

# 结构化学

江元生 著

930833



高等教育出版社

高等学校教材

面向 21 世纪课程教材

# 结 构 化 学

江元生 著

高等教育出版社

## (京)112号

本书是面向 21 世纪的结构化学课程教材。全书共九章,内容包括:量子理论、原子、双原子分子、对称性与群论、多原子分子、共轭分子、过渡金属化合物、簇合物和团簇、固体。各章均有习题。

本书体系完整严实,层次分明,科学概念表达正确,基础理论论述简洁,逻辑性强,文字流畅。在思想性、科学性、内容先进性等方面均有其自身的编写特点。

本书可作为理科化学各专业结构化学课程的教材,也可供高等师范院校和工科院校有关系科专业参考使用。

责任编辑 夏鲁惠      版面设计 马静如  
封面设计 刘晓翔      责任校对 马静如  
责任绘图 李维平      责任印制 孔 源

### 图书在版编目(CIP)数据

结构化学/江元生编. - 北京:高等教育出版社,1997  
ISBN 7-04-005939-8

I. 结… II. 江… III. 结构化学-高等学校-教材  
IV. 0641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 20876 号

\*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

北京外文印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/18 印张 18 插页 1 字数 310 000

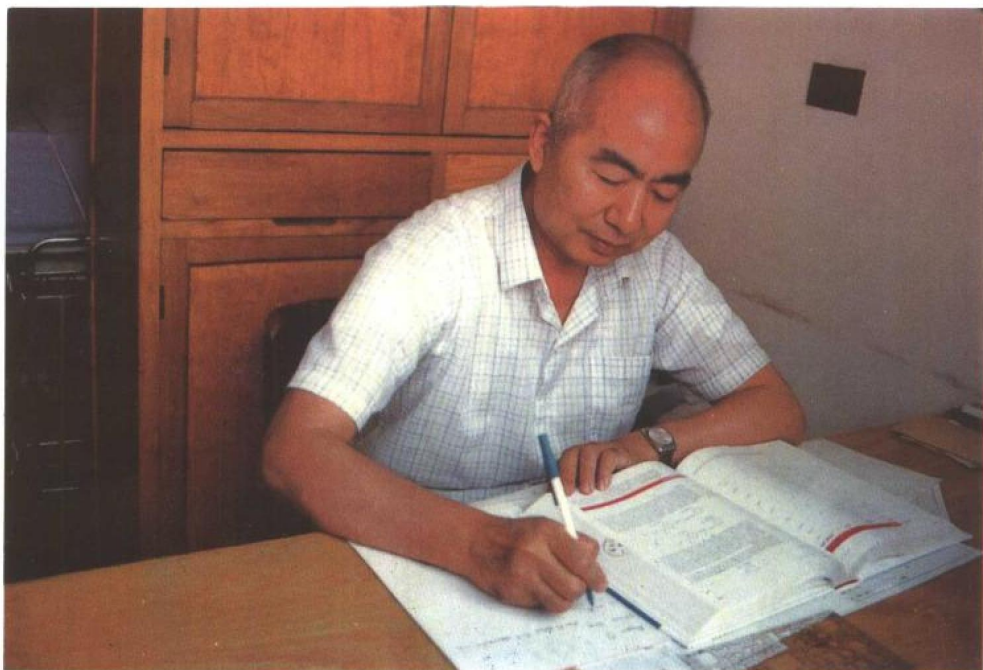
1997 年 7 月第 1 版 1997 年 7 月第 1 次印刷

印数 0001-3 232

定价 26.50 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等  
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印



江元生院士

## 作者简介

江元生, 南京大学教授, 博士生导师, 中国科学院院士。江西宜春人, 1931年8月18日生。1953年毕业于武汉大学化学系, 1956年吉林大学化学系研究生毕业。60年代从事高分子统计理论和配位场理论研究, 70年代从事分子轨道图形理论研究, 80年代以来从事原子簇和固体理论研究。他是《配位场理论方法》和《分子轨道图形理论》两本化学专著的主要撰稿人之一, 曾获国家自然科学基金一等奖两次(1982年, 1987年)。

## 序

1991年秋,我应陈懿教授之约来南京大学讲授结构化学课程(分子结构部分),本书就是在这次讲课的基础上编写的。在讲课和写作中,我相继查阅了一些教材和专著,得到的印象是:国外著作注重原理的背景、概念的发展和定性图象的建立。在《原子价》第15页(Coulson C A, McWeeny R 著,余敬曾译,科学出版社,1986年)中写道:“认识原子价和电子的性质必须用简单的很容易设想的物理模型,而不是用计算机输出的数字”。国内教材则倾向于原理的深度和逻辑推理的广度,如介绍波动方程时采用公理式的表述,并设有“群论”的专门章节。我想如果能把两者的精华结合起来,把重点放在学习和掌握本学科的主要思想、概念及必要的推理工具,并学会用简单模型解释分子行为,也许会收到更好的教学效果,使得受业者通过结构化学课程的学习,达到既能比较严密地进行思维和推理,又能生动地理解和总结分子结构与性质的关系,应用于所从事的专业化学领域。针对化学的学科特点,我试图采用直观和抽象、总结和推理、定性和定量相结合的方法写作此书,并努力去继承和发掘中外学者的优良学术传统。

结构化学的最基本任务之一是认识和阐明分子的成因,包括:(1)什么作用力(或势)使一些原子结合成分子?(2)形成分子时,为什么一个原子连接的其他原子的类别是有选择的,数目是有限制的,表现为“饱和性”?(3)原子的组成和连接方式怎样控制分子的几何构型,派生出独特的物理与化学性质?这三个问题的探讨和解释,构成本书的主要内容,习惯上称为“化学键理论”。

现代化学键理论是以量子力学原理为背景的,原理的核心——波动方程呈现一系列新概念。基于化学专业本科生的知识结构,采用对比方式引入波动方程,重点阐明与经典波动方程(电磁波)的差异实质,在认识论上显得更为合理和自然。因此,本书放弃了公理式的量子力学描述。氢原子的波动方程解乃是成键原理的基石,量子化的能级、波函数分类及节面行为和角分布图形提供微粒波动性的新奇图象,值得仔细推敲和掌握;与此同时,解的推导和计算对初学者来说,可以从简处理。群论是进行对称性分析的有力工具,在获得成键的定性结论方面,常常可以达到事半功倍的效果。为

了展示群论方法在应用上的重要性,本书除专辟一章讲解基本原理外,还有意识地与其他章节渗透交叉,进行实例分析,引导读者重视这一推理工具。分子的论述是本书的主体,涉及双原子分子、多原子分子、共轭分子、过渡金属化合物;并根据化学的最新发展动向,增写了簇合物与团簇、固体的内容,以期较全面地展现化学键理论的现状和趋势。

各章的叙述均有其侧重点。如对  $H_2(H_2^+)$  的成键本质的认识及用相关图概念去分析双原子分子的能级序列的可变性(第三章);怎样将几何对称性与成键原理结合起来去分析多原子分子的离域和定域轨道及能级,解释键长和键角的变化(第五章);怎样通过  $\pi$  能级的计算,讨论共轭分子的稳定性和反应活性(第六章);怎样由  $d$  轨道的能级劈裂解释过渡金属配合物的光谱和磁性(第七章);怎样归纳、推理簇合物成键的价电子数规则及其与三中心键、八隅体、18 电子规则的关系(第八章);怎样用分子(化学键)观点去认识固体的能带结构和 Peierls 效应的普遍性(第九章)。

为使理论与应用更好地统一,本书对原理的叙述将尽力以典型分子为载体去展开讨论,如第四章自始以  $NH_3$  分子的几何对称性( $C_{3v}$ )为导向,发展群论原理,同时又以  $NH_3$  的单电子能级和波函数的群表示分类作为原理的应用而终结。这一原则也体现于其他各章和全部习题的设计选择中。全书在重视近代科学成就的同时,也谨慎地重温某些传统的结构化学规则,通过对比,期待推陈出新。此外,我对各类分子的“个性”与“共性”颇感兴趣,“个性”乃是确立新章节的先导,“共性”则是关联前后章节的纽带,借此提高全书的整体系统性,并减少重复。为使本书符合国情并反映当代本学科的水平,我在写作中看过我国原有的教学大纲,参考过有关教材、著作和文献,并将自己的部分科研成果和心得不同程度地写入一些章节中。书末列出了参考书目和文献,以便读者进一步学习之用。

化学的对象是千千万万的分子,面对浩瀚的实验事实和种种新的研究构思,化学需要理论思维。化学理论的一个主要功能是培训,人们通过知识更新和经验积累,提高认识和技能,进入更高层次。理论化学家 Hoffmann R 曾说:“化学理论的最重要作用是提供一种思维体制,以总结更新知识”。写作本书的目的之一,就是期望为大学化学专业本科生的学习培训提供一种思维体制。

本书的初稿写作中,得到了蒋栋成教授的关注、姚天扬和王国雄两教授的大力支持和帮助。杨星水和刘军两位老师在结构化学教学中,将初稿印成讲义,进行校对和制图。全书最后定稿得到博士生邵义汉的帮助,他通读了全稿,对文字叙述、公式、符号、插图进行了检查推敲,有的作了勘误和修

正。文稿的打印和抄写也主要是邵义汉和另一位硕士生许建农完成的。出版过程中得到高等教育出版社殷继祖老师和其他朋友的关心。作者在这里向他们表示衷心谢意。

本书写作历经三个寒暑,由于种种原因,错误和缺点在所不免,诚恳地期待海内外专家学者和广大读者批评指正。

1995.3.15  
于南京大学

# 目 录

<b>第一章 量子理论</b> .....	(1)
§ 1.1 粒子与波的经典描述 .....	(1)
1.1.1 牛顿力学 .....	(1)
1.1.2 波动 .....	(2)
§ 1.2 光波类粒子性 .....	(4)
1.2.1 黑体辐射 .....	(4)
1.2.2 光电效应 .....	(6)
§ 1.3 粒子的波性 .....	(7)
1.3.1 de Broglie 的假设 .....	(7)
1.3.2 电子衍射 .....	(7)
1.3.3 测不准关系 .....	(9)
§ 1.4 波动方程 .....	(11)
1.4.1 波函数 .....	(11)
1.4.2 波动方程 .....	(12)
1.4.3 力学量和平均值 .....	(14)
1.4.4 定态 .....	(15)
§ 1.5 自由粒子 .....	(16)
1.5.1 一维无边情形 .....	(16)
1.5.2 一维势箱 .....	(17)
1.5.3 三维势箱 .....	(21)
附录 1.1 算符和厄密算符 .....	(23)
附录 1.2 物理常数表和能量单位换算表 .....	(25)
习题 .....	(26)
<b>第二章 原子</b> .....	(28)
§ 2.1 氢原子 .....	(28)
2.1.1 波动方程 .....	(28)
2.1.2 角函数 .....	(30)
2.1.3 角动量 .....	(35)
2.1.4 径向函数 .....	(37)
2.1.5 能级和波函数 .....	(38)
§ 2.2 氦原子 .....	(40)



2.2.1 原子单位 .....	(40)
2.2.2 轨道近似法 .....	(41)
2.2.3 屏蔽效应 .....	(43)
2.2.4 排斥势 .....	(43)
§ 2.3 Pauli 原理 .....	(44)
2.3.1 自旋 .....	(44)
2.3.2 Pauli 不相容原理 .....	(45)
2.3.3 Hund 规则 .....	(46)
§ 2.4 多电子原子 .....	(47)
2.4.1 组态 .....	(47)
2.4.2 Slater 原子轨道 .....	(48)
2.4.3 态的描述 .....	(49)
2.4.4 谱项及其能量 .....	(50)
2.4.5 支谱项 .....	(51)
2.4.6 $np^2$ 的谱项 .....	(51)
附录 2.1 球坐标系下的算符 .....	(54)
习题 .....	(57)
<b>第三章 双原子分子</b> .....	<b>(59)</b>
§ 3.1 原子之间的作用力 .....	(60)
§ 3.2 氢分子离子和氢分子 .....	(62)
3.2.1 同核对称性 .....	(62)
3.2.2 LCAO 方案 .....	(65)
3.2.3 氢分子 .....	(69)
§ 3.3 LCAO 分子轨道法 .....	(71)
3.3.1 线性变分法 .....	(71)
3.3.2 简单分子轨道法 .....	(72)
3.3.3 成键原理 .....	(73)
§ 3.4 同核双原子分子 .....	(75)
3.4.1 分子轨道的构造和分类 .....	(75)
3.4.2 能级序列 .....	(76)
3.4.3 轨道对称性相关 .....	(78)
3.4.4 基态结构和性质 .....	(80)
§ 3.5 异核双原子分子 .....	(81)
3.5.1 与同核双原子分子的比较 .....	(81)
3.5.2 相关规则的评价 .....	(84)
§ 3.6 电子对波函数(价键)法 .....	(84)

3.6.1	氢分子波函数	(84)
3.6.2	价键方法	(86)
3.6.3	双原子分子	(88)
3.6.4	分子轨道法与价键法的统一	(89)
附录 3.1	氢分子离子 LCAO 方案中积分 $J, K, S$ 的计算	(91)
	习题	(92)
<b>第四章</b>	<b>对称性与群论</b>	(95)
§ 4.1	对称操作与对称元素	(95)
4.1.1	几何意义	(95)
4.1.2	对称操作的“乘法”	(96)
§ 4.2	对称操作的矩阵表示	(97)
4.2.1	矩阵表示	(97)
4.2.2	对称操作的简单性质	(101)
§ 4.3	群	(103)
4.3.1	群的定义	(103)
4.3.2	共轭类	(104)
§ 4.4	点群分类	(105)
4.4.1	循环群	(105)
4.4.2	含一个主轴的非循环群	(106)
4.4.3	含多个主轴的点群	(107)
4.4.4	线性分子所属点群	(107)
4.4.5	分子对称性	(108)
§ 4.5	群表示	(108)
4.5.1	可约表示与不可约表示	(108)
4.5.2	不可约表示的性质	(110)
§ 4.6	群论与波动方程	(113)
4.6.1	波函数的对称性	(113)
4.6.2	对称性分子轨道	(114)
4.6.3	直积	(118)
附录 4.1	化学上常见分子点群的特征标表	(119)
	习题	(124)
<b>第五章</b>	<b>多原子分子</b>	(126)
§ 5.1	分子轨道及能级	(126)
5.1.1	概述	(126)
5.1.2	H <sub>2</sub> O	(127)
5.1.3	BH <sub>3</sub>	(130)

5.1.4	CH <sub>4</sub> .....	(131)
5.1.5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	(133)
§ 5.2	几何构型 .....	(135)
5.2.1	Walsh 规则 .....	(135)
5.2.2	AH <sub>2</sub> .....	(136)
5.2.3	AH <sub>3</sub> .....	(137)
5.2.4	其他 .....	(138)
§ 5.3	定域键函数 .....	(138)
5.3.1	键的定域性 .....	(138)
5.3.2	杂化对键角的影响 .....	(139)
5.3.3	sp 杂化 .....	(141)
5.3.4	sp <sup>2</sup> 杂化 .....	(141)
5.3.5	sp <sup>3</sup> 杂化 .....	(143)
5.3.6	碳氢化合物 .....	(145)
5.3.7	非等性杂化 .....	(146)
§ 5.4	键长 .....	(147)
5.4.1	实验键长 .....	(147)
5.4.2	杂化对 C—H 键长的影响 .....	(148)
5.4.3	杂化对 C—C 键长的影响 .....	(148)
§ 5.5	价电子对互斥(VSEPR)理论 .....	(150)
5.5.1	VSEPR 规则 .....	(150)
5.5.2	孤对轨函与几何构型 .....	(151)
习题	.....	(152)
<b>第六章</b>	<b>共轭分子</b> .....	<b>(154)</b>
§ 6.1	Hückel 分子轨道方法 .....	(155)
6.1.1	Hückel 理论 .....	(155)
6.1.2	直链共轭烯 .....	(157)
6.1.3	共轭环 .....	(161)
§ 6.2	能级和波函数的性质 .....	(164)
6.2.1	能级的限与和 .....	(164)
6.2.2	交替烃 .....	(164)
§ 6.3	电荷密度和键级 .....	(166)
6.3.1	原子电荷 .....	(166)
6.3.2	键级 .....	(167)
6.3.3	自由价 .....	(168)
§ 6.4	芳香性 .....	(169)

6.4.1	共振能 .....	(169)
6.4.2	八参数方案 .....	(171)
6.4.3	五参数方案 .....	(172)
§ 6.5	化学反应 .....	(173)
6.5.1	前沿轨道 .....	(173)
6.5.2	奇交替烃 .....	(175)
6.5.3	亲电子取代位活性 .....	(177)
6.5.4	周环反应 .....	(178)
§ 6.6	含杂原子的共轭分子 .....	(180)
	习题 .....	(182)
<b>第七章</b>	<b>过渡金属化合物</b> .....	(185)
§ 7.1	静电场中的原子轨道 .....	(186)
7.1.1	四方配位场 .....	(186)
7.1.2	正八面配位场 .....	(187)
§ 7.2	群论分析 .....	(189)
7.2.1	轨道 .....	(189)
7.2.2	谱项的分裂 .....	(192)
7.2.3	强场方案 .....	(193)
7.2.4	相关图 .....	(197)
§ 7.3	光谱和磁性 .....	(197)
7.3.1	吸收光谱 .....	(197)
7.3.2	光谱化学序列 .....	(199)
7.3.3	高自旋和低自旋 .....	(199)
§ 7.4	立体化学 .....	(202)
7.4.1	低配位配合物 .....	(202)
7.4.2	Jahn - Teller 形变 .....	(203)
§ 7.5	分子轨道理论 .....	(205)
7.5.1	$\sigma$ 成键 .....	(205)
7.5.2	$d^2sp^3$ 杂化轨道 .....	(208)
7.5.3	18 电子规则 .....	(209)
§ 7.6	$\pi$ 键和配合物 .....	(209)
7.6.1	$\pi$ 成键及图象 .....	(209)
7.6.2	$\pi$ 配位体及配合物 .....	(210)
	习题 .....	(214)
<b>第八章</b>	<b>簇合物和团簇</b> .....	(216)
§ 8.1	主族簇合物 .....	(217)

8.1.1	多面体碳烷	(217)
8.1.2	硼烷	(218)
§ 8.2	三中心键	(219)
§ 8.3	分子轨道方法	(223)
8.3.1	$B_6H_6^{2-}$	(223)
8.3.2	$B_5H_5(B_5H_5^+)$	(226)
8.3.3	主族簇合物和团簇	(227)
§ 8.4	过渡金属簇合物	(228)
8.4.1	三支化笼结构	(228)
8.4.2	等瓣相似性	(229)
8.4.3	价电子计数规则	(230)
8.4.4	加帽多面体	(231)
8.4.5	稠合簇合物	(232)
§ 8.5	金属硼烷和有机金属簇合物	(234)
8.5.1	单笼簇合物	(234)
8.5.2	稠合簇合物	(235)
8.5.3	18 电子规则的例外	(236)
§ 8.6	团簇	(237)
8.6.1	概况	(237)
8.6.2	碱金属团簇	(237)
8.6.3	碳簇	(240)
	习题	(243)
<b>第九章</b>	<b>固体</b>	<b>(245)</b>
§ 9.1	长链分子中的电子	(246)
9.1.1	模型分子	(246)
9.1.2	$C_n$ 群	(247)
9.1.3	能级与能带	(249)
§ 9.2	能带和 Bloch 函数	(250)
9.2.1	Bloch 函数	(250)
9.2.2	$k$ 的意义	(251)
9.2.3	能带	(252)
§ 9.3	一般的聚合链	(255)
9.3.1	能带结构	(255)
9.3.2	$K_2Pt(CN)_4$	(257)
9.3.3	Fermi 能级	(260)
§ 9.4	态密度	(260)

---

§ 9.5 Peierls 形变 .....	(262)
9.5.1 复合单元 .....	(262)
9.5.2 Peierls 形变 .....	(265)
§ 9.6 二维晶体 .....	(266)
9.6.1 Bloch 函数 .....	(266)
9.6.2 布里渊区 .....	(268)
9.6.3 能带 .....	(269)
习题 .....	(272)
<b>参考著作及文献</b> .....	<b>(274)</b>

# 第一章 量子理论

物理化学的任务是研究化学现象的基本原理。长期以来,人们局限于物质的宏观行为的探讨,总结出热力学三大定律,应用于物态平衡及热效应的解释预测,卓有成效。

物质的微观现象研究始于 19 世纪上半叶,Dalton 提出了原子论;继之,Avogadro 提出了化合物的分子论。本世纪初,Thomson 和 Milliken 测定了电子质量( $\sim 10^{-27}$  g);Rutherford 建立了原子结构的行星模型:电子绕原子核运动,好比太阳系中的行星运动那样。这些伟大的发现和学说,引导人们去探索比原子更小的粒子——电子和核,怎样制约化学现象。根据粒子间的作用力决定粒子运动轨道的原理,有可能推理出电子怎样转移,以及原子相互结合或分离的微观图象,从而更本质地认识化学现象。虽然科学家应用牛顿力学去预言宏观客体的运动获得了成功,但将其应用于原子与分子中,却未获完全成功。事实上,牛顿力学不适用于原子中的电子,只有量子力学才能正确描述电子的行为。

本世纪初,一些实验表明,光波在辐射过程中兼有粒子性质,而电子通过狭缝的行为很像波动。这些实验事实动摇了人们的传统观念:物质以粒子与波动两种截然不同的形式存在,分别服从牛顿方程和 Maxwell 方程(电磁波),从而引导出新观念的产生。即物质以波动性和粒子性的统一体存在,服从新的运动方程——Schrödinger(波动)方程。一门描述物质微观运动的学科——量子力学(理论)从此诞生。

## § 1.1 粒子与波的经典描述

### 1.1.1 牛顿力学

牛顿力学的基础是“三大定律”。第二定律描述粒子的运动过程中,作用力  $f$ 、运动速度  $v$  的时间变化率——加速度及质量  $m$  的关系,称运动方程。即

$$f = m \frac{dv}{dt}, \quad v = \frac{dx}{dt} \quad (1-1)$$

式中  $t$  代表时间变量,  $x$  是粒子的坐标。若只讨论恒力下的一维运动, 根据初始条件  $t = t_0$  的初速  $v_0$  和坐标  $x_0$ , 运动方程经过两次积分, 可得

$$v = \frac{f}{m}t + (v_0 - \frac{f}{m}t_0)$$

$$x = \frac{f}{2m}t^2 + (v_0 - \frac{f}{m}t_0)t + (x_0 - v_0t_0 + \frac{f}{2m}t_0^2) \quad (1-2)$$

这表示由粒子的初速度和坐标可精确地预测它在未来时间的坐标和速度。坐标和速度的连续变化提供了确定的运动轨迹, 或称为“轨道”。其次, 以速度和坐标表征的物理量, 如动量、能量等都是随时间而连续变化的。

### 1.1.2 波动

光是电磁波, 传播速度  $c = 3 \times 10^{10}$  cm/s。由电磁理论知道, 电场与磁场相互垂直, 同时以谐振波的形式相对于传播方向振动。若  $x$  是波的传播方向, 电场  $E$  沿  $y$  轴取向, 则磁场  $H$  必定是沿  $z$  轴取向的 (图 1.1)。两者以下列共同形式表示为坐标  $x$  和时间  $t$  的函数

$$a(x, t) = a_0 \cos[2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)] \quad (1-3)$$

式中  $a_0$  是函数的极大值, 称振幅。对于确定的时间, 如  $t = 0$ , 当坐标是  $\lambda$  的正负整数倍或零时, 函数取  $a_0$  值; 相邻两极大值的距离  $\lambda$  称波长。同理, 当  $x = 0$ ,  $a(0, t)$  在  $\nu t$  取零和正负整数时达到  $a_0$ , 相邻两极大值的时间间隔  $1/\nu$  称为周期,  $\nu$  为频率。图 1.2(a) 及 (b) 绘出了  $a(x, 0)$  及  $a(0, t)$  的曲线。

函数 (1-3) 式具有下列性质

$$a(x + \lambda, t + \frac{1}{\nu}) = a(x, t)$$

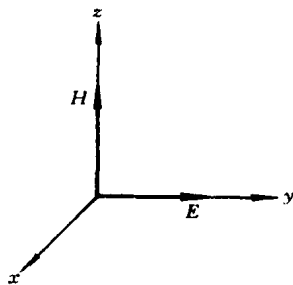


图 1.1 沿  $x$  轴方向传播的偏振电磁波  
( $H$  为磁场,  $E$  为电场)



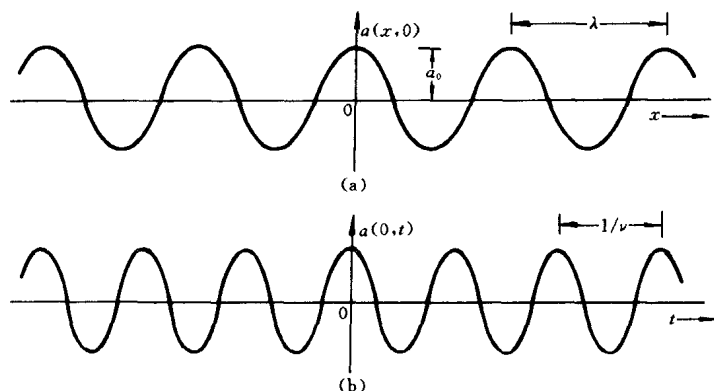


图 1.2 光波的运动

表明在时间间隔  $\Delta t = \frac{1}{\nu}$  内, 光波传播的距离  $\Delta x = \lambda$ , 因此, 光速  $c$  有下列关系式

$$c = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\lambda}{\nu^{-1}} = \lambda\nu \quad (1-4)$$

同时, 易于验明(1-3)式满足以下波动方程

$$\frac{\partial^2 a(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 a(x, t)}{\partial t^2} \quad (1-5)$$

这里, 值得注意的是经典的波动方程(1-5)式中, 同时含有对时间以及对坐标的二阶偏导数。电磁辐射中的能量用辐射强度  $I$  表征, 指单位时间内通过一点附近单位面积的能量。经典电磁理论给出了  $I$  的表示式(真空中)为

$$I = \frac{ca_0^2}{8\pi} \quad (1-6)$$

由于振幅  $a_0$  可取不同的连续值, 故辐射能量也是连续变化的。

此外, 波与粒子不同的重要特征是服从叠加原理。当两束波经过一点, 则该点的波动由它们的叠加描述, 即

$$a(x, t) = a_1(x, t) + a_2(x, t) \quad (1-7)$$

由于  $a_1(x, t)$  与  $a_2(x, t)$  可以同位相, 也可以反位相, 叠加导致振幅增加或减小——衍射现象。