

高等学校教材

物质结构

第二版

徐光宪 王祥云

高等教育出版社

内 容 提 要

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(ns)(np)(nd)(f)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。

(京)112号

高等学校教材

物 质 结 构

徐光宪 王祥云

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 40.25 字数 924 000

1959 年 12 月第 1 版 1987 年 10 月第 2 版 1991 年 9 月第 4 次印刷

印数 9 491—11 502

ISBN 7-04-000035-0/O·19

定价 10.65 元

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材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。

唐教庆

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一一个世纪。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化学系的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 π 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,过份强调“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($nxc\pi$)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。为了使本书篇幅不致于太大，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..... 1

3. 经典力学向微观领域的推广导向 量子论..... 2

4. 光能的不连续性——光电效应和 光子学说..... 3

5. 康普顿效应..... 5

6. 原子能量的不连续性——氢原子光谱 和玻尔理论..... 6

7. 旧量子论的衰落..... 10

§ 1-2 从旧量子论到量子力学..... 10

1. 光的二象性..... 11

2. 实物粒子的波动性、德布罗意关系..... 14

3. 测不准关系..... 17

4. 量子力学的基本方程——薛定谔方程..... 19

5. 实例——一维势箱中的粒子..... 22

§ 1-3 氢原子或类氢离子的状态函数..... 28

1. 氢原子或类氢离子的薛定谔方程..... 28

2. 氢原子或类氢离子的基态..... 28

3. 表示电子云几率分布的几种方法..... 30

4. 氢原子或类氢离子的其他 s 态..... 31

5. 氢原子或类氢离子的薛定谔方程的 一般解..... 31

6. 氢原子或类氢离子的波函数和电子云 的图示..... 37

7. 氢原子或类氢离子中电子的平均动能 和平均势能..... 43

8. 算符的初步概念..... 46

参考书目..... 48

问题与习题..... 48

第二章 原子的电子层结构和原子光谱..... 51

§ 2-1 原子单位制..... 51

§ 2-2 原子轨道..... 52

1. 中心势场模型..... 53

2. 自洽场方法..... 55

3. 屏蔽常数的计算——改进的斯莱特法..... 59

4. 轨道能量..... 60

§ 2-3 电子自旋和泡利原理..... 69

1. 电子自旋..... 69

2. 电子的等同性和泡利原理..... 70

3. 哈特里-福克方程..... 72

§ 2-4 核外电子的配布和元素周期表..... 74

1. 核外电子配布的原则..... 74

2. 原子的电子组态和元素周期表..... 75

3. 离子的电子层结构..... 80

§ 2-5 原子的电离能、电子亲合能和电负性..... 81

§ 2-6 原子的量子数、能级图和原子光谱项..... 88

1. 单电子原子的量子数..... 88

2. 自旋-轨道相互作用..... 90

3. 多电子原子的量子数..... 92

4. 多电子原子中的剩余相互作用..... 93

5. 原子光谱项..... 94

6. 原子能级图和洪特规则..... 98

§ 2-7 原子光谱..... 99

1. 原子光谱的选律..... 100

2. 碱金属原子的光谱..... 100

3. 原子光谱的超精细结构..... 104

4. X 射线光谱..... 104

§ 2-8 原子的磁矩和塞曼效应..... 107

1. 电子的轨道磁矩..... 107

2. 电子的自旋磁矩..... 107

3. 单电子原子的磁矩..... 107

4. 多电子原子的磁矩..... 108

5. 塞曼效应..... 109

6. 核自旋和核磁矩..... 110

参考书目..... 111

问题与习题	112
第三章 双原子分子的结构	113
§ 3-1 氢分子离子的近似解—— 线性变分法	113
1. 氢分子离子的薛定谔方程	113
2. 氢分子离子的线性变分法处理	114
3. 氢分子离子的两种状态	115
4. 氢分子离子的能量曲线	117
5. 氢分子离子的波函数	119
6. 氢分子离子的高级近似解	121
7. 积分 S_{ab} 、 H_{aa} 和 H_{ab} 的意义	121
§ 3-2 氢分子的结构	124
1. 氢分子的薛定谔方程式和海特勒-伦敦 解法	124
2. 氢分子的波函数, $^1\Sigma_g$ 和 $^3\Sigma_g$ 态	128
§ 3-3 价键理论和分子轨道理论要点	129
1. 价键理论的要点	130
2. 分子轨道理论的要点	133
3. σ 轨道与 σ 键	136
4. π 轨道与 π 键	140
5. 分子轨道的符号	141
6. 分子轨道和原子轨道的相关图	141
§ 3-4 同核双原子分子的结构	145
1. 分子轨道的能级顺序	145
2. 第二周期各元素的同核双原子分子 的结构	147
§ 3-5 异核双原子分子的结构	151
参考书目	154
问题与习题	154
第四章 分子对称性与群论初步	157
§ 4-1 对称操作	157
§ 4-2 群的概念和点群	161
1. 群的定义	161
2. 点群	162
3. 群的乘法表	163
4. 子群、共轭类和群的同构	165
§ 4-3 群的表示和特征标	166
1. n 维矢量空间的线性变换	166
2. 群的表示	168
3. 不可约表示	174
4. 特征标和特征标表	174

5. 不可约表示的性质	176
6. 波函数作为不可约表示的基	178
7. 直积	178
8. 对称性匹配函数和投影算符	180
参考书目	182
问题与习题	182
第五章 多原子分子的结构	184
§ 5-1 非共轭多原子分子的成键原理	184
1. σ 键的形成和原子的共价	184
2. σ 配键的形成	186
3. π 键的形成	186
4. $p \rightarrow d$ π 配键的形成和无机含氧酸 的结构	188
5. δ 键的形成	189
§ 5-2 非共轭多原子分子的几何构型—— 价层电子对互斥理论	190
§ 5-3 杂化轨道理论	194
1. 杂化轨道理论的要点	195
2. 原子轨道杂化的对称性要求	199
3. sp 杂化轨道及有关分子的结构	202
4. sp^2 杂化轨道及有关分子的结构	204
5. sp^3 杂化轨道及有关分子的结构	205
6. 不等性的 $s-p$ 杂化轨道及有关分子 的结构	206
7. 具有张力的分子	210
8. $d-s-p$ 杂化轨道	211
9. $f-d-s-p$ 杂化轨道	216
§ 5-4 非定域分子轨道	217
§ 5-5 缺电子分子的结构和原子簇 的结构规则	221
1. 缺电子原子的化合物	221
2. 乙硼烷的结构和三中心双电子键	223
3. 金属的甲基化合物	225
4. 原子簇化合物	226
5. 利普斯康关于硼烷结构的 <i>styx</i> 分析	227
6. 惠特的三角多面体骨架电子对理论	230
7. 唐敖庆关于硼烷结构的拓扑规则	233
8. 唐敖庆关于过渡金属簇化合物的 $(9n-L)$ 规则	236
9. $(nxcn)$ 结构规则	237
参考书目	237

问题与习题	237	8. 能级图, Δ 和 B'	299
第六章 共轭分子的结构	239	§ 7-2 络合物的结构和性质	303
§ 6-1 休克尔分子轨道法	239	1. 紫外-可见吸收光谱	303
1. 共轭体系与共轭效应	239	2. 络合物的磁性	305
2. 休克尔分子轨道法要点	240	3. 立体化学	308
3. 休克尔分子轨道法应用实例	241	4. 络合物的热力学和动力学性质	310
4. 共轭直链多烯	245	§ 7-3 分子轨道理论与配位场理论	311
5. 共轭环多烯	246	1. 分子轨道理论的要点	311
6. 含杂原子的共轭体系	248	2. 配位场理论简介	316
7. 无机共轭分子	250	§ 7-4 σ - π 配键与有关络合物的结构	316
§ 6-2 大 π 键的生成条件和类型	251	1. 金属羰化物	317
1. 大 π 键的生成条件	251	2. 金属亚硝酰络合物	319
2. 大 π 键的分类	251	3. 金属的磷和胂络合物	319
3. 特种大 π 键和超共轭效应	253	4. 分子氮络合物	319
§ 6-3 HMO 法处理结果与共轭分子的性质间的关系	254	§ 7-5 多原子 π 键络合物的结构	320
1. 布居分析和分子图	254	1. 金属离子和不饱和烃类的络合物	320
2. 共轭分子的静态性质与有机化合物的同系线性规律	257	2. 金属夹心化合物	322
3. 共轭分子的化学性质	260	参考书目	325
§ 6-4 分子轨道对称守恒原理	264	问题与习题	326
1. 协同反应的选律	264	第八章 原子价和分子结构小结	328
2. 分子轨道对称守恒原理	267	§ 8-1 原子价概念的发展	328
§ 6-5 前线轨道理论	272	1. 历史的回顾	328
1. 电环化反应	273	2. 原子价概念的分裂	328
2. σ 键迁移反应	273	3. 氧化态的定义	329
§ 6-6 HMO 法的改进与同系线性规律	274	4. 氧化态规则	330
1. 同系物与 HMO 法的同系规律	274	5. 电中性原理	331
2. 同系线性规律	275	6. 配位数的定义	331
3. HMO 法和同系线性规律的改进	276	7. 泡令的原子价(共价)定义	333
参考书目	278	8. 原子价(共价)的量子化学定义	334
问题与习题	278	9. 十八电子规则	335
第七章 配位场理论和络合物的结构	280	§ 8-2 共价的定义和原子价规则	336
§ 7-1 晶体场理论	280	1. 共价的新定义	336
1. 晶体场模型	281	2. 原子价规则一: 分子总价和键级的关系	337
2. 在化学环境中能级和谱项的分裂	281	3. 原子价规则二: 从结构式计算共价的规则	337
3. 微扰理论	284	4. 原子价规则三: 共价与价轨道数及未成对电子数的关系	339
4. 弱场和强场	287	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	342
5. d^1 组态	289	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	342
6. d^2 组态的弱场方案处理	292		
7. d^2 组态的强场方案处理	297		

7. 规则三的应用(三) 固体化合物中 原子的共价与磁矩	344
8. 原子价规则四:配位数是共价与氧化态 的平均值	347
9. 原子价规则五: H, C, N, O, F 五元素的 共价不变性	348
§ 8-3 分子的分类和($\pi\chi\sigma\pi$) 结构规则	350
1. 引言——对数以百万计的分子进行 分类的必要性	350
2. 分子由分子片所组成	351
3. 配体的分类和决定配体价电子数 的规则	352
4. 分子片可按周期表形式排布	353
5. 分子片的共价	354
6. 广义的“八隅律”	354
7. 分子的总价 V 和分子片之间的键级 B	355
8. 应用举例——由原子簇的分子式预测 结构式	356
9. 分子的结构类型和($\pi\chi\sigma\pi$) 数	358
10. 结构类型与稳定性	361
11. 分子片取代规则	361
§ 8-4 ($\pi\chi\sigma\pi$) 结构规则的应用	362
1. 分子结构类型的分类法	362
2. 分子片取代规则的应用	364
3. 预见新的原子簇化合物及其可能的 合成途径	366
问题与习题	368
第九章 分子光谱(一)	
双原子分子光谱	371
§ 9-1 分子光谱概论	371
§ 9-2 双原子分子的转动光谱	373
1. 一个例子——HCl 的转动光谱	373
2. 刚性转体模型	374
3. 非刚性转体模型	376
4. 研究转动光谱得到的结果	377
§ 9-3 双原子分子的振动-转动光谱	377
1. 双原子分子的振动光谱	377
2. 双原子分子的振动-转动光谱	383
§ 9-4 双原子分子的电子光谱	385
1. 双原子分子的电子能级和选律	385
2. 电子-振动光谱	387

3. 电子-振动-转动光谱	392
§ 9-5 双原子分子的拉曼光谱	394
1. 拉曼散射	394
2. 异核双原子分子的拉曼光谱	395
3. 同核双原子分子的拉曼光谱	398
参考书目	402
问题与习题	403

第十章 分子光谱(二)

多原子分子光谱 404

§ 10-1 多原子分子光谱概论	404
1. 多原子分子光谱的分类	404
2. 吸收定律、吸收曲线和振子强度	404
3. 光谱选律	406
§ 10-2 紫外及可见吸收光谱	408
1. 仪器	408
2. 有机化合物的紫外及可见吸收光谱	410
3. 紫外和可见吸收光谱的应用	418
§ 10-3 红外光谱和拉曼光谱	420
1. 仪器	420
2. 多原子分子的振动能级和振动光谱	424
3. 化学键的特征振动频率和键的力常数	426
4. 应用	430

§ 10-4 微波谱 437

1. 一般介绍	437
2. 多原子分子的转动能级和转动光谱	438
3. 应用——斯塔克效应和偶极矩的测定	441

参考书目	443
-------------	-----

问题与习题	444
--------------	-----

第十一章 分子的电性、磁性、磁共振谱

和光电子能谱 446

§ 11-1 偶极矩和分子结构	446
1. 偶极矩和极化率	446
2. 极化率和介电常数的关系—— 克劳修斯-莫索第-德拜方程	448
3. 偶极矩测定法的原理	450
4. 偶极矩和分子结构	451
5. 摩尔折射度与分子结构	455
§ 11-2 磁化率和分子结构	457
1. 磁化率及其测量	457
2. 分子的磁矩	459
3. 顺磁磁化率和分子结构	462

4. 反磁磁化率和分子结构.....	464	4. 衍射强度和晶胞中原子的分布.....	523
§ 11-3 核磁共振谱.....	465	§ 12-5 X 射线粉末法.....	527
1. 核磁矩和核磁共振.....	465	1. 粉末法原理.....	527
2. 弛豫过程.....	468	2. 粉末法的应用.....	528
3. 核磁共振谱仪.....	469	§ 12-6 测定气体分子结构的电子衍射法.....	531
4. 化学位移.....	470	1. X 射线衍射法与电子衍射法的比较.....	531
5. 自旋偶合.....	474	2. 气体分子的衍射强度公式及其应用.....	532
6. 核磁共振谱在化学中的应用.....	477	3. 电子衍射法测定气体分子几何结构 的一些例子.....	534
7. 铜系位移试剂.....	478	参考书目.....	536
§ 11-4 顺磁共振谱.....	480	问题与习题.....	537
1. 顺磁共振的基本原理.....	480	第十三章 金属键与金属晶体的结构.....	539
2. 顺磁共振谱仪.....	481	§ 13-1 金属的性质和金属键理论.....	539
3. 顺磁共振谱中的 g 因子、精细结构 和超精细结构.....	482	1. 金属的性质.....	539
§ 11-5 光电子能谱(PES).....	486	2. 金属键理论.....	539
1. 仪器.....	487	3. 金属中电子的运动.....	541
2. 紫外光电子能谱.....	489	§ 13-2 金属单质的三种典型结构 和石墨的结构.....	547
3. X 射线光电子能谱.....	494	1. 金属单质的三种典型结构.....	547
4. 俄歇电子能谱.....	497	2. 金属原子半径.....	549
参考书目.....	499	3. 石墨的结构.....	550
问题与习题.....	500	§ 13-3 合金的结构.....	550
第十二章 晶体的点阵结构和 X 射线衍射法.....	503	1. 金属固溶体.....	550
§ 12-1 晶体结构的周期性和点阵理论.....	503	2. 金属互化物.....	553
1. 晶体结构的周期性.....	503	参考书目.....	556
2. 点阵和平移.....	504	问题与习题.....	556
3. 点阵、素单位、复单位和格子.....	505	第十四章 离子键和离子型晶体的结构、 离子极化和向共价型晶体的 过渡.....	558
4. 点阵与晶体.....	506	§ 14-1 点阵能与波恩-哈伯热化学循环.....	558
5. 表示晶面的记号和有关定律.....	507	§ 14-2 点阵能的理论计算.....	558
6. 7 个晶系和 14 种空间点阵.....	509	§ 14-3 离子半径.....	562
§ 12-2 晶体的宏观对称性和 32 个点群.....	510	1. 哥希密特离子半径.....	563
1. 晶体的独立的宏观对称元素.....	510	2. 泡令晶体半径.....	564
2. 晶体的 32 个点群.....	511	3. 离子半径与配位数的关系.....	564
3. 国际记号.....	511	4. 离子半径的规律性.....	564
§ 12-3 晶体的微观对称性和 230 个空间群.....	513	5. 离子的堆积规则.....	565
1. 螺旋轴和滑移面.....	514	§ 14-4 离子极化.....	565
2. 230 个空间群.....	516	1. 离子的极化率.....	565
§ 12-4 晶体对 X 射线的衍射.....	519	2. 离子极化对晶体键型的影响.....	566
1. X 射线的产生.....	519	3. 离子极化和无机化合物的溶解度.....	567
2. 晶体对 X 射线的相干散射.....	519		
3. 衍射方向和晶胞参数.....	520		

§ 14-5 二元化合物的晶体结构	569
1. AB 型二元化合物	569
2. AB ₂ 型二元化合物	570
3. 二元化合物的演变结构	572
§ 14-6 硅酸盐晶体的结构与泡令规则	572
1. 含有有限硅氧基团的硅酸盐晶体	572
2. 链型硅酸盐	573
3. 层型硅酸盐	574
4. 泡令规则	574
参考书目	576
问题与习题	576
第十五章 范德华引力和氢键, 分子型和氢键型的晶体结构	578
§ 15-1 范德华引力的本质	578
1. 静电力(葛生力)	578
2. 诱导力(德拜力)	579
3. 色散力(伦敦力)	580
4. 范德华引力中三种作用能所占的比例	580
§ 15-2 非金属单质的晶体结构	581
§ 15-3 分子型晶体的结构	583
§ 15-4 范德华引力与物质的物理化学性质的关系	583
1. 范德华引力与物质的沸点和熔点	583
2. 熵效应与熔点的关系	585
3. 范德华引力与溶解度	585

§ 15-5 氢键的本质	586
§ 15-6 分子间氢键及分子内氢键和氢键型晶体	591
1. 分子间氢键	591
2. 分子内氢键	594
§ 15-7, 氢键的形成对于化合物的物理和化学性质的影响	595
1. 对沸点和熔点的影响	595
2. 对溶解度、溶液密度和粘度的影响	597
3. 对酸性的影响	597
4. 对介电常数的影响	598
5. 对红外光谱和拉曼光谱中 O-H 键或 N-H 键的特征振动频率的影响	598
参考书目	598
问题与习题	598
附录	600
1. 常用物理常数表	600
2. 化学上重要的点群的特征标表	601
3. 何处查阅有关结构化学的数据	611
4. 结构化学中的常用缩写	615
5. 正交曲线坐标系	617
6. 氢分子离子的精确解及 σ 、 π 、 δ 轨道	618
7. 离子半径、共价半径、金属原子半径及范德华半径	620
中外文人名对照表	628

第一章 量子力学基础和氢原子的状态函数

物质结构是研究物质的微观结构及结构和性能的关系的科学,涉及的是电子、原子、分子等微观物体的运动。在这一章里先介绍微观物体运动的规律——量子力学的基础。这一规律和宏观物体运动所服从的经典力学有很大的不同。人们对于微观物体的运动规律的认识经历了由经典力学到旧量子论和由旧量子论到量子力学两个发展阶段,反映了人的认识由浅入深、由表及里、由感性到理性的不断深化。

§ 1-1 从经典力学到旧量子论

1. 经典力学的适用范围 科学理论是建筑在实验的基础之上的,它的正确性是根据从它所推出的结论是否和客观的实验事实相一致而进行验证的。实验验证的范围常有一定的限度,因此科学理论也常常有它的适用范围。

举例来说,以牛顿运动定律为中心内容的经典力学的适用范围就是宏观物体的机械运动。说得更具体一点就是:质量比一般分子或原子要大得多的物体在速度要比光速小得多的情况下的运动是服从经典力学的定律的。例如单摆摆动的周期 T 与单摆的长度 l 和重力加速度 g 之间的关系可从经典力学推得

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}} \quad (1-1)$$

实验证明公式(1-1)是正确的,但进行实验时,对于单摆的长度 l 却有一定的限制。譬如说我们令 $l = 10^{-10} \text{ m}$,代入(1-1)式可以求出 T 来;但是这样的计算是毫无意义的,因为我们无法制造一个 $l = 10^{-10} \text{ m}$ 的单摆来验证计算的结果是否正确。所以(1-1)式可以适用的条件就是 l 不能太小^①。

随着科学的进展,人们总是希望把已经确立的科学理论推广到尚未被验证过的领域中去。这样做是可以的,但必须设计新的实验来验证现有理论在新的领域中的正确性。验证的结果不外两者之一:或者肯定了现有理论在新的领域中也适用,于是它的适用范围就推广了一步;或者发现现有理论在新的领域中是不适用的,于是新的具有更为普遍意义的理论就可能建立起来。旧的理论中所含有的真实的东西常常就加入到新的理论中去而且在新的理论中得到更深刻的解释。以上两种可能的结果都促使科学得到进一步的发展。

2. 经典力学向高速度领域的推广导向相对论力学 经典力学首先被推广到运动速度接近于光速的领域中去,但在上世纪末发现以接近于光速速度而运动的电子并不服从牛顿第二定律,

^① 当然还有其他的条件,如没有摩擦阻力等,但和我们所要说明的问题无关,所以不提及。

原来电子的质量随着它的速度趋向于光速而无限地增大,而在经典力学中则假定物体的质量是不随它的运动速度而改变的。这一事实以及若干光学的和电磁学的实验结果(如 Fizeau 实验, Michelson-Morley 实验等)引导到建立相对论力学(1905, 爱因斯坦)。

按照相对论力学,物体的质量 m 和它的运动速度 v (相对于观察者或参考坐标系而言)之间存在着下列关系:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \quad (1-2)$$

在(1-2)式中 c 是光速, m_0 是物体在 v 等于零时的质量,即所谓“静质量”。而运动定律则应写如

$$f = \frac{d}{dt}(mv) = ma + v \frac{dm}{dt} \quad (1-3)$$

在(1-3)式中 f 是作用于物体上的力, m 是物体的质量, v 是它的速度, a 是它的加速度, t 是时间。

由(1-2)式可见,物体的质量随着它的运动速度 v 的增加而增加。当 v 接近于光速 c 时, m 就接近于无限大,这是和实验事实符合的。另一方面,对于宏观物体的机械运动而言,我们能够测量到的最快速度恐怕要算星体的运动速度了。行星和慧星的运动速度大约不超过 $10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 这比光速 $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 要小得多,代入(1-2)式可知 m 非常接近于 m_0 , 代入(1-3)式得到 f 非常接近于 ma 。换句话说,宏观物体的机械运动是非常精确地服从牛顿定律的。所以经典力学的适用范围要比相对论力学小,它是相对论力学在 $v \ll c$ 时的特殊情况。

爱因斯坦指出,质量为 m 的物体具有的能量 E 为

$$E = mc^2 \quad (1-4)$$

当一个物体相对于参考坐标系的运动速度因受外力作用由 $v=0$ 增加到 $v=v$ 时,它的质量就由 m_0 增加到 m , 而能量则由 E_0 增加到 E 。由(1-2)式和(1-4)式得

$$E' = E - E_0 = mc^2 - m_0c^2 = m_0c^2[(1-v^2/c^2)^{-\frac{1}{2}} - 1] \quad (1-5)$$

此处增加的能量 E' 就是物体获得的动能。在通常情况下 $v \ll c$, 所以(1-5)式中方括号内的部分可用级数法展开

$$E' = m_0c^2[(1-v^2/c^2)^{-\frac{1}{2}} - 1] \approx m_0c^2\left[1 + \frac{1}{2}v^2/c^2 - 1\right] = \frac{1}{2}m_0v^2 \quad (1-6)$$

这就是我们熟知的动能公式。

对于以光速运动的粒子(如光子、中微子等),可由(1-2)式和(1-4)式导出其静质量为零

$$m_0 = \sqrt{1-(v/c)^2} \cdot \frac{E}{c^2}$$

由于 $v=c$, E 为有限值,故 $m_0=0$ 。

应当指出,相对论不仅适用于宏观物体,而且适用于微观物体。

3. 经典力学向微观领域的推广导向量子论 其次经典力学又被推广到微观世界,即质量很小的物体如分子、原子、电子等领域中去,而且在那个领域中又碰了一次很大的壁。在经典物理学中我们假定物理量是可以连续变化的,例如某物体所带的电荷可以从 Q 增加到 $Q + dQ$, 此处

dQ 代表无穷小的电量。但是根据密立根(R. A. Millikan)在 1911 年所做的“油滴实验”和约飞(А. Ф. Иоффе)在 1912 年所做的“锌粉实验”，我们知道电荷是有一个最小的单位的。这个最小的单位就是一个电子所带的电荷 e ，它等于 $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。任何物体所带的电荷 Q 一定是这个最小单位的整数倍^①，它只能增减 1 个、2 个、 $\dots$ 、 n 个(n 为整数) e ，却不能增减任意的无穷小量 dQ 。所以，物体所带的电荷的增减实际上是跳跃式的而不是连续变化的。在宏观世界中，一个物体所带的电荷 Q 常等于 e 的极大倍数(例如 1 库仑的电荷就含有 6.24×10^{18} 个 e)，所以一个一个的 e 的跳跃式的增减可以认为是连续的变化。但在微观世界中的一个物体(例如一个离子)所带的电荷只有一个或少数几个 e ，那么一个一个的 e 的跳跃式的增减就不能认为是连续变化了。

如果某一物理量的变化是不连续的，而是以某一最小的单位作跳跃式的增减的，我们就说这一物理量是“量子化”了的，而最小的单位就叫做这一物理量的“量子”。上面讲了电是量子化的。在以后各节中将要讨论若干重要的实验，从这些实验中我们知道光能和原子的能量都是量子化的。

上面所讲的“不连续性”或“量子化”是微观世界的特征。如果我们希望经典力学在微观领域中也能适用，我们必须修改一切物理量可以连续变化的假定，而代之以某些物理量必须量子化的假定。经此修改后的经典力学叫做旧量子论。旧量子论解释了一部分实验事实，例如氢原子光谱，但在许多别的实验事实面前还是碰了壁，所以旧量子论不久就被新量子论即量子力学所替代了。在这一节里先讨论旧量子论，在下一节里则讨论量子力学。

4. 光能的不连续性——光电效应和光子学说 金属片受光的作用之后放出电子的现象称为光电效应。观察光电效应可用图 1-1 所示的简单装置。图中 K 为验电器的金箔，带有负电荷。令紫外光投射于与 K 接触的锌板上，则金箔下垂，表示有负电荷散失。如金箔带有颇多的正电

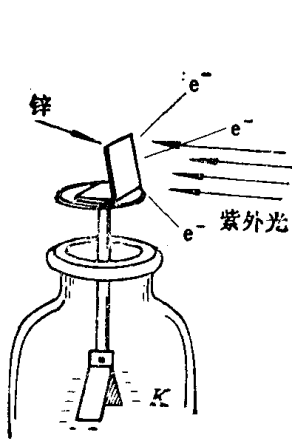


图 1-1 观察光电效应的简单装置

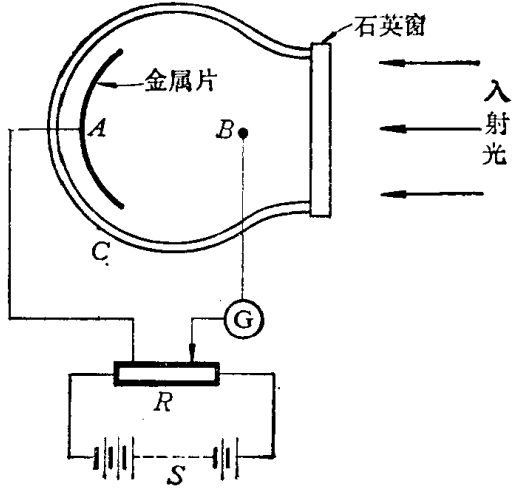


图 1-2 光电效应

^① 根据 1964 年盖尔曼(M. Gell-Mann)提出的“夸克模型”和 1965 年我国的理论物理学家提出的“层子模型”，层子或夸克是比 π 介子、中子、质子等所谓“强子”更深一个层次的粒子，它们带有 $\pm e/3$ 或 $\pm 2e/3$ 的电荷， e 即正文中提到的元电荷。层子有 u, d, s, c, b 五种(人们推测可能还有一种 t 层子存在)，例如质子由三个层子 uud 所组成，中子由 udd 所组成等。目前还没有任何理论的或实验的迹象说明任何粒子所带的电荷有比 $e/3$ 更小的。

荷,同样令紫外光投射于锌板上,则金箔不下垂,表示正电荷并不能散失。如金箔不带电荷,令紫外光投射于锌板上,则金箔张开,并可验知它带有正电。以上实验证明在紫外光的照射下有负电荷从锌板向空间逸出。进一步的实验证明逸出的负电荷就是电子流。

利用图 1-2 所示的装置可以对光电效应进行定量的研究。紫外光或可见光经过石英窗照射到金属片 A 。 A 经过灵敏电流计 G 和电池组 S 的分压器 R 与另一电极 B 相连。因为 A 和 B 被封闭在高度真空内,且外加于它们之间的电势差通常不很高(例如 100 V),所以如果 A 不受光照射,则 A 与 B 之间并无电流通过。但如有适当频率的光照射于 A 上时, A 上即有电子发射而出,被正极 B 所吸收,而使电流计的指针偏转。进一步的研究获知下列事实:

(1) 由光电效应产生的电流与光的强度成正比。

(2) 对于一定的金属表面,有一固定的频率 ν_0 ,如入射光的频率大于 ν_0 ,则有电子射出,如小于 ν_0 无论光的强度多大,或照射的时间多久,都不能使电子自金属表面逸出。这一固定的频率称为该金属的临阈频率,例如 Cs 和 Pt 的临阈频率分别是 $4.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (即 $\lambda = 667 \text{ nm}$) 和 $1.5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ($\lambda = 200 \text{ nm}$)。临阈频率与金属表面的清洁程度和其上吸附的气体有极大关系,上述数据是指无吸附气体的金属。

(3) 由光电效应产生的电子(即所谓光电子)的动能以直线关系随光的频率增大而增加,而与光的强度毫无关系。

以上实验结果很难用光的波动学说来解释。因为按照波动学说,光的频率只和光的颜色有关,而光的能量是由光的强度即振幅的平方来决定的。光的强度愈大,则能量愈大,所产生的光电子的动能也应该愈大,但是实验的结果却和这些推论完全不符。

为了解释光电效应,爱因斯坦在普朗克(M. Planck)为解释黑体辐射问题而提出的量子假设的基础上,于 1905 年提出了光子学说,其要点如下:

(1) 辐射的能量不是连续变化而是量子化的。辐射能有一最小单位,称为“光的量子”或光子。光子的能量 E 和辐射的频率 ν 成正比,即

$$E \propto \nu \quad \text{或} \quad E = h\nu \quad (1-7)$$

上式中 h 为比例常数,我们现在叫它为普朗克常数,其值等于

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad (1-8)$$

(2) 辐射就是一束以光速行进的光子流,辐射的强度决定于单位体积内光子的数目。

(3) 按照相对论的质能联系定律(1-4)式,具有能量 E 的光子必然具有质量 m ,它等于

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1-9)$$

我们知道光波的波长 λ 乘以频率 ν 即等于光速 c ,即

$$\lambda\nu = c \quad (1-10)$$

将(1-10)式代入(1-9)式中得

$$m = \frac{h}{c\lambda} = \frac{2.210}{\lambda} \times 10^{-42} \text{ kg} \quad (1-11)$$

例如波长等于 500 nm 的绿色光的光子的质量等于 4.420×10^{-36} kg。

(4) 光子具有动量 p , 它等于质量 m 和速度 c 的乘积, 由 (1-11) 及 (1-9) 式可得

$$p = mc = h/\lambda = h\nu/c \quad (1-12)$$

(5) 光子与电子相碰时服从能量守恒和动量守恒定律。

利用上述假定, 光电效应可以解释如下: 当频率大于临阈频率的单色光投射到金属片上时, 每一被吸收的光子可以打出一个电子来, 所以光电流的大小和入射光的强度即单位体积内光子的数目成正比。光子被吸收时, 它的全部能量 $h\nu$ 就给予被它所打出来的电子, 但电子自金属表面逸出需要一定的最低能量 E_0 , 所以电子可能获得的最大动能只有

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - E_0 \quad (1-13)$$

如 $h\nu < E_0$, 则光电子无从产生, 如 $h\nu = E_0$, 则光电子刚刚能够逸出, 这时的频率就是上面提到过的临阈频率 ν_0 , 以 $h\nu_0$ 代替 E_0 则 (1-13) 式可以写如

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-14)$$

所以光电子的动能以直线关系随光的频率的增大而增加, 光电子的动能可用下述方法测定: 在 A 与 B (图 1-2) 间加以电位差 V , 并令 B 为负极, A 为正极, 这样可以减小电子自 A 射出的速度。在电场的势能 eV 等于电子从光子那里得来的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 时, 电子的速度就减低到零。换句话说, 就是不再有光电流通过。因此只需调整 V 使电流计指针为零, 就可测知电子的动能。以 eV 代替 $\frac{1}{2}mv^2$ 则 (1-14) 式可以写如

$$h\nu = h\nu_0 + eV \quad (1-15)$$

为了检验 (1-15) 式的正确性, 可用不同频率的单色光照射金属片, 调整 V 使电流等于零。以 ν 为纵坐标, V 为横坐标作图, 结果得到一条直线, 所以 (1-15) 式是正确的。从直线的斜率 e/h 可以求得 h 值。

光电效应在近代科学技术中有很广泛的应用。

5. 康普顿效应 给予光子学说以有力支持的第二种现象便是康普顿 (A. H. Compton) 效应 (1922)。所谓康普顿效应就是 X 射线被原子量较小的元素所组成的物质 (例如石墨、石蜡等) 散射后波长变长的现象。进一步观察获知波长的改变 $\Delta\lambda$ 与散射角 α (参看图 1-3) 之间有下列关系:

$$\Delta\lambda = K(1 - \cos\alpha) \quad (1-16)$$

在 (1-16) 式中常数 K 与散射物质的本性无关, 与所用 X 光的波长 λ 也无关。由 (1-16) 式中可以看出: $\Delta\lambda$ 随 α 而增加, 当 $\alpha = 180^\circ$ 时, 即散射光与入射的方向正相反时, $\Delta\lambda$ 最大。散射物质中有电子飞出, 它的速度随 $\Delta\lambda$ 增加而增加。

按照光的经典散射或瑞利 (Rayleigh) 散射理论, 散射微粒 (它是电偶极子) 在光的电场作用下作受迫振动, 由此发出的光——散射光与入射光有相同的频率, 也就是说散射不应引起光的波

长改变,这显然与康普顿观察到的实验事实不符。

现在我们用光子学来说明这种现象。如图1-3所示,具有能量 $h\nu$ 的 X 光光子 (图中的○) 沿 x 轴的方向向散射物质中的电子 (图中的●) 撞击。令 $h\nu'$ 为碰撞后光子的能量, v 为碰撞后电子的速度。碰撞后光子与电子进行的方向分别和 x 轴成 α 角和 β 角。如 m 为电子的质量,则碰撞后电子的动能为 $\frac{1}{2}mv^2$, 动量为 mv 。根据光子学说的

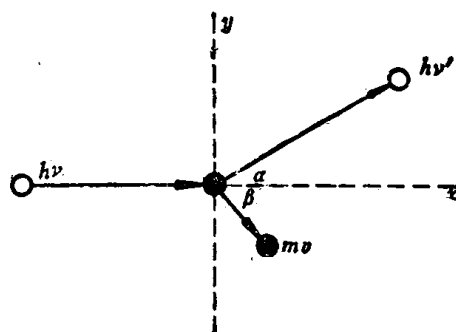


图1-3 康普顿效应

的第(5)条假定,光子与电子碰撞时服从能量守恒和动量守恒定律,所以

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-17)$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \alpha + mv \cos \beta \quad (1-18)$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \alpha - mv \sin \beta \quad (1-19)$$

在(1-17)式中我们忽略了电子自散射物质逸出所需的能量 E_0 。如果散射物质是由原子量小的元素组成的,那末 E_0 通常只有 X 光光子的能量 $h\nu$ 的几千分之一,所以略去 E_0 是可以的。在(1-18)和(1-19)两式中 $h\nu/c$ 是光子的动量[参看(1-12)式], (1-18)式表示动量沿 x 轴的分量的守恒, (1-19)式表示动量沿 y 轴的分量的守恒。在写出(1-17)—(1-19)式时,我们假定 $v \ll c$ 。事实上 v 是很大的,所以(1-17)—(1-19)式最好代以相对论的公式

$$h\nu = h\nu' + m_0c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-(v/c)^2}} - 1 \right) \quad (1-20)$$

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \alpha + \frac{m_0v}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \cos \beta \quad (1-21)$$

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \alpha - \frac{m_0v}{\sqrt{1-(v/c)^2}} \sin \beta \quad (1-22)$$

从(1-20)—(1-22)式中可以消去 v 和 β , 并注意 $\lambda = c/\nu$, 则得

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \alpha) \quad (1-23)$$

比较(1-16)和(1-23)式,得到 $K = \frac{h}{m_0c} = 2.426 \text{ pm}$, 这一数值和准确度很高的实验测定结果完全符合。这样,光子学说又得到了一个有力的实验支持。我国物理学家吴有训在康普顿效应方面有重要的贡献。

6. 原子能量的不连续性——氢原子光谱和玻尔理论 上面我们讲了光能的不连续性,现在我们要讨论原子能量的不连续性。原子能量的不连续性的实验根据主要是从原子光谱的研究中得来的。