

化学卷

中国科学技术  
经·典·文·库

# 物质结构

徐光宪 王祥云 编著

(第二版)

 科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

中国科学技术经典文库

# 物 质 结 构

第 二 版

徐光宪 王祥云 编著

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书是在 1959 年出版的《物质结构》基础上进行修订的,作者根据当前的教学要求和化学学科的发展动向,对第一版内容作了较多的增删,进行了适当的调整。

全书共十五章,即量子力学基础和氢原子的状态函数、原子的电子层结构和原子光谱、双原子分子的结构、分子对称性与群论初步、多原子分子的结构、共轭分子的结构、配位场理论和络合物的结构、原子价和分子结构小结、分子光谱、分子的电性和磁性、晶体结构等。书中对原子价概念的发展不仅总结了国内外学者的成果,并且着重介绍了作者使用 ( $nxc\pi$ ) 四个数来描述包括原子簇在内的无机和有机分子的结构类型,提出了原子价的新概念,在论述现代物质结构实验方法、原理和应用方面,除介绍 IR、Raman、NMR、ESR、ESCA 等主要方法外,还就如何掌握查阅、分析各种谱的数据和结构作了引导和说明。

本书供综合大学化学专业物质结构课程教学使用,也可供其他各类高等院校化学、化工专业和业余读者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

物质结构 / 徐光宪,王祥云编著. —2 版. —北京:科学出版社,2010. 10

(中国科学技术经典文库)

ISBN 978-7-03-029035-9

I. ①物… II. ①徐…②王… III. ①物质结构-高等学校-教材 IV. ①0552. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 184285 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:赵 博 / 封面设计:王 浩

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>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010 年 10 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2010 年 10 月第一次印刷 印张: 47 1/4

印数: 1—3 000 字数: 927 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 第二版重印序言

我于 1952 年在北京大学开始讲授《物质结构》，这是全国没有开设过的新课，因此教育部在 1954 年暑假委托卢嘉锡、唐敖庆、吴征恺三位著名物理化学教授和我一名副教授为全国举办《物质结构》进修班，培养物质结构师资。

1957 年暑假又组织我们四人在青岛编写《物质结构》教材，两个月内共写了一百多万字，还只有大纲的一半内容，想在 1958 年暑假再继续写，但他们三位都有更重要的工作，再也抽不出时间。因此建议我在北京大学讲授《物质结构》七年所用讲义的基础上经过修改，在 1959 年出版《物质结构》第一版，此书在出版后的二十几年被全国各校广泛采用为教材，多次重印发行二十几万册。因而在 1988 年荣获全国优秀教材特等奖，是化学类图书唯一一个特等奖。

1958 年我被组织上从化学系调到技术物理系（原子能系）任系副主任，主管放射化学专业本科生和研究生的培养，不再在化学系讲授《物质结构》。1987 年我和技术物理系的王祥云教授合作修订第二版，增添修改了二十多年来物质结构的新内容，但因篇幅较大，又因我有二十多年不在化学系讲授这门课，所以未被采用为教材，因此高等教育出版社不再重印。

《物质结构》第二版其实有许多独到的创新内容，例如下面的分子中 C、N、F、Ni、Fe、Cr、Be、Cu 等原子的共价是多少？在国内外的最新教材中都没有正确答案。

1. CO NO NO<sub>2</sub> N<sub>2</sub>O N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FO NF BF<sub>3</sub>
2. Ni(CO)<sub>4</sub> FeCp<sub>2</sub> Cr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cp<sub>2</sub>TiCl
3. CpBeCl BeCl<sub>2</sub> [BeCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [BeCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>
4. [Cu(NMe<sub>2</sub>)]<sub>4</sub> [Cu(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)]<sub>4</sub>

原子价是化学科学中的重要概念之一，后来分化为共价、电价、氧化值、配位数等概念。自从 Pauling 提出共价的定义以来，一直被化学家广泛采用。但后来合成许多金属有机化合物、簇合物，难以用 Pauling 的共价定义来解释。我们对共价提出了新定义及量子化学表达式，及其用密度泛函理论来定量计算共价的方法，在国内外学术期刊上发表了十余篇论文，并在《物质结构》第二版的第八章中详细讨论共价、氧化值、配位数的新定义及其应用。但因后来高等教育出版社没有再版，所以在国内外未被广泛采用。很感谢科学出版社再版此书，希望原子价的新定义能进一步被国内大学和中学教材所采用。我们也准备在国际学报上再发表新的评述性的论文，来推广化学中的重要原子价新概念。书中还提出 ( $nxc\pi$ ) 规则，可以

从原子簇化合物的分子式预见它的结构。在这个意义上,本书也可认为是 21 世纪的新教材。

再次感谢科学出版社的领导和编辑为此书的重印出版作出的努力和他们的远见卓识。

徐光宪

2010 年 9 月 7 日

## 序

《物质结构》修订版的问世,是化学界的一件大喜事。它的第一版,从五十年代到八十年代中期,在培养化学专业本科生和研究生中,起着很重要的作用。它的修订版问世,必将对培养四化建设人才起到更为巨大的作用。

自五十年代以来,化学学科有了很大发展,《物质结构》显得愈来愈重要。为适应这个需要,《物质结构》修订版中,除了在原有章节中删去了一些次要内容,增添了重要的新材料外,还增加了“原子价和分子结构理论小结”、“原子簇化合物”等新的章节。它不仅反映了当代结构化学的前沿,而且也是徐光宪教授近年来科研工作的新成就。

修订版的另一个特点是作者非常重视测定分子结构的实验方法和新技术,对此作了较详尽的论述,我想读者是会非常欢迎的。第一版中的很大特点是对化学键理论的深刻阐明和文笔的通俗流畅与说理的深入浅出。这些优点在修订版中都得到保留,而且有了新的发展。

《物质结构》修订版不仅在国内是一本好书,我想在国际上也是一本优秀著作,它必将得到广大读者的爱好和赏识,为此我谨向作者和高等教育出版社热烈祝贺。

唐敖庆

1987年1月12日

## 新 版 序

自从《物质结构》第一版在五十年代末出版以来,到现在已经历了四分之一世纪。在这段时间里,化学学科正处在突飞猛进的发展之中。这个发展的特点之一是化学从宏观现象的研究越来越深入到微观本质的探讨,即物质结构的观点更加广泛深入地渗透到化学各分支学科领域。从而使物质结构的化学教学在整个教学计划中的重要性增加了。其次,学科间的相互渗透大大加强了,边缘学科的兴起和发展如雨后春笋,例如:分子生物学,生物无机化学,量子生物化学,星际分子光谱学,微观反应动力学,量子电化学,计算化学,激光化学,表面结构化学,固体材料化学与物理等。在有些边缘学科如金属有机化学和原子簇化学中,无机和有机化合物的界线正在消失。第三,从物质结构学科本身来看,近三十年来涌现了大量新的实验方法和技术,化学键理论和量子化学的计算方法也有很大发展。

《物质结构》在五十年代初版时注意反映了当时化学键理论的最新成就,如 $\pi$ 络合物、夹心化合物以及硼烷中的多中心缺电子键等均有详尽的描述。但到了八十年代的今天,其中许多章节都已是明日黄花,到了必须彻底修订重写的时候了。在国家教委理科化学教材编审委员会物质结构编审组和高等教育出版社的大力支持和鼓励督促下,我们重写《物质结构》一书的工作已经进行了四年,现在终于能和读者见面了。

新版《物质结构》是参照一九八〇年审定的综合大学化学专业《物质结构教学大纲》和八十年代以来化学键理论的新发展编写的。在内容取舍上我们注意到不能只做加法,不做减法。因此在增添三十年来发展起来的许多新内容的同时,我们删去了原书第一章的绪论,第二章与普通物理重复的内容,有关化学键理论的历史叙述,以及其他一些陈旧或不恰当的内容。另一方面,我们也吸取撰写《物质结构简明教程》的教训,对重要内容不吝惜笔墨,不一笔轻轻带过,而尽量给予完整的说明和推导。一九六四年审定的教学大纲,过分强调“少而精”,因而一九六五年编写的《简明教程》对字数压缩又压缩,而许多内容又舍不得放弃,所以写成“压缩饼干”式的教材。实践证明,这样的教材对教师和学生都是不方便的。

原子价是物质结构中的重要概念。自从 Kekulé 在一八五七年提出原子价 (Atomigkeit) 的概念以来,迄今已有一百三十年的历史,但对原子价还缺乏明确的定义。近二、三十年来,人们发现了大量化合物,目前平均每天合成新化合物达 1400 种,其中有许多新的键型。国内外学者如 Lipscomb、Wade、Hoffman、唐敖庆等对原子簇的结构规则做了大量研究工作,我们也提出了用四个数 ( $n\chi c\pi$ ) 来描述

包括原子簇在内的无机和有机分子的结构,并提出共价的新定义。这些内容在本书第八章原子价和分子结构小结以及第五章第 5.5 节缺电子分子的结构和原子簇的结构规则作了详细介绍。

在重写《物质结构》的过程中,我们花了很大的力气去搜集或者自己用计算机计算各种原子和分子轨道的能级,尽量使这些能级图定量化,以代替旧版中定性的原子或分子轨道能级图。例如,我们搜集了最新的光电子能谱和光谱数据,绘制出原子序数从 1 到 100 的各原子的从  $1s$  到  $7s, 6d$  的所有原子轨道的能级图。做这一工作虽然花了不少劳动,但相信对学生正确掌握原子轨道随原子序数的变化规律以及了解原子的核外电子排布是有帮助的。

我们注意到学习《物质结构》课程的目的之一是使学生了解研究物质结构的现代实验方法的基本原理和适用范围,以便将来从事实际科学研究工作时能加以选择和应用。因此本书对红外光谱、拉曼光谱、紫外及可见吸收光谱、核磁共振谱、电子顺磁共振谱、光电子能谱、X 射线衍射及电子衍射等主要实验方法作了比较详细的介绍。此外还对各种结构和各种谱的数据的查阅方法和参考资料作详细介绍,以便学生将来到工作岗位上时可以查阅。

南开大学赖诚明教授曾考虑参加本书的修订,他写了六七万字的补充教材,其大部分内容属于量子化学的推导。为了使本书篇幅不至于太大,拟建议将这部分内容另编参考书。他还曾为本书各章编写了部分习题和参考书目,在此向他表示谢意。

本书脱稿后,唐敖庆教授在百忙中抽出时间审阅全稿,提出了好些宝贵意见,作者深表感谢。高等教育出版社蒋栋成教授对本书的出版一直给予很大的帮助,殷继祖同志担任责任编辑,为本书的出版做了大量细致的编辑工作,作者愿借此机会对他们深致谢意。

徐光宪 王祥云

# 目 录

## 第二版重印序言

## 序

## 新版序

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第一章 量子力学基础和氢原子的状态函数      | 1  |
| § 1-1 从经典力学到旧量子论         | 1  |
| 1. 经典力学的适用范围             | 1  |
| 2. 经典力学向高速度领域的推广导向相对论力学  | 2  |
| 3. 经典力学向微观领域的推广导向量子论     | 3  |
| 4. 光能的不连续性——光电效应和光子学说    | 4  |
| 5. 康普顿效应                 | 6  |
| 6. 原子能量的不连续性——氢原子光谱和玻尔理论 | 7  |
| 7. 旧量子论的衰落               | 11 |
| § 1-2 从旧量子论到量子力学         | 11 |
| 1. 光的二象性                 | 12 |
| 2. 实物粒子的波动性、德布罗意关系       | 16 |
| 3. 测不准关系                 | 20 |
| 4. 量子力学的基本方程——薛定谔方程      | 21 |
| 5. 实例——一维方势箱中的粒子         | 25 |
| § 1-3 氢原子或类氢离子的状态函数      | 32 |
| 1. 氢原子或类氢离子的薛定谔方程        | 32 |
| 2. 氢原子或类氢离子的基态           | 32 |
| 3. 表示电子云几率分布的几种方法        | 34 |
| 4. 氢原子或类氢离子的其他 $s$ 态     | 35 |
| 5. 氢原子或类氢离子的薛定谔方程的一般解    | 36 |
| 6. 氢原子或类氢离子的波函数和电子云的图示   | 42 |
| 7. 氢原子或类氢离子中电子的平均动能和平均势能 | 51 |
| 8. 算符的初步概念               | 51 |
| 参考书目                     | 53 |
| 问题与习题                    | 54 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>第二章 原子的电子层结构和原子光谱</b> | 57  |
| § 2-1 原子单位制              | 57  |
| § 2-2 原子轨道               | 58  |
| 1. 中心势场模型                | 59  |
| 2. 自洽场方法                 | 61  |
| 3. 屏蔽常数的计算——改进的斯莱特法      | 65  |
| 4. 轨道能量                  | 67  |
| § 2-3 电子自旋和泡利原理          | 75  |
| 1. 电子自旋                  | 75  |
| 2. 电子的等同性和泡利原理           | 77  |
| 3. 哈特里-福克方程              | 79  |
| § 2-4 核外电子的配布和元素周期表      | 81  |
| 1. 核外电子配布的原则             | 81  |
| 2. 原子的电子组态和元素周期表         | 82  |
| 3. 离子的电子层结构              | 83  |
| § 2-5 原子的电离能、电子亲和能和电负性   | 88  |
| § 2-6 原子的量子数、能级图和原子光谱项   | 96  |
| 1. 单电子原子的量子数             | 96  |
| 2. 自旋-轨道相互作用             | 97  |
| 3. 多电子原子的量子数             | 100 |
| 4. 多电子原子中的剩余相互作用         | 101 |
| 5. 原子光谱项                 | 102 |
| 6. 原子能级图和洪特规则            | 107 |
| § 2-7 原子光谱               | 109 |
| 1. 原子光谱的选律               | 110 |
| 2. 碱金属原子的光谱              | 110 |
| 3. 原子光谱的超精细结构            | 114 |
| 4. X 射线光谱                | 115 |
| § 2-8 原子的磁矩和塞曼效应         | 118 |
| 1. 电子的轨道磁矩               | 118 |
| 2. 电子的自旋磁矩               | 118 |
| 3. 单电子原子的磁矩              | 119 |
| 4. 多电子原子的磁矩              | 120 |
| 5. 塞曼效应                  | 121 |
| 6. 核自旋和核磁矩               | 121 |

|                                           |            |
|-------------------------------------------|------------|
| 参考书目                                      | 123        |
| 问题与习题                                     | 124        |
| <b>第三章 双原子分子的结构</b>                       | <b>125</b> |
| § 3-1 氢分子离子的近似解——线性变分法                    | 125        |
| 1. 氢分子离子的薛定谔方程                            | 125        |
| 2. 氢分子离子的线性变分法处理                          | 126        |
| 3. 氢分子离子的两种状态                             | 128        |
| 4. 氢分子离子的能量曲线                             | 130        |
| 5. 氢分子离子的波函数                              | 133        |
| 6. 氢分子离子的高级近似解                            | 135        |
| 7. 积分 $S_{ab}$ 、 $H_{aa}$ 和 $H_{ab}$ 的意义  | 135        |
| § 3-2 氢分子的结构                              | 138        |
| 1. 氢分子的薛定谔方程式和海特勒-伦敦解法                    | 138        |
| 2. 氢分子的波函数, $^1\Sigma_g$ 和 $^3\Sigma_u$ 态 | 143        |
| § 3-3 价键理论和分子轨道理论要点                       | 144        |
| 1. 价键理论的要点                                | 145        |
| 2. 分子轨道理论的要点                              | 149        |
| 3. $\sigma$ 轨道与 $\sigma$ 键                | 153        |
| 4. $\pi$ 轨道与 $\pi$ 键                      | 157        |
| 5. 分子轨道的符号                                | 158        |
| 6. 分子轨道和原子轨道的相关图                          | 159        |
| § 3-4 同核双原子分子的结构                          | 162        |
| 1. 分子轨道的能级顺序                              | 162        |
| 2. 第二周期各元素的同核双原子分子的结构                     | 165        |
| § 3-5 异核双原子分子的结构                          | 170        |
| 参考书目                                      | 174        |
| 问题与习题                                     | 174        |
| <b>第四章 分子对称性与群论初步</b>                     | <b>176</b> |
| § 4-1 对称操作                                | 176        |
| 1. 恒等操作                                   | 176        |
| 2. 旋转和旋转轴                                 | 177        |
| 3. 反映和镜面                                  | 179        |
| 4. 象转和象转轴                                 | 179        |
| 5. 反演和对称中心                                | 180        |
| § 4-2 群的概念和点群                             | 181        |

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| 1. 群的定义 .....                                | 181 |
| 2. 点群 .....                                  | 181 |
| 3. 群的乘法表 .....                               | 184 |
| 4. 子群、共轭类和群的同构 .....                         | 185 |
| § 4-3 群的表示和特征标 .....                         | 186 |
| 1. $n$ 维矢量空间的线性变换 .....                      | 187 |
| 2. 群的表示 .....                                | 189 |
| 3. 不可约表示 .....                               | 195 |
| 4. 特征标和特征标表 .....                            | 197 |
| 5. 不可约表示的性质 .....                            | 198 |
| 6. 波函数作为不可约表示的基 .....                        | 201 |
| 7. 直积 .....                                  | 201 |
| 8. 对称性匹配函数和投影算符 .....                        | 204 |
| 参考书目 .....                                   | 205 |
| 问题与习题 .....                                  | 205 |
| <b>第五章 多原子分子的结构</b> .....                    | 208 |
| § 5-1 非共轭多原子分子的成键原理 .....                    | 208 |
| 1. $\sigma$ 键的形成和原子的共价 .....                 | 208 |
| 2. $\sigma$ 配键的形成 .....                      | 210 |
| 3. $\pi$ 键的形成 .....                          | 210 |
| 4. $p \rightarrow d\pi$ 配键的形成和无机含氧酸的结构 ..... | 212 |
| 5. $\delta$ 键的形成 .....                       | 214 |
| § 5-2 非共轭多原子分子的几何构型——价层电子对互斥理论 .....         | 216 |
| § 5-3 杂化轨道理论 .....                           | 220 |
| 1. 杂化轨道理论的要点 .....                           | 221 |
| 2. 原子轨道杂化的对称性要求 .....                        | 226 |
| 3. $sp$ 杂化轨道及有关分子的结构 .....                   | 229 |
| 4. $sp^2$ 杂化轨道及有关分子的结构 .....                 | 231 |
| 5. $sp^3$ 杂化轨道及有关分子的结构 .....                 | 234 |
| 6. 不等性的 $sp$ 杂化轨道及有关分子的结构 .....              | 235 |
| 7. 具有张力的分子 .....                             | 239 |
| 8. $d-s-p$ 杂化轨道 .....                        | 240 |
| 9. $f-d-s-p$ 杂化轨道 .....                      | 243 |
| § 5-4 非定域分子轨道 .....                          | 248 |
| § 5-5 缺电子分子的结构和原子簇的结构规则 .....                | 252 |

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 1. 缺电子原子的化合物 .....                  | 252        |
| 2. 乙硼烷的结构和三中心双电子键 .....             | 255        |
| 3. 金属的甲基化合物 .....                   | 258        |
| 4. 原子簇化合物 .....                     | 259        |
| 5. 利普斯康关于硼烷结构的 <i>styx</i> 分析 ..... | 261        |
| 6. 惠特的三角多面体骨架电子对理论 .....            | 263        |
| 7. 唐敖庆关于硼烷结构的拓扑规则 .....             | 267        |
| 8. 唐敖庆关于过渡金属簇化合物的 $(9n-L)$ 规则 ..... | 270        |
| 9. $(nxc\pi)$ 结构规则 .....            | 271        |
| 参考书目 .....                          | 271        |
| 问题与习题 .....                         | 272        |
| <b>第六章 共轭分子的结构</b> .....            | <b>274</b> |
| § 6-1 休克尔分子轨道法 .....                | 274        |
| 1. 共轭体系与共轭效应 .....                  | 274        |
| 2. 休克尔分子轨道法要点 .....                 | 275        |
| 3. 休克尔分子轨道法应用实例 .....               | 276        |
| 4. 共轭直链多烯 .....                     | 280        |
| 5. 共轭环多烯 .....                      | 281        |
| 6. 含杂原子的共轭体系 .....                  | 284        |
| 7. 无机共轭分子 .....                     | 285        |
| § 6-2 大 $\pi$ 键的生成条件和类型 .....       | 287        |
| 1. 大 $\pi$ 键的生成条件 .....             | 287        |
| 2. 大 $\pi$ 键的分类 .....               | 287        |
| 3. 特种大 $\pi$ 键和超共轭效应 .....          | 289        |
| § 6-3 HMO 法处理结果与共轭分子的性质间的关系 .....   | 290        |
| 1. 布居分析和分子图 .....                   | 290        |
| 2. 共轭分子的静态性质与有机化合物的同系线性规律 .....     | 294        |
| 3. 共轭分子的化学性质 .....                  | 297        |
| § 6-4 分子轨道对称守恒原理 .....              | 302        |
| 1. 协同反应的选律 .....                    | 303        |
| 2. 分子轨道对称守恒原理 .....                 | 306        |
| § 6-5 前线轨道理论 .....                  | 312        |
| 1. 电环化反应 .....                      | 312        |
| 2. $\sigma$ 键迁移反应 .....             | 313        |
| § 6-6 HMO 法的改进与同系线性规律 .....         | 315        |

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| 1. 同系物与 HMO 法的同系规律 .....                 | 315 |
| 2. 同系线性规律 .....                          | 315 |
| 3. HMO 法和同系线性规律的改进 .....                 | 316 |
| 参考书目 .....                               | 319 |
| 问题与习题 .....                              | 319 |
| <b>第七章 配位场理论和络合物的结构</b> .....            | 321 |
| § 7-1 晶体场理论 .....                        | 321 |
| 1. 晶体场模型 .....                           | 322 |
| 2. 在化学环境中能级和谱项的分裂 .....                  | 323 |
| 3. 微扰理论 .....                            | 326 |
| 4. 弱场和强场 .....                           | 330 |
| 5. $d^1$ 组态 .....                        | 331 |
| 6. $d^2$ 组态的弱场方案处理 .....                 | 335 |
| 7. $d^2$ 组态的强场方案处理 .....                 | 340 |
| 8. 能级图、 $\Delta$ 和 $B'$ .....            | 343 |
| § 7-2 络合物的结构和性质 .....                    | 347 |
| 1. 紫外-可见吸收光谱 .....                       | 347 |
| 2. 络合物的磁性 .....                          | 350 |
| 3. 立体化学 .....                            | 354 |
| 4. 络合物的热力学和动力学性质 .....                   | 357 |
| § 7-3 分子轨道理论与配位场理论 .....                 | 357 |
| 1. 分子轨道理论的要点 .....                       | 357 |
| 2. 配位场理论简介 .....                         | 363 |
| § 7-4 $\sigma$ - $\pi$ 配键与有关络合物的结构 ..... | 364 |
| 1. 金属羰化物 .....                           | 364 |
| 2. 金属亚硝酰络合物 .....                        | 367 |
| 3. 金属的膦和胂络合物 .....                       | 367 |
| 4. 分子氮络合物 .....                          | 367 |
| § 7-5 多原子 $\pi$ 键络合物的结构 .....            | 368 |
| 1. 金属离子和不饱和烃类的络合物 .....                  | 368 |
| 2. 金属夹心化合物 .....                         | 370 |
| 参考书目 .....                               | 375 |
| 问题与习题 .....                              | 376 |
| <b>第八章 原子价和分子结构小结</b> .....              | 378 |
| § 8-1 原子价概念的发展 .....                     | 378 |

|                                          |     |
|------------------------------------------|-----|
| 1. 历史的回顾 .....                           | 378 |
| 2. 原子价概念的分裂 .....                        | 379 |
| 3. 氧化态的定义 .....                          | 379 |
| 4. 氧化态规则 .....                           | 380 |
| 5. 电中性原理 .....                           | 382 |
| 6. 配位数的定义 .....                          | 383 |
| 7. 泡令的原子价(共价)定义 .....                    | 385 |
| 8. 原子价(共价)的量子化学定义 .....                  | 386 |
| 9. 十八电子规则 .....                          | 387 |
| § 8-2 共价的定义和原子价规则 .....                  | 388 |
| 1. 共价的新定义 .....                          | 388 |
| 2. 原子价规则一: 分子总价和键级的关系 .....              | 389 |
| 3. 原子价规则二: 从结构式计算共价的规则 .....             | 389 |
| 4. 原子价规则三: 共价与价轨道数及未成对电子数的关系 .....       | 392 |
| 5. 规则三的应用(一)由元素在周期表中的位置预测反磁性化合物的共价 ..... | 395 |
| 6. 规则三的应用(二)预测顺磁性络合物中未成对电子数 $N_u$ .....  | 398 |
| 7. 规则三的应用(三)固体化合物中原子的共价与磁矩 .....         | 399 |
| 8. 原子价规则四: 配位数是共价与氧化态的平均值 .....          | 402 |
| 9. 原子价规则五: H, C, N, O, F 五元素的共价不变性 ..... | 403 |
| § 8-3 分子的分类和( $nxc\pi$ )结构规则 .....       | 406 |
| 1. 引言——对数以百万计的分子进行分类的必要性 .....           | 406 |
| 2. 分子由分子片所组成 .....                       | 407 |
| 3. 配体的分类和决定配体价电子数的规则 .....               | 408 |
| 4. 分子片可按周期表形式排布 .....                    | 409 |
| 5. 分子片的共价 .....                          | 411 |
| 6. 广义的“八隅律” .....                        | 411 |
| 7. 分子的总价 $V$ 和分子片之间的键级 $B$ .....         | 412 |
| 8. 应用举例——由原子簇的分子式预测结构式 .....             | 413 |
| 9. 分子的结构类型和( $nxc\pi$ )数 .....           | 416 |
| 10. 结构类型与稳定性 .....                       | 419 |
| 11. 分子片取代规则 .....                        | 419 |
| § 8-4 ( $nxc\pi$ )结构规则的应用 .....          | 420 |
| 1. 分子结构类型的分类法 .....                      | 420 |
| 2. 分子片取代规则的应用 .....                      | 423 |
| 3. 预见新的原子簇化合物及其可能的合成途径 .....             | 426 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 问题与习题                     | 427 |
| <b>第九章 分子光谱(一)双原子分子光谱</b> | 430 |
| § 9-1 分子光谱概论              | 430 |
| § 9-2 双原子分子的转动光谱          | 433 |
| 1. 一个例子——HCl 的转动光谱        | 433 |
| 2. 刚性转体模型                 | 434 |
| 3. 非刚性转体模型                | 436 |
| 4. 研究转动光谱得到的结果            | 437 |
| § 9-3 双原子分子的振动-转动光谱       | 438 |
| 1. 双原子分子的振动光谱             | 438 |
| 2. 双原子分子的振动-转动光谱          | 445 |
| § 9-4 双原子分子的电子光谱          | 447 |
| 1. 双原子分子的电子能级和选律          | 447 |
| 2. 电子-振动光谱                | 450 |
| 3. 电子-振动-转动光谱             | 455 |
| § 9-5 双原子分子的拉曼光谱          | 459 |
| 1. 拉曼散射                   | 459 |
| 2. 异核双原子分子的拉曼光谱           | 461 |
| 3. 同核双原子分子的拉曼光谱           | 465 |
| 参考书目                      | 469 |
| 问题与习题                     | 470 |
| <b>第十章 分子光谱(二)多原子分子光谱</b> | 471 |
| § 10-1 多原子分子光谱概论          | 471 |
| 1. 多原子分子光谱的分类             | 471 |
| 2. 吸收定律、吸收曲线和振子强度         | 471 |
| 3. 光谱选律                   | 474 |
| § 10-2 紫外及可见吸收光谱          | 476 |
| 1. 仪器                     | 476 |
| 2. 有机化合物的紫外及可见吸收光谱        | 477 |
| 3. 紫外和可见吸收光谱的应用           | 488 |
| § 10-3 红外光谱和拉曼光谱          | 491 |
| 1. 仪器                     | 491 |
| 2. 多原子分子的振动能级和振动光谱        | 495 |
| 3. 化学键的特征振动频率和键的力常数       | 497 |
| 4. 应用                     | 502 |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| § 10-4 微波谱 .....                    | 510 |
| 1. 一般介绍 .....                       | 510 |
| 2. 多原子分子的转动能级和转动光谱 .....            | 511 |
| 3. 应用——斯塔克效应和偶极矩的测定 .....           | 515 |
| 参考书目 .....                          | 518 |
| 问题与习题 .....                         | 518 |
| 第十一章 分子的电性、磁性、磁共振谱和光电子能谱 .....      | 521 |
| § 11-1 偶极矩和分子结构 .....               | 521 |
| 1. 偶极矩和极化率 .....                    | 521 |
| 2. 极化率和介电常数的关系——克劳修斯-莫索第-德拜方程 ..... | 523 |
| 3. 偶极矩测定法的原理 .....                  | 526 |
| 4. 偶极矩和分子结构 .....                   | 527 |
| 5. 摩尔折射度与分子结构 .....                 | 533 |
| § 11-2 磁化率和分子结构 .....               | 535 |
| 1. 磁化率及其测量 .....                    | 535 |
| 2. 分子的磁矩 .....                      | 537 |
| 3. 顺磁磁化率和分子结构 .....                 | 540 |
| 4. 反磁磁化率和分子结构 .....                 | 542 |
| § 11-3 核磁共振谱 .....                  | 544 |
| 1. 核磁矩和核磁共振 .....                   | 544 |
| 2. 弛豫过程 .....                       | 547 |
| 3. 核磁共振谱仪 .....                     | 548 |
| 4. 化学位移 .....                       | 550 |
| 5. 自旋偶合 .....                       | 555 |
| 6. 核磁共振谱在化学中的应用 .....               | 558 |
| 7. 镧系位移试剂 .....                     | 560 |
| § 11-4 顺磁共振谱 .....                  | 562 |
| 1. 顺磁共振的基本原理 .....                  | 562 |
| 2. 顺磁共振谱仪 .....                     | 563 |
| 3. 顺磁共振谱中的 $g$ 因子、精细结构和超精细结构 .....  | 564 |
| § 11-5 光电子能谱(PES) .....             | 569 |
| 1. 仪器 .....                         | 570 |
| 2. 紫外光电子能谱 .....                    | 573 |
| 3. X射线光电子能谱 .....                   | 578 |
| 4. 俄歇电子能谱 .....                     | 582 |