



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



新世纪高等学校教材

化学专业系列教材

李奇 黄元河 陈光巨 主编

结构化学

JIEGOU HUAXUE



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

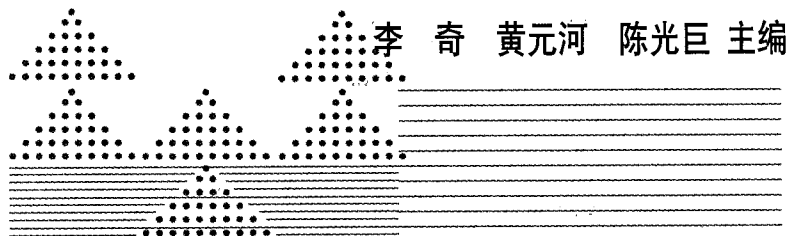
新世纪高等学校教材

化学专业系列教材

结 构 化 学

J I E G O U H U A X U E

李 奇 黄元河 陈光巨 主编



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/李奇,黄元河,陈光巨主编. —北京:北京师范大学出版社,2008.4

普通高等教育“十一五”国家级规划教材,新世纪高等学校教材

ISBN 978-7-303-09190-4

I. 结… II. ①李…②黄…③陈… III. 结构化学—高等学校—教材 IV. O641

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第035635号

出版发行:北京师范大学出版社 www.bnup.com.cn

北京新街口外大街19号

邮政编码:100875

印 刷:唐山市润丰印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:170 mm × 230 mm

印 张:27.75

字 数:436千字

印 数:1~2 000册

版 次:2008年6月第1版

印 次:2008年6月第1次印刷

定 价:45.00元(含光盘)

责任编辑:范林

装帧设计:高霞

责任校对:李菡

责任印制:马鸿麟

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话:010-58800697

北京读者服务部电话:010-58808104

外埠邮购电话:010-58808083

本书如有印装质量问题,请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话:010-58800825

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

结构化学

主编 李奇 黄元河 陈光巨

编者(按姓氏音序排列)

陈光巨(北京师范大学)

陈瑞战(长春师范学院)

丁万见(北京师范大学)

何佑秋(西南大学)

黄元河(北京师范大学)

李奇(北京师范大学)

李晓艳(河北师范大学)

马思渝(北京师范大学)

潘秀梅(东北师范大学)

苏碧桃(西北师范大学)

谭宏伟(北京师范大学)

王文亮(陕西师范大学)

曾艳丽(河北师范大学)

张聪杰(陕西师范大学)

内容简介

本教材全面介绍了结构化学基础知识，包括量子力学基本原理，量子化学方法处理原子结构、分子结构、配合物结构，以及晶体的点阵结构与 X 射线衍射，金属结构与性质，离子化合物的结构与性质等。同时也介绍了结构化学理论及应用领域的最新进展，包括分子间相互作用与超分子化学，固体结构基础理论，计算化学原理与实验，新型材料的结构与性能等。

本教材注重介绍基本理论和方法，注重理论联系实际，拓展应用视野。可以作为综合性大学和师范院校化学专业，以及应用化学、材料化学、生物化学、药物化学等相关专业的结构化学教材，也可以作为研究生和科技人员的学习参考书。

(学大英联京北) 吴天丁

(学大南西) 林吉前

(学大英联京北) 阮永贵

(学大英联京北) 李 李

(学大英联京北) 孙翔李

(学大英联京北) 俞恩昌

(学大英联京北) 林永雷

(学大英联京北) 林晓花

(学大英联京北) 孙金碧

(学大英联西期) 袁文王

(学大英联京北) 顾群曾

(学大英联西期) 杰群崇

序 言

作为化学学科的一个重要分支，结构化学是化学类本科生各专业的核心课程之一。结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构，以及原子和分子的运动规律，从而从原子、分子的尺度研究物质的结构及结构与物质的物理、化学性质的关系的一门基础学科。

为适应各种层次的需要，各类大专院校有众多的结构化学教材。我欣喜地看到北京师范大学等7所高等师范院校共同编写的结构化学，作为国家级“十一五”规划教材即将出版了。更可喜的是，编者中大部分都是我的学生。他们将多年来在课堂教学中积累的教学经验编写成教材，并注重理论联系实际，拓展应用视野。

这本教材汇集了各校多位老师的教学经验，既保留了经典的结构化学内容，又注重吸收最新的科研成果。教材突出了我校量子化学学科的优势，加强化学键理论部分的基础理论以及计算化学的实践与应用，例如量子化学在固体化学，生物大分子弱氢键等方面的应用；突出我校在“结构化学”课程体系方面改革的成果，突出晶体化学理论知识与材料科学的结合，例如分子间相互作用与氢键在超分子构建中的作用等。这本全新的《结构化学》体现了结构化学方面的新成就和新进展，更加适应学科发展和教学改革的需要，更加适合普通综合性院校、地方院校、高等师范院校的使用。



2008年2月

前 言

结构化学是化学的一个重要分支，是从原子、分子的尺度研究物质的结构及结构与物质的物理、化学性质的关系的一门基础学科。结构化学课程是化学类本科生各专业的一个重要理论基础课程，主要任务是使学生掌握微观世界的结构和运动规律，理解结构与性能的相互关系和某些实验方法的基本原理。

教材既是课程教学内容的知识载体，又是组织教学的基本工具，也是教学改革成果和教学经验的总结。为适应高校化学学科的教育改革，培养面向 21 世纪的高素质人才，北京师范大学的李奇、黄元河、陈光巨主编了这本《结构化学》教材，参加编写的有北京师范大学等 7 所高等师范院校的 12 位有经验的讲课教师，编写人标注于各章。

本教材的编写力求做到思想性、科学性、先进性、启发性和适用性相结合，在教材中尽量做到突出基础、拓宽知识面，做到内容充实先进，把本学科最新进展及时引入教材。教材的编写考虑到培养学生的一般理科本科生应该具备的扎实的理论基础和熟练的实验技能，同时加强他们的应用意识；希望学生经过本课程的学习，既能够从事基础理论研究，也能够从事应用基础或应用研究。因此，我们在教材内容的选取上，既注意理论的系统性，又注意在有限的篇幅内尽可能把基本概念和物质结构与性能有机地结合在一起。

我们为全书编制了配套的多媒体教学课件和学件，其中学件随书发行，课件可向教师发行。作为以学生为主体的计算机辅助教学软件，学件模拟了教师的教学过程，以生动活泼的方式将教学信息传递给学生，学生可以自主学习，自己支配学习的节奏和内容，可以强化学习效果，从而更好地掌握学习内容。

刘若庄院士自始至终关心教材的编写，并为本书写序。在编写的过程中，我们得到了东北师范大学黄宗浩教授，陕西师范大学王文亮教授，西北师范大学耿志远教授等专家学者的大力支持。北京师范大学出版社的王松浦老师，王安琳老师，吴祖义编辑等在教材组稿期间给予大力支持，范林编辑做了大

量认真细致的编辑工作。在此对他们表示衷心的感谢。

编者虽然多数都是长期主讲本课程的教师，但因各校教学计划、授课学生等方面的差异，各位老师的写作风格略有不同，以及编者本身水平和视野所限，本书一定存在不少纰漏，也难免出现一些错误。我们诚恳地希望读者予以指正。

编者

2007年11月

目 录

(121)
(781)
(781)
(100)
(905)
(052)
第一章 量子理论基础	(1)
1.1 量子力学基础	(1)
1.2 量子力学在简单体系中的应用	(22)
1.3 量子力学若干基本概念	(32)
习题	(36)
第二章 原子的结构与性质	(38)
2.1 单电子原子和离子	(38)
2.2 量子数和波函数的物理意义	(44)
2.3 多电子原子结构与原子轨道	(54)
2.4 原子光谱	(61)
习题	(72)
第三章 双原子分子结构与分子光谱	(75)
3.1 H_2^+ 的结构和分子轨道理论	(76)
3.2 H_2 分子的结构和价键理论	(88)
3.3 双原子分子结构	(94)
3.4 分子光谱与双原子分子结构测定	(101)
习题	(117)
第四章 分子对称性和群论	(119)
4.1 对称性基本概念	(119)
4.2 对称元素的组合与对称元素系	(129)
4.3 对称操作的集合与分子点群	(135)
4.4 分子对称性与分子性质	(138)
习题	(142)
第五章 多原子分子的结构和性质	(145)
5.1 多原子分子结构的理论方法	(145)
5.2 离域 π 键和共轭分子的结构	(157)
5.3 前线轨道理论与轨道对称守恒原理	(178)

习题	(184)
第六章 配位化合物的结构和性质	(187)
6.1 配位化合物的结构	(187)
6.2 配位化合物的化学键理论	(199)
6.3 簇合物的结构和性质	(209)
6.4 物质的磁性和磁共振	(220)
习题	(228)
第七章 计算化学简介	(229)
7.1 从头算(ab initio)方法	(229)
7.2 半经验分子轨道法	(244)
7.3 包含电子相关的分子轨道理论	(249)
7.4 密度泛函理论(DFT)	(258)
7.5 大型计算机程序的使用	(265)
习题	(270)
第八章 分子间作用力与超分子化学	(272)
8.1 分子间相互作用	(273)
8.2 氢键	(280)
8.3 分子间弱相互作用	(290)
8.4 超分子结构化学	(293)
8.5 晶体工程	(296)
习题	(305)
第九章 晶体结构	(306)
9.1 晶体的点阵结构	(306)
9.2 晶体的对称性	(317)
9.3 晶体的 X 射线衍射	(328)
9.4 金属单质晶体结构	(341)
9.5 合金结构	(348)
9.6 离子晶体结构	(350)
习题	(363)
第十章 固体结构基础理论简介	(367)
10.1 固体中的化学键	(367)
10.2 能带理论	(368)
10.3 晶体轨道法及应用简介	(376)

10.4 一维导体的金属-绝缘体相变(Peierls 相变)	(384)
习题	(385)
第十一章 结构与材料	(386)
11.1 新型合金材料	(386)
11.2 纳米材料	(392)
11.3 亚稳态结构材料	(400)
11.4 新型功能材料	(409)
习题	(429)
主要参考文献	(430)

第一章 量子理论基础

结构化学是在原子、分子的水平上深入到电子层次,研究物质的微观结构及其与宏观性能间关系的科学,所有这些微观粒子的运动都遵循量子力学规律。量子理论的发展大致可分为两个阶段。第一阶段是旧量子论(1900~1923)。旧量子论是量子力学的前驱,它是在大量的事实与经典物理学理论产生了不可克服的矛盾的基础上提出来的。第二阶段是量子力学理论(1924~)。量子力学与相对论是20世纪物理学的两大支柱。1927年德国物理学家 W. H. Heitler 和 F. W. London 运用量子力学理论成功地解释了氢分子的结构,标志着量子化学新学科的诞生,从此结构化学乃至整个化学学科有了可靠的理论基础。

本章主要介绍量子力学的产生过程以及量子力学的基本原理。量子力学理论体系是以一些基本假设为基础的,这些基本假设如同几何学上的公理,从它们出发可以把量子力学定律逐个引申出来,这些假设的正确与否也可以从这些定律或所产生的结论被实验结果验证出来。将量子力学的基本原理应用到简单模型体系讨论相关问题,为原子结构和分子结构的学习和讨论打下基础。

1.1 量子力学基础

1900年以前,物理学的发展处于经典物理学阶段,它由 I. Newton 的经典力学、J. C. Maxwell 的电磁波理论、L. Boltzmann 统计物理学和 J. W. Gibbs 的热力学等组成。这些理论构成一个相当完善的体系,能很成功地解释常见的许多光、电、磁、热等现象,人们认为对复杂纷繁的物理现象本质的认识已经完成。1897年, J. J. Thomson 发现了电子,科学研究深入到了微观领域,随后的 X 射线和天然放射性元素的发现,导致大量的实验现象与经典物理学理论产生了不可克服的矛盾,其中最著名的事实是黑体辐射、光电效应和原子的线状光谱。在科学发展的过程中,人们总习惯于将已经确定的科学理论用于尚未被仔细研究过的新领域,在这三个实验事实中,人们也试图运用经典物

理学理论，然而却无法解释实验现象，经典物理学出现了空前的危机。

为了解释这些实验事实，在微观粒子的运动中引进了一个崭新的不连续性概念，即量子化的概念。第一次提出这个概念的是 M. Planck。1900 年，Planck 在解释黑体辐射实验事实时，提出了振子能量的变化是量子化的。黑体就是能 100% 吸收投射到它上面的电磁波的物体，绝对的黑体是不存在的。当时物理学家将一个带有小孔的空腔作为理想黑体，光线进入小孔后，在空腔内壁来回反射，几乎没有机会再从小孔逃逸出去，于是任何辐射都将完全被带小孔的空腔吸收，犹如一个黑体。小孔在吸收能量的同时也不断地辐射能量，特别是空腔在高温时表现的现象更加明显。从小孔辐射出来的电磁波是连续的，它比同样温度下任何其他物体表面的辐射都强，这种空腔辐射便是黑体辐射。根据黑体辐射时单位能量密度随温度的变化规律可以发现，随着温度的升高，总辐射能量急剧增加，每条曲线都有一个峰值对应于辐射最强的频率，相应的波长随着温度的升高而发生位移。

Rayleigh-Jeans 从能量连续的经典力学出发解释黑体辐射现象却得到了与实验结果相反的结论。为了解释黑体能量密度随温度的变化曲线，Planck 敏锐地注意到，要想合理解释黑体辐射实验现象，必须摒弃经典力学能量连续的概念。他认为：对于一定频率 ν 的辐射，物体只能以最小能量 $\epsilon = h\nu$ 为单位的整数倍吸收或发射，其中 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ，是一个普适常数，被命名为 Planck 常数。换言之，物体吸收或发射电磁辐射，只能以“量子”的方式进行，每个“量子”的能量为 $\epsilon = h\nu$ 。从经典力学来看，这种能量不连续的概念是完全不能被允许的，但恰恰很好地解释了黑体辐射能量密度随频率变化的实验事实。

光电效应是光照在金属表面上，金属发射出电子的现象，也称光致电离。这种因光的作用而产生的电子称为光电子，由光电子形成的电流叫光电流。实验事实是：

- (1) 在真空玻璃管内的两个电极上分别加上正负电压。当光照在正极上时，没有电流产生；而当光照在负极上时则产生电流，且电流强度与光的强度成正比。
- (2) 对于一定的金属电极，仅当入射光的频率大于某一频率时，才有电流产生。
- (3) 由光电效应产生的电子动能仅随光的频率增大而增加，而与入射光的强度无关。
- (4) 入射光照射到金属表面，立即有电子逸出，产生光电流的时间一般不

超过 10^{-9} s。

根据光波的经典理论, 波的能量与它的强度成正比, 而与频率无关。因此只要有足够的强度, 任何频率的光都能产生光电效应, 而电子的动能将随着光强的增加而增加, 与光的频率无关, 这与经典物理学家的推测不符。显然, 对于光电效应的实验事实, 应用经典的电磁波理论得到的却是与实验事实相反的结论。

1905年, A. Einstein 依据 Planck 的能量子的思想, 提出了光子学说, 成功地解释了光电效应的实验结果, 不仅很大程度上支持了 Planck 的能量子观点, 而且也指出了光具有粒子性质。

光子学说认为:

(1) 光的能量是不连续的, 也是量子化的, 最小能量单位称为光子, 简称光子。光子的能量为

$$\epsilon = h\nu \quad (1.1-1)$$

(2) 光为一束以光速 c 运动的光子流, 其强度 I 正比于单位体积内光子的数目即光子的密度 ρ :

$$I = \rho h\nu$$

(3) 光子不但有能量 ϵ , 还有质量 m 。根据质能联系定律, 光子的质量为

$$m = \frac{\epsilon}{c^2}$$

值得注意的是, 光子虽然有质量, 却没有静止质量 m_0 , 因为根据相对论原理,

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

对于光子, $v=c$, 所以 m_0 必定为 0, 即光子没有静止质量。

(4) 光子既然有质量, 就必然有动量 p ,

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1-2)$$

(5) 光子与电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒定律。

根据光子学说, Einstein 提出了解释光电效应的光电方程:

$$h\nu = W + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1-3)$$

式中, W 是电子逸出金属表面所需的最少能量, 称脱出功, 它等于 $h\nu_0$; E_k 是自由电子的动能, 它等于 $\frac{1}{2}mv^2$; 当 $h\nu < W$ 时, 光子没有足够的能量使

电子逸出金属, 不发生光电效应; 当 $h\nu=W$ 时, 频率是产生光电效应的临阈频率(ν_0)。当 $h\nu>W$ 时, 从金属中发射的电子具有一定的动能, 且动能随着频率的增加而增加, 与光强无关。但增加光的强度可增加光束中单位体积内的光子数。

光子学说对光电效应的解释是: 金属中的电子由于受到金属离子的吸引, 即使是金属表面的电子也不能自由逸出。金属中电子的束缚能由功函 W 表征。将频率为 ν 的光照射到金属上, 入射光子与电子相碰撞, 当金属中的一个电子受到一个光子撞击时, 光子的能量 $h\nu$ 转移给电子后消失, 产生光电效应。电子所吸收的能量, 一部分用于克服金属对它的束缚力, 其余则表现为光电子的动能。

Einstein 光电方程式 $h\nu=W+E_k=h\nu_0+\frac{1}{2}mv^2$ 在 1916 年被 R. A. Millikan 精确实验证实具有普适性。而 Einstein 关系式 $p=h/\lambda$ 在 1923 年被 A. H. Compton 的 X 射线与电子碰撞的散射实验所证实。只有把光看成是由光子组成的粒子流, 才能理解光电效应; 而只有把光看成波才能解释光的衍射和干涉现象。理论和实验都说明光具有波与粒子两方面的性质, 即表现出波粒二象性。

1913 年, N. Bohr 在解释原子线光谱的实验事实时, 提出了氢原子结构的 Bohr 模型, 认为原子在电子轨道上运动时, 角动量 M 是不连续的, 也是量子化的。

$$M=n\frac{h}{2\pi}=n\hbar, \hbar=\frac{h}{2\pi} \quad (1.1-4)$$

同时指出原子存在于一些分立能值的稳定状态, 简称为定态。其中, 能量最低的定态为基态, 其余为激发态。处于定态的原子不发射能量, 从一个定态(E_1)跃迁到另一个定态(E_2)时, 原子会发射或吸收辐射能, 其频率满足于:

$$\nu=\frac{1}{h}|E_2-E_1| \quad (1.1-5)$$

根据 Bohr 原子结构理论, 可以求得氢原子的电子轨道能级和轨道半径等, 当时不仅成功地解释了氢原子的实验上观察到的三个谱线系, 而且还预测了氢原子光谱中可能存在的另一个线系, 即 1915 年 T. Lyman 在远紫外区找到的线系, 现在称之为 Lyman 系。Bohr 理论的伟大之处在于第一次将量子论用于原子结构, 不但成功地解释了氢原子光谱, 而且还解释了类氢离子(例

如 He^+ , Li^{2+}) 的光谱现象。基于 Bohr 对量子论和原子结构的突出贡献, 1922 年他荣获了诺贝尔物理学奖, 从此也掀开了量子力学发展的篇章。

1.1.1 微观粒子的波粒二象性

在经典物理学中, 粒子就是粒子, 波就是波, 粒子和波各自遵循不同的运动规律: 粒子服从 Newton 运动方程, 波服从 Maxwell 波动方程。所谓粒子性, 一般是指一个客体具有质量、电荷等性质。所谓波动性, 一般是指实际的物理量空间分布呈周期性变化, 并有干涉和衍射现象。然而, 按照经典物理学的观点却无法解释光电效应的实验事实, 让人们感觉到粒子和波之间存在着某些必然的联系。

如果反向思维, 实物粒子(电子、质子、原子等)是否也会表现出粒子和波动的二象性呢? 1924 年, L. V. de Broglie 在向巴黎大学理学院提交的博士论文中提出了物质波的存在。他大胆地假设, 不仅光子, 所有的粒子在运动中都既表现有粒子的行为也表现有波动的行为。并将相对论观念、Planck 量子论以及 Einstein 光子学说联系起来。事实上, 相对论将质量和能量相联系, 得到 $E=mc^2$; 而 Planck 和 Einstein 又将能量和频率相联系, 即 $E=h\nu$ 。两者结合起来就给出了质量与频率间的关系, 即 $mc^2=h\nu$ 。因为 $\nu=\frac{c}{\lambda}$, 所以 $mc^2=\frac{hc}{\lambda}$, $\lambda=\frac{h}{mc}=\frac{h}{p}$ 。这就是说, 任何质量为 m 的物质, 也和光一样具有波动性, 其波长为

$$\lambda=\frac{h}{p} \quad (1.1-6)$$

式中, λ 为物质波的波长; p 为粒子的动量; h 为 Planck 常数。这就是著名的 de Broglie 关于物质波(或称 de Broglie 波)的假设, $\lambda=\frac{h}{p}$ 又被称做 de Broglie 关系式。显然, 具有能量 E 和动量 p 的粒子与一个波相当。如果物质波的存在被证实, 说明实物粒子也具备波粒二象性。

例 1.1-1 求以 $1.0 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度运动的电子的波长。

解: 已知 Planck 常数 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 根据 de Broglie 关系式 $\lambda=\frac{h}{p}$, 以及粒子动量 $p=mv$, 可知以 $1.0 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度运动的电子的波长为

$$\lambda=\frac{h}{mv}=\frac{6.626 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 1.0 \times 10^6}=7.281 \times 10^{-10} (\text{m})$$

这个波长相当于分子大小的数量级, 说明分子和原子中电子运动的波动

性显著。

例 1.1-2 求质量 $m=1.0\times 10^{-3}$ kg, 以速度 $v=1.0\times 10^{-2}$ m·s⁻¹运动的宏观粒子的波长。

解: 同上例, 此运动的宏观粒子的波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-2}} = 6.626 \times 10^{-29} \text{ (m)}$$

这个波长与粒子本身的大小相比显得太小, 因此观察不到宏观粒子的波动效应。

例 1.1-3 计算动能为 300 eV 的电子的 de Broglie 波长。

解: 当电子的运动速度远小于光速时, 可以使用相对论的动能 T 和动量 p 的关系式 $T = \frac{p^2}{2m}$, 则动量 $p = \sqrt{2mT}$, 根据关系式 $\lambda = \frac{h}{p}$, 则动能为 300 eV 的电子的 de Broglie 波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 300 \times 1.602 \times 10^{-19}}} = 7.08 \times 10^{-11} \text{ (m)}$$

通过例 1.1-1 和例 1.1-3 的比较, 显然电子的动能越大, 相应的波长越短。这种短波长的电子在阴极射线管中运动时, 由于波长和电子运动范围相比小得多, 波动性可以忽略, 电子的运动可用经典力学处理。但是, 如果这个电子被束缚在大小为纳米数量级的原子中, 波动性就明显地表现出来, 经典力学就不能描述其运动。再与例 1.1-2 综合比较, 可以看出, 宏观物体的运动也存在波动性, de Broglie 关系式同样适用, 但由于宏观物体的 de Broglie 波长太短, 波动性可以忽略。

de Broglie 假说是从实物微粒与光的类比中得到的。由于物质波的波长很短, 普通光栅无法检测, 因此, de Broglie 在把这一思想写在博士论文中时, 只是得到卓有远见的科学家 Einstein 的赏识, 随后很多的科学家试图证实 de Broglie 假说的科学性。1927 年, 在贝尔实验室工作的 C. J. Davisson 和 L. H. Germer 发现了电子衍射现象: 如图 1.1-1 所示, 高能电子流从 A 处射出, 通过薄的镍单晶 B(作为光栅)的晶格狭缝射到感光屏 C 上, 观察散射电

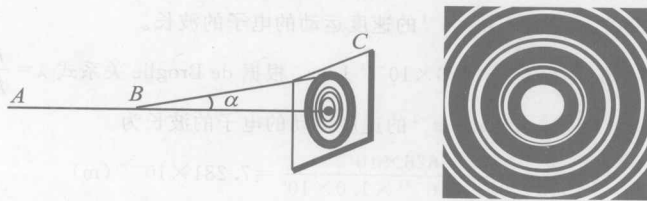


图 1.1-1 电子衍射示意图