


马树人 何雁 著  
华东理工大学出版社

# 结构 化学基础

工科试用教材





工科试用教材

# 结构化学基础

马树人 何雁 编著

华东理工大学出版社

**(沪)新登字208号**

**结构化学基础**

马树人 何雁 编著

华东理工大学出版社出版发行

(上海市梅陇路130号)

新华书店上海发行所经销

江苏句容排印厂排版

上海新文印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 插页 2 印张 9 字数 230 千字

1994年10月第1版 1994年10月第1次印刷

印数 1-2500t

---

ISBN 7-5628-0493-1/O·36 定价 12.80元

## 内 容 简 介

本书是华东理工大学化学系为应用化学专业、工业分析专业,以及各化学工艺类专业开设结构化学课程而编著的教材。内容主要包括:量子力学基础、原子结构、分子结构和性质、分子的对称性和群论基础知识、晶体学基础、简单晶体的结构和性质、结构分析方法基础。本书在介绍结构化学基本理论的同时,注重应用性,使之与化学、化工和材料等学科建立更为密切的关系。

本书可作为大专院校应用化学专业和化学工艺类专业的结构化学教材,也可作为科技人员的自学参考书。

## 序 言

结构化学是研究原子、分子和晶体等物质的结构及其结构与性能之间关系的一门基础科学。随着新的实验手段(如微波技术、核磁共振等)和电子计算机技术的广泛应用,推动了结构化学与量子化学不断朝纵深方向发展。因此,结构化学不仅对理科化学类专业极为重要,而且对应用化学、工科化工及材料科学等一些专业来说,也具有不可低估的重要性。

目前,适合于应用化学专业及一些工艺类专业要求的结构化学教材尚属短缺。国内已出版的几本结构化学教材,多系按照理科化学系教学大纲编写的,篇幅和内容不符合上述专业的要求,也不适合于较少学时的教学计划安排。本书作者有鉴于此,故以十多年来的教学讲义为基础,几经修改而撰写成此书。

本书作者极为重视教学与科研相结合,注意到结构化学与量子化学之间存在着鱼水关系,即量子化学是结构化学的理论基础而结构化学则是量子化学的实验基础。因此,作者在教学过程中及时将国内外(特别是国内量子化学)的新成果引入到教材中来,使得本教材能跟上近代科学的发展。

本书具有两个显著的特点:(1)与相继课程密切联系,删减了重复的内容。对一些纯属数学处理的方法予以精减,从而既节约了篇幅,又达到了加强物理概念教学之目的。(2)以实例分析引出一些基本理论方法。这种教学方法符合人们由感性到理性的认识过程,它必然会加强读者理论联系实际和解释问题的能力。

“实践是检验真理的唯一标准”。上述一些想法和做法已在作者多年的教学实践中收到了良好的效果。

必须说明,笔者仅就一管之见,为本书作序,挂一漏万和不当之处在所难免,尚希有识之士不吝指正。

陈世元

1993年11月于杭州

## 前 言

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构,进而研究物质的结构和性能之间关系的一门学科。

物质的结构内容主要包括两个方面:一是原子和分子内电子的运动情况,由此可得原子和分子内的电子组态和化学键的本质;二是分子和晶体中各原子在空间排列的相对位置,即它们的立体构型。量子力学为研究微观结构提供了有力的理论依据,揭示了微观体系的运动规律。同时,近代物理学的先进实验手段又为物质结构的研究提供了有效的工具,推动了物质结构的研究不断深入发展。

物质表现出的各种化学性质和物理性能,是由物质内部的微观结构所决定的。只有得到特定微观结构的物质,才能获得具有特定性能的材料。因此,结构化学对物质性能和结构的研究,促进了化学、物理学、材料科学、分子生物学和许多新技术的发展。把结构化学作为应用化学专业和各工科类专业的基础理论课是科学和生产发展的需要。

本书是根据华东理工大学化学系讲授结构化学所用讲义经多次修改后编写而成的。适合于应用化学专业和有关工科专业较少学时的结构化学教学要求。书中在阐述结构化学基本原理和概念的同时,通过例题和习题的选用以及模型建立方法和近似计算方法的加强,使结构化学内容增加了应用性。

本书由浙江大学陈世元教授审稿并作序,同时他对本书的内容安排提出了很多宝贵意见。在编写过程中华东理工大学化学系物理化学教研组的许多同志都给予了很大帮助。在本书的出版过程中,得到了华东理工大学出版社李金和同志的大力支持和帮助。在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中错误和不当之处在所难免。竭诚希望

读者批评指正。

编者

1993年12月于华东理工大学

# 目 录

## 1 量子力学基础

1.1 微观粒子的运动特征 .....	1
1.1.1 量子力学诞生的实验基础 .....	1
1.1.2 实物微粒的波粒二象性 .....	5
1.1.3 测不准原理 .....	7
1.2 量子力学基本假定及其推论 .....	9
1.2.1 假定 I ——微观粒子的状态和波函数 .....	9
1.2.2 假定 II ——力学量和算符 .....	11
1.2.3 假定 III ——本征函数、本征值和本征方程 .....	12
1.2.4 假定 IV ——态的叠加原理 .....	14
1.2.5 假定 V ——保里(Pauli)原理 .....	15
1.3 量子力学简单体系及其应用 .....	16
1.3.1 一维势箱中自由粒子的运动 .....	17
1.3.2 三维势箱中自由粒子的运动 .....	20
1.3.3 一维简谐振子模型 .....	21
1.3.4 简单模型的近似应用 .....	23
习题一 .....	24

## 2 原子结构

2.1 单电子原子的薛定谔方程及其解 .....	27
2.1.1 单电子原子的薛定谔方程 .....	27
2.1.2 方程的求解 .....	29
2.2 量子数和有关物理量 .....	35
2.2.1 主量子数 $n$ 和体系的能量 .....	35
2.2.2 角量子数 $l$ 和轨道角动量 .....	36
2.2.3 磁量子数 $m$ 和角动量在磁场方向的分量 .....	37
2.2.4 自旋量子数 $s$ 和自旋磁量子数 $m_s$ .....	39
2.3 波函数和电子云的图形 .....	40



2.3.1	$\psi-r$ 图和 $\psi^2-r$ 图 .....	40
2.3.2	电子云径向分布图 .....	41
2.3.3	原子轨道的等值线图 .....	42
2.3.4	原子轨道轮廓图 .....	44
2.3.5	波函数的角度分布图 .....	44
2.4	多电子原子的结构 .....	46
2.4.1	多电子原子薛定谔方程的近似解 .....	46
2.4.2	原子轨道能 .....	50
2.4.3	原子核外的电子排布 .....	51
2.5	原子光谱 .....	51
2.5.1	原子的能态 .....	51
2.5.2	原子光谱 .....	56
	习题二 .....	60
<b>3</b>	<b>双原子分子结构和性质</b>	
3.1	变分法 .....	62
3.1.1	变分法原理 .....	62
3.1.2	线性变分法 .....	64
3.2	$H_2^+$ 的结构和共价键本质 .....	64
3.2.1	$H_2^+$ 的薛定谔方程及变分法求解 .....	64
3.2.2	$H_{aa}$ 、 $H_{ab}$ 、 $S_{ab}$ 的意义和 $H_2^+$ 的结构 .....	66
3.2.3	共价键的本质 .....	68
3.3	分子轨道理论和双原子分子结构 .....	69
3.3.1	分子轨道理论要点 .....	69
3.3.2	分子轨道图形特点和分类 .....	72
3.3.3	同核双原子分子结构 .....	75
3.3.4	异核双原子分子结构 .....	77
	习题三 .....	79
<b>4</b>	<b>多原子分子的结构和性质</b>	
4.1	定域分子轨道和离域分子轨道 .....	81
4.1.1	定域轨道和离域轨道的概念 .....	81

4.1.2	共价键分子的键能和键长 .....	82
4.2	杂化轨道理论 .....	85
4.2.1	杂化轨道的夹角和分子构型 .....	86
4.2.2	杂化轨道中组合系数的确定 .....	87
4.3	HMO 法和共轭分子结构 .....	90
4.3.1	HMO 理论 .....	90
4.3.2	丁二烯分子的 HMO 法处理 .....	91
4.3.3	HMO 的三角函数法求解 .....	95
4.3.4	离域 $\pi$ 键分子的性质 .....	102
4.4	分子轨道的对称性和反应机理 .....	104
4.4.1	前沿轨道理论 .....	105
4.4.2	分子轨道对称守恒原理(能量相关理论) .....	109
4.4.3	分子轨道能级转化图 .....	111
4.5	配位化合物结构和性质 .....	113
4.5.1	配位化合物的概述 .....	113
4.5.2	配位场理论简介 .....	115
4.5.3	$\sigma$ - $\pi$ 型配键化合物和配位催化 .....	122
	习题四 .....	124
5	分子的对称性和群论知识 .....	127
5.1	对称操作和对称元素 .....	127
5.1.1	旋转操作和旋转轴 .....	127
5.1.2	反演操作和对称中心 .....	130
5.1.3	反映操作和镜面 .....	130
5.1.4	旋转反演操作和反轴 .....	131
5.1.5	旋转反映操作和映轴 .....	132
5.2	群和对称元素的组合 .....	133
5.2.1	群的定义 .....	133
5.2.2	群的乘法表 .....	134
5.2.3	对称元素的组合 .....	136
5.3	分子的点群 .....	137

5.4	分子的对称性与分子的性质 .....	138
5.4.1	分子的旋光性 .....	138
5.4.2	分子的电性质 .....	144
5.5	群表示理论及其在化学中的应用 .....	146
5.5.1	群的表示 .....	146
5.5.2	特征标的性质和特征标表 .....	149
5.5.3	应用举例 .....	151
	习题五 .....	156
6	结构分析方法简介 .....	158
6.1	分子光谱原理 .....	159
6.1.1	分子内部的运动和分子光谱 .....	159
6.1.2	双原子分子的转动光谱 .....	161
6.1.3	双原子分子的振动光谱 .....	163
6.1.4	多原子分子的振动光谱 .....	170
6.1.5	拉曼(Raman)光谱 .....	171
6.1.6	分子的电子光谱 .....	172
6.2	核磁共振 .....	173
6.2.1	核磁共振的一般原理 .....	173
6.2.2	化学位移 .....	176
6.2.3	自旋-自旋偶合作用 .....	179
	习题六 .....	181
7	晶体学基础 .....	184
7.1	晶体结构的周期性和点阵 .....	184
7.1.1	晶体结构的特征 .....	184
7.1.2	点阵和结构基元 .....	186
7.1.3	晶胞和空间点阵单位 .....	190
7.2	晶体结构的对称性 .....	194
7.2.1	晶体的对称元素和对称操作 .....	194
7.2.2	晶系和晶体学点群 .....	197
7.2.3	空间群 .....	200

7.2.4	晶面指标和晶面间距 .....	205
7.2.5	理想晶体与实际晶体 .....	207
7.3	晶体的X射线衍射 .....	208
7.3.1	X射线的产生及其对晶体的衍射 .....	208
7.3.2	衍射方向 .....	210
7.3.3	衍射强度 .....	213
7.3.4	多晶X射线衍射法 .....	216
	习题七.....	221
8	简单晶体的结构和性质 .....	224
8.1	金属的结构和性质 .....	224
8.1.1	金属键和金属的通性 .....	224
8.1.2	金属单质的三种典型结构 .....	231
8.1.3	金属的原子半径 .....	235
8.1.4	合金的结构和性质 .....	236
8.2	离子晶体的结构和性质 .....	241
8.2.1	离子晶体的几种典型结构 .....	242
8.2.2	离子键和点阵能 .....	242
8.2.3	离子半径 .....	248
8.2.4	离子晶体的结晶化学规律(鲍林 <i>Pauling</i> 规则).....	250
8.2.5	离子极化和键型变异 .....	253
8.3	共价键晶体、分子晶体和液晶.....	254
8.3.1	共价键晶体 .....	254
8.3.2	分子晶体 .....	255
8.3.3	液晶 .....	255
	习题八.....	258
	附录一 习题答案(摘选).....	261
	附录二 参考书.....	266
	附录三 单位制、物理常数和换算因子.....	267
	附录四 金属元素晶体的结构.....	270



附录五 元素周期表

附录六 离子半径、共价半径、金属原子半径和范德华半径表(单位  $\text{\AA}$ )

# 1 量子力学基础

## 1.1 微观粒子的运动特征

经典物理学发展到 19 世纪末,在理论上已相当完善,对当时发现的各种物理现象都能加以理论上的说明。它们主要由牛顿(*Newton*)的经典力学,麦克斯韦(*Maxwell*)的电、磁和光的电磁波理论,玻尔兹曼(*Boltzmann*)和吉布斯(*Gibbs*)等建立的统计物理学组成。但是,由于科学和实验技术的不断提高和发展,人们对物质的状态以及变化的研究发展到了微观的水平上,发现微观体系中粒子的运动规律不能用经典物理学来加以描述,必须建立一种新的理论体系——量子力学。量子力学的诞生是本世纪初自然科学发展的集中体现,它给人们揭示出了微观体系的基本运动规律。

### 1.1.1 量子力学诞生的实验基础

19 世纪末,人们通过实验发现了一些新的现象,它们无法用经典物理学解释,这些具有代表性的实验有以下三个。

#### (1) 黑体辐射

黑体是指能全部吸收各种波长辐射的固体,它是一种理想的吸收体,同时在加热它时,又能最大程度地辐射出各种波长的电磁波。绝热的内部涂黑的金属空腔就是一种良好的吸收体。

实验发现,在不同温度下,黑体辐射的能量(单位时间,在单位面积上,每单位波长间隔内发射的辐射能,亦称辐射强度)与波长的关系如图 1-1 所示。

许多物理学家试图用经典热力学和统计力学方法解释。瑞利-琼斯(*Rayleigh-Jeans*)把分子物理学中能量按自由度均分的原理

用于电磁辐射理论,得到的辐射能量公式在长波处接近实验结果,在短波处和实验明显不符。维恩(*Wien*)假设辐射按波长分布类似于麦克斯韦的分子速度分布,得到的公式在短波处和实验结果接近,在长波处相差很大。1900

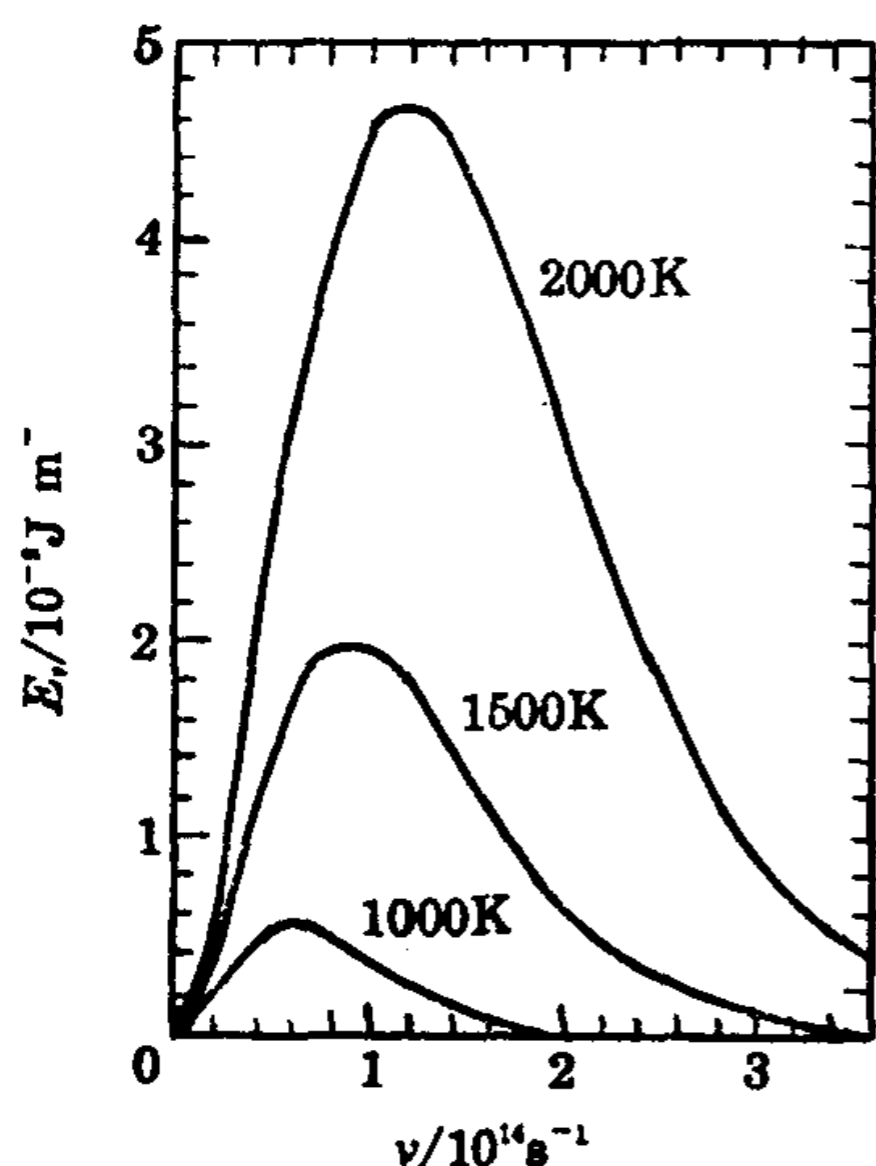


图 1-1 黑体在不同温度下辐射的能量分布曲线

年普朗克(*Planck*)在深入研究了实验数据和用经典力学计算的基础上首先提出了“能量量子化”的假设,他认为黑体中原子或分子辐射能量时作简谐振动,这种振子的能量只能采取某一最小能量单位  $\epsilon_0$  (称为能量子) 的整数倍数值,  $\epsilon = n\epsilon_0, n=1, 2, 3, \dots, n$  称量子数。并认为振子发射或吸收的能量与振子振动频率成正比,  $\epsilon = h\nu, h$  称为普朗克常数,数值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 。这种能量变

化的不连续性就称为能量的量子化。在量子化假定基础上,使振子的各本征振动的能量服从玻尔兹曼分布,得到辐射强度与频率的关系

$$E, d\nu = 8\pi h\nu^3 c^{-3} [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1} \cdot d\nu \quad (1-1)$$

式中  $T$  为绝对温度,  $c$  是光速,  $k$  是玻尔兹曼常数。

这个公式结果和实验结果完全一致,很好地描述了黑体辐射问题。尽管普朗克的假定在当时依据还不足,而且结果局限性又很大,然而它的重要意义在于第一次打破了经典物理学的禁锢,提出了微观体系运动的能量具有量子化这样一条基本规律,从此便标志着量子理论的诞生。

## (2) 光电效应

光照射到金属表面上时,金属表面上会发射出光电子的现象就是 19 世纪末赫兹发现的光电效应。实验中发现的规律主要有:

a. 一定的金属有一个固定的频率 $\nu_0$ ,只有当入射光频率 $\nu$ 大于 $\nu_0$ 时,才能有光电效应产生,否则,无论光强度多大都不会产生光电流。

b. 产生的光电流强度和入射光强度成正比。

c. 光电子动能和入射光频率成线性增长关系,和入射光强度无关。

经典物理学理论认为光的能量应由光的强度决定,而与光的频率无关,光的频率只决定光的颜色。光电流是金属内电子吸收入射光能量后逸出金属表面所产生的,因此,光电流是否产生,以及产生后光电子的动能大小应由光强度决定。这样的解释显然和光电效应实验相矛盾。在光电效应中经典物理学又一次因遇到新的实验事实而失效。

1905年爱因斯坦(*Einstein*)提出了光子学说,成功地解释了光电效应,它的主要思想如下:

a. 光的能量只能是最小能量单位 $\varepsilon_0$ (称光量子)的整数倍, $\varepsilon = n\varepsilon_0$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $n$ 是量子数,并且光能量与光子频率 $\nu$ 成正比, $\varepsilon = h\nu$ 。

b. 光子不但有能量,还有质量(由相对论导出的公式 $m_0 = m[1 - (v/c)^2]^{1/2}$ ,对光子而言 $v = c$ ,所以光子的静止质量 $m_0 = 0$ , $m_0 \neq 0$ 的微观粒子又称实物粒子),按质能关系 $\varepsilon = mc^2$ ,得 $m = h\nu/c^2$ ,因此,不同频率的光子具有不同的质量。

c. 光子具有动量 $P = mc = h\nu/c = h/\lambda$ 。

d. 光强度取决于单位体积内光子数,即光子密度

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} (\Delta N / \Delta\tau) = dN/d\tau。$$

根据爱因斯坦的光子学说,正确地解释了光电效应。当光照射到金属表面上时,能量为 $h\nu$ 的光子被电子所吸收,电子将这部分能量中一部分用来克服金属表面对它的吸引力,另一部分转变成逸出后的电子的动能

$$h\nu = W_0 + mv^2/2 \quad (1-2)$$

$W_0 = h\nu_0$ 为电子逸出功, $\nu_0$ 为金属的固有频率,所以只有当 $\nu > \nu_0$ 时



才能有电子逸出，产生光电流。从上式可见电子动能和入射光频率呈线性增长关系。入射光强度越大，光子密度越大，光子越多，产生的光电流就越大，因此，光电流强度和入射光强度成正比。

爱因斯坦的这一理论得出了光具有波粒二象性的重要结论，统一了牛顿的光的微粒学说和惠根斯(*Huygens*)的光的波动学说。

### (3) 氢原子光谱

由实验发现原子光谱是不连续的线状光谱，这又是一个经典物理学不能解释的现象。1911年卢瑟福(*Rutherford*)用 $\alpha$ 质点散射实验证实了原子模型，认为原子是由电子绕核运动构成的。1913年玻尔(*Bohr*)根据普朗克的量子论，爱因斯坦的光子学说和卢瑟福的原子模型，提出关于原子结构的三个假定：

a. 电子绕核作圆形轨道运动，在一定的轨道上运动的电子具有一定的能量，在该轨道上运动不辐射能量，称为稳定态，简称定态。原子内可以有很多定态，能量最低的称为基态，其它的称第一、二、三……激发态。

b. 原子可由某一定态跳跃到另一定态，称为跃迁，跃迁中放出或吸收辐射，其频率为 $\nu$

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (1-3)$$

当 $E_2 > E_1$ 时吸收辐射，当 $E_2 < E_1$ 时放出辐射， $\Delta E$ 和放出或吸收的辐射频率成正比，得到不连续的线状光谱。

c. 原子各种可能存在的定态有一定限制，即电子的轨道运动角动量 $M$ 必须等于 $h/2\pi$ 的整数倍，

$$M = nh/2\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-4)$$

此式又称玻尔的量子化规律，其中 $n$ 为量子数。

根据玻尔的假定可以计算出氢原子基态轨道的半径 $r_0$ 为52.9pm，基态能量为-13.6eV，这一结果和实验结果十分相近。

从上面三个实验中可见，对于微观体系的运动，经典物理学已完全不能适用。以普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说和玻尔的原子模型方法为代表的旧量子论尽管解释了一些简单的现象，