

前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的旨在使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第六章 络合物结构和配位场理论	149
6.1 络合物的价键理论	149
6.1.1 价键理论	149
6.1.2 价键理论的成功和局限性	150
6.2 晶体场理论	150
6.2.1 正八面体配位场的势能函数	150
6.2.2 在正八面体配位场中 d 轨道的能级分裂	151
6.2.3 正四面体场中 d 轨道的能级分裂	154
6.2.4 高自旋态和低自旋态	155
6.2.5 晶体场稳定化能(CFSE)	156
6.2.6 络合物的畸变和姜-泰勒(Jahn-Teller)效应	157
6.3 络合物的分子轨道理论	157
6.3.1 配位体群轨道	157
6.3.2 络合物的分子轨道	159
6.3.3 络合物中的 π 键	159
习题	160

Co^{2+} 含有七个 d 电子，当六个 d 电子挤到三个 d 轨道中之后，为了采用 d^2sp^5 杂化，则需要将一个 d 电子激发到能量较高的 $5s$ 轨道上去，因此 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 很容易失去一个电子而变成 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，所以 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 是一个很强的还原剂，它能把水中的 H^+ 还原成 H_2 ，自己则变成三价钴络离子 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

含有 d^8 结构的 Ni^{2+} ， Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 和 Au^{3+} 等离子在形成络合物中需要 4 个 d 轨道容纳 8 个 d 电子，所以只能以一个空 d 轨道和 s, p 轨道杂化形成 dsp^2 杂化轨道，它接受配位体的孤对电子而形成平面正方形络合物，如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ， $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ， $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ， $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ， $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ， $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ， $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ， $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{AuCl}_4]^-$ 等都是具有 dsp^2 杂化的平面正方形络合物。在这类络合物中，中心离子空的 p 轨道还可与配位体的 π 轨道重叠而形成离域键。

含有 d^9 电子结构中心离子的络合物如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ， $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ， $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ 等，中央离子将一个 d 电子激发到 $4p$ 轨道上去，采用 dsp^2 杂化，故也是平面正方形构型。在 $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{2-}$ 中，未参加杂化的 $4p$ 轨道还可以和 CN^- 中的 π 轨道作用形成离域 π 键 Π_9 ，这就增加了络合物的稳定性。

含有 d^{10} 电子结构的 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 分别果用 sp 和 sp^3 杂化而成直线型和正四面体的络合物。

6.1.2 价键理论的成功和局限性

络合物的价键理论说明了高自旋络合物和低自旋络合物产生的原因，对络合物的磁性和几何构型也都给予了一定的说明。但价键理论截然将络合物划分为电价和共价两类，并把高自旋络合物看成是电价的，低自旋络合物看成是共价的，这种方法有时和实验事实并不完全符合，例如三价铁的乙酰丙酮络合物 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]^{3+}$ ，实验测得有五个未配对电子，应属高自旋的电价络合物一类，但它易挥发、易溶于非极性有机溶剂的性质却是共价化合物的特性，价键理论还无法解释络合物的颜色，络合物的稳定性随中央离子 d 电子数变化而变化的现象，以及有些络合物几何构型会发生变形等现象。

6.2 晶体场理论

为解释络合物的一系列性质，在络合物的价键理论之后，贝特(H. Bethe) 和范夫利克(J. H. Van Vleck) 于 1932~1935 年提出了晶体场理论(CFT)。晶体场理论把配位体和中央离子的静电作用看成是各配位体叫点电荷形式同中央离子的作用，使得中央离子能量简并的 d 轨道发生分裂。

6.2.1 正八面体配位场的势能函数

设络合物中心离子位于直角坐标系的原点，六个配位体位于 x, y, z 轴上和中心离子等距离的六个顶点上，其几何构型为正八面体，如图 6.1 所示。每个配位体 L 与原点的距离为 a ，它在空间某点 $Q(x, y, z)$ 处产生的势场为 V_i ，计算出各配位体的 V_i ，再把六个配位体的 V_i 相加便可得到所有配位体在 $Q(x, y, z)$ 点的势场。

设点电荷 L_1 且在相距为 R 的 Q 处产生的静电势为 V_1 ，则

$$V_1 = \frac{-q}{R} \quad (6-1)$$

其中 $-q$ 为配位体 L_1 的负电荷。由于

$$R = (a^2 + r^2 - 2ar \cos\theta)^{1/2} \quad (6-2)$$

式中 r 为 $Q(x, y, z)$ 点的矢径， a 为 r 和 z 轴的夹角，如图 6.2 所示，忽略中心离子在半径为 a 的球外部分的影响，即只考虑 $r < a$ 的区域，并由 Legendre 多项式的母函数的定义，有

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\sqrt{a^2[1+(r/a)^2-2(r/a)\cos\theta]}} = \frac{1}{a} \frac{1}{(1-2gt+g^2)^{1/2}} = \frac{1}{a} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(t)g^l \quad (6-3)$$

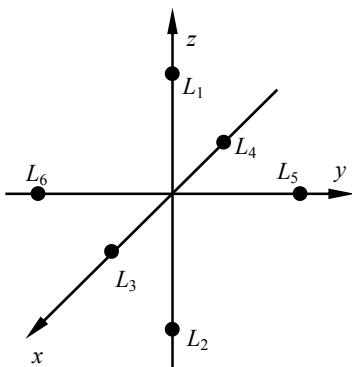


图 6.1 正八面体场坐标

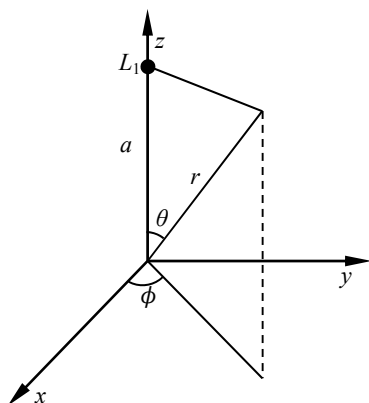


图 6.2 正八面体络合物的极坐标

$$\text{其中, } g=r/a, \quad t=\cos\theta \quad P_l(t)=\frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dt^l} (t^2-1)^l \quad (6-4)$$

$P_l(t)$ 是 l 次的 Legendre 多项式. 将(6-3)和(6-4)代入(6-1)得

$$V_1=-\frac{q}{a} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a}\right)^l P_l(\cos\theta) \quad (6-5)$$

前几个 $P_l(\cos\theta)$ 为

$$\begin{aligned} P_0(\cos\theta)=1 & \quad P_1(\cos\theta)=\cos\theta & \quad P_2(\cos\theta)=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1) \\ P_3(\cos\theta)=\frac{1}{2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta) & \quad P_4(\cos\theta)=\frac{1}{8}(35\cos^4\theta-30\cos^2\theta+3) \end{aligned} \quad (6-6)$$

可以证明高于五次的项如 $P_5(\cos\theta)$, $P_6(\cos\theta)$ 等对 d 电子在配位场中能量计算中的贡献为零, 所以可以取

$$V_1=-\frac{q}{a} \left[1+\left(\frac{r}{a}\right)P_0(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta)\right] \quad (6-7)$$

L_2 位于 z 轴上 $(0, 0, -a)$ 处, 计算 V_2 时只须将 V_1 中的 \cos 换成 $\cos(\pi-\theta)$ 即可, 注意到

$$\cos^n(\pi-\theta)=(-1)^n \cos\theta \quad (6-8)$$

$$\text{可得} \quad V_2=-\frac{q}{a} \left[1-\left(\frac{r}{a}\right)P_0(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)-\left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta)\right] \quad (6-9)$$

$$\text{故可得} \quad V_1+V_2=-\frac{2q}{a} \left[1+\left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta)+\left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos\theta)\right] \quad (6-10)$$

$$\text{注意到(6-6)式和} \quad \cos\theta=z/r \quad (6-11)$$

$$\text{有} \quad V_1+V_2=-\frac{2q}{a} \left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3z^2}{r^2}-1\right)+\frac{1}{8}\left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35z^4}{r^4}+\frac{30z^2}{r^2}-3\right)\right] \quad (6-12)$$

从(6-12)式看出, 位于 z 轴上的两个配位体 L_1 和 L_2 在 $Q(x, y, z)$ 点产生的势能只和 Q 点到原点的距离 r , Q 点在 z 轴上的投影 z , 以及 L_1 和 L_2 到原点的距离 a 有关. 据此可得

$$V_3+V_4=-\frac{2q}{a} \left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3x^2}{r^2}-1\right)+\frac{1}{8}\left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35x^4}{r^4}+\frac{30x^2}{r^2}-3\right)\right] \quad (6-13)$$

$$V_3+V_4=-\frac{2q}{a} \left[1+\frac{1}{2}\left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3y^2}{r^2}-1\right)+\frac{1}{8}\left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35y^4}{r^4}+\frac{30y^2}{r^2}-3\right)\right] \quad (6-14)$$

最后可得六个配位体点电荷在 $Q(x, y, z)$ 点的配位场势能函数为

$$V_1=\sum_{i=0}^6 V_i=-\frac{6q}{a}-\frac{35q}{4a^5}(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4) \quad (6-15)$$

V 中的第一项与 Q 点坐标无关, 相当于配位体的 $-6q$ 电荷均匀分布在以原点为球心, 半径为 a 的球壳上对球壳内部产生的电势, 它对于中央离子来说是球对称的, 它只会使中央离子的 5 个 d 轨道都提高到同一能量水平, V 中的第二项与配位体的空间排布有关, 正是它, 才使得简并的中央离子 d 轨道产生分裂.

6.2.2 在正八面体配位场中 d 轨道的能级分裂

配位体相同的正八面体络合物属于 O_h 点群, 因 O_h 群的最高不可约表示为三维, 如果以中央离子的五个 d 轨道为基底, 所求得的是此点群的一个五维可约表示, 它可以分解为若干不可约表示的和. 逸就表明了中央离子的 d 轨道在 O_h 配位体场作用下的分裂. O_h 的不可约表示分为偶表示(g)和奇表示(u)两种, 它们在中心反演操作下不改变和改变符号. 以偶函数为基底的表示一定是偶表示, 以奇函数为基底的表示一定是奇表示, 五个 d 轨道都是偶函数, 所以以五个 d 轨道为基底的表示也一定为偶表示. 于是只需用 O_h 群的子群 O 群就可以确定 d 轨道的分裂情况.

O 群的特征标表如表 6-1 所示

表 6-1 O 群的特征标表

O	E	6C ₄	3C ₂	8C ₃	6C ₂ '	
A ₁	1	1	1	1	1	(x ² +y ² +z ²)
A ₂	1	-1	1	1	-1	(2z ² - x ² - y ²) x ² - y ²)
E	2	0	2	-1	0	
T ₁	3	1	-1	0	-1	(xy, yz, xz)
T ₂	3	-1	-1	0	1	

原子轨道也可以取
$$\phi_{nlm} = R_n(r)\theta_{lm}(\theta)\left(\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}\right) \quad (6-16)$$

同一壳层的五个 d 轨道其 m 分别为 2, 1, 0, -1 和 -2, 对应的 d 轨道记为 d₂, d₁, d₀, d₋₁, 和 d₋₂. 它们和五个实的 d 轨道间有下面的 U, 变换关系

$$\begin{bmatrix} d_{z^2} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_{-1} \\ d_2 \\ d_{-2} \end{bmatrix} \quad (6-17)$$

若将任意的转动轴选为原子轨道的 z 轴, 则对绕此轴的转动而言, 只有 φ 角变化, 径向函数 R_n(r) 及 θ_{lm}(θ) 都保持不变. 转动 Ĉ(α) 作用于 φ_{nlm} 上有

$$\hat{C}(\alpha)\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n(r)\theta_{lm}(\theta)\frac{e^{im(\varphi+\alpha)}}{\sqrt{2\pi}} = e^{i\alpha m}\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (6-18)$$

于是
$$\hat{C}(\alpha) \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_{-1} \\ d_2 \\ d_{-2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i2\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i2\alpha} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_0 \\ d_1 \\ d_{-1} \\ d_2 \\ d_{-2} \end{bmatrix} \quad (6-19)$$

这个转动操作的特征标 χ(α) 是
$$\chi(\alpha) = e^{i2\alpha} + e^{i\alpha} + e^{i0\alpha} + e^{-i\alpha} + e^{-i2\alpha} = 2\cos 2\alpha + 2\cos \alpha + 1 \quad (6-20)$$

当 O 群的纯转动操作 Ê, Ĉ₄, Ĉ₂, Ĉ₃ 和 Ĉ₂' 作用于 d 轨道上时, 其变换矩阵的特征标分别为

$$\chi(E) = 5 \quad \chi(C_2) = \chi(C_2') = 1 \quad \chi(C_3) = -1 \quad \chi(C_4) = -1$$

利用点群的可约表示向不可约表示分解的公式
$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)\chi_i(R) \quad (6-21)$$

将以五个 d 轨道为基底的可约表示 Γ 分解为不可约表示

$$\begin{aligned} a_{A1} &= \frac{1}{24} [5 \times 1 + 6 \times (-1) \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 8 \times (-1) \times 1 + 6 \times 1 \times 1] = 0 \\ a_{A2} &= \frac{1}{24} [5 \times 1 + 6 \times (-1) \times (-1) + 3 \times 1 \times 1 + 8 \times (-1) \times 1 + 6 \times 1 \times (-1)] = 0 \\ a_E &= \frac{1}{24} [5 \times 2 + 6 \times (-1) \times 0 + 3 \times 1 \times 2 + 8 \times (-1) \times (-1) + 6 \times 1 \times 0] = 1 \\ a_{T1} &= \frac{1}{24} [5 \times 3 + 6 \times (-1) \times 1 + 3 \times 1 \times (-1) + 8 \times (-1) \times 0 + 6 \times 1 \times (-1)] = 0 \\ a_{T2} &= \frac{1}{24} [5 \times 3 + 6 \times (-1) \times (-1) + 3 \times 1 \times (-1) + 8 \times (-1) \times 0 + 6 \times 1 \times 1] = 1 \end{aligned}$$

这可表示为
$$\Gamma = e + t_2 \quad (6-22)$$

在(6-23)式中以小写英文字母 e 和 t_2 表示用不可约表示 E 和 T 来划分相应的原子轨道. 由于 d 轨道在正八面体 O_h 群中都是偶表示, 故在 O_h 配位场中, 中央离子 d 轨道分裂为:

$$\Gamma = e_g + t_{2g} \quad (6-23)$$

这表明, 中央离子的 d 轨道在正八面体配位场作用下分裂成了两组, 一组属于 e_g 不可约表示, 由表 6-1 可知, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 属于 e_g 不可约表示. 另一组属于 t_{2g} 不可约表示, 由表 6-1 可知, d_{xy} , d_{xz} , 和 d_{yz} 属于 t_{2g} 不可约表示.

在正八面体配位场中, d_{z^2} 轨道的能量 (以其自由离子为能量零点) 由下列积分给出

$$\Delta E(d_{z^2}) = \int d_{z^2} V d_{z^2} d\tau \quad (6-24)$$

为计算方便, (6-15) 式可化为球坐标系的相应表达式

$$V = -\frac{6q}{a} - \frac{35q}{4a^5} [r^4 \sin^4 \theta (\sin^4 \varphi + \cos^4 \varphi) + r^4 \cos^4 \theta - \frac{3}{5} r^4] = r_0 + Dr^4 [\sin^4 \theta (\sin^4 \varphi + \cos^4 \varphi) + \cos^4 \theta - \frac{3}{5}] \quad (6-25)$$

式中

$$r_0 = -\frac{6q}{a} \quad (6-26)$$

$$D = -\frac{35q}{4a^5} \quad (6-27)$$

则

$$\Delta E(d_{z^2}) = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{n2}^2(r) \frac{5}{8} (3\cos^2\theta - 1)^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^2 \{r_0 + Dr^4 [\sin^4\theta(\sin^4\varphi + \cos^4\varphi) + \cos^4\theta - \frac{3}{5}]\} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \Delta E_0 + \Delta E_1 \quad (6-28)$$

式中

$$\Delta E_0 = r_0 \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^2 dr \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{5}{8} (3\cos^2\theta - 1)^2 \sin\theta d\theta d\varphi \quad (6-29)$$

$$\Delta E_1 = D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^4 \cdot r^2 dr \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [\sin^4\theta(\sin^4\varphi + \cos^4\varphi) + \cos^4\theta - \frac{3}{5}] \times \frac{5}{8} (3\cos^2\theta - 1)^2 \sin\theta d\theta d\varphi \quad (6-30)$$

由于

$$\int d_{z^2} d_{z^2} d\tau = 1 \quad (6-31)$$

$$\int_0^\pi \sqrt{\frac{5}{8}} (3\cos^2\theta - 1)^2 \sin\theta d\theta \quad (6-32)$$

$$\int_0^{2\pi} (\sin^4\varphi + \cos^4\varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{3 + \cos 4\varphi}{4} d\varphi = \frac{3}{4} \times 2\pi \quad (6-33)$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^n \theta d\theta = \frac{n-1}{n} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{n-2} \theta d\theta = \begin{cases} \frac{n-1}{n} \cdot \frac{n-3}{n-2} \cdots \frac{4}{5} \cdot \frac{2}{3} \cdot 1, & n \text{ 为奇数} \\ \frac{n-1}{n} \cdot \frac{n-3}{n-2} \cdots \frac{2}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{2}, & n \text{ 为偶数} \end{cases} \quad (6-34)$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^n \theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{n+1} \quad (6-35)$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^n \theta \sin^{2m+1} \theta d\theta = \frac{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots 2m}{(n+1)(n+3)\cdots(n+2m+1)} \quad (6-36)$$

可得

$$\Delta E_0 = r_0 = -\frac{6q}{a} \quad (6-37)$$

$$\Delta E_1 = D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^4 \cdot r^2 dr \cdot \frac{5}{8} \left\{ \int_0^\pi \left(\frac{3}{4} \sin^4\theta + \cos^4\theta \right) (3\cos^2\theta - 1)^2 \sin\theta d\theta - \frac{3}{5} \right\} \quad (6-38)$$

对于 θ 部分的积分有 $\int_0^\pi \left(\frac{3}{4} \sin^4\theta + \cos^4\theta \right) (3\cos^2\theta - 1)^2 \sin\theta d\theta = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{3}{4} \sin^4\theta + \cos^4\theta \right) (3\cos^2\theta - 1)^2 \sin\theta d\theta$

$$= 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{27}{4} \cos^4\theta \sin^5\theta - \frac{9}{2} \cos^2\theta \sin^5\theta + \frac{3}{4} \sin^5\theta + 9 \sin\theta \cos^8\theta - 6 \cos^6\theta \sin\theta + \sin\theta \cos^4\theta \right) d\theta$$

$$=2 \times \left[\frac{27}{4} \times \frac{2 \times 4}{5 \times 7 \times 9} - \frac{9}{2} \times \frac{2 \times 4}{3 \times 5 \times 7} + \frac{3}{4} \times \frac{4}{5} \times \frac{2}{3} + 9 \times \frac{1}{9} - 6 \times \frac{1}{7} + \frac{1}{5} \right] = \frac{8}{7} \quad (6-39)$$

于是

$$\Delta E_1 = D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^6 dr \left(\frac{5}{8} \times \frac{8}{7} - \frac{3}{5} \right) = \frac{4}{35} D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^6 dr \quad (6-40)$$

令

$$q = \frac{2}{105} D \int_0^\infty R_{n2}^2(r) r^6 dr \quad (6-41)$$

则

$$\Delta E_1 = 6Dq = 6Dq \quad (6-42)$$

于是

$$\Delta E(d_{z^2}) = r_0 + 6Dq \quad (6-43)$$

$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 是属于同一不可约表示，它们在正八面体配位场中有相同的能量

$$\Delta E(d_{x^2-y^2}) = r_0 + 6Dq$$

用同样的办法可以计算出 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{xz} 这一单轨道在正八面体配位场中的能量，

$$\Delta E(d_{xy}) = r_0 - 4Dq \quad (6-44)$$

令

$$\Delta = \Delta E(d_{z^2}) - \Delta E(d_{xy}) = r_0 + 6Dq - (r_0 - 4Dq) = 10Dq \quad (6-45)$$

Δ 称为分裂能，结果可用图 6.3 来表示。

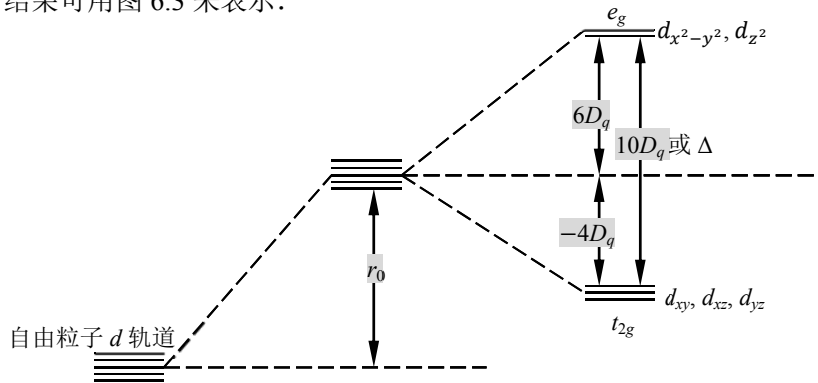


图 6.3 在八面体场中 d 轨道能级的分裂

用点电荷模型求得的 Δ 不够准确。一般可把能量表达为含有几个参量的函数，由实测一条或几条谱线的波数，定出这几个参数。[Ti(H₂O)₆]³⁺ 在紫外可见吸收光谱中，于 20300cm⁻¹ 处有一吸收峰，它被解释为一个 d 电子由 t_{2g} 能级向 e_g 能级的跃迁，这种跃迁称为 $d-d$ 跃迁。在 [Ti(H₂O)₆]³⁺ 的 $d-d$ 跃迁中，

$$\Delta = 20300 \text{cm}^{-1} \approx 2.5 \text{eV}.$$

6.2.3 正四面体场中 d 轨道的能级分裂

正四面体属于 T_d 群，它和 O 群同构，五个 d 轨道要分裂为 e 轨道和 t_2 轨道。 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 属于 e ， d_{xy} 、 d_{yz} 和 d_{xz} 属于 t_2 。用相似的计算方法可得

$$\Delta E(d_{z^2}) = r_0' + 6D_q' \quad (6-46)$$

$$\Delta E(d_{xy}) = r_0' - 4D_q' \quad (6-47)$$

$$\Delta' = \Delta E(d_{xy}) - \Delta E(d_{z^2}) = 10D_q' = \frac{4}{9}\Delta \quad (6-48)$$

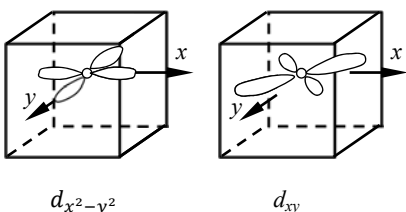


图 6.4 正四面体中 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道

用直观的静电相互作用物理图象也可以说明中心离子的 d 轨道在 T_d 配位场中的分裂情况。图 6.4 表示了 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道在 T_d 场中的取向。 d_{xy} 轨道的极大值指向立方体四条棱的中点，而 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的极大值指向立方体的面心。前者离配位体较近，后者离配位体较远。轨道上的电子和配位体负电荷之间的静电排斥作用较大，能量较高，轨道上的电子和配位体负电荷之间静电排斥作用较小，能量较低。 d_{yz} 、 d_{xz} 和 d_{xy} 三个轨道与四个配位体的相对位置相同，所以是简并的，同样 $d_{x^2-y^2}$ 和

d_{z^2} 也是简并的，量子力学可以证明，若选择与配位体电荷总量相等但呈均匀分布的球形对称的配位场中 d 轨道能级为零点，则分裂后 d 轨道的能量和等于零，由此可得

$$E_{t_2} - E_e = \Delta' \quad (6-49)$$

$$3E_{t_2} + 2E_e = 0 \quad (6-50)$$

$$\Delta' = 10D'_q \quad (6-51)$$

解由(6-49)、(6-50)、(6-51)所组成的方程组可得

$$E_{t_2} = \frac{2}{5}\Delta' = 4D'_q \quad (6-52)$$

$$E_e = -\frac{3}{5}\Delta' = -6D'_q \quad (6-53)$$

在正四面体场中，无论 t_2 轨道还是 e 轨道都没有处于象正八面体场中那样的与配位体迎头相碰的位置，所以在配位体和中央离子的距离相同时，应有 $\Delta' < \Delta$ ，由(6-48)式计算可得

$$\Delta' = \frac{4}{9}\Delta = \frac{4}{9} \times 10D_q = \frac{40}{9}D_q \quad (6-54)$$

将(6-54)代入(6-52)和(6-53)式可得

$$E_{t_2} = 1.78D_q \quad (6-55)$$

$$E_e = -2.67D_q \quad (6-56)$$

正四面体场中 d 轨道的能级分裂如图 6.5 所示。使用同样的方法，可以得到其它点群配位场中 d 轨道的能级分裂大小，其主要结果列于表 6-2 中。从中可知，场的对称性越低， d 轨道分裂的组数越多。

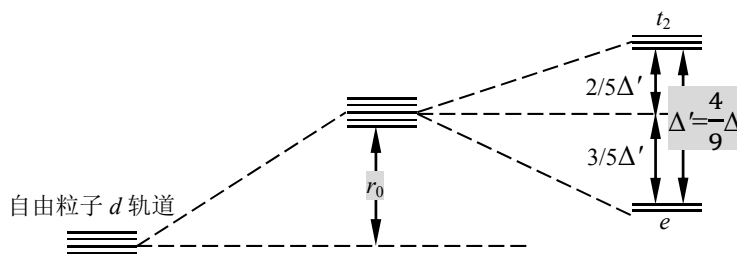


图 6.5 正 T_d 场中 d 轨能级的分裂

表 6-2 各种对称性场中 d 轨道的能量(D_q)

配位数	场的对称性	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}
2	直线型	-6.28	10.28	-6.28	1.14	1.14
3	三角形	5.46	-3.21	5.46	-3.86	-3.86
4	正四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	正方形	12.28	-4.28	2.28	-5.14	-5.14
6	正八面体	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00

6.2.4 高自旋态和低自旋态

对于同一能级上不同 d 轨道上的电子的排布，根据洪特规则，这时 d 电子将尽可能分占不同的 d 轨道而保持自旋相互平行，量子力学计算表明，满足洪特规则的体系能量最低。这表明当一个轨道已被一个电子占据之后，若将第二个电子填入此轨道并与之配成对时，要克服电子之间的排斥而使体系能量增加（保持电子总数不变）。这种克服电子间相互排斥作用所需要的能量称为电子成对能，以符号 p 表示。络合物中心离子 d 电子的排布将要考虑到两种因素的影响，即能级分裂和电子成对能的影响，分裂能 Δ 的影响使电子优先占据能量较低的轨道，电子成对能 p 的影响使电子尽可能分占不同的 d 轨道并保持自旋平行，当这两种因素不发生矛盾时，只能得到一种电子排布。在正八面体场中， d^1 ， d^2 ， d^3 ， d^8 ， d^9 和 d^{10} 的电子排布分

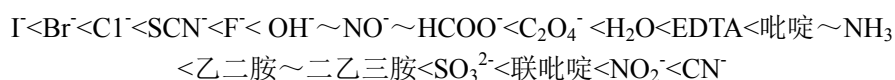
别为: $(t_{2g})^1(e_g)^0$, $(t_{2g})^2(e_g)^0$, $(t_{2g})^3(e_g)^0$, $(t_{2g})^6(e_g)^2$, $(t_{2g})^6(e_g)^3$ 和 $(t_{2g})^6(e_g)^4$. 当这两种因素矛盾时, 根据 $\Delta > p$ 还是 $\Delta < p$ 可得到两种电子排布, 正八面体场中 d^4 , d^5 , d^6 和 d^7 便属于这种情形. 当 $\Delta > p$ 时, 电子应尽可能填入能量较低的轨道, 这时来配对电子数较少, 属于低自旋态. 当 $\Delta < p$ 时, 电子应尽可能分占不同的 d 轨道并保持自旋平行, 这时来配对电子数较多, 属于高自旋态, 在 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 中, $\Delta(10400\text{cm}^{-1}) < p(15000\text{cm}^{-1})$, 是弱场络合物, 中心离子 d 电子采取 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ 排布, 属高自旋态. 在 $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^{4-}$ 中, $\Delta(33000\text{cm}^{-1}) > p(15000\text{cm}^{-1})$, 是强场络合物, 中心离子 d 电子采取 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ 排布, 属于低自旋态, 一些正八面体络合物的自旋态如表 6-3 所示.

表 6-3 某些正八面体络合物的自旋状态

d^n	中央离子	$p(\text{cm}^{-1})$	配位体	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	自旋状态	
					理论	实验
$3d^4$	Cr^{2+}	23500	$6\text{H}_2\text{O}$	13900	高	高
	Mn^{2+}	28000	$6\text{H}_2\text{O}$	21000	高	高
$3d^5$	Mn^{2+}	25500	$6\text{H}_2\text{O}$	7800	高	高
	Fe^{3+}	30000	$6\text{H}_2\text{O}$	13700	高	高
$3d^6$	Fe^{2+}	15000	$6\text{H}_2\text{O}$	10400	高	高
	Fe^{2+}	15000	6CN^-	33000	低	低
	Co^{3+}	21000	6F^-	13000	高	高
	Co^{3+}	21000	6NH_3	23000	低	低
$3d^7$	Co^{2+}	22500	$6\text{H}_2\text{O}$	9300	高	高

在配位体场的作用下, 中央离子 d 轨道能级发生分裂. 这就可能发生电子在不同能量 d 轨道之间的跃迁, 这种跃迁称为 $d-d$ 跃迁. $d-d$ 跃迁的频率一般在紫外及可见波段, 所以过渡金属的络合物一般都具有颜色, 颜色的不同和分裂能的大小直接关系, 例如水溶液中络离子 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在 $4927\text{\AA}(20400\text{cm}^{-1})$ 处有一最大吸收峰, 因而分裂能 Δ 为 20400cm^{-1} , 这就是电子从 t_2 轨道跃迁到 e_g 轨道所吸收的能量. 因为它吸收了蓝绿光, 所以它呈紫红色.

对于同一金属离子, 分裂能 Δ 随配位体不同而变化, 其大致顺序为:



这个顺序称为光谱化学顺序.

对相同的配位体和同一金属离子, 高价离子的分裂能比低价离子的大, 例如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Δ 值分别为 13700cm^{-1} 和 10400cm^{-1} 故前者的颜色比后者的深.

6.2.5 晶体场稳定化能(CFSE)

中央离子 d 电子处于未分裂的 d 轨道的总能量和它们进入分裂的 d 轨道后的总能量之差, 即 d 电子从未分裂的 d 轨道进入分裂的 d 轨道所产生的总能量下降值称为晶体场稳定化能(CFSE).

它表征了络合物的稳定性, 例如 Fe^{2+} 在弱正八面体配位场中, 采取 $(t_{2g})^4(e_g)^2$ 的高自旋态排布, 故其晶体场稳定化能为

$$\text{CFSE} = 0 - (4E_{t_{2g}} + 2E_e) = -4 \times (-4D_q) - 2 \times 6D_q = 4D_q \quad (6-57)$$

Fe^{2+} 在强正八面体配位场中, 采取 $(t_{2g})^6(e_g)^0$ 的低自旋排布态其晶体场稳定化能为

$$\text{CFSE} = 0 - 6E_{t_{2g}} - 2p = 0 - 6 \times (-4D_q) - 2p = 24D_q - 2p \quad (6-58)$$

络合物的热力学稳定性可用晶体场稳定化能来解释, 第三周期过渡元素二价离子六水合物 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的水化热 $(-\Delta H)$ 可表示为



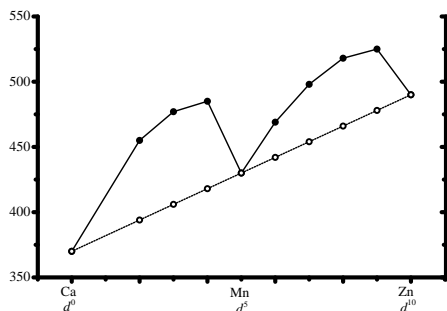


图 6.6 离子水化热与 d 电子数的关系

实验测定结果如图 6.6 所示 (实线)。

由于中央离子核电荷从 Ca 到 Zn 逐步增加, $3d$ 电子壳层逐步缩小, 因而极性水分子和中央离子的距离就逐渐缩短, 故水化作用也应逐渐加强. 从静电作用来看, 其水化热应随 d 电子数的增加而逐渐上升, 呈一平滑曲线 (图 6.6 中的虚线). 但实际的曲线却是一条双峰曲线, 将图 6.6 中的平滑虚线对应的 $-\Delta H$ 值, 加上各 d^n 组态在弱正八面体场中的各 CFSE 值, 结果正好就是实验测得的双峰曲线.

6.2.6 络合物的畸变和姜-泰勒(Jahn-Teller)效应

1937 年 H.A.Jahn 和 E.Teller 指出: 在对称的非线性分子中, 如果体系的基态有几个简并能级, 则体系是不稳定的, 它一定要发生畸变, 使体系简并解除, 而稳定于较低能级的构型. 这就是 Jahn-Teller 效应, 具有 d^9 结构的中央离子, 在正八面体配位场中, 具有 $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$ 和 $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ 两种可能的排布, 它们具有相同的能量, 即体系处于二度简并状态, 按 Jahn-Teller 效应, 体系几何构型要发生畸变而稳定于一种构型. d^9 比 d^{10} 少 1 个电子, d^{10} 具有理想的正八面体构型.

如 d^9 是去掉 d^{10} 中 e_g 上的一个电子, 即 $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$ 排布, 这就减小了对 x 轴和 y 轴上配位体的排斥力, 使 $\pm x$ 和 $\pm y$ 方向上四个配位体能够内移, 形成四个较短的键; 而在 z 轴上的两个配位体则相对要到了较大的排斥力而形成两个较长的键, 这. 样的畸变使得 d_{z^2} 轨道的能量升高, $d_{x^2-y^2}$ 轨道能量下降, 消除了简并. 对于采取 $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ 排布的 d^9 结构, 类似的讨论得出应形成四个较长的键和两个较短的键, 正八面体络合物中央离子 t_{2g} 轨道出现简并时, 也会发生畸变, 但其畸变程度较小. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的几何构型为拉长了的八面体, 其稳定化能比正八面体的稳定化能高, 因而 Cr^{2+} 的水化热也大. 这就解释了图 6.6 中双峰曲线在 d^4 处有一最大值这一现象.

晶体场理论在解释络合物的颜色, 磁性和立体构型方面取得了很大成功, 但在解释光谱化学顺序、有机络合物的形成、羧基络合物的稳定性方面还显得无能为力. 为了说明这些现象, 络合物的分子轨道理论产生了.

6.3 络合物的分子轨道理论

6.3.1 配位体群轨道

按照分子轨道理论, 络合物的单电子波函数 (分子轨道) 是中央原子的原子轨道和配位体的原子轨道 (或分子轨道) 的线性组合, 它属于络合物所属点群的不可约表示. 于是络合物的分子轨道必须由属于同一不可约表示的中心原子 (或离子) 的轨道和配位体的轨道线性组合而成, 正八面体络合物是属于 O_h 点群, 由 O_h 群的特征标表可知, 中央原子的 ns 轨道属于 a_{1g} 不可约表示, np_x, np_y, np_z 属于 t_{1u} 不可约表示, $(n-1)d_{z^2}$ 和 $(n-1)d_{x^2-y^2}$ 属于 e_g 可约表示, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 属于 t_{2g} 不可约表示, 将配位体轨道线性组合成属于 O_h 群不可约表示的群轨道, 最后将属于同一不可约表示的中心原子的原子轨道和配位体群轨道线性组合成络合物的分子轨道, 下面讨论正八面体络合物的 σ 轨道.

坐标系如图 6.7 所示, 现说明如下:

- (1) 中心原子 M 的坐标系 x, y, z 采用右手定则.
- (2) 六个配位体位于中心离子坐标系的坐标轴上, 并将 x, y, z 轴正方向上的配位体编号为 L_1, L_2 和 L_3

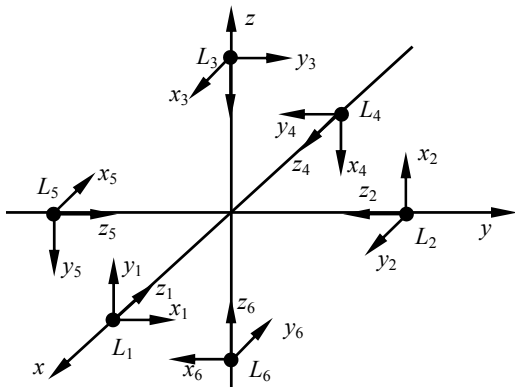


图 6.7 AB₆(O_h)型分子坐标

这表示 C₄ 作用于 6 个 σ 轨道, 只有 z 轴上的 L₃ 和 L₄ 配位体的 σ 不动, 故其特征标 χ 等于 2. 同理可得 C₃, C₂, σ_h 等的特征标, 即

	E	8C ₃	3C ₂	6C ₄	6C ₂ '	i	8S ₆	3σ _h	6S ₄	6σ _d
Γ	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

应用(6-21)式可得

$$\Gamma = a_{1g} + e_g + t_{1u} \quad (6-60)$$

把投影算子 p^{a_{1g}}, p^e 和 p^{t_{1u}} 作用于这些 σ 轨道就可以得到属于 a_{1g}, e_g 和 t_{1u} 的配位体群轨道. 也可以直接从轨道的对称性匹配原理得到各不可约表示的群轨道.

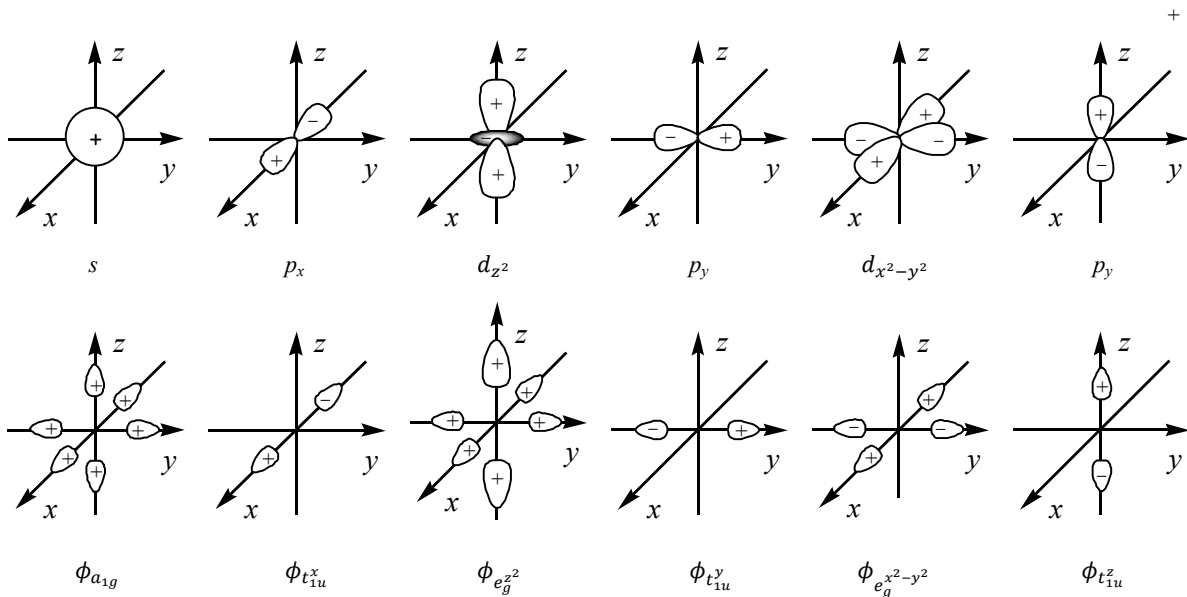


图 6.8 正八面体络合物的群轨道

由图 6.8 看出, 和中央离子 s 轨道(a_{1g})对称性匹配的 a_{1g} 配位体群轨道为

$$\phi_{a_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \quad (6-61)$$

同理可得 φ_{t_{1u}^x}, φ_{t_{1u}^y} 和 φ_{t_{1u}^z}.

$$\phi_{t_{1u}^x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4) \quad (6-62)$$

$$\phi_{t_{1u}^y} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5) \quad (6-63)$$

$$\phi_{t_{1u}^z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6) \quad (6-64)$$

因为 d_{z^2} 轨道具有如下形式

$$3z^2 - r^2 = 3z^2 - x^2 - y^2 - z^2 = 2z^2 - x^2 - y^2 \quad (6-65)$$

相应前配位体群轨道为

$$\phi_{e_g^{z^2}} = \frac{1}{3\sqrt{2}}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5) \quad (6-66)$$

$$\phi_{e_g^{x^2-y^2}} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5) \quad (6-67)$$

6.3.2 络合物的分子轨道

属于 a_{1g} 的络合物的分子轨道为

$$\psi_{a_{1g}} = c_1\phi_s + c_2\phi_{a_{1g}} \quad (6-68)$$

应用变分法, 可得络合物属于 a_{1g} 不可约表示的能量较低成键分子轨道 a_{1g} 和能量较高的反键分子轨道 a_{1g}^* 。

同理可得属于 $t_{1u}^x, t_{1u}^y, t_{1u}^z, e_g^{z^2}, e_g^{x^2-y^2}$ 的分子轨道分别为

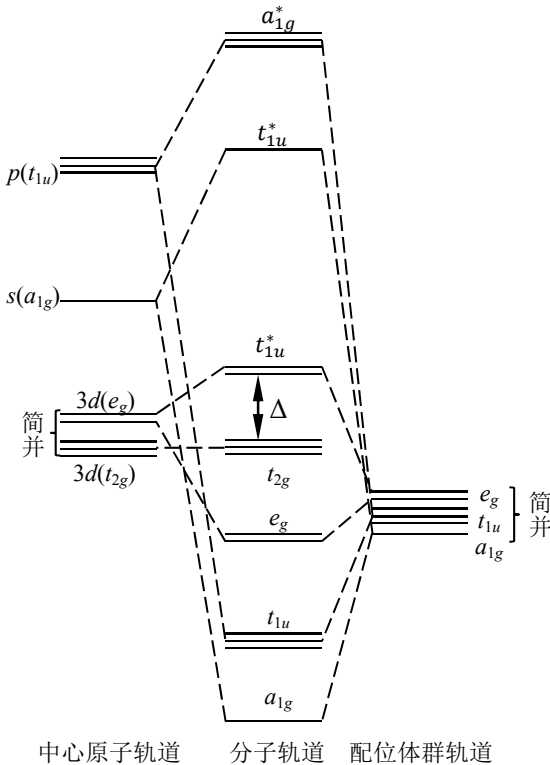
$$\psi_{t_{1u}^x} = c_3\phi_{p_x} + c_4\phi_{t_{1u}^x} \quad (6-69)$$

$$\psi_{t_{1u}^y} = c_5\phi_{p_y} + c_6\phi_{t_{1u}^y} \quad (6-70)$$

$$\psi_{t_{1u}^z} = c_7\phi_{p_z} + c_8\phi_{t_{1u}^z} \quad (6-71)$$

$$\psi_{e_g^{z^2}} = c_9\phi_{d_{z^2}} + c_{10}\phi_{e_g^{z^2}} \quad (6-72)$$

$$\psi_{e_g^{x^2-y^2}} = c_{11}\phi_{d_{x^2-y^2}} + c_{12}\phi_{e_g^{x^2-y^2}} \quad (6-73)$$



中心原子轨道 分子轨道 配位体群轨道

图 6.9 $AB_6(O_h)$ 型分子能级图

它们组成成键的分子轨道 t_{1u}, e_g 和反键分子轨道 t_{1u}^*, e_g^* , 其中 t_{1u} 是三度简并, e_g 是二度简并. 中央离子的 d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 轨道具有面对称性而属于 π 型轨道, 它无法和具有轴对称性的 σ 轨道组成络合物的分子轨道, 而是作为非键轨道存在, 进一步还可以计算这些分子轨道的能量, 我们在此从略, 根据以上所述, 可得络合物的能级图如图 6.9 所示。

确定了络合物的分子轨道之后, 就可以讨论络合物电子的排布, 六个配位体提供的 12 个电子正好填满一个 a_{1g} , 三个 t_{1u} 和两个 e_g 分子轨道, 来自中央离子 d 轨道上的电子填充在分裂的 t_{2g} 和 e_g^* 轨道上. 我们看到, 分子轨道理论的结论和晶体场理论大致相同。

6.3.3 络合物中的 π 键

中央离子的 $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$ 虽然不能和配位体的 σ 轨道组成有效的分子轨道, 但可以和配位体的 π 轨道(p, d 原子轨道或配位基团的 π 分子轨道)组成 π 型分子轨道, 图 6.10 是中央离子的 d_{xy} 轨道和配位体的 p_x, p_y 轨道对称性匹配组成 $\pi(pd_{xy})$ 键的情形。

中央离子的 t_{2g} 轨道和配位体 π 轨道在形成 π 键时, 配位体 π 轨道的能级的高低和占有情况对分裂能产生较大的影响。

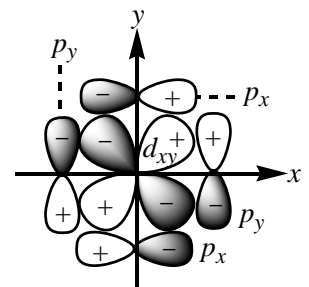


图 6.10 络合物中 $\pi(pd_{xy})$ 键

当配位体 π 轨道能量高于中央离子的 t_{2g} 轨道能量，且 π 轨道处于未占状态时，它们组成的分子轨道如图 6.11 (a)所示，这时中央离子的 $d(t_{2g})$ 电子进入能量降低了的络合物的 t_{2g} 分子轨道，这就扩大了 e_g^* 和 t_{2g} 轨道间的能级间隔，增加了分裂能，因此这类络合物大部分采取低自旋构型，这种由中央离子提供电子的共价键叫做反配位键。CN⁻ 等就属于这类配位体。

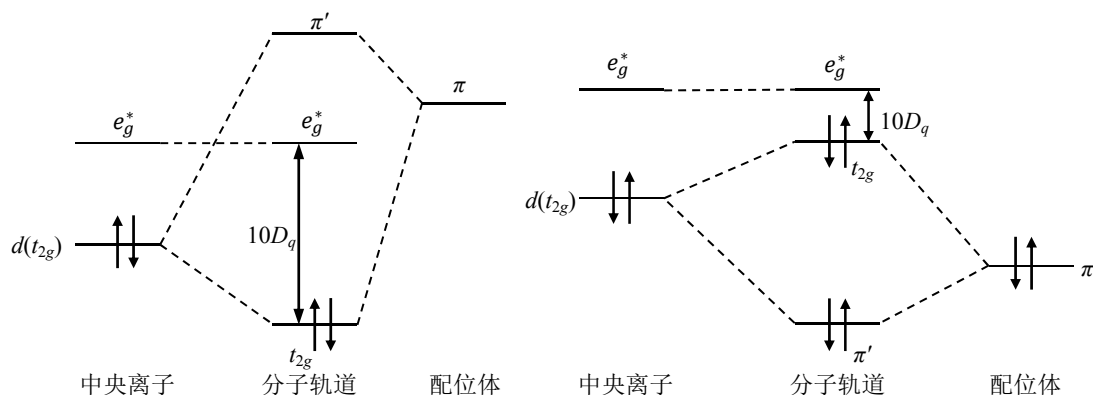


图 6.11 八面体络合物中 π 键的形成

当配位体的 π 轨道能量低于中央离子 t_{2g} 轨道能量，而且处于占据状态时，这时中央离子的 $d(t_{2g})$ 电子，进入能量升高了的络合物的 t_{2g} 分子轨道，这就缩小了 e_g 和 t_{2g} 轨道间的能级间隔，减小了分裂能，因此这类络合物多属于高自旋构型，过渡金属离子和氟离子所形成的络离子就属于这种类型。结果如图 6.11(b)所示。

习题

1. 分别求出正四面体场强场和弱场中 d^5 , d^6 和 d^7 组态的稳定化能。
2. 解释五个 d 轨道在平面正方形场中能量的相对高低。
3. 为什么正八面体络合物弱场的 d^4 组态，强场的 d^7 组态有 Jahn-Teller 效应。按配位场理论，在正四面体场中， d 轨道的哪些组态没有高低自旋络合物之分。