

# 基础结构化学

唐作华 万家义 毛治华 编著



JICHUJIEGOUHUAXUE

四川大学出版社

0641

T38

446538

# 基础结构化学

唐作华 万家义 毛治华 编著

四川大学出版社

1996年·成都

(川)新登字 014 号

责任编辑：项其祥

封面设计：袁永明 唐利民

技术设计：项其祥

D247/05

## 基础结构化学

唐作华 万家义 毛治华 编著

四川大学出版社出版发行 (成都市望江路 29 号)

四川省新华书店经销 成都前进印刷厂印刷

850×1168mm32 开本 15.5 印张 3 插页 380 千字

1994 年 9 月第 1 版 1996 年 5 月第 2 次印刷

印数：1501—4500 册

ISBN 7—5614—1100—6/O·100 定价：16.00 元

## 序

唐作华同志等编著结构化学一书既成,即将交付出版,请余为序。我与诸编者在四川大学化学系合作共事多年,且又知此书写作之过程,故尔不能推辞。

结构化学作为化学教学计划中基础理论课之一,其任务在讲授物质微观结构与其宏观性能之间的关系。化学发展至于今日,已进入理论与实验并重之阶段,促使两者相互渗透、彼此融和、共同提高乃当务之急。结构化学教学应当使学者明了此种情况。教学须有教材,欲编写一本既能反映学科现状及发展趋势,又符合少而精原则的结构化学教科书则颇非易事。该门课程须在较高的数理基础之上展开,内涵丰富,且时有更新。编者涉足斯域,如入宝山,左顾右盼,广收博采,割弃为难。海内外负有盛名的结构化学(或物质结构)教科书,大多为宏篇巨著者盖缘于此。而在当前,结构化学课时安排相当少的情况下,简明教材仍是需要的。

唐作华同志等根据自身的教学经验并博采众家之长编成此书,其初稿曾多次用作教材,反映良好。其后又几经删改,如谓本书取舍恰当、深浅适度当非过誉。相信本书能对广大读者有所裨益,对高校化学教材的建设亦是一贡献。

鄢国森

一九九四年三月于四川大学

## 前 言

结构化学是研究原子、分子和晶体的结构,以及结构和物质的物理化学性质间相互关系的一门基础学科。

结构化学在科学研究、生产技术、国防事业、医药卫生等各个方面都有着广泛的应用。

学习这门课程的目的在于使学生在前修课程的基础上,进一步掌握微观物质运动的基本规律——量子力学基础,获得原子、分子和晶体结构的基本理论及基础知识,深入理解结构和性能之间的关系,了解研究分子和晶体结构的近代物理实验方法。深化对前修课程的理解,为学习后续课程、阅读化学文献和从事科学研究打下基础,培养学生能运用结构化学的基本原理和方法去分析和解决实际问题的能力。

本书是以四川大学化学系多年来所用过的结构化学讲义的部分内容为基础,参考国内外有关结构化学方面的资料,并结合我们长期的教学实践编写而成。

在我校的结构化学教学过程中,鄢国森、吴守玉、肖慎修、周宗华、叶惠馨等先生都写过各种类型的讲义,并积累了丰富的教学经验,这些都是我们编写此书的原动力和重要依据,因此,本书的出版应是集体的劳动成果。

编写本书的具体分工如下:第一章、第二章、第四章、第七章唐作华;第三章、第五章、第六章万家义;第八章、第九章、第十章毛治华。全书由唐作华统稿,鄢国森审定。我们在编写过程中曾得到来自各个方面的支持和帮助,尤其是鄢国森教授在百忙中给予指导

鼓励,对此,一并表示感谢。

由于结构化学的内容丰富,发展很快,而又限于编者的学术水平和教学经验,因此,缺点和错误在所难免,恳请专家、同行和读者批评指正。

编 者

1993年10月于四川大学

# 目 录

序 .....	( 1 )
前 言 .....	( 2 )
第一章 量子力学基础 .....	( 1 )
§ 1-1 光的波粒二象性 .....	( 1 )
1. 黑体辐射 .....	( 1 )
2. 光电效应 .....	( 2 )
§ 1-2 原子能量的不连续性 .....	( 5 )
§ 1-3 实物微粒的波动性 .....	( 8 )
1. de Broglie 假设 .....	( 8 )
2. 电子衍射实验 .....	( 9 )
3. 波函数的物理意义 .....	( 11 )
4. 不确定关系 .....	( 13 )
§ 1-4 波动方程 .....	( 15 )
1. 驻波 .....	( 15 )
2. Schrödinger 方程 .....	( 17 )
§ 1-5 算符 .....	( 18 )
1. 算符代数 .....	( 19 )
2. 线性算符 .....	( 20 )
3. 本征方程 .....	( 20 )
4. Hermite 算符 .....	( 21 )
§ 1-6 量子力学的基本假设 .....	( 23 )

§ 1-7 角动量 .....	(27)
1. 角动量算符 .....	(27)
2. $\hat{L}_z$ 和 $\hat{L}^2$ 的本征值和本征函数 .....	(31)
§ 1-8 一维势箱中的粒子 .....	(36)
习题一 .....	(43)
<b>第二章 原子结构</b> .....	(47)
§ 2-1 氢原子及类氢离子 .....	(47)
§ 2-2 原子轨道和电子云的图示 .....	(57)
§ 2-3 氦原子 .....	(66)
1. 变分法 .....	(66)
2. 氦原子 Schrodinger 方程的变分解法 .....	(69)
§ 2-4 电子自旋和 Pauli 原理 .....	(74)
1. 电子自旋 .....	(74)
2. Pauli 原理 .....	(76)
§ 2-5 多电子原子 .....	(79)
1. 独立粒子模型和自洽场方法 .....	(80)
2. 中心力场近似和原子轨道能级 .....	(85)
§ 2-6 原子中的电子排布和元素周期系 .....	(88)
§ 2-7 原子能级 .....	(91)
1. 原子的状态 .....	(91)
2. 原子光谱项 .....	(94)
3. 原子光谱 .....	(101)
4. 原子光谱的精细结构和超精细结构 .....	(104)
习题二 .....	(108)
<b>第三章 双原子分子结构</b> .....	(112)
§ 3-1 氢分子离子 $H_2^+$ .....	(112)



§ 3-2	分子轨道理论 .....	(122)
§ 3-3	同核双原子分子 .....	(130)
§ 3-4	异核双原子分子 .....	(135)
§ 3-5	价键理论 .....	(138)
1.	$H_2$ 的量子力学处理 .....	(138)
2.	价键理论(VB)的基本内容 .....	(145)
§ 3-6	分子轨道理论和价键理论的初步比较 .....	(147)
习题三	.....	(149)
<b>第四章</b>	<b>分子对称性和群论基础</b> .....	(151)
§ 4-1	对称操作和对称元素 .....	(151)
§ 4-2	对称元素的组合 .....	(155)
§ 4-3	群 .....	(158)
1.	群的数学定义.....	(158)
2.	群的乘法表.....	(160)
3.	子群、类和同构 .....	(162)
§ 4-4	点群 .....	(163)
§ 4-5	群的表示 .....	(168)
1.	对称操作的矩阵表示.....	(168)
2.	群的矩阵描述.....	(171)
3.	特征标和特征标表.....	(174)
§ 4-6	群论的应用 .....	(179)
习题四	.....	(183)
<b>第五章</b>	<b>多原子分子结构</b> .....	(185)
§ 5-1	杂化轨道理论 .....	(185)
1.	杂化轨道理论的实验依据.....	(185)
2.	杂化轨道理论的基本内容.....	(186)

3. 杂化轨道理论的应用.....	(190)
§ 5-2 离域分子轨道与定域分子轨道 .....	(201)
1. 水分子的离域 MO 和定域 MO .....	(202)
2. 甲烷分子的离域 MO 和定域 MO .....	(204)
§ 5-3 价电子对互斥理论 .....	(206)
1. VSEPR 理论的基本思想 .....	(206)
2. VSEPR 理论的应用 .....	(208)
3. VSEPR 理论适用的范围 .....	(215)
§ 5-4 共轭分子 .....	(216)
1. Hückel 近似.....	(217)
2. 图论大意.....	(227)
3. 电荷密度、键级、自由价和分子图.....	(235)
4. 离域 $\pi$ 键形成的条件及共轭效应.....	(241)
§ 5-5 分子轨道对称守恒原理 .....	(242)
1. 电环合反应的实验规律.....	(242)
2. 前线轨道理论.....	(244)
3. 能量相关理论.....	(249)
习题五.....	(255)
<b>第六章 络合物结构.....</b>	<b>(258)</b>
§ 6-1 络合物的一般概念 .....	(258)
§ 6-2 络合物的化学键理论 .....	(260)
1. 价键理论.....	(261)
2. 晶体场理论.....	(263)
3. 分子轨道理论.....	(267)
§ 6-3 络合物的性质 .....	(271)
1. 紫外—可见光谱.....	(271)
2. 磁性.....	(273)

3. 立体化学.....	(281)
4. 络合物的其他性质.....	(286)
§ 6-4 特殊键型络合物.....	(289)
1. 羰基络合物.....	(289)
2. $\pi$ 络合物.....	(291)
3. 原子簇化合物.....	(292)
习题六.....	(293)

## 第七章 分子的光谱、磁共振谱和光电子能谱..... (295)

§ 7-1 分子光谱的特征.....	(295)
§ 7-2 双原子分子的转动光谱.....	(298)
§ 7-3 双原子分子的振动光谱.....	(303)
§ 7-4 红外光谱.....	(308)
§ 7-5 Raman 光谱.....	(313)
§ 7-6 分子的电子光谱.....	(316)
1. 有机化合物的电子光谱.....	(316)
2. 无机化合物的电子光谱.....	(321)
§ 7-7 核磁共振谱.....	(323)
1. 核磁共振的基本原理.....	(323)
2. 化学位移.....	(325)
3. 自旋偶合.....	(328)
§ 7-8 顺磁共振谱.....	(331)
1. 顺磁共振的基本原理.....	(331)
2. 旋-轨偶合.....	(333)
3. 精细结构和超精细结构.....	(334)
§ 7-9 光电子能谱.....	(336)
1. 基本原理.....	(336)
2. 紫外光电子能谱.....	(337)

3. X 光电子能谱 .....	(341)
4. Auger 电子能谱 .....	(343)
习题七 .....	(344)
<b>第八章 几何结晶学</b> .....	<b>(347)</b>
§ 8-1 晶体结构的周期性和点阵理论 .....	(347)
1. 晶体结构的特征 .....	(347)
2. 点阵和结构基元 .....	(348)
3. 点阵单位 .....	(352)
§ 8-2 晶体的宏观对称性 .....	(356)
1. 晶体的宏观对称元素 .....	(356)
2. 晶体的宏观对称类型—32 个点群 .....	(358)
§ 8-3 7 个晶系和 14 种 Bravais 格子(点阵型式) .....	(361)
1. 7 个晶系 .....	(361)
2. 14 种空间点阵型式 .....	(361)
§ 8-4 晶体的微观对称性和 230 个空间群 .....	(366)
1. 晶体的微观对称操作和微观对称元素 .....	(366)
2. 晶体的 230 个微观对称类型—230 个空间群 .....	(371)
§ 8-5 晶面指标和晶面间距 .....	(377)
习题八 .....	(382)
<b>第九章 典型晶体</b> .....	<b>(384)</b>
§ 9-1 金属晶体 .....	(384)
1. 金属键的“自由电子”模型 .....	(384)
2. 金属键及固体能带理论 .....	(386)
3. 球的密堆积和金属单质的结构 .....	(389)
4. 合金结构 .....	(393)
5. 金属表面的结构 .....	(395)
§ 9-2 离子晶体 .....	(396)

1. 点阵能.....	(397)
2. 离子配位多面体及其连接规律.....	(401)
3. 几种常见的离子晶体.....	(409)
§ 9-3 共价晶体 .....	(411)
§ 9-4 分子晶体和混合型晶体 .....	(412)
1. 分子晶体.....	(412)
2. 混合型晶体.....	(414)
§ 9-5 液晶和塑晶 .....	(415)
习题九.....	(421)

<b>第十章 晶体的X射线结构分析.....</b>	<b>(424)</b>
§ 10-1 X射线的产生 .....	(424)
§ 10-2 晶体对X射线产生衍射的条件.....	(428)
1. Laue 方程 .....	(429)
2. Bragg 方程 .....	(434)
§ 10-3 X射线的衍射强度 .....	(437)
1. 强度公式.....	(437)
2. 结构因子 $F_{hkl}$ .....	(439)
3. 消光规律.....	(442)
§ 10-4 晶体结构分析的实验方法.....	(447)
1. Laue 法 .....	(447)
2. 回转法.....	(448)
3. 粉末照相法.....	(451)
4. 衍射仪法.....	(454)
5. 四圆单晶衍射仪.....	(455)
§ 10-5 立方晶系粉末图的指标化及其应用.....	(461)
§ 10-6 物相分析.....	(466)
习题十.....	(471)

附录

一、单位、物理常数和换算因子..... (474)  
二、积分  $S_{ab}$ 、 $H_{ab}$  及  $H_{ab}$  的计算 ..... (476)  
参考文献..... (479)

# 第一章 量子力学基础

在十七世纪中期,Newton 三大定律和万有引力定律的发现,奠定了经典力学的基础,对当时所见到的宏观物体运动能加以说明。到十九世纪末,物理学的理论已发展到一个相当完善的地步。在力学方面有完整的牛顿力学体系,电、磁和光学方面有电动力学和 Maxwell 方程组,热现象方面有热力学和统计物理学,这些理论统称之为经典物理学,能对常见的物理现象进行解释。但在取得这些成就的同时,有些实验结果——黑体辐射、光电效应和原子光谱却不能得到说明。随着这些实验结果的解释,一门研究微观物质运动规律的新学科——量子力学就逐渐完善和建立起来。

## § 1-1 光的波粒二象性

### 1. 黑体辐射

黑体是指能全部吸收外来电磁波的物体。当加热时它又能发射出各种电磁波,称为黑体辐射。黑体辐射实验表明,在一定温度下,辐射能量对于各种波长有一定的分布,这种分布只与温度有关,而与黑体的形状和材料无关。能量分布曲线如图 1-1-1 所示。

为了解释黑体辐射的实验事

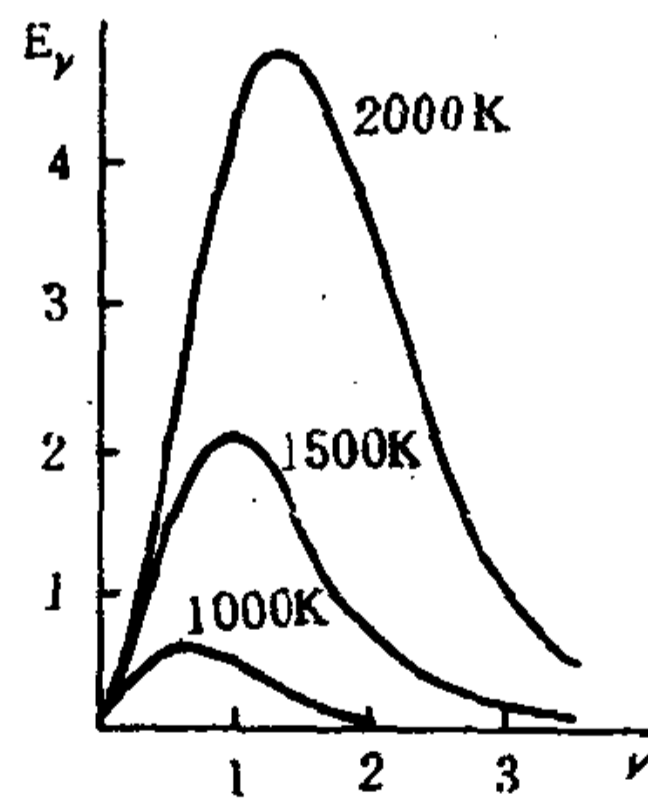


图 1-1-1 黑体辐射能量分布曲线

实, Wien 用经典热力学进行讨论, 结果只能说明实验曲线的高频区, 低频区则不能解释。Rayleigh 和 Jeans 根据经典电动力学和统计力学进行讨论, 其结果与 Wien 恰好相反, 只能说明实验曲线的低频区, 而高频区则不能解释。这表明经典物理学不能解释黑体辐射现象。

1900 年, Planck 在深入分析实验结果和经典理论计算的基础上, 率先放弃了经典物理学中能量连续变化的传统观点, 假定黑体中辐射的产生和吸收是黑体中的原子或分子作晶格振动所引起。这种振动可近似地当作谐振子来处理。进而提出辐射振子能量的“量子化”理论, 即频率为  $\nu$  的振子能量  $\epsilon$  只能不连续地取值

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

其中振子的最小能量  $E = h\nu$ , 称为“能量子”,  $h$  是一个比例常数, 称为 Planck 常数, 其值为

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$h$  是一个极为重要的常数, 它可作为应用经典力学或量子力学的判据。如果一个体系的物理量如位置、动量、动能等具有与  $h$  相比拟的数值时, 则体系的行为必须用量子力学描述。反之, 若物理量比  $h$  大得多时, 则用经典力学就足够精确了。

Planck 提出的量子化理论, 成功地解释了黑体辐射的规律。但这些毕竟是间接的, 任何吸收或发射电磁波的过程确否是量子化的呢? 还有待进一步的直接实验证明。光电效应就是一个这样的典型实验。

## 2. 光电效应

光电效应是指某种金属表面受到一定频率光的照射而逸出电子的现象, 逸出的电子称为光电子。光电效应的实验证明: a. 光电子的动能  $E_k$  与入射光的频率  $\nu$  成正比, 而与入射光的强度无关, 如图 1-1-2 所示。b. 光电流的大小取决于入射光的强度。c. 每一种



金属都有一定的阈值  $\nu_0$ , 当  $\nu > \nu_0$  时, 有光电流产生. 若  $\nu < \nu_0$  时, 无论光多强照射多长时间, 均无光电流产生.

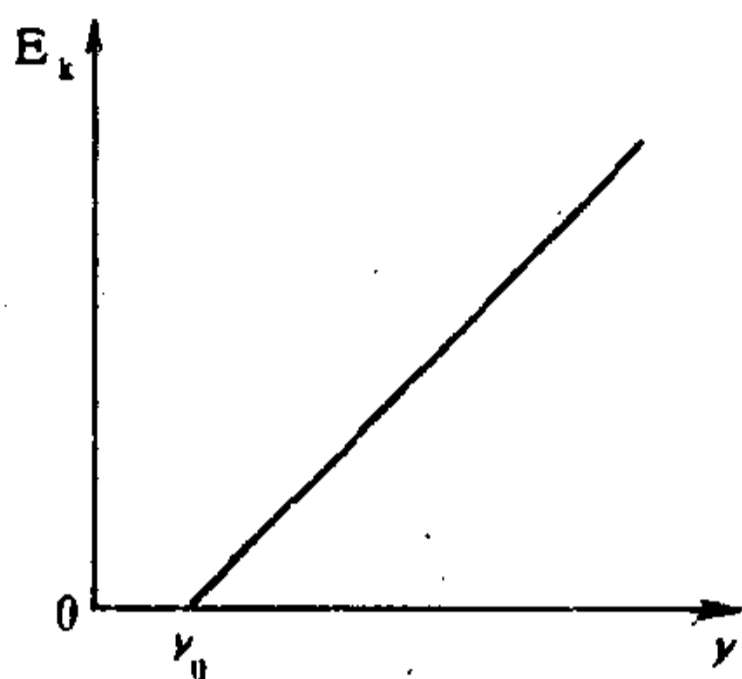


图 1-1-2 光电效应

这些实验结果, 经典物理学不能解释. 按照经典的光的电磁波理论, 当光照射到金属表面时, 光的电磁场使金属中的电子作受迫振动, 电子振动的振幅应与入射光的振幅成正比, 而入射光的振幅是与入射光的强度成正比的, 这就是说电子的振幅与入射

光的强度成正比, 当电子受迫振动达到最大值, 亦即电子的振动强度可以克服金属对它的束缚时, 则电子就逸出, 也就是说光电子的动能与光的强度成正比, 这与光电效应的实验结果相矛盾.

为了使光电效应的实验结果获得解释, 1905 年, Einstein 在 Planck 量子论的基础上提出了光子学说

(1) 光的能量是量子化的, 光的能量有一最小单位, 称为光量子或光子, 光子的能量  $E$  和光的频率  $\nu$  成正比, 即

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

(2) 光是一束以光速前进的光子流, 光的强度取决于单位体积内光子的数目, 即取决于光子的密度. 空间内某点的光子密度  $\rho$  可表示为

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1-1-3)$$

其中  $\Delta\tau$  为体积元,  $\Delta N$  为在  $\Delta\tau$  内光子的数目.

(3) 光子不仅有能量  $E$ , 而且还有质量  $m$ , 不过, 因  $m_0 = m \times \sqrt{1 - (v/c)^2}$ , 光子无静质量  $m_0$ . 根据相对论的质能关系定律有

$$E = mc^2 \quad (1-1-4)$$

将(1-1-2)代入(1-1-4), 得