

高等学校教学参考书

郭 用 猷 编

物质结构基本原理

高等教育出版社

高等学校教学参考书

物质结构基本原理

郭用猷 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是根据五十年代以来,唐敖庆等人在吉林大学讲授物质结构和结晶化学的内容,参照1980年教育部在长春制订的物质结构教学大纲的教学内容要求编写而成的。

全书共十二章,计有:旧量子论,量子力学基本原理,单电子原子结构,多电子原子结构,原子光谱,分子的对称性,分子轨道理论,价键理论,络合物结构,分子光谱,晶体结构,x射线结构分析等章。

本书可供综合大学,高等师范学校化学系教学使用或参考。亦可供其它各类高等院校教学时参考使用。

高等学校教学参考书
物质结构基本原理
郭用猷 编

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京新华印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 17.5 插页 1 字数 423,000

1985年5月第1版 1985年5月第1次印刷

印数 00,001—10,300

书号 13010·01035 定价 4.05 元

编者的话

五十年代以来,在吉林大学先后讲授过物质结构和结晶化学课程的老师有唐敖庆、孙家钟、江元生、胡玉才、蒋栋成、殷继祖、周木易等。自从我担任这门课的教学任务之后,总有一个愿望,就是想把各位老师好的教学内容和教学方法继承下来。抱着这种愿望并结合教学工作的需要,我编写了物质结构讲义,经过几轮的使用和不断补充修改,最后写成此书。书中许多讲法,例如杂化轨道理论的讲法等都是采用吉林大学的传统讲法。但是我不一定能够准确地吧上述各位老师在教学中的优点都吸收进来。

本书基本上是按照教育部于1980年在长春制订的物质结构教学大纲编写的,但编者结合自己的教学工作,在内容上做了一些改动。例如增加了量子力学基础中的部分内容。删去了无机化学已讲过,而在本课程中又不易深入的部分内容,如电子对互斥理论、分子间作用力等。为了使学生更好地了解学科的发展历史和科学方法论的进程,简要地编写了旧量子论一章。有些内容稍有重复,如 s 态的图象和原子轨道图象、一维箱中粒子与三维箱中粒子等,编者认为这样便于教学。编者注意到目前教材中结晶化学部分比五十年代的教学内容已有所削弱,为此,编者就现行教学大纲规定的学时下如何将结晶化学中的最基本内容教给同学作了一些努力。这当然不能从根本上解决问题。

书的每章后都附有习题,这些习题是为深入理解各章基本内容而编写的,都是计算题,并有确切的答案。带有探索性的或问答式的习题一概没有编入,这并不是说这类习题不重要。

一本好的教材或教学用书是编者丰富教学经验和学术水平的

结晶。我感谢编委会的鼓励，让我把吉林大学这些年来物质结构教学内容通过本书的形式介绍给读者。我在编写的过程中，仍然得到我的各位老师的帮助，内心非常感激。但由于我本人的水平有限，虽经努力，缺点、错误一定存在，欢迎读者批评指正。

书中图形理论第三定理、核磁共振和电子能谱三节是由丁经绪同志编写的。

郭用猷

一九八二年十二月于长春

目 录

第一章 旧量子论	1
§ 1.1 坐标系	1
§ 1.2 自由度和广义坐标	4
§ 1.3 氢原子光谱简介	5
§ 1.4 量子条件的描述	7
§ 1.5 圆周轨道——玻尔理论	10
§ 1.6 椭圆轨道——索末菲理论	13
§ 1.7 空间量子化	20
§ 1.8 旧量子论的失败	21
习题	21
第二章 量子力学基础	23
§ 2.1 研究领域与运动规律	23
§ 2.2 光的二象性	26
§ 2.3 电子衍射, 实物粒子的二象性	33
§ 2.4 波函数的物理意义	35
§ 2.5 薛定谔方程	37
§ 2.6 一维箱中的粒子	40
§ 2.7 三维箱中的粒子	46
§ 2.8 算符	48
§ 2.9 厄密算符	52
§ 2.10 量子力学的基本假定	54
§ 2.11 量子力学基本假定的推论	56
习题	60
第三章 单电子原子结构	63
§ 3.1 单电子原子的薛定谔方程	63
§ 3.2 s 态	68
§ 3.3 一般解	74

(1) 方程的分离 γ	74
(2) $\Phi(\phi)$ 方程的解	75
(3) $\Theta(\theta)$ 方程的解	78
(4) $R(r)$ 方程的解	82
(5) 一般解	88
§ 3.4 原子轨道图象	89
(1) 径向分布	90
(2) 角度分布	92
(3) 空间分布	98
§ 3.5 角动量	100
§ 3.6 电子的自旋	103
§ 3.7 单电子原子的状态	104
§ 3.8 勒让德方程和联属勒让德方程	109
§ 3.9 拉盖尔方程和联属拉盖尔方程	115
习题	116
第四章 变分法和多电子原子结构	119
§ 4.1 变分法	119
(1) 基态变分法	119
(2) 激发态变分法	122
§ 4.2 氢原子	123
(1) 氢原子的薛定谔方程	123
(2) 忽略电子相互作用	124
(3) 氢原子的基态变分法	126
§ 4.3 单电子近似和中心力场近似	129
§ 4.4 保里原理和斯莱脱行列式	137
§ 4.5 自洽场方法	140
§ 4.6 核外电子的排布	143
习题	146
第五章 原子光谱	147
§ 5.1 光谱和光谱项	147
§ 5.2 原子光谱的测定	151
(1) 激发	151
(2) 摄谱	152

(3) 测波长·····	154
(4) 测强度·····	155
§ 5.3 氢原子光谱·····	156
(1) 氢原子光谱的精细结构·····	156
(2) 单电子原子的光谱项符号·····	158
(3) 选择定则·····	159
(4) 塞曼效应·····	160
§ 5.4 碱金属光谱·····	161
§ 5.5 多电子原子的状态和光谱项符号·····	166
§ 5.6 由电子组态确定光谱项·····	169
(1) 不等价电子的光谱项·····	170
(2) 等价电子的光谱项·····	172
§ 5.7 原子能级图·····	175
(1) 能级的分裂·····	175
(2) 选择定则·····	178
(3) 塞曼效应·····	178
§ 5.8 原子光谱项·····	179
习题·····	181
第六章 分子的对称性 ·····	183
✓ § 6.1 对称性·····	183
§ 6.2 对称操作和对称元素·····	185
§ 6.3 对称类型·····	193
§ 6.4 对称操作用矩阵表示·····	202
§ 6.5 等效点系和等价原子·····	207
§ 6.6 分子的对称性与偶极矩·····	209
§ 6.7 分子的对称性与旋光性·····	211
习题·····	214
第七章 分子轨道理论 ·····	215
✓ § 7.1 氢分子离子 H_2^+ 结构·····	215
(1) 氢分子离子的薛定谔方程·····	215
(2) 方程的解·····	216
(3) 积分的计算·····	219
(4) S_{ab} , H_{aa} 和 H_{ab} 的性质·····	222

(5) 结果的讨论·····	225
§ 7.2 分子轨道理论·····	228
§ 7.3 原子轨道的线性组合和成键三原则·····	230
§ 7.4 同核双原子分子·····	336
§ 7.5 异核双原子分子·····	246
§ 7.6 双原子分子的光谱项·····	249
(1) 角动量和谱项·····	249
(2) 不同组态的电子谱项·····	250
(3) 分子电子谱项·····	254
§ 7.7 简单分子轨道理论(HMO)·····	254
(1) 丁二烯·····	254
(2) 多烯烃·····	260
(3) 单环共轭分子·····	262
§ 7.8 图形理论·····	266
(1) $ A $ 与分子骨架·····	266
(2) 定理一·····	268
(3) 定理二·····	272
(4) $g_n(x)$ 值的计算·····	274
(5) 定理三·····	276
§ 7.9 电荷密度、键序、自由价和分子图·····	282
(1) 电荷密度·····	282
(2) 键序·····	284
(3) 自由价·····	285
(4) 分子图·····	286
§ 7.10 化学活性问题·····	287
(1) 静态理论·····	287
(2) 过渡态理论·····	289
§ 7.11 分子轨道对称守恒·····	291
(1) 电环合反应·····	292
(2) 环加成反应·····	302
习题·····	306
第八章 价键理论 ·····	309
§ 8.1 H_2 结构——海特勒-伦敦解法·····	309

§ 8.2	价键理论大意	320
§ 8.3	等性杂化轨道理论	323
§ 8.4	$s-p-d$ 杂化的简单讨论	335
§ 8.5	不等性杂化轨道—— H_2O 和 NH_3 的结构	337
§ 8.6	定域轨道和离域轨道——甲烷	338
	习题	343
第九章	络合物结构	344
§ 9.1	络合物	344
§ 9.2	价键理论	346
§ 9.3	配位场理论	350
	(1) d 轨道能级的分裂	350
	(2) 分裂能	353
	(3) 晶体场稳定化能 CFSE	356
	(4) 姜-泰勒效应	358
§ 9.4	分子轨道理论	359
	习题	363
第十章	分子光谱	365
§ 10.1	分子光谱的产生	365
§ 10.2	双原子分子的转动光谱	369
§ 10.3	双原子分子的振动光谱	378
§ 10.4	双原子分子的振动-转动光谱	387
§ 10.5	线性 AB_2 型三原子分子的简正振动	389
§ 10.6	红外光谱	396
§ 10.7	核磁共振	401
§ 10.8	电子能谱	408
	习题	413
第十一章	晶体结构	415
§ 11.1	晶体的周期性——点阵	415
§ 11.2	微观对称性	424
§ 11.3	晶体中的宏观对称元素	427
§ 11.4	晶体的 32 个宏观对称类型——32 个点群和七个晶系	429
§ 11.5	点群的投影图	432

§ 11.6	14 种空间点阵	436
§ 11.7	230 个空间群	440
§ 11.8	晶体的定向和点阵面符号	446
§ 11.9	晶胞	449
§ 11.10	圆球的堆积	451
§ 11.11	典型晶体结构类型	458
§ 11.12	金属晶体	464
§ 11.13	离子键和晶格能	466
§ 11.14	离子晶体	469
§ 11.15	鲍林规则	471
§ 11.16	共价键型晶体	477
§ 11.17	分子型晶体和混合键型晶体	479
§ 11.18	原子和离子半径	480
§ 11.19	分子筛的结构	482
	习题	490
第十二章	x 射线结构分析	492
§ 12.1	x 射线	492
§ 12.2	x 光机	494
§ 12.3	x 射线在晶体上的衍射	499
	(1) 劳埃方程	499
	(2) 布拉格方程	504
§ 12.4	结构因子和消光规律	507
	(1) 结构因子	507
	(2) 消光规律	510
§ 12.5	实验方法	514
	(1) 劳埃法	514
	(2) 回转晶体法	515
	(3) 粉末照相法	517
	(4) 衍射仪法	519
§ 12.6	立方晶系粉末图的指标化及其应用	520
§ 12.7	物相定性分析	524
	习题	535

附录 1	常数表	537
附录 2	能量换算系数	538
附录 3	习题答案	539
	周期表	

第一章 旧量子论

§ 1.1 坐标系

我们知道,物质运动是绝对的,但物体相互之间的运动又都是相对的。所以要描述物体的运动,要有一参照物,并要有一种能够用来表示物体相对于参照物位置的方法,这就需建立坐标系。坐标系实际上是参照物的数学抽象,坐标系可想象成和参照物固定在一起。以后我们只讲坐标而不讲参照物,而物体的位置就用它在坐标系中的坐标来表示。

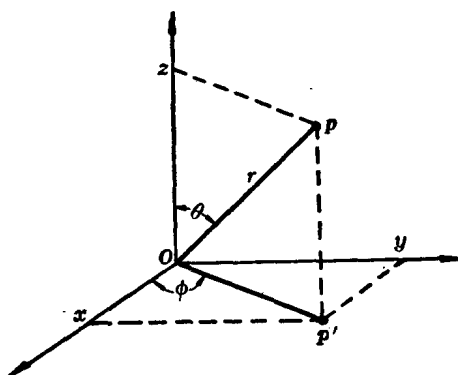
常用的坐标是笛卡儿坐标,或称直角坐标。笛卡儿坐标用 (x, y, z) 表示空间一点 P 的位置, x, y, z 分别是 P 点在 X, Y, Z 三个互相垂直的坐标轴上的投影。 X, Y, Z 三个轴的相对方向一般都用右手法则,大拇指指向 Z 轴,其余四指由 X 轴弯向 Y 轴,如图(1-1)所示。 x, y, z 三个坐标的变化范围都是从负无穷到正无穷,即 $(-\infty, +\infty)$ 。

球坐标用 (r, θ, ϕ) 表示空间一点 P 的位置, r 是 P 到原点 O 的距离, θ 是 OP 与 Z 轴的夹角, ϕ 是 OP 在 XOY 平面上的投影 OP' 与 X 轴的夹角,如图(1-1)所示。 r 的变化范围是从0到 $+\infty$,即 $[0, +\infty]$, θ 是从0到 π ,即 $[0, \pi]$, ϕ 是从0到 2π ,即 $[0, 2\pi]$ 。

球坐标和直角坐标都可确定空间一点的位置,因此其间应有变换关系。即,

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (1-1)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (1-2)$$



图(1-1) 直角坐标和球坐标

$$z = r \cos \theta \quad (1-3)$$

在进行三重积分时, 常用到体积元是 $d\tau = dx dy dz$, 在球坐标中体积元 $d\tau$ 的表达式是

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (1-4)$$

在物质结构的计算中, 常出现拉普拉斯算符 ∇^2 , 它在笛卡尔坐标中的表达式是

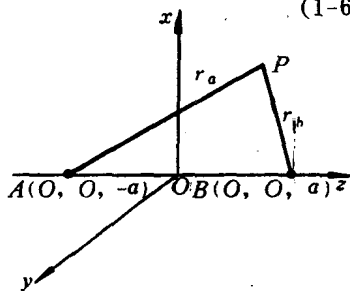
$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1-5)$$

∇^2 在球坐标中的表达式是

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1-6)$$

下面再介绍椭球坐标。设 A 和 B 是确定两点, 其直角坐标分别是 $(0, 0, -a)$ 和 $(0, 0, a)$, r_a, r_b 分别为空间任意一点 P 到 A 和 B 的距离, 如图(1-2)所示, 定义

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{2a} \quad (1-7)$$



图(1-2) 椭球坐标

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{2a} \quad (1-8)$$

椭球坐标用 (μ, ν, ϕ) 三个变量来描述空间一点 P 的坐标, 其中 ϕ 与球坐标中所定义的 ϕ 相同, 即 OP 在 XOY 平面上的投影与 x 轴的夹角, 也可以说是平面 APB 与 X 轴的夹角。 μ 的变化范围是 1 到 $+\infty$, 即 $[1, +\infty]$, ν 的变化范围是 -1 到 $+1$, 即 $[-1, +1]$, ϕ 仍然是 0 到 2π , 即 $[0, 2\pi]$ 。

椭球坐标与直角坐标之间的变换关系是

$$x = a\sqrt{\mu^2 - 1}\sqrt{1 - \nu^2} \cos \phi \quad (1-9)$$

$$y = a\sqrt{\mu^2 - 1}\sqrt{1 - \nu^2} \sin \phi \quad (1-10)$$

$$z = 2\mu\nu \quad (1-11)$$

$$d\tau = a^3(\mu^2 - \nu^2)d\mu d\nu d\phi \quad (1-12)$$

物理量在不同坐标系中具有不同的表达式。例如动能 T , 对于在一平面上运动的质点, 若用直角坐标, 动能 T 的表达式是

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)$$

若用极坐标, 由于

$$x = r \cos \phi$$

$$y = r \sin \phi$$

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = \dot{r} \cos \phi - r \dot{\phi} \sin \phi$$

$$\dot{y} = \frac{dy}{dt} = \dot{r} \sin \phi + r \dot{\phi} \cos \phi$$

所以动能 T 在极坐标中的表达式是

$$T = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) \quad (1-13)$$

不难证明, 在三维空间中, 动能 T 在球坐标中的表达式是

$$T = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \quad (1-14)$$

§ 1.2 自由度和广义坐标

确定一个质点在平面上的位置需要两个坐标, 确定一个质点在空间的位置, 需要三个坐标。一般而言, 对于一个由 N 个质点构成的体系, 确定它在平面上的位置, 需要 $2N$ 个坐标, 确定它在空间的位置, 需要 $3N$ 个坐标。这就是说, 要确定一个体系的位置, 要有一定数目的参数, 这些独立参数的数目, 称为这个体系的自由度。

描述一个由 N 个质点构成的体系的空间位置, 需要 $3N$ 个参数, 其自由度是 $3N$ 。但若体系质点间的位置存在着某种关系, 如 A 、 B 两点间的距离不变, 则 $(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2$ 为一常数。这种现象称为约束, 这种具体关系称为约束条件。这时, 描述 A 、 B 两点所构成的体系在空间的位置的独立坐标的数目就由 6 减少至 5。设独立的约束的数目为 S , 则由 N 个质点所构成的体系的自由度 f 为

$$f = 3N - S \quad (1-15)$$

对于一个自由度为 f 的体系, 需要 f 个独立的坐标参数来描述其位置。然而 f 个参数的选取方法是可以多种多样的, 并且不一定是一般直观意义下的坐标。我们用 $q_1, q_2, \dots, q_f$ 来表示这些独立变量, 并把这些为着描述体系位置而选定的独立变量称为广义坐标。

我们知道, 坐标 x, y, z 对时间的导数 $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ 分别叫做速度在 X, Y, Z 轴上的分量。类似的, 我们把广义坐标 q_k 对时间 t 的导数称为与广义坐标 q_k 相关联的广义速度, 记为 $\dot{q}_k$ 。

$$\dot{q}_k = \frac{\partial q_k}{\partial t} \quad (1-16)$$

动量 $\vec{p} = m\vec{v}$ 的三个分量 P_x, P_y, P_z 与动能 $T = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$

z^2)之间的关系是

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} = P_x$$

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} = P_y$$

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{z}} = m\dot{z} = P_z$$

类似地我们定义

$$P_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \quad (1-17)$$

为与广义坐标 q_k 相关联的广义动量。

广义动量并不一定具有动量的量纲。例如对于平面圆周运动, 动能 T 用极坐标表示为

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2)$$

因此, 与坐标 ϕ 相关联的广义动量 P_ϕ 为

$$P_\phi = \frac{\partial T}{\partial \dot{\phi}} = m r^2 \dot{\phi}$$

这正是质点对于坐标原点的角动量。

§ 1.3 氢原子光谱简介

研究原子结构的主要实验方法是原子光谱。当原子被火焰、电弧、电火花等方法加热时, 能发出光来。一种原子发出的光的组成是什么? 即含有什么波长的光, 是单色光还是复色光? 是连续的还是不连续的? 这个问题显然是与原子内部的结构有关。

原子光谱测定方法的大意如图(1-3)所示, 将氢原子 1 用电弧加热后, 将其发出的光用三棱镜 2 按波长大小分开。然后用照相底板 3 收集起来, 便得到一条条亮线, 这些亮线称为光谱线, 整个光谱线 4 称为光谱。实验测得, 氢原子光谱是由一条条谱线组成