a) 是红外活性; (b) $\tilde{\nu}=6.928 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; (c) $E_0=2.295 \times 10^{-20} \text{ J}$; (d) $k=312.3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

6. $\tilde{\nu}=6.51 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $k=1905 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; $E_0=2.157 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。

10. 2.351 T (23510 G)。

11. (a) $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ 三个峰无自旋耦合分裂;

(b) 同样有三组峰, 由于 $-\text{CH}=\text{}$ 和 $-\text{CH}_3$ 相互耦合, 使 $-\text{CH}_3$ 共振吸收峰分裂成两个, $-\text{CH}=\text{}$ 共振吸收峰分裂成四个 ($1:3:3:1$)。

13. (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$; (b) CH_3CHO ; (c) $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$ 。

习题七

1. $a=b=245.95 \text{ pm}$; 2 个 C 原子; 3 个 C—C 键。

5. 154.4 pm 。

6. 201 pm 。

9. 202.4 pm ; 233.7 pm ; 143.1 pm 。

10. (a) $3C_4$, $4C_3$, $6C_2$, 9σ , i , 立方晶系, O_h ;

(b) 同 (a);

(c) $3I_4$, $4C_3$, 6σ , 立方晶系, T_d ;

(d) I_6 , $3C_2$, 4σ ; 六方晶系, D_{3h} ;

(e) C_6 , $6C_2$, 7σ , i , 六方晶系, D_{6h} 。

14. 360.8 pm , 立方面心。

15. (a) 立方体心; (b) 315.7 pm ; (c) 2; (d) 136.7 pm 。

16. 4 个。

17. 1127.6 pm ; 8。

18. 57.9 pm 。

习题八

1. 六方平面点阵, 1 个。

2. A_1 型; 立方面心, 4 个, $(0, 0, 0)$ $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$,

A_3 型六方 H, 2 个, $(0, 0, 0)$ $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$ 。

3. $a=2R$, $c=3.266R$ 。

6. $21.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 138.7 pm 。

7. $a=b=292 \text{ pm}$, $c=476.8 \text{ pm}$ 。

8. $a=405 \text{ pm}$, $r=143.2 \text{ pm}$ 。

9. (a) 143 pm ; (b) $16.7273 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; (c) 233.35 pm ; (d) 41.3° 。

10. (a) 75.5% , 24.5% ; (b) $4.25 \times 10^{-22} \text{ g}$; (c) $0.5 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$;

(d) 130 pm 。

12. CaS : 八面体, 6, 立方面心, NaCl 型;

CsBr : 立方体, 8, 简单立方, CsCl 型。

13. (b) 154 pm ; (c) $1.53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; (d) 273.6 pm ; (e) 57.6° 。

14. (b) 2; (c) 2 个 SiC ; (d) 六方密堆积, 四面体空隙; (e) 189 pm 。

附录二 单位制、物理常数和换算因子

国际单位制 (SI)

1. SI 基本单位

量		单 位		量		单 位	
名称	符号	名称	符号	名称	符号	名称	符号
长度	l	米	m	热力学温度	T	开[尔文]	K
质量	m	千克(公斤)	kg	物质的量	n	摩[尔]	mol
时间	t	秒	s	发光强度	I_v	坎[德拉]	cd
电流	I	安[培]	A				

2. 常用的 SI 导出单位

名 称	符号	名 称	符号	定 义 式
频 率	ν	赫[兹]	Hz	s^{-1}
能 量	E	焦[耳]	J	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
力	F	牛[顿]	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2} = J \cdot m^{-1}$
压 力	p	帕[斯卡]	Pa	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = N \cdot m^{-2}$
功 率	P	瓦[特]	W	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} = J \cdot s^{-1}$
电荷量	Q	库[仑]	C	$A \cdot s$
电位;电压;电动势	U	瓦[特]	V	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1} = J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$
电 阻	R	欧[姆]	Ω	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-2} = V \cdot A^{-1}$
电 导	G	西[门子]	S	$kg^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^2 \cdot A^2 = \Omega^{-1}$
电 容	C	法[拉]	F	$A^2 \cdot s^2 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-2} = A \cdot s \cdot V^{-1}$
磁通量	ϕ	韦[伯]	Wb	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = V \cdot s$
电 感	L	亨[利]	H	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-2} = V \cdot A^{-1} \cdot s$
磁通量密度(磁感应强度)	B	特[斯拉]	T	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = V \cdot s \cdot m^{-2}$

3. 常用物理常数

名 称	符 号	数 值
电子质量	m_e	$9.10953 \times 10^{-31} kg$
质子质量	m_p	$1.67265 \times 10^{-27} kg$
真空电容率	ϵ_0	$8.854188 \times 10^{-12} C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$
真空磁导率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} J \cdot s^2 \cdot C^{-2} \cdot m^{-1}$
真空光速	c	$2.997925 \times 10^8 ms^{-1}$
电子电荷	e	$-1.60219 \times 10^{-19} C$
玻尔兹曼常数	k	$1.38066 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
气体常数	R	$8.31441 J \cdot K^{-1} mol^{-1}$
普朗克常数	h	$6.62618 \times 10^{-34} J \cdot s^{-1}$
阿伏加德罗常数	N_0	$6.02205 \times 10^{23} mol^{-1}$
玻尔磁子	$\mu_B \left(= \frac{eh}{4\pi m_e} \right)$	$9.2740 \times 10^{-24} J \cdot T^{-1}$
核磁子	$\mu_N \left(= \frac{eh}{4\pi m_p} \right)$	$5.05082 \times 10^{-27} J \cdot T^{-1}$
玻尔半径	$a_0 \left(= \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} \right)$	$5.29177 \times 10^{-11} m$
里德堡常数	$R_\infty \left(= \frac{m_e e^4}{8ch^3 \epsilon_0^2} \right)$	$1.097373 \times 10^5 cm^{-1}$

4. 常用的换算因数

(1) 能量

	J	cal	erg	cm ³ · atm	eV
1J	1	0.2390	10 ⁷	9.869	6.242×10 ¹⁸
1cal	4.184	1	4.184×10 ⁷	41.29	2.612×10 ¹⁹
1erg	10 ⁻⁷	2.390×10 ⁻⁵	1	9.869×10 ⁻⁷	6.242×10 ¹¹
1cm ³ · atm	0.1013	2.422×10 ⁻²	1.013×10 ⁵	1	6.325×10 ¹⁷
1eV	1.602×10 ⁻¹⁹	3.829×10 ⁻²⁰	1.602×10 ⁻¹²	1.581×10 ⁻¹²	1

(2) 相当的能量

	J · mol ⁻¹	cal · mol ⁻¹	尔格 · 分子
1cm ⁻¹ 的波数	11.96	2.859	1.986×10 ⁻¹⁶
每分子的电子伏特(eV)的能量	9.649×10 ⁴	2.306×10 ⁴	1.602×10 ⁻¹²

(3) 压力

	Pa	atm	mmHg	bar(巴)	dyn · cm ⁻² (达因 · 厘米 ⁻²)	lbf · in ⁻² (磁力英寸 ⁻²)
1Pa	1	9.869×10 ⁻⁵	7.501×10 ⁻³	10 ⁻⁵	10	1.450×10 ⁻⁴
1atm	1.013×10 ⁵	1	760.0	1.013	1.013×10 ⁶	14.70
1mmHg(Torr)	133.3	1.316×10 ⁻³	1	1.333×10 ⁻³	1333	1.934×10 ⁻²
1bar	10 ⁵	0.9869	750.1	1	10 ⁶	14.50
1dyn · cm ⁻²	10 ⁻¹	9.869×10 ⁻⁷	7.501×10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	1	1.450×10 ⁻⁵
1lbf · in ⁻²	6895	805×10 ⁻²	51.71	6.895×10 ⁻²	6.895×10 ⁴	1

0°C (冰点) 273.15K

升 (L) 1dm³ (1964 年后的定义)升 (L) 1.000028dm³ (1964 年前的定义)英寸 (in) 2.54×10⁻²m

磅 (lb) 0.4536kg

埃 (Å) 1×10⁻¹⁰m=0.1nm

附录三 晶体的 230 个空间群的记号

C_1^1	$P1$		D_2^4	$P2_12_12_1$		C_{2h}^{24}	$F \frac{2}{d} \frac{2}{d} \frac{2}{d}$	$Fddd$
C_1^1	$P\bar{1}$		D_2^5	$C222_1$		D_{2h}^{25}	$I \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$Immm$
C_2^1	Pm		D_2^6	$C222$		D_{2h}^{26}	$I \frac{2}{b} \frac{2}{a} \frac{2}{m}$	$Ibam$
C_2^2	Pc		D_2^7	$F222$		D_{2h}^{27}	$I \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$	$Ibca$
C_2^3	Cm		D_2^8	$I222$		D_{2h}^{28}	$I \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$	$Imma$
C_2^4	Cc		D_{2h}^1	$P \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$Pmmm$	S_4^1	$P\bar{4}$	
C_2^1	$P2$		D_{2h}^2	$P \frac{2}{n} \frac{2}{n} \frac{2}{n}$	$Pnnn$	S_4^2	$I\bar{4}$	
C_2^2	$P2_1$		D_{2h}^3	$P \frac{2}{c} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$	$Pccm$	C_4^1	$P4$	
C_2^3	$C2$		D_{2h}^4	$P \frac{2}{b} \frac{2}{a} \frac{2}{n}$	$Pban$	C_4^2	$P4_1$	
C_{2h}^1	$P \frac{2}{m}$		D_{2h}^5	$P \frac{2_1}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{a}$	$Pmma$	C_4^3	$P4_2$	
C_{2h}^2	$P \frac{2_1}{m}$		D_{2h}^6	$P \frac{2}{n} \frac{2_1}{n} \frac{2}{a}$	$Pnna$	C_4^4	$P4_3$	
C_{2h}^3	$C \frac{2}{m}$		D_{2h}^7	$P \frac{2}{m} \frac{2}{n} \frac{2_1}{a}$	$Pmna$	C_4^5	$I4$	
C_{2h}^4	$P \frac{2}{c}$		D_{2h}^8	$P \frac{2_1}{c} \frac{2}{c} \frac{2}{a}$	$Pcca$	C_4^6	$I4_2$	
C_{2h}^5	$P \frac{2_1}{c}$		D_{2h}^9	$P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{a} \frac{2}{m}$	$Pbam$	C_{4h}^1	$P \frac{1}{m}$	
C_{2h}^6	$C \frac{2}{c}$		D_{2h}^{10}	$P \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{c} \frac{2}{n}$	$Pccn$	C_{4h}^2	$P \frac{4_2}{m}$	
C_{2v}^1	$Pmm2$	Pmm	D_{2h}^{11}	$P \frac{2}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{m}$	$Pbcm$	C_{4h}^3	$P \frac{4}{n}$	
C_{2v}^2	$Pmc2_1$	Pmc	D_{2h}^{12}	$P \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2}{m}$	$Pnmn$	C_{4h}^4	$I \frac{4}{m}$	
C_{2v}^3	$Pcc2$	Pcc	D_{2h}^{13}	$P \frac{2_1}{b} \frac{2_1}{c} \frac{2_1}{a}$	$Pmnn$	D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$	
C_{2v}^4	$Pma2$	Pma	D_{2h}^{14}	$P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$	$Pmmn$	D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$	
C_{2v}^5	$Pca2_1$	Pca	D_{2h}^{15}	$C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{m}$	$Pbcn$	D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$	
C_{2v}^6	$Pnc2$	Pnc	D_{2h}^{16}	$C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{a}$	$Pbcm$	D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$	
C_{2v}^7	$Pmn2_1$	Pmn	D_{2h}^{17}	$C \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2_1}{m}$	$Pbcm$	D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$	
C_{2v}^8	$Pba2$	Pba	D_{2h}^{18}	$C \frac{2}{c} \frac{2}{c} \frac{2_1}{m}$	$Pbcm$	D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$	
C_{2v}^9	$Pna2_1$	Pna	D_{2h}^{19}	$F \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$Pbcm$	D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$	
C_{2v}^{10}	$Pnn2$	Pnn	D_{2h}^{20}	$F \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$Pbcm$	D_{2d}^8	$P\bar{4}n2$	
C_{2v}^{11}	$Cmm2$	Cmm	D_{2h}^{21}	$F \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$Pbcm$	D_{2d}^9	$I\bar{4}m2$	
C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	Cmc	D_{2h}^{22}	$F \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$Pbcm$	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$	
C_{2v}^{13}	$Ccc2$	Ccc	D_{2h}^{23}	$F \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$Pbcm$	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$	
C_{2v}^{14}	$Amn2$	Amn			$Pbcm$	D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$	
C_{2v}^{15}	$Abm2$	Abm			$Pbcm$	C_{4v}^1	$P4mm$	$P4mm$
C_{2v}^{16}	$Ama2$	Ama			$Pbcm$	C_{4v}^2	$P4bm$	$P4bm$
C_{2v}^{17}	$Aba2$	Aba			$Pbcm$	C_{4v}^3	$P4_2cm$	$P4cm$
C_{2v}^{18}	$Fmm2$	Fmm			$Pbcm$	C_{4v}^4	$P4_1nm$	$P4nm$
C_{2v}^{19}	$Fdd2$	Fdd			$Pbcm$	C_{4v}^5	$P4cc$	$P4cc$
C_{2v}^{20}	$Imm2$	Imm			$Pbcm$			
C_{2v}^{21}	$Iba2$	Iba			$Pbcm$			
C_{2v}^{22}	$Ima2$	Ima			$Pbcm$			
D_2^1	$P222$				$Pbcm$			
D_2^2	$P222_1$				$Pbcm$			
D_2^3	$P2_12_12$				$Pbcm$			

续表

C_{4v}^6	$P4nc$	$P4nc$	C_{3h}^1	$P\bar{3}$	D_{6h}^1	$P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$P\frac{6}{m}mm$
C_{4v}^7	$P4_2mc$	$P4mc$	C_{3h}^2	$R\bar{3}$	D_{6h}^2	$P\frac{6}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	$P\frac{6}{m}cc$
C_{4v}^8	$P4_2bc$	$P4bc$	C_{3v}^1	$P3ml$	C_{6h}^3	$P\frac{6_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$P\frac{6}{m}cm$
C_{4v}^9	$I4mm$	$I4mm$	C_{3v}^2	$P3Im$	D_{6h}^4	$P\frac{6_2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	$P\frac{6}{m}mc$
C_{4v}^{10}	$I4cm$	$I4cm$	C_{3v}^3	$P3cI$			
C_{4v}^{11}	$I4_1md$	$I4md$	C_{3v}^4	$P3Ic$			
C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	$I4cd$	C_{3v}^5	$R3m$	T^1	$P23$	
D_4^1	$P422$	$P42$	C_{3v}^6	$R3c$	T^2	$F23$	
D_4^2	$P4_212$	$P4_21$	D_3^1	$P3I2$	T^3	$I23$	
D_4^3	$P4_22$	$P4_2$	D_3^2	$P32I$	T^4	$P2_13$	
D_4^4	$P4_212$	$P4_21$	D_3^3	$P3_1I2$	T^5	$I2_13$	
D_4^5	$P4_22$	$P4_2$	D_3^4	$P3_2I$	T_h^1	$P\frac{2}{m}\bar{3}$	$Pm3$
D_4^6	$P4_212$	$P4_21$	D_3^5	$P3_1I2$	T_h^2	$P\frac{2}{n}\bar{3}$	$Pn3$
D_4^7	$P4_322$	$P4_32$	D_3^6	$P3_2I2$	T_h^3	$F\frac{2}{m}\bar{3}$	$Fm3$
D_4^8	$P4_321$	$P4_321$	D_3^7	$P3_22I$	T_h^4	$F\frac{2}{d}\bar{3}$	$Fd3$
D_4^9	$I422$	$I42$	D_3^8	$R32$	T_h^5	$I\frac{2}{m}\bar{3}$	$Im3$
D_4^{10}	$I4_122$	$I4_12$	D_3^9		T_h^6	$P\frac{2_1}{a}\bar{3}$	$Pa3$
D_{4h}^1	$P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}mm$	D_{3d}^1	$P\bar{3}I\frac{2}{m}$	T_h^7	$P\frac{2_1}{a}\bar{3}$	$Ia3$
D_{4h}^2	$P\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}cc$	D_{3d}^2	$P\bar{3}I\frac{2}{c}$	T_d^1	$P\bar{4}3m$	
D_{4h}^3	$P\frac{4}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}bm$	D_{3d}^3	$P\bar{3}\frac{3}{m}I$	T_d^2	$F\bar{4}3m$	
D_{4h}^4	$P\frac{4}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{n}nc$	D_{3d}^4	$P\bar{3}\frac{2}{c}I$	T_d^3	$I\bar{4}3m$	
D_{4h}^5	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}bm$	D_{3d}^5	$R\bar{3}\frac{2}{m}$	T_d^4	$P\bar{4}3n$	
D_{4h}^6	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}nc$	D_{3d}^6	$R\bar{3}\frac{2}{c}$	T_d^5	$F\bar{4}3c$	
D_{4h}^7	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}mm$	C_{3h}^1	$P\bar{6}$	T_d^6	$I\bar{4}3d$	
D_{4h}^8	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{n}cc$	C_6^1	$P6$	O^1	$P432$	$P43$
D_{4h}^9	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}mc$	C_6^2	$P6_1$	O^2	$P4_232$	$P4_23$
D_{4h}^{10}	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}cm$	C_6^3	$P6_5$	O^3	$F432$	$F43$
D_{4h}^{11}	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{n}bc$	C_6^4	$P6_2$	O^4	$F4_132$	$F4_13$
D_{4h}^{12}	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}nm$	C_6^5	$P6_4$	O^5	$I432$	$I43$
D_{4h}^{13}	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}bc$	C_6^6	$P6_3$	O^6	$P4_332$	$P4_33$
D_{4h}^{14}	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}nm$	C_{6h}^1	$P\frac{6}{m}$	O^7	$P4_132$	$P4_13$
D_{4h}^{15}	$P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}cm$	C_{6h}^2	$P\frac{6_3}{m}$	O^8	$I4_132$	$I4_13$
D_{4h}^{16}	$I\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$I\frac{4}{m}mm$	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	O_h^1	$P\frac{4}{m}\frac{2}{3}\frac{2}{m}$	$Pm3m$
D_{4h}^{17}	$I\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$I\frac{4}{m}cm$	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$	O_h^2	$P\frac{4}{n}\frac{2}{3}\frac{2}{n}$	$Pn3n$
D_{4h}^{18}	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{m}\frac{2}{d}$	$I\frac{4}{a}md$	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$	O_h^3	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{3}\frac{2}{n}$	$Pm3n$
D_{4h}^{19}	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{c}\frac{2}{d}$	$I\frac{4}{a}cd$	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$	O_h^4	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{3}\frac{2}{m}$	$Pn3m$
C_3^1	$P3$		C_{6v}^1	$P6mm$	O_h^5	$F\frac{4}{m}\frac{2}{3}\frac{2}{m}$	$Fm3m$
C_3^2	$P3_1$		C_{6v}^2	$P6cc$	O_h^6	$F\frac{4}{m}\frac{2}{3}\frac{2}{c}$	$Fm3c$
C_3^3	$P3_2$		C_{6v}^3	$P6_3cm$	O_h^7	$F\frac{4_1}{d}\frac{2}{3}\frac{2}{m}$	$Fd3m$
C_3^4	$R3$		C_{6v}^4	$P6_3mc$	O_h^8	$F\frac{4_1}{d}\frac{2}{3}\frac{2}{c}$	$Fd3c$
			D_6^1	$P622$	O_h^9	$I\frac{4}{m}\frac{2}{3}\frac{2}{m}$	$Im3m$
			D_6^2	$P6_122$	O_h^{10}	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{3}\frac{2}{d}$	$Ia3d$
			D_6^3	$P6_522$			
			D_6^4	$P6_222$			
			D_6^5	$P6_422$			
			D_6^6	$P6_322$			