

厦门大学新世纪教材大系

结构化学

厦门大学化学系物构组 编
林梦海 林银钟 执笔

新

世

纪

教

材

大

系

 科学出版社
www.sciencep.com

厦门大学新世纪教材大系

结 构 化 学

厦门大学化学系物构组 编

林梦海 林银钟 执笔

张乾二 审定

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书以卢嘉锡先生于20世纪50年代为厦门大学开设的“物质结构”内容为蓝本,汇集了几代人的教学经验,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。内容主要包括量子力学基础,原子结构,分子的对称性,双原子分子、多原子分子结构,晶体学基础,金属与合金、离子晶体结构等内容。本书的特点一是突出重点,基础概念阐述清楚;二是围绕难点,联系化学现象或化学概念,做到深入浅出。此外,本书还配有习题及部分参考答案,便于学习。

本书可作为高等院校化学、材料化学、生物化学、药物化学等专业本科生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学/厦门大学化学系物构组编. —北京:科学出版社,2004
(厦门大学新世纪教材大系)

ISBN 7-03-013328-5

I. 结… II. 厦… 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(2004)第043103号

责任编辑:王志欣 刘俊来 吴伶俐 / 责任校对:包志虹

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年8月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2004年8月第一次印刷 印张:20 3/4 插页:2

印数:1—2 500

字数:388 000

定价:28.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

结构化学(原称“物质结构”)是卢嘉锡先生于 20 世纪 50 年代从国外归来后,为厦门大学化学系开设的一门基础课。他精心组织教材,撰写教案,并建立模型实验室,使学生受益匪浅。以后,张乾二教授接班讲授“物质结构”。60 年代,他们编写讲义并在厦门大学开办“物质结构”研讨班,为全国培养了一批结构化学人才。60~90 年代,林连堂、胡盛志、施彼得、王银桂等教授先后讲授“结构化学”,不断丰富与完善教学内容。近年,中青年教师执教,又增添了一些新的科研成果。本书是根据厦门大学半个世纪的教学积累,并吸收兄弟院校优秀教材的精华编写而成的。

结构化学是一门在原子、分子水平上讨论物质微观结构的课程。它以量子化学为基础,结合无机化学、有机化学的实验事实,讨论原子、分子的化学键理论。主要内容包括四大部分:量子力学基础、原子结构、分子结构(双原子、多原子分子)、晶体结构(金属、离子晶体)。通过学习使学生了解:“化学键决定结构,结构决定性质”,从而在高层次上解释各种化学现象。

本书在编写过程中不仅注意描述的科学严密性,还注意内容的时代性。在分子结构中加入了 Hückel 图形理论、团簇纳米结构。固态结构主要介绍晶体结构,也适当介绍了准晶、非晶结构特点,还增加一些功能材料的结构介绍。本书中某些内容如“群的表示理论”、“配位场强场弱场方案”等,可能超过教学大纲要求,可作为学生加深原理解、拓宽知识面的选学内容。

本书教材部分除 7.4 节、7.5 节为谢兆雄编写外,其余均由林梦海执笔编写,习题部分由林银钟编写。全书由张乾二先生审定。编写过程中文字输入得到王艺平、夏飞、李春生、林玉春等研究生的帮助,图片绘制得到洪家岁、王娴、曹志霖、柯宏伟等研究生大力支持。多媒体光盘由陈明旦老师率王艺平、林玉春、李春生、蔡巍、洪家岁、林红、魏赞斌等同志制作。编写过程中还得到科学出版社王志欣、刘俊来同志的大力支持,在此一并表示感谢。

由于执笔者水平有限,且时间仓促,定有不少失误,恳请同行批评指正。

林梦海 林银钟
2004 年 1 月于厦门

目 录

前言

第 1 章 量子力学基础	1
1.1 量子力学的诞生	1
1.1.1 19 世纪末的物理学	1
1.1.2 三个重要实验.....	1
1.1.3 德布罗意物质波.....	4
1.1.4 “测不准”关系.....	5
1.2 量子力学的基本假设	7
1.2.1 假设 I——状态波函数和概率.....	7
1.2.2 假设 II——力学量与线性自共轭算符.....	9
1.2.3 假设 III——Schrödinger 方程	10
1.2.4 假设 IV——态叠加原理	11
1.2.5 假设 V——Pauli 不相容原理	13
1.3 量子力学的简单应用	13
1.3.1 一维势箱中的自由粒子	13
1.3.2 三维势箱中的自由粒子	16
1.3.3 应用	17
1.4 量子力学的一些基本概念.....	19
1.4.1 全同粒子	19
1.4.2 表象	20
1.4.3 隧道效应	20
1.4.4 维理定理	22
习题 1	23
参考文献	24
第 2 章 原子结构	26
2.1 类氢离子的 Schrödinger 方程	26
2.1.1 引言	26
2.1.2 变数分离	28
2.1.3 解 Φ 方程.....	28

2.1.4	Θ 方程的解	29
2.1.5	R 方程的解	30
2.2	类氢离子波函数及轨道能级	31
2.2.1	量子数的物理意义	31
2.2.2	主量子数 n 与能级	33
2.2.3	径向分布函数	34
2.2.4	角度分布函数	37
2.3	多电子原子的结构	41
2.3.1	核外电子排布与电子组态	41
2.3.2	中心力场近似和自洽场方法	43
2.3.3	电离能与电子亲和能	44
2.3.4	电负性	47
2.4	原子光谱项	48
2.4.1	定义	48
2.4.2	原子光谱项的推导	50
2.4.3	组态的能级分裂	52
2.4.4	基态光谱项	53
	习题 2	55
	参考文献	56
第 3 章	分子对称性与点群	57
3.1	对称元素与点群	57
3.1.1	对称性、对称操作与对称元素	57
3.1.2	旋转轴与转动	59
3.1.3	对称面与反映	60
3.1.4	对称心和反演	60
3.1.5	映转轴和旋转反映	61
3.1.6	对称点群	61
3.2	分子对称点群	64
3.2.1	对称点群分类	64
3.2.2	C_n 群	64
3.2.3	C_{nv} 群	65
3.2.4	C_{nh} 群	66
3.2.5	D_n 群	67
3.2.6	D_{nh} 群	68

3.2.7 D_{nd} 群	70
3.2.8 S_n 群	71
3.2.9 高阶群	72
3.2.10 分子点群的判别	77
3.3 群的表示理论	79
3.3.1 可约表示与不可约表示	79
3.3.2 特征标表	80
3.3.3 应用	82
3.4 分子对称性与旋光性偶极矩	84
3.4.1 分子旋光性	84
3.4.2 分子的偶极矩	86
习题 3	89
参考文献	91
第 4 章 双原子分子	92
4.1 化学键理论简介	92
4.1.1 原子间相互作用力	92
4.1.2 化学键理论	92
4.1.3 结构与性质的关系	94
4.2 变分法与 H_2^+ 分子结构	94
4.2.1 H_2^+ 的结构和共价键的本质	94
4.2.2 变分法解 Schrödinger 方程	95
4.2.3 H_{aa} 、 H_{ab} 、 S_{ab} 的物理意义	98
4.3 分子轨道理论和双原子分子结构	99
4.3.1 分子轨道理论	99
4.3.2 双原子分子轨道的特点	100
4.3.3 同核双原子分子	103
4.3.4 异核双原子分子	105
4.4 价键理论和 H_2 分子结构	108
4.4.1 价键理论	108
4.4.2 H_2 的价键处理	108
习题 4	111
参考文献	112
第 5 章 多原子分子结构(一)	113
5.1 杂化轨道理论	113

5.1.1	杂化轨道	113
5.1.2	杂化轨道的方向	114
5.1.3	成键能力	115
5.1.4	应用	116
5.2	价电子互斥理论	119
5.3	离域 π 键	121
5.3.1	一般 π 键	121
5.3.2	离域 π 键	121
5.3.3	共轭效应	123
5.4	HMO 方法	124
5.4.1	HMO 方法简介	124
5.4.2	丁二烯的 HMO 处理	125
5.4.3	电荷集居与分子图	127
5.4.4	环烯烃体系	128
5.5	分子轨道先定系数法	130
5.5.1	介绍	130
5.5.2	直链偶分子	132
5.5.3	直链奇分子	133
5.5.4	共轭环链之一	134
5.5.5	共轭环链之二	136
5.5.6	复杂共轭体系	137
5.6	共价键能与半径	139
5.6.1	共价键键能	139
5.6.2	键长和共价半径	140
5.6.3	范德华半径	141
5.7	前线轨道理论和轨道对称守恒原理	143
5.7.1	前线轨道理论	143
5.7.2	分子轨道对称守恒原理	144
	习题 5	149
	参考文献	150
第 6 章	多原子分子结构(二)	151
6.1	缺电子多中心键	151
6.1.1	硼烷的结构	151
6.1.2	B_nH_{n+m} 的拓扑结构	152

6.1.3	封闭硼笼 $B_nH_n^{2-}$ 与 Wade 规则	153
6.1.4	其他缺电子多中心键	154
6.2	配合物的化学键	156
6.2.1	简介	156
6.2.2	σ 键配合物的结构	157
6.2.3	金属羰基配合物(σ - π 配键)	159
6.2.4	烯烃配位化合物	160
6.3	配位场理论	161
6.3.1	中心离子电子组态的谱项	162
6.3.2	原子轨道在不同环境中的能级分裂	163
6.3.3	弱场方案	165
6.3.4	强场方案	165
6.4	过渡金属原子簇化合物	168
6.4.1	簇合物中 M-M 间多重键	168
6.4.2	金属簇合物的几何构型与电子计数法	169
6.5	原子团簇	170
6.5.1	富勒烯碳笼	171
6.5.2	碳纳米管	173
6.6	次级键	175
6.6.1	非金属原子间次级键	176
6.6.2	非金属原子与金属原子间次级键	176
6.6.3	金属原子间次级键	177
6.7	氢键	178
6.7.1	氢键产生的条件和影响	178
6.7.2	几种重要化合物的氢键	180
	习题 6	184
	参考文献	186
第 7 章	晶体学基础	187
7.1	晶体结构的周期性和点阵	187
7.1.1	晶体及其性质	187
7.1.2	周期性与点阵结构	189
7.1.3	实际晶体	192
7.2	晶体的宏观对称性	193
7.2.1	晶面	193

7.2.2	7个晶系	195
7.2.3	14种空间点阵形式	196
7.2.4	32个晶体学点群	197
7.3	晶体的微观结构	199
7.3.1	晶体结构的对称元素和对称操作	199
7.3.2	晶胞	202
7.3.3	空间群	202
7.4	X射线晶体衍射	204
7.4.1	引言	204
7.4.2	X射线的产生	205
7.4.3	衍射方向	205
7.4.4	衍射强度	208
7.4.5	倒易点阵与反射球	209
7.4.6	系统消光	210
7.4.7	X射线相干散射简介	211
7.5	X射线衍射的应用	214
7.5.1	单晶衍射法	214
7.5.2	多晶衍射法	216
7.5.3	应用	217
	习题7	221
	参考文献	224
第8章	金属和合金结构	225
8.1	金属键理论	225
8.1.1	自由电子模型	225
8.1.2	能带理论	226
8.2	等径球密堆积	229
8.2.1	等径球密堆积	229
8.2.2	密堆与空隙	230
8.3	金属单质结构	233
8.3.1	金属单质结构	233
8.3.2	金属原子半径	234
8.4	合金的结构	236
8.4.1	金属固溶体	237
8.4.2	金属化合物	238

8.4.3 金属间隙化合物	240
8.5 准晶	241
8.5.1 准晶的发现	241
8.5.2 各种准晶	243
8.5.3 二十面体密堆	245
8.6 非晶态合金	246
8.6.1 简介	246
8.6.2 非晶态合金的结构特征	247
8.6.3 非晶态合金的制备与分类	248
8.6.4 性能与应用	249
8.7 液晶	250
8.7.1 液晶的定义与分类	250
8.7.2 液晶的结构特点	251
8.7.3 液晶的应用	253
习题 8	253
参考文献	255
第 9 章 离子化合物	257
9.1 晶格能	257
9.1.1 晶格能的静电模型	257
9.1.2 晶格能的热力学模型	259
9.2 几种典型的二元离子晶体结构	259
9.2.1 NaCl 型	260
9.2.2 CsCl 型	260
9.2.3 ZnS 型	260
9.2.4 CaF ₂ 型	261
9.2.5 TiO ₂ (金红石)型	262
9.3 离子半径	263
9.3.1 引言	263
9.3.2 离子半径与周期表	264
9.3.3 离子堆积规则	266
9.4 离子极化	267
9.4.1 离子极化的概念	267
9.4.2 离子极化对结构的影响	268
9.5 多元离子化合物	271

9.5.1 主要多元离子化合物	271
9.5.2 Pauling 规则	272
9.5.3 硅酸盐的结构	274
9.6 功能材料晶体	275
9.6.1 高温超导晶体	275
9.6.2 非线性光学晶体	278
9.6.3 磁性材料	280
9.6.4 功能转化材料	282
习题 9	283
参考文献	285
附录	286
附录 1 实习	286
附录 2 单位、物理常数和换算因子	290
附录 3 原子轨道能级/ R (实验测定)	293
附录 4 32 个晶体学点群极射赤道平面投影图	294
附录 5 点群特征标表	296
附录 6 晶体的 230 个空间群的记号	307
附录 7 国际晶体结构数据库概况	309
附录 8 部分习题参考答案	312

第 1 章 量子力学基础

1.1 量子力学的诞生

1.1.1 19 世纪末的物理学

经典物理学发展到了 19 世纪末,已形成一个相当完善的体系。在机械力学方面有牛顿(Newton)三大定律,热力学方面有吉布斯(Gibbs)理论,电磁学方面有麦克斯韦(Maxwell)方程统一解释电、磁、光等现象,而统计方面有玻耳兹曼(Boltzmann)的统计力学。当时物理学家很自豪地说,物理学的问题基本解决了,一般的物理现象都可以从以上某一学说获得解释。惟独有几个物理实验还没找到解释的途径,而恰恰是这几个实验为我们打开了一扇通向微观世界的大门。

1.1.2 三个重要实验

1. 黑体辐射

一个几乎吸收全部入射光线辐射的表面称黑体表面。带小孔的空腔可作为黑体表面的一个例子,它几乎完全吸收入射辐射。通过小孔进去的光线碰到内表面时部分吸收,部分漫反射,反射光线再次被部分吸收和部分漫反射……只有很小部分入射光有机会再从小孔中出来,如图 1-1 所示。

19 世纪末,人们已对黑体辐射实验进行了仔细测量,发现辐射强度对腔壁温度 T 的依赖关系,各种温度在不同波长 λ_{\max} 处有一极大值(图 1-2)。根据维恩(Wien)定律 $\lambda_{\max} T = C_0$,辐射强度与腔壁形状和材料无关。但还需要找出用波长与温度来表达能量的表达式。

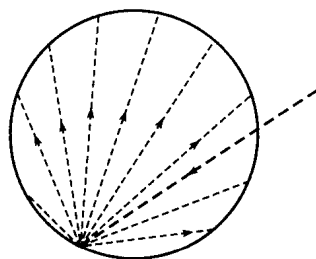


图 1-1 黑体辐射示意图

1900 年 12 月 14 日,普朗克(Plank)在德国物理学会的一次会议上提出了黑体辐射定律的推导。在推导辐射强度作为波长和温度函数的理论表达式时,普朗克做了一个特别基本的假定,从而背离了经典物理学。这个假定的精髓可以说明如下:一个自然频率为 ν 的振子只能取得或释放成包的能量,每包的大小为 $E = h\nu$,这里的 h 是一个自然界的新的基本常数。根据这一假定,Plank 推导出一个表达式:

$$\frac{\lambda_{\max}}{c} \times kT = \frac{C_0}{c} k = 0.2014h \quad (1-1)$$

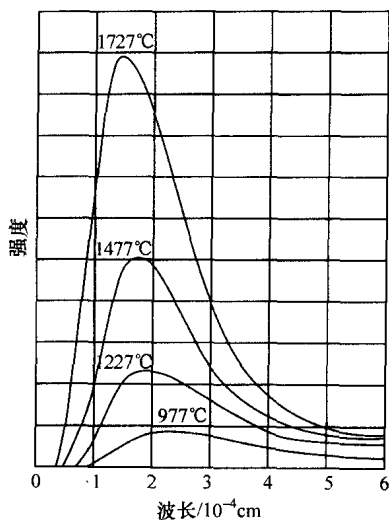


图 1-2 辐射强度对温度的依赖

量。

2. 光电效应

物理学家进行的光电实验,装置如图 1-3 所示。

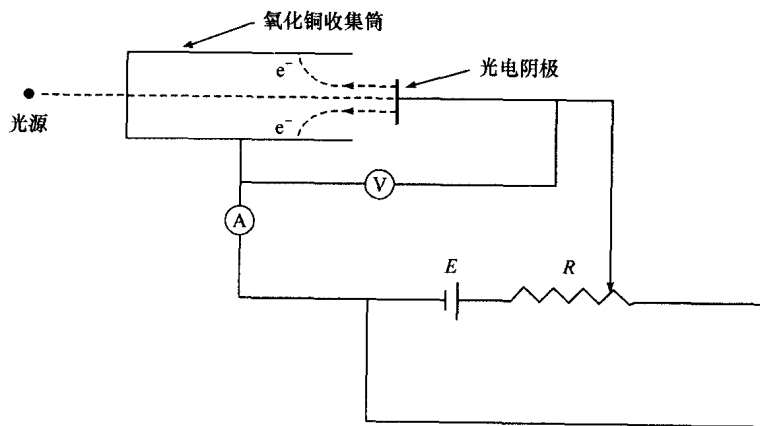


图 1-3 光电效应示意图

Plank 本人在接受这个背离经典物理学的假定时是非常勉强的。在他做出伟大的发现之后,还一直试图在经典力学基础上解释黑体辐射现象。关于这些无效的努力,他后来说他并不认为它们是无用劳动,由于反复失败,才使他最后相信:不可能在经典物理学内求得说明。

Plank 辐射定律完整的光辉形式表达如下

$$E(\lambda, T) = \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) \times \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1} \quad (1-2)$$

式中: $E(\lambda, T)$ 是黑体腔内在温度 T 和波长 λ 处单位波长间隔中的辐射能密度; k 是 Boltzmann 常量; c 是光速; h 是一个新的自然常量, 等于 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$, 后人称之为 Plank 常

光照射在金属表面,某些时候有电子从表面逸出。使人惊奇的是:逸出电子的动能与光的强度无关,但却以非常简单的方式依赖于频率。当我们增大光的强度,只增加了单位时间内发射的电子数,但不会增加电子的能量。经典力学难以解释。1905年,爱因斯坦(Einstein)提出,如果光的行为是一束粒子流,每个光子具有能量 $h\nu$ (ν 为频率),则以上结果可以解释。他预计从金属表面逸出的电子动能可用式(1-3)计算:

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

式中, W 是一个电子逸出表面所需最低能量(也称功函数)。这种解释被实验所证实。

众所周知,早在17世纪对光的本性有 Newton 的微粒说与惠更斯(Huygens)的波动说。由于光的衍射与干涉现象,波动说一度占上风。Einstein 又提出光子说,即光是波粒二象性的,圆满地解释了光电效应。光子学说的内容如下:

(1) 光是一束光子流,每一种频率的光的能量都有一个最小单位,称为光子,光子的能量与光子的频率成正比,即

$$\epsilon = h\nu \quad (1-4)$$

式中: h 为 Planck 常量; ν 为光子的频率。

(2) 光子不但有能量,还有质量(m),但光子的静止质量为零。按相对论的质能联系定律,即

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

光子的质量为 $m = h\nu/c^2$,所以不同频率的光子有不同的质量。

(3) 光子具有一定的动量(P), $P = mc = h\nu/c = h/\lambda$,光子有动量在光压的实验中得到证实。

(4) 光的强度取决于单位体积内光子的数目,即光子密度。

光子说能解释实验观测的结果:当 $h\nu < W$ 时,电子没有足够能量逸出金属表面,不发生光电效应; $h\nu = W$ 时,光子的频率 ν 为产生光电效应的临界频率; $h\nu > W$ 时,金属中逸出电子具有一定动能,它随 ν 的增加而增加。

Planck 黑体辐射与 Einstein 的光电效应联系起来,称 Planck-Einstein 关系式,即

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-6)$$

3. 原子光谱

1911年,卢瑟福(Rutherford)提出原子结构模型,原子由原子核与电子组成,原子核是一个很小的带正电的核,电子带负电绕核旋转。按照经典力学,原子不可

能是一个静止体系,电子与核的电场相互作用,不断辐射能量,最后将螺旋状地落入原子核。但从原子光谱观察,在没有外力作用时,原子不发生辐射;受到光、电等作用时,原子也只发射自己特有的频率,不会连续辐射。

氢原子在可见光区观察到四种波长的谱线(图 1-4),以后又发现红外、紫外区的其他谱线。巴尔麦(Balmer)、里德伯(Rydberg)等发现它们符合式(1-7):

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_i = 1, 2, \dots) \quad (1-7)$$

式中, R 为 Rydberg 常量。

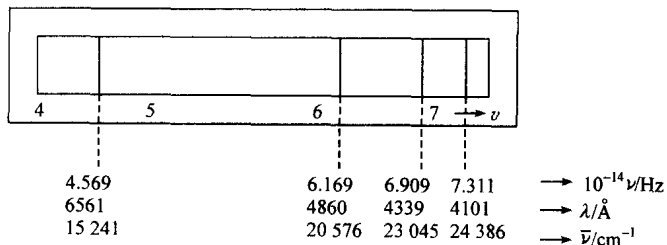


图 1-4 氢原子可见光区谱线

为了解释原子光谱,1913年玻尔(Bohr)提出原子结构理论,该理论基于经典力学。为了解释电子不致落入原子核,Bohr引入一个量子条件——电子所处的轨道是一些特别的轨道,只有吸收或放出能量与 Plank-Einstein 关系式相符,电子才能从一个轨道跃迁到另一个轨道。

1.1.3 德布罗意物质波

Einstein 为了解释光电效应提出了光子说,即光子是具有波粒二象性的微粒,这一观点在科学界引起很大震动。1924年,年轻的法国物理学家德布罗意(de Broglie)由此受到启发,大胆提出这种现象不仅对光的本性如此,而且也可能适用于其他微粒。他说,“整个世纪来,在光学上,比起波动研究方法,是过于忽略了粒子的研究方法;在实物理论上,是否发生了相反的错误呢?是不是我们把粒子的图像想得太多,而忽略了波的图像?”从这种思想出发,de Broglie 假定,适合光子的 $E = h\nu$ 和 $\lambda = \frac{h}{p}$,也适用于电子和其他实物微粒。根据这些公式,de Broglie 预言电子的波长在 10^{-10} m 数量级。

1927年,戴维逊(Davisson)和革末(Germer)的电子衍射实验证实了 de Broglie 的假设。电子的 de Broglie 波长为

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} \quad (1-8)$$

电子运动速度由加速电子运动的电场势 V 所决定, 即 $T = \frac{1}{2}mv^2 = eV$, 故

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (1-9)$$

Davisson 等估算了电子的运动速度, 若将电子加压到 1000V, 电子波长应为几十皮米, 这样尺寸的波长一般光栅无法检验出它的波动性。他们联想到这一尺寸恰是晶体中原子间距, 所以选择了金属 Ni 的单晶为衍射光栅。将电子束加速到一定速度去轰击金属 Ni 的单晶靶, 观察到完全类似 X 射线的衍射图案, 证实了电子确实具有波动性。图 1-5 为电子射线通过 CsI 薄膜时的衍射图案, 一系列的同心圆称为衍射。

这是首次用实验证实 de Broglie 物质波的存在。后来采用中子、质子、氢原子等各种粒子流, 都观察到了衍射现象。证明了不仅光子具有波粒二象性, 微观世界里的所有微粒都具有波粒二象性, 波粒二象性是微观粒子的一种基本属性。微观粒子既没有明确的外形, 又没有确定的轨道, 我们得不到一个粒子、一个粒子的衍射图案, 我们只能用大量的微粒流做衍射实验。实验开始时, 只能观察到照相底片上一个个点, 未形成衍射图案, 待到足够长时间, 通过粒子数目足够多时, 照片才能显出衍射图案, 显示出波动性来。可见微观粒子的波动性是一种统计行为。

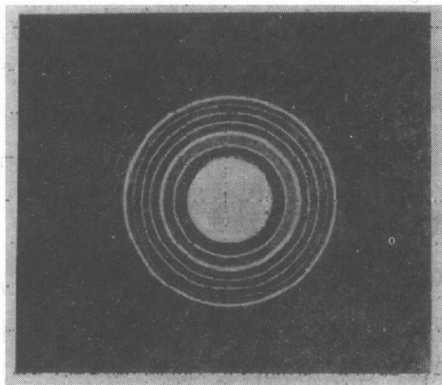


图 1-5 电子衍射图

微粒物质波与宏观的机械波(水波、声波)不同, 机械波是介质质点的振动产生的; 与电磁波也不同, 电磁波是电场与磁场的振动在空间的传播。微粒物质波, 只能反映微粒出现概率, 故也称为概率波。为了证实电子、中子等微粒具有物质波而设计的电子衍射、中子衍射实验, 后来发展为测定晶态、非晶态等物质结构的有力工具, 成为 X 射线衍射实验的补充。

1.1.4 “测不准”关系

1. 宏观世界与微观世界的区别

在经典物理学中宏观物体的位置和动量是可以同时准确测定的。在微观世界