

高等学校教材

物 质 结 构

(第 二 版)

华东师范大学 潘道暱
东北师范大学 赵成大 等编
西北师范大学 郑载兴

高等教育出版社

内 容 提 要

本书第一版是根据1980年审订的高等师范院校化学专业用物质结构教学大纲编写的。考虑到1980年以来本学科的发展情况,在修订时对量子力学的基本原理即态叠加原理、用途日益广泛的群表示理论以及近年来发展迅速的原子簇和有机金属络合物作了深入浅出的入门性介绍并配合以丰富图表。本书共分五章,即量子力学基础和原子结构、共价键理论和分子结构、配位场理论和络合物结构、分子结构测定方法的原理及应用和晶体结构。

本书除供高等师范院校化学系教学使用外,亦可供综合性大学化学系和其它高等院校有关专业参考使用。

高等学校教材

物 质 结 构

(第 二 版)

华东师范大学 潘道暉

东北师范大学 赵成大 等编

西北师范大学 郑载兴

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北 京 印 刷 一 厂 印 装

*

开本850×1168 1/32 印张20.5 插页1 字数510 000

1982年9月第1版 1989年5月第2版 1989年5月第1次印刷

印数0001—8 650

ISBN 7-04-002115-3/O·757

定价5.30 元

7/11/95/105

第二版前言

本书第一版自1983年9月出版以来，为全国许多高等师范院校和一些综合性大学及其他高等院校用作为教材，并得到广大教师和学生的热情关怀，他们提出了非常宝贵的意见和建议。我们谨表示衷心的感谢。

近年来，化学学科发展很快，彼此紧密联系的现代量子化学理论和种种物理测试方法对整个化学学科的发展起着重要的促进作用。因此，物质结构这门课程在培养化学（化工）人才方面的重要性也与日俱增。所以，本书的修订既要重视学科的发展又要立足于人材培养需要，使之尽可能适应我国高等院校化学专业教学的要求。为此，理科化学编委会物质结构编审小组组织了编者和有关教师对本稿如何修订进行了讨论，提出了若干修改原则，编者根据修改原则，做了以下几个方面的修改。

一、对全书的结构作了某些重大的调整：1. 全书基本上采用国际单位制（简称SI），同时亦采用了国际上量子化学及结构化学界通用的原子单位制（a. u.），并将两者的关系列于附录A-1中；2. 全书以“轨道”和“化学键”的概念为主线，并把“价键理论”的某些重大成就，例如“杂化轨道理论”的基本成果吸收到“定域分子轨道”模型的建立中来；3. 加强了分子轨道理论与各种物理测试方法间的密切联系。对于测试方法侧重于介绍基本原理及可提供的信息；4. 对第一版中的选讲教材（小字部分），选择了比较基础的部分，例如谱项概念、群表示理论初步、分子轨道对称性守恒原理、晶体的缺陷，特别是光电子能谱等，以简明易懂的方式吸收到教材的正文中。其它部分或更深入的内容拟适时另编参考书供有关师生参考。

二、在量子力学基础中增强了其最基本的原理——态的叠加原理的内容。主要运用与经典波的叠加原理及其可耳闻目睹的简单结论相类比的方法加以介绍，后者主要是指弦上驻波的形成及特性。着重从物理意义的角度定性地说明：微观世界中貌似不易领悟的某些现象和规律，例如量子化现象和动能的规律等，无非是植根于实践的态的叠加原理的自然结论。这样，可使学生对量子力学理论方法的精神实质有较深入和完整的理解，也有助于认识其应用范围和局限性。

三、更加突出地强调量子力学理论方法所揭示的电子动能的特性在探讨原子和分子体系中吸引与排斥相互作用规律时所起的关键作用。以此作基础，阐明共价键成因中“离域效应”和“收缩效应”等的实质，并着重介绍其实际应用。

四、有鉴于群表示理论在化学中日益增多的广泛应用，在由HMO法所得分子轨道与对称性关系的基础上简明、形象化地介绍了特征标表及投影算符的某些重要意义并加强了对实际应用的方法的介绍。

五、原子簇化合物及有机金属络合物近几年来发展迅速，故增加了这方面的基本知识及基本规律的内容。并重视其在发展催化化学方面的应用。

六、有鉴于近年来对钻穿效应及屏蔽效应等基本概念在国内外已有了重大的发展，力争在这种基础上把这两个概念及有关图表数据修改好，使其更加简明确切，符合实际。

由于本学科理论和应用发展异常迅速，而我们的水平及能力有限，尽管我们作了力所能及的工作，疏漏、欠妥或错误之处在所难免。恳请读者继续批评指正。对于各章的内容、特别是第二版中添加的部分，广大师生可按实际情况选择使用。

本书各章都由原编者作了增删和修改。其中第五章由原编者指导并委托肖泰修订。全书最后由主编潘道暄统稿、定稿。在定

稿过程中又作了必要的调整、增删和修改，钮泽富和高剑南协助主编做了很多工作。

本书的编写、修订得到高等学校理科教材编审委员会物质结构编审小组的领导、指示与关怀。该组副组长刘若庄教授为本书的主审。该组编委兼联络员、高教出版社蒋栋成对编写原则、修订的指导思想及具体要求等都提出过非常宝贵的重要意见，很多高等院校的有关老师多次参加讨论、审查等工作，或给予深切的关怀。在此谨向他们表示衷心的感谢。

编 者

1988年 4 月

第一版前言

本书主要是根据1980年教育部颁发的高等师范院校化学系用“物质结构(结构化学)”教学大纲编写的。由于“物质结构”这门学科发展迅速,化学中很多理论问题以及很多新的物理测试方法都要以“物质结构”的基本概念,基本理论及基本方法为基础,而且在中学化学教学方面的重要性也日益增大。为此,我们对微观世界物质运动的普遍规律——量子力学规律以及应用此规律的方法作了较为深入浅出的介绍。为便于读者理解,本书较多地运用与宏观现象相类比的方法来阐明其种种特点。对其基本方程——薛定谔方程以及波函数的物理意义的阐述也较为重视。并借几种最简单的体系或模型对量子力学在处理化学问题时所用的数学方法作了扼要系统的介绍;着重讨论其所得结论的物理意义以及由此树立的新概念和得到的新规律;再用这些概念和规律去定性地或半定量地分析比较复杂体系的化学现象,并对其中化学键的本质加以应有的重视。由于近年来群论在化学学科中获得广泛的应用,本书遵照大纲的精神对用群论处理对称性规律的基本原理及基本方法也作了比较系统的介绍。在物理测试方法方面,比较系统地介绍了X射线结构分析的基本原理及基本方法,并以此与前面几章的有关内容一起作为基础较为全面地介绍了结晶化学的基本概念、基本规律及基本原理。对于其他物理测试方法(如分子光谱等)则仅着重介绍其基本原理及可提供的化学信息的意义。

有鉴于以上这些内容都有其重要意义,如讲得过于简略,难以对读者有所帮助;更由于各校具体情况不同,先修课程的学习情况及后继课程开设的情况也各有差异,这就要求教材具有一定的灵活性。因此,我们就把某些超出大纲要求比较复杂、较为提高的

内容, 或与其他课程可能有重复的内容列入选讲教材, 放在有关各章之后由教师确定是否选用。对于主体部分, 教师也可根据具体情况重点讲授各章中最基本的内容。有些内容, 如在先修课程的学习中已具有一定的基础, 可以让学生自学。对于某些物理测试方法可作为课外讲座, 不作为基本要求。

本书由理科化学教材编审委员会物质结构组委托华东师范大学潘道暄(主编)、东北师范大学赵成大及西北师范学院郑载兴等合作并组织编写。各章执笔者为: 绪论 华东师大潘道暄、钮泽富; 第一章 钮泽富; 第二章 东北师大王惠忠; 第三章 东北师大王荣顺; 第四章 华东师大高剑南、潘道暄; 第五章 西北师院郑载兴、张昌言。由北京师范大学刘若庄、傅孝愿担任主审, 人民教育出版社殷继祖参加对第五章的审稿。北京师范大学李宗和协助参加审稿。在编写过程中以及教材预审会上得到全国很多师范院校及综合性大学物质结构教师的深切关怀与帮助。对此, 一并表示衷心的感谢。

编 者

82年2月。

目 录

绪论	1
第一章 量子力学基础和原子结构	8
§ 1-1 经典物理学的困难和量子论的诞生	9
1. 三个著名实验导致“量子”概念的引入和应用	10
2. 旧量子论的局限性要求对实物微粒本性的进一步认识	17
3. 物质波的实验证明及其统计解释	19
4. 波粒二象性的必然结果——“不确定关系”	23
§ 1-2 实物微粒运动状态的表示法及态叠加原理	27
1. 波函数 ψ	27
2. 波函数的性质	28
3. 自由粒子波函数——德布罗意波函数	29
4. 经典波的叠加原理与驻波的性质	31
5. 量子力学态叠加原理	34
§ 1-3 实物微粒的运动规律——薛定谔方程	35
1. 定态薛定谔方程及含时薛定谔方程	35
2. 实例——在势箱中运动的粒子	40
§ 1-4 定态薛定谔方程的算符表达式	47
1. 算符和力学量的算符表示	47
2. 能量算符本征方程、本征值和本征函数	50
3. 动能算符在结构研究中的作用	52
§ 1-5 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程及其解	53
1. 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程	53
2. 氢原子与类氢离子的定态薛定谔方程的球极坐标表达式	55
3. 基态的解	57
4. 变数分离法	60
5. $\Phi(\phi)$ 方程的解	62
6. $\Theta(\theta)$ 方程的解	64
7. $R(r)$ 方程的解	65

§ 1-6 氢原子及类氢离子的解的讨论	69
1. 量子数	69
2. 波函数的特点	73
3. 实波函数和复波函数	75
§ 1-7 波函数和电子云的图形表示	78
1. 氢原子基态的各种图示	78
2. 径向分布图	81
3. 角度分布图	84
4. 空间分布图	90
§ 1-8 多电子原子结构理论的轨道近似模型——原子轨道	90
1. 中心力场近似	95
2. 半经验处理方法——屏蔽模型	96
3. 定量处理方法——自洽场模型	99
§ 1-9 电子自旋	101
1. 电子自旋问题的提出	101
2. 自旋波函数和自旋-轨道	103
3. 全同粒子和保里 (W. Pauli) 不相容原理	106
4. 自旋相关效应	110
§ 1-10 原子整体的状态与原子光谱项	115
1. 原子的量子数与角动量的耦合	116
2. 原子光谱项	121
3. 原子光谱项对应能级的相对大小	124
4. 原子能级和原子光谱的关系	126
5. 原子光谱项的推求法	128
§ 1-11 原子内电子的排布和元素周期律	132
1. 原子轨道的能量次序	132
2. 原子核外电子排布的原则	137
3. 离子的电子层结构	140
思考题与习题	144
本章主要参考书目	148
第二章 共价键理论和分子结构	150
§ 2-1 H_2^+ 中的分子轨道及其共价键本质	151

1. 定核近似和 H_2^+ 的薛定谔方程	152
2. 变分原理及线性变分法	155
3. 用线性变分法对 H_2^+ 的第一步近似处理—— H_2^+ 中分子轨道的第一步近似	157
4. 对 H_2^+ 的第一步近似分子轨道的讨论——离域效应	161
5. 对 H_2^+ 中共价键较全面的分析——收缩效应及极化效应	167
§ 2-2 分子轨道理论	173
1. 分子中的单电子波函数——MO	173
2. 原子轨道线性组合为分子轨道法——LCAO-MO	176
3. LCAO-MO的基本原则	176
4. 分子轨道的类型、符号和能级顺序	184
5. 电子填充(构造)原则	187
§ 2-3 双原子键和双原子分子结构	187
1. 组态、键级和轨道能	188
2. 同核双原子分子举例	190
3. 异核双原子分子举例	195
§ 2-4 饱和分子的离域轨道和定域轨道	200
1. 离域分子轨道和离域键	201
2. 定域分子轨道和定域键	207
3. 离域和定域轨道的关系	209
4. 用杂化轨道近似地构造定域分子轨道模型	212
§ 2-5 离域 π 键与共轭分子结构	219
1. σ - π 分离与 π 电子近似	220
2. 休克尔分子轨道法	221
3. 休克尔 $4m+2$ 规则与非苯类的芳香烃	232
4. 电荷密度、键级与自由价、分子图	234
5. 无机共轭分子	242
6. 离域 π 键形成的条件、类型与HMO法的局限性	244
§ 2-6 多中心键与缺电子分子结构	247
1. 缺电子分子	248
2. 三中心键与硼烷分子结构	249
3. 其它缺电子分子	256

§ 2-7 分子对称性和分子点群	259
1. 对称元素和对称操作	259
2. 分子点群	266
3. 分子点群的确定	276
4. 分子对称性和分子的物理性质	278
§ 2-8 群表示理论初步	281
1. 各点群的对称性匹配线性组合(简称 SALC)或群轨道及其按对称性分类和名称	281
2. 不可约表示及其命名	286
3. 特征标及特征标表	288
4. 如何用特征标表推求 SALC, 投影算符的简单用法	291
§ 2-9 前线轨道理论及分子轨道对称性守恒原理的理论基础	295
思考题及习题	299
本章主要参考书目	303
第三章 配位场理论和络合物结构	305
§ 3-1 晶体场理论	307
1. d 轨道能级的分裂	307
2. d 轨道中电子的排布——高自旋态和低自旋态	314
3. 晶体场稳定化能	324
4. 络合物畸变和姜-泰勒效应	328
§ 3-2 络合物的分子轨道理论	334
1. 正八面体络合物中的 σ -配键	335
2. 正八面体络合物中的 π -配键	342
3. 氮分子络合物的结构	350
4. 过渡金属的离子半径	355
§ 3-3 晶体场理论与分子轨道理论的比较及配位场理论	357
§ 3-4 有机金属络合物	359
1. 不饱和烃络合物—— π 络合物的结构	359
2. 环多烯和过渡金属的络合物	367
3. 夹心化合物——二茂铁的结构	367
§ 3-5 原子簇化合物的结构简介	371
1. 原子簇化合物的分类及金属-金属成键的判断	371

2. 原子簇化合物的成键理论简介	374
思考题及习题	379
本章主要参考书目	380
第四章 分子结构测定方法的原理及应用	382
§ 4-1 分子光谱	382
1. 分子光谱的分类及其所在的波段	382
2. 分子的转动光谱	386
3. 分子的振动光谱	393
4. 双原子分子的电子谱项及其电子光谱	404
§ 4-2 分子的磁性和磁共振谱	412
1. 分子的磁性	412
2. 核磁共振(NMR)	421
3. 电子自旋共振(ESR)	436
§ 4-3 光电电子能谱(PES)	446
1. X光电子能谱(XPS)	447
2. 紫外光电子能谱(UPS)	460
思考题及习题	472
本章主要参考书	475
第五章 晶体结构	477
§ 5-1 晶体的点阵理论	477
1. 晶体的点阵理论	477
2. 晶胞及晶胞的二个基本要素	481
3. 晶面和晶面指标	485
4. 晶体的特性和晶体的缺陷	489
§ 5-2 晶体的对称性	491
1. 晶体的宏观对称性	491
2. 晶体的微观对称性	504
§ 5-3 金属晶体和晶体结构的能带理论	514
1. 晶体结构的密堆积原理	514
2. 金属晶体的堆积型式和金属原子半径	522
3. 晶体结构的能带理论	523
4. 金属键的本质和金属的一般性质	530

5. 合金的结构	532
§ 5-4 离子晶体和离子键	535
1. 离子键及典型离子化合物	536
2. 离子键理论	536
3. 复杂离子化合物及其结构简介	549
§ 5-5 共价键型晶体和混合键型晶体	556
1. 共价型原子晶体——金刚石的结构	556
2. 混合键型晶体——石墨的结构	561
§ 5-6 分子型晶体和分子间作用力	562
1. 分子型晶体和原子(或基团)的范德华半径	563
2. 氢键和氢键型晶体	567
§ 5-7 X-射线晶体结构分析原理	570
1. X-射线在晶体中的衍射	571
2. 衍射方向与晶胞参数	573
3. 衍射强度与晶胞中原子的分布	579
4. 晶体结构分析方法简介	586
思考题与习题	589
本章主要参考书目	592

本书附录:

A-1 一些基本的物理常数以国际单位制基本单位	593
A-2 自由粒子波函数归一化系数及动能平均值 计算公式(1-3.5)式的简易推导	594
A-3 ∇^2 算符的球极坐标变换	603
A-4 积分 S_{ab} 、 H_{aa} 和 H_{ab} 的计算	606
A-5 能带理论中能量公式(5-3.9)式的简单推导	610
A-6 化学上重要对称群的特征标表	612
A-7 离子的晶体半径	622
A-8 离子半径、共价半径、金属原子半径和范德华半径..... (插页)	

索引	627
----------	-----

绪 论

§ 1 “物质结构”的主要内容及研究途径

“物质结构”主要研究原子、分子及晶体的结构以及它们和性质间的关系。这里的所谓结构就是指它们是由哪些更基本的质点构成的？怎样构成的？这些质点的运动及相互作用的情况如何？所以，实际上就是指它们的几何结构和电子结构。当然，这两者是密切联系在一起的，有怎样的几何结构，特别是其对称性如何，就决定有怎样的电子运动状态和能级，而后者则决定了何种几何结构为最稳定。“物质结构”课程就着重在这两种结构有相互关系的基础上探讨这两种结构的规律。

当物质的内部结构处于稳定状态时，它将不随时间而变化，称之为静态结构。如果我们要进而研究物质的化学反应是如何发生的，由怎样的微观状态，经过哪一条途径变成另一种微观状态，那就要研究反应物分子如何因相互作用（如碰撞）使其原来的静态结构转变为另一种新的静态结构。而在这个过程中所产生的那些过渡态、激发态、中间产物、……等就称之为动态结构。很明显，研究动态结构要以静态结构的成果为基础。本课程作为一门基础课将主要探讨物质的静态结构以及它是如何决定着物质的性质的。至于动态结构仅就一些最重要的典型作初步介绍。

研究物质结构的途径主要有二：其一以演绎法为主，即从微观质点的本性及其运动普遍规律，即量子力学规律出发，通过逻辑思维和数学方法处理，弄清楚存在于原子内的电子和核之间的各种复杂的相互作用，并由此推论原子的性质和电子结构的关系，

特别要阐明元素周期律的本质。在此基础上进一步研究两个或多个原子（或离子）又是如何组成分子或晶体的，由此探讨化学键的本质。如要研究动态结构，则还应注意电子运动状态是如何随原子核的相对运动而发生变化以及这种变化又如何制约着化学反应的进行。

其二是以归纳法为主，凭籍一些物理测试手段，如 X-射线结构分析、原子光谱、分子光谱、磁共振谱和光电子能谱等，以及通过对物质的电学、磁学、光学等性质的测定来了解物质内部原子排列及其中电子运动状态等，然后再把这些数据总结成规律。

前一条途径涉及到量子化学的基础内容，后一条则主要是物理测试方法的基本原理。这两者彼此密切联系。前者的基本理论都来源于实践。在由实践总结成基本理论时，归纳法也起了很重要的作用。后者又依靠前者作为理论基础，在由基本理论指导新实验技术的建立和发展时，演绎法也有重要的作用。

本课程在量子化学方面着重介绍其实验基础、基本概念和基本方程的意义，以及一些简单的数学处理方法，以能较系统地阐明元素周期律的本质及较深入地、定性地阐明化学键的本质为主要目标。致于其更加细致而全面的数学分析方法则留待量子化学课程中去介绍。对于物理测试方法方面，除对 X-射线结构分析方法作比较系统的介绍以外，对其他方法则着重介绍其基本原理及所能提供的结构信息。

§ 2 发 展 简 史

远在公元前古希腊时，某些唯物主义哲学家，例如德模克利特等，就对物质结构的研究提出很多有意义的设想。他们提出原子等概念，至今仍对人们很有启发意义。但人们对于物质结构系统、科学的研究是在十九世纪末逐步发展起来的。当时由于生产

力的不断提高，实验技术有了很大的发展。有一些物理学家观察到许多现象，用当时已很成熟、理论体系非常完整的经典物理学是无法加以证明的，甚至与其推论完全相反。这就迫使人们必须对经典物理学的体系提出革命性的见解，并逐步发展新的理论体系。1900年普朗克 (M. Planck) 提出量子论，是在微观领域内对经典物理学第一次强有力的冲击，且为以后量子力学理论的建立作了良好的开端。1905年爱因斯坦 (A. Einstein) 提出相对论，在高速运动的物体的力学方面对经典力学提出重要修正与补充。过后他又在量子论和相对论基础上以光电现象作为实验基础，提出光的量子论，把对微观世界物质运动的规律的研究又推进了一大步。玻尔 (N. Bohr) 则把他们的理论与卢瑟福 (E. Rutherford) 的原子有核模型巧妙地结合起来，第一次提出原子结构的量子理论，即原子内部电子运动状况具有不连续性的量子化特性的思想，并成功地提出定态而又“定而不死”的概念，把氢原子光谱和“原子不塌缩”之谜初步揭开了，为运用光谱现象研究原子内部结构提供了理论基础与成功经验。波尔理论的发展，使化学键电子理论的建立以及化学基础理论的发展步入了一个新的阶段。

由于玻尔原子结构理论在进一步发展中遇到难以克服的困难，1924年法国青年物理学家德·布罗意 (de Broglie) 用与光的量子论相类比的方法提出电子等微观质点的运动兼具波动性的见解，后来他的这一假说得到实验的证明，于是薛定谔 (E. Schrödinger)、海森堡 (Heisenberg)、狄拉克 (Dirac) 等在这一假说的基础上，各自运用了微分方程或矩阵等数学工具，有选择地吸取了经典物理学的光辉成就，建立了量子力学理论。从此，物质微观结构的研究获得了比较可靠而有效的理论基础。

第二年，即1927年开始，化学家海特勒 (W. Heitler) 和伦敦 (F. London) 等人马上成功地用这一理论解释了 H_2 的形成

原因，有力地推动了化学键理论和其它基础理论的研究，它标志着一门新兴的量子化学新学科就此诞生。从此，化学学科开始有了可靠而坚实的理论基础，量子力学与热力学及统计热力学相结合、宏观与微观紧密配合的完整理论体系逐步形成了。

正如1986年诺贝尔化学奖获得者李远哲教授所说的：“化学的规律是有的，那就是量子力学。所有化学现象都是原子核和外围电子的重新排列和组合。”^①事实也正是这样。一旦将量子力学和复杂的化学现象结合起来，就能产生许多新概念、新思想和新的理论体系。

继1927年海特勒-伦敦处理 H_2 获得成功后，1929年开始伦敦又研究了三电子体系 $H: H + \cdot D$ 的问题。如果前者使斯莱特 (J. C. Slater)、泡令 (L. Pauling) 等人发展了化学键理论，则后者已被艾林 (H. Eyring)、沙托 (Sato)、卡普拉斯 (M. Karplus) 等人用来开创势能面工作的新局面，因而大大地促进了化学键和化学反应理论的研究工作。

与此同时，种种物理测试方法也先后建立起来了。于是慕利肯 (R. S. Mulliken)、洪特 (F. Hund) 等人就在分子光谱基础上提出了分子轨道理论。这个理论解释了价键理论所无法解决的许多问题，并且后来在处理大量有机共轭分子时得到了大大的简化，成为有名的休克尔 (Hückel) 分子轨道法 (简称HMO法)，从而使整个有机化学的面貌焕然一新。

在分子轨道理论发展过程中，人们意识到紧紧抓住分子轨道对称性这一关键，可以推断一类基元反应进行的条件和方式。50年代初福井谦一提出了“前线轨道”概念。1965年霍夫曼 (R. Hoffmann) 和伍德沃德 (R. B. Woodward) 又进一步提出分子轨道对称守恒原理，从而为研究化学反应开创一条新的理论途径，

① “李远哲教授答大学生问”，《大学化学》，1987年第二卷，第五期。