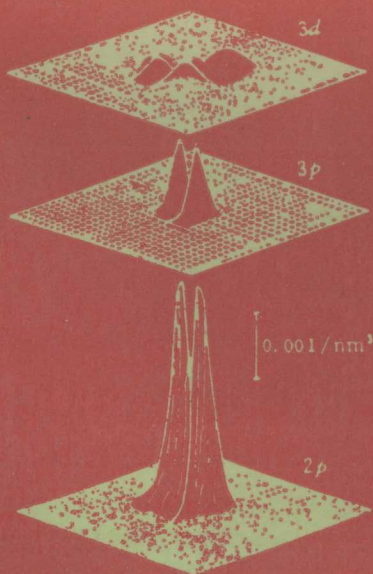


华中师范大学出版社

结构化学基础

何伯珩 主编

张有志 王琼林 副主编



结构化学基础

何伯珩 主编

张有志
王琼林 副主编

华中师范大学出版社

内 容 提 要

本书是根据1989年国家教委颁发的《高等师范学校本科化学学科教学基本要求》编写的。内容包括：量子力学基本原理、原子结构、分子对称性、分子结构、配位化合物的结构和测定物质微观结构的方法。本书注重介绍结构化学的基本原理，同时也力图用辩证唯物主义的观点与方法介绍人类研究物质微观结构的进程。

本书可作为高等师范学校化学专业本科生和函授、夜大等成人学员的教材，也可供综合大学化学系和其他高等学校有关专业作教学参考书。

鄂新登字11号

结构化学基础

何伯珩 主编

张有志 王琼林 副主编

*

华中师范大学出版社出版发行
(武昌桂子山)

新华书店湖北发行所经销

华中师范大学印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 16.125 字数 431 千字
1992年9月第1版 1992年9月第1次印刷

ISBN 7-5622-0890-9/O·89

印数：1—3500 定价：8.50元

前 言

本书是根据1989年国家教委颁发的《高等师范学校本科化学学科教学基本要求》编写的。

从量子力学基本规律出发，阐述结构化学的基本原理和测定物质微观结构的基本原理与方法，是本书的基点。为此，本书不仅系统地对量子力学基本原理作了深入浅出的阐述，还辟专节讨论了对称性，把对称性原理和量子力学基本假定，作为探索微观世界奥秘的金钥匙，贯串全书。

以辩证唯物主义的观点与方法来介绍人类研究物质微观结构的进程，培养学生的科学思维方法，鼓励学者去探索与开拓，是本书编写的另一主要意图。为此，本书的大部分章后附有“课后阅读材料”，在“材料”中既有某些原理的深入探讨或前沿简介；也有科学家的成功与失败的启示或科学史的某些片段…我们切望这一些材料和正文中的有关叙述既能开拓学员的视野，有利于他们今后的科研与教学实践，又能把德育教育有机地融合于其中。

参加本书编写的单位有：华中师范大学、吉首大学、贵州师范大学、湘潭师范学院、湖北大学和湖北师范学院。各章执笔者为：绪论与第一章 华中师范大学何伯珩；第二章 湖北师范学院胡宗球；第三章 湖北师范学院胡振明；第四章 华中师范大学王琼林；第五章 吉首大学朱苗力；第六、七章 湖北大学李健平；第八章 吉首大学张有志；第九、十章 贵州师范大学张笑一；第十一章 湘潭师范学院李运峯。本书最初由主编何伯珩，副主编张有志、王琼林共同商定了编写原则与大纲，在编写过程中，朱苗力协助主编做了许多工作。全书最后由何伯珩、王琼林统稿。

教学工作与教材编写是一融合了集体智慧的不断继承与发展的事业。本书的编写自然要借助国内外各行家的成果（参“主要参考书目”）。本书的编写自始至终得到了华中师范大学刘范教授的关怀与指导，刘先生还审查了本书的部分章节，提出了宝贵的意见。华中师范大学刘庸教授审查了本书初稿。湖北大学易世煜、湖南师范大学汤望士、江西师范大学崔邦国同志对本书的编写原则、章节划分及某些内容都曾经提出有意的建议。责任编辑胡祚蓉同志为本书出版作了大量细致认真的编辑工作。余汉香同志为本书绘制了全部插图。编者在此一并表示衷心地感谢。

本书的出版得到了华中师范大学化学系、华中师范大学成人教育学院与吉首大学化学系的支持与资助。编者也在此一并致谢。

由于编者水平有限 书中定有不少缺点或错误，恳请读者批评指正。

编 者

1992年3月

目 录

绪论	1
第一章 量子力学基础	5
§1.1 微观粒子的运动特征	6
1.1.1 黑体辐射与能量量子化	6
1.1.2 光的波粒二象性	8
1.1.3 实物粒子的波动性	11
1.1.4 不确定关系	14
§1.2 微观粒子运动状态的表示	17
1.2.1 用波函数 Ψ 描述微观粒子的运动状态	17
1.2.2 波函数的性质	18
§1.3 态函数随时间演化的规律——Schrödinger 方程	21
1.3.1 含时间的 Schrödinger 方程	21
1.3.2 定态 Schrödinger 方程	23
§1.4 力学量用算符表示	25
1.4.1 算符代数	26
1.4.2 本征方程	27
1.4.3 力学量用算符表示	30
§1.5 态的叠加原理	31
1.5.1 态的叠加原理	32
1.5.2 力学量的平均值	34
§1.6 全同性原理	35
1.6.1 全同性原理	35
1.6.2 Pauli 原理	36
§1.7 波函数与对称性	39
§1.8 势箱中的粒子	43

1.8.1	一维势箱	43
1.8.2	三维势箱	48
	习题	50
	课后阅读材料 I L. de Broglie 与波粒二象性	52
第二章	单电子原子	54
§2.1	单电子原子的 Schrödinger 方程及其解	54
2.1.1	方程的建立	54
2.1.2	坐标系的选择	56
2.1.3	方程的解	57
2.1.4	单电子原子的波函数	63
§2.2	量子数的物理意义	67
§2.3	波函数和电子云的图形	73
2.3.1	径向分布图	73
2.3.2	角度分布图	76
2.3.3	轨道和电子云的立体示意图	81
2.3.4	波函数的对称性	84
§2.4	单电子原子光谱	86
2.4.1	原子光谱简介	88
2.4.2	氢原子光谱	88
2.4.3	电子自旋	90
2.4.4	轨-旋耦合	93
2.4.5	类氢离子光谱	95
	习题	97
	课后阅读材料 II 自旋发现的启示——Pauli 的失误	98
第三章	多电子原子	102
§3.1	多电子原子的 Schrödinger 方程及其近似解	103
3.1.1	多电子原子的 Schrödinger 方程和轨道近似	103
3.1.2	中心力场模型	106
3.1.3	Hartree 的自洽场模型(Self-Consistent Field, SCF)	108
§3.2	多电子原子的完全波函数和电子填充原理	111
3.2.1	多电子原子的完全波函数	111

3.2.2	自旋相关效应	113
3.2.3	基态原子的电子排布	115
§3.3	原子的整体状态与多电子原子光谱	117
3.3.1	组态	117
3.3.2	原子的整体状态	118
3.3.3	原子光谱项与光谱支项	121
3.3.4	原子光谱项对应能级的相对高低	122
3.3.5	原子光谱项的推求	122
3.3.6	原子能级与原子光谱的关系	127
	习题	129
第四章	分子的对称性	131
§4.1	对称元素和对称操作	131
4.1.1	恒等元素 E 和恒等操作 \hat{E}	133
4.1.2	转动轴 C_n 与转动 \hat{C}_n	133
4.1.3	对称面 σ 与反映 $\hat{\sigma}$	136
4.1.4	对称中心 i 与反演 \hat{i}	137
4.1.5	像转轴 S_n 和旋转反映 \hat{S}_n	137
§4.2	对称操作的乘积	140
4.2.1	对称操作的逆操作	141
4.2.2	两个乘积关系	141
§4.3	群的基本概念	143
4.3.1	群的定义	143
4.3.2	群的例子及群表	144
4.3.3	子群	149
4.3.4	共轭类	150
§4.4	分子点群	151
4.4.1	分子点群的各种类型	152
4.4.2	确定分子所属点群的步骤	159
§4.5	分子对称性与分子的物理性质	161
4.5.1	分子的对称性与旋光性	162
4.5.2	分子的对称性与偶极矩	164

习题.....	165
第五章 双原子分子	166
§5.1 氢分子离子的结构	166
5.1.1 H_2^+ 的 Schrödinger 方程.....	167
5.1.2 Schrödinger 变分原理	168
5.1.3 H_2^+ 的线性变分法处理	172
5.1.4 H_2^+ 解的讨论	174
5.1.5 共价键的本质.....	183
§5.2 分子轨道理论	185
5.2.1 分子轨道理论的基本观点.....	185
5.2.2 有效组成分子轨道的条件.....	187
5.2.3 分子轨道的类型和符号.....	190
§5.3 双原子分子的结构	192
5.3.1 组态、能级和轨道能.....	192
5.3.2 同核双原子分子的结构.....	193
5.3.3 异核双原子分子的结构.....	202
§5.4 H_2 分子的结构和价键理论.....	204
5.4.1 氢分子的价键法处理.....	204
5.4.2 价键理论.....	210
习题.....	211
课后阅读材料 III 价键理论与分子轨道理论比较	212
第六章 多原子分子	216
§6.1 杂化轨道理论.....	216
6.1.1 问题的提出.....	217
6.1.2 杂化轨道理论要点.....	217
6.1.3 杂化轨道理论的应用	223
§6.2 定域和非定域分子轨道	231
6.2.1 定域分子轨道概念的提出	231
6.2.2 定域分子轨道和定域键	232
6.2.3 非定域分子轨道和非定域键	233

6.2.4	非定域分子轨道和定域分子轨道的关系	235
§6.3	离域 π 键与共轭分子结构	236
6.3.1	HMO理论	236
6.3.2	分子图	248
6.3.3	离域 π 键形成的条件和类型	256
§6.4	多中心键与缺电子分子	257
6.4.1	B_2H_6 的结构	257
6.4.2	三中心键	258
6.4.3	金属甲基化合物	262
§6.5	分子轨道的对称性与化学反应	263
6.5.1	前线轨道理论	263
6.5.2	分子轨道对称守恒原理	267
	习题	272
	课后阅读材料 IV 两次获 Nobel 奖的 L. Pauling	274
	V 博采众长的 R. Hoffmann	276
第七章	分子结构测定方法的原理与应用	279
§7.1	分子光谱	279
7.1.1	分子的内部运动和分子光谱	279
7.1.2	双原子分子的转动光谱	281
7.1.3	双原子分子的振动-转动光谱	287
7.1.4	双原子分子的电子光谱	295
7.1.5	多原子分子光谱简介	302
§7.2	光电子能谱	308
7.2.1	紫外光电子能谱 (UPS)	309
7.2.2	X 光电子能谱 (XPS)	315
§7.3	磁共振谱	319
7.3.1	核磁共振谱	319
7.3.2	顺磁共振谱 (EPR)	331
	习题	334
第八章	配位化合物的结构	337

§8.1 配位化合物及其价键理论	337
8.1.1 配位化合物概述	337
8.1.2 配位化合物结构理论发展简介	339
8.1.3 配位化合物的价键理论	341
§8.2 晶体场理论	344
8.2.1 d 轨道能级的分裂及影响分裂能的因素	345
8.2.2 能级分裂对配位化合物性质的影响	352
§8.3 配位化合物的分子轨道理论与配位场理论简介	364
8.3.1 分子轨道理论要点	364
8.3.2 配位场理论大意	371
§8.4 反馈键的形成及有关配位化合物的结构	372
8.4.1 σ - π 配键和羰基配位化合物的结构	372
8.4.2 不饱和烃配位化合物	376
习题	378
课后阅读材料 VI 原子簇化合物结构简介	379
第九章 晶体学基础	384
§9.1 晶体结构的周期性	384
9.1.1 晶体结构的特征	384
9.1.2 点阵理论	386
§9.2 晶胞和晶面	392
9.2.1 晶体的点阵结构	392
9.2.2 晶胞	394
9.2.3 晶面、晶面指标及有关定律	396
§9.3 晶体结构的对称性	402
9.3.1 晶体和晶体结构的对称元素	402
9.3.2 晶体和晶体结构对称性的有关定理	404
9.3.3 晶体的宏观对称性——32个晶体点群	407
9.3.4 晶体结构中的点对称性——7个晶系与14种空间点阵型式	409
9.3.5 晶体的微观对称性——230个空间群	412
习题	417

第十章 X 射线在晶体中的衍射	417
§10.1 X 射线的产生及其与晶体的作用	417
§10.2 衍射方向	423
10.2.1 Laue 方程	423
10.2.2 Bragg 方程	426
§10.3 衍射强度	429
10.3.1 晶体衍射的结构因子	429
10.3.2 晶体衍射的系统消光	432
§10.4 单晶迴转法	434
§10.5 多晶粉末法	436
10.5.1 粉末照相法	436
10.5.2 多晶粉末法测定简单晶体结构	438
10.5.3 粉末法的其它应用	442
§10.6 晶体结构在化学问题中的应用	444
10.6.1 键长和键角的计算	445
10.6.2 晶体结构的描述	446
习题	450
课后阅读材料 VII X 射线与晶体结构分析	452
第十一章 结晶化学简介	455
§11.1 金属晶体	455
11.1.1 金属键及其能带理论	455
11.1.2 球的密堆积和金属单质的结构	459
11.1.3 合金的结构与性质	467
§11.2 离子晶体	469
11.2.1 离子键及典型的离子化合物	469
11.2.2 晶格能	473
11.2.3 离子半径	476
11.2.4 正负离子数量比在晶体结构中的作用	481
11.2.5 离子极化对键型和构型的影响	483
11.2.6 结晶化学定律	485

§11.3 共价型晶体	487
11.3.1 共价键型晶体的特点	487
11.3.2 典型共价型原子晶体的主要结构类型	487
§11.4 分子晶体	489
11.4.1 分子间力——Van der Waals 力	489
11.4.2 分子晶体	491
11.4.3 氢键和氢键型晶体	493
习题	494
课后阅读材料 VIII 开创碳化学新领域的 C_{60} 分子	495
附录 常用物理常数和单位换算	500
主要参考书目	501



当您生活于实验室和图书馆的宁静之中，首先应问问自己：我为自己的学习做了些什么？当您逐渐长进时，再问问自己：我为自己的祖国做了些什么？直到有一天，您可以因自己已经用某种方式对人类的进步和幸福做出了贡献而感到巨大的幸福。

——法国生物学家 巴斯德 (Louis Pasteur, 1822~1895) 在人们庆祝他70寿辰集会上的讲话。



绪 论

从现在开始，您将随着我们的笔迹学习与探索一个新的学科与领域——结构化学。那么，什么是结构化学呢？它的研究对象和主要内容是什么呢？它在化学学科中的地位如何？学习结构化学要注意些什么？

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构及结构与性能之间关系的科学，是化学的一个重要分支。具体地说，它将研究原子、分子和晶体内电子的排布及运动的规律，探讨分子和晶体中化学键的成因、特性及其与构型、构象的关系，探讨微观体系中各力学量、特别是能量的量值或相对关系及其对结构与性能的影响……。总之，结构化学依据结构决定性能、性能反映结构与理论与实际相结合的基本原则，一方面从量子力学原理出发探讨原子、分子和晶体内微观粒子的运动规律；另一方面又通过现代物理测试方法，如 X-射线结构分析、原子光谱、分子光谱、

磁共振谱和光电子能谱等探索与测定原子、分子和晶体中微观粒子的排布和运动规律，这样从两个方面相互结合来探讨物质的结构与性能之间的关系。

随着科学的发展和时间的推移，作为现代化学分支之一的结构化学，其重要性和对化学实践的指导作用已被愈来愈多的化学工作者所认识。1986年诺贝尔化学奖获得者李远哲说得好：“可以设想，再过20年，很多较简单的体系将不再用实验手段解决而要依靠量子力学计算。过去化学上有过一些较基本的争论，在15年前，如果量子力学导出的理论结果与实验有矛盾，那么理论往往是错误的。但最近十年则相反，常常实验是错的。”^①李远哲在伯克利加利福尼亚大学交叉分子束实验室与Schaefer教授的合作，是理论指导实验、实验又反过来促进理论计算的典范。他们研究了好些有意义的课题^②。例如，Schaefer对质子与氢分子聚合物的计算表明： H_3^+ 、 H_3^+ 、 H_3^+ 、 H_3^+ 都是稳定构型，其中 H_3^+ 是最大的一个稳定的氢分子聚合离子。据此，Schaefer预言：液氢离子化以后的主要产物是 H_3^+ 。李远哲博士“用实验响应了他的挑战”，证实Schaefer的预言是正确的。

在学习结构化学时，首先要重视理论与实践之间的密切联系。一切概念和原理都源于实践，而所得理论的正确性又是要靠实践来检验。当我们面临一个新的问题时（例如，电子的自旋），先要考虑问题是怎样提出来的，根据什么实验或理论；再考虑解决问题需要什么方法，得到的结果是什么，与实验结果对照有无差距，差距如何，结果对实践有何意义；最后才去研究中间的推导过程。遵循这样的途径，就能把握住问题的要领，并从中得到启示。其次，要特别重视物理思想，并学习运用数学工具处理问题。我们所面临的是一个五彩缤纷的微观世界，需要运用简化的

① 李远哲，化学通报，1987(5)：1~10

② 同①

物理模型（例如：势箱、谐振子、定核近似、单电子近似、原子轨道线性组合成分子轨道、统计平均场……）或理论（例如：价键理论、分子轨道理论……）来反映微观体系中客观存在的主要矛盾和近似描述微观世界的客观实在。而物理模型或理论一经提出，又需要通过数学形式表达，在解决具体问题时还要对其求解，在求解中既要注意和利用各种（如：起始、边界、波函数品质）条件，又要设法走捷径或简化求解的过程。例如，对某些多体问题运用变分法就将难于求解的偏微分方程转化为较易求解的线性齐次方程组，而在求解这类联立方程组时，若运用对称性还能使求解过程大大简化。

第三，要学习运用各种科学方法，特别是类比法分析问题。类比法是古今中外的科学家最常运用的一种思维方法，由类比法所得出的结论，虽然不一定很可靠，但在逻辑思维中却富有创造性。康德说：“每当理论缺乏可靠论证的思路时，类比这个方法往往能指引我们前进。”^① 类比法使物理学家获得重大突破的例子不胜枚举：库仑定律把静电相互作用与万有引力类比；卢瑟福把原子结构与太阳系类比；德布罗意把实物粒子与光辐射类比；薛定谔把物质波与机械波类比……。今后我们要学习运用类比来分析所面临的问题。

第四，要重视科学史的学习。我国已故著名化学家、教育家傅鹰先生说得好：“化学给人以知识，化学史给人以智慧。”^② 任何科学的发展都是在积累与继承的基础上，历经了迂回曲折，在不断克服理论与实践、正确与谬误、进步与保守、成功与失误等一系列矛盾中前进的。我们现在业已得到的规律或理论，虽然都是经过实践检验的科学真理，都包含着绝对真理的成分，但它

① 杨建邺、止戈编著。杰出物理学家的失误。华中师范大学出版社。1986，75页

② 化学思想史。湖南教育出版社。1986，7页

们绝不是绝对正确的、永远不变的僵化教条，仍需得到补充、修正和发展。因此，我们在结构化学的学习中，一定要根据辩证唯物主义的观点，以发展的眼光，沿着历史的足迹去追踪与探索，学习进行科学创造活动。

最后，要学以致用。要学习把理论知识与生产实践相结合，以便更好地为社会主义现代化建设服务。