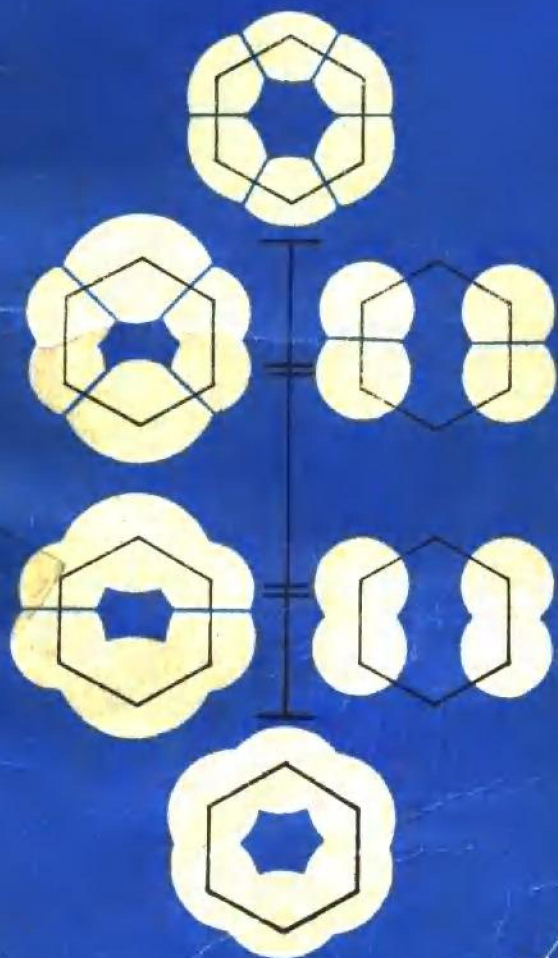


# 物质结构导论

李俊清 何天敬 王 俭 刘凡镇 编



# 物质结构导论

李俊清 何天敬  
王 俭 刘凡镇 编

中国科学技术大学出版社

1990·合肥

## 内 容 简 介

本书是根据作者在中国科学技术大学讲授物质结构(结构化学)课程的讲义改编而成的。书中介绍了原子、分子和固体的量子理论以及测定物质结构的常用实验方法,着重阐述了分子轨道理论及其应用。

本书可作为大学化学各专业物质结构课程的教科书,亦可作为物理、生物等有关专业了解分子结构的参考书。

## 物 质 结 构 导 论

李俊清 何天敬 王 俭 刘凡镇 编

责任编辑:吴茂英 封面设计:沈晓丽

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号)

中国科学技术大学印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

\*

开本: 850×1168/32 印张: 20.5 字数: 532千

1990年10月第1版 1990年10月第1次印刷

印数: 1—3000册

ISBN 7-312-00194-7/O·74 定价: 4.80元

## 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的旨在使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：（1）非相对论量子力学的基本原理；（2）原子的电子结构和原子光谱；（3）分子结构和分子光谱；（4）固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点（分子轨道理论，能带论等）来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、分子轨道的主要计算方法（从头计算法等）、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，使学生打下了更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于对具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部

分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

# 目 录

## 前言

## 第一章 量子力学基础

1.1 量子概念的提出	( 1 )
1.1.1 光的波动性与黑体辐射	( 1 )
1.1.2 量子概念的提出	( 4 )
1.2 辐射的粒子性	( 6 )
1.2.1 光电效应	( 6 )
1.2.2 康普顿 (Compton) 效应	( 8 )
1.2.3 辐射的波粒二象性	( 9 )
1.3 关于原子结构的早期理论	( 10 )
1.3.1 电子的确定	( 10 )
1.3.2 汤姆森 (Thomson) 的原子模型	( 11 )
1.3.3 原子核的发现	( 11 )
1.3.4 卢瑟福 (Rutherford) 的原子模型	( 11 )
1.3.5 原子结构的玻尔 (Bohr) 理论	( 12 )
1.4 物质的波动性	( 15 )
1.4.1 德布洛意 (de Broglie) 假设	( 15 )
1.4.2 微观粒子的波动性	( 16 )
1.5 微观粒子状态的描述	( 17 )
1.5.1 微观粒子的状态	( 18 )
1.5.2 波函数的统计解释	( 19 )
1.5.3 波函数的标准化条件	( 21 )
1.5.4 态迭加原理	( 21 )
1.6 不确定 (测不准) 原理	( 22 )
1.6.1 平面波迭加成波包	( 22 )
1.6.2 坐标和动量的不确定关系	( 24 )

1.6.3	能量和时间的不确定关系	(26)
1.7	薛定谔 (Schrödinger) 方程	(27)
1.7.1	Schrödinger 方程的得来线索	(27)
1.7.2	定态 Schrödinger 方程	(30)
1.8	在势箱中运动的粒子	(32)
1.8.1	Schrödinger 方程的求解	(32)
1.8.2	解的讨论	(35)
1.9	算符和力学量	(38)
1.9.1	算符的一般概念	(38)
1.9.2	线性算符和厄密 (Hermite) 算符	(38)
1.9.3	本征值方程	(39)
1.9.4	算符和力学量的关系	(40)
1.9.5	Hermite 算符的两个性质	(41)
1.9.6	力学量的平均值	(43)
1.9.7	对易算符及其力学量	(44)
1.10	氢原子 Schrödinger 方程的解	(45)
1.10.1	原子的玻恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) 近似	(45)
1.10.2	分离变量	(47)
1.10.3	$\Phi(\varphi)$ 方程的解	(48)
1.10.4	$\Theta(\theta)$ 方程的解	(49)
1.10.5	$R(r)$ 方程的解	(52)
1.11	关于氢原子解的讨论	(59)
1.11.1	波函数 $\psi_{n, l, m}$ 是 $\hat{H}$ , $\hat{M}^2$ 和 $\hat{M}_z$ 的共同本征函数	(59)
1.11.2	塞曼 (Zeeman) 效应	(64)
1.11.3	氢原子的维里 (virial) 定理	(65)
1.12	氢原子的电子分布图	(67)
1.12.1	径向分布图	(67)

1.12.2	角度分布图	(69)
1.12.3	空间分布图	(72)
1.13	电子自旋和角动量耦合	(72)
1.13.1	电子自旋	(72)
1.13.2	角动量耦合	(77)
习题		(79)

## 第二章 多电子原子

2.1	变分法	(82)
2.1.1	变分原理	(82)
2.1.2	变分法	(83)
2.2	氦原子基态的变分处理	(85)
2.2.1	氦原子的 Schrödinger 方程	(85)
2.2.2	原子单位	(86)
2.2.3	单电子近似	(86)
2.2.4	反对称波函数和泡利 (Pauli) 原理	(88)
2.2.5	氦原子基态的变分处理	(89)
2.3	自洽场方法	(94)
2.3.1	氦原子总能量的表达式	(94)
2.3.2	哈特利-福克 (Hartree-Fock) 方程	(97)
2.4	中心力场近似	(100)
2.4.1	中心力场近似	(100)
2.4.2	屏蔽常数和轨道指数	(103)
2.5	原子内电子的排布	(107)
2.5.1	Pauli 原理	(107)
2.5.2	能量最低原理	(108)
2.5.3	洪特 (Hund) 规则	(110)
2.6	原子的状态和原子光谱项	(110)
2.6.1	电子组态与原子状态	(110)
2.6.2	原子光谱项	(112)



2.6.3	举例说明原子光谱项的写法	(114)
2.7	原子光谱	(119)
2.7.1	原子发射光谱和原子吸收光谱	(119)
2.7.2	原子光谱项所对应的能级	(120)
2.7.3	原子光谱的选择定则	(123)
2.8	定态微扰理论	(124)
2.8.1	非简并情况下的定态微扰理论	(124)
2.8.2	简并情况下的定态微扰理论	(129)
2.9	定态微扰理论的简单应用	(130)
2.9.1	氦原子基态的微扰处理	(130)
2.9.2	氢原子的一级斯塔克 (Stark) 效应	(133)
习题		(135)

### 第三章 双原子分子

3.1	氢分子离子	(137)
3.1.1	分子轨道表示为原子轨道的线性组合	(137)
3.1.2	$H_2^+$ 的线性变分处理	(139)
3.1.3	积分 $\alpha, \beta$ 和 $S$ 的计算	(141)
3.1.4	$H_2^+$ 的共价键	(145)
3.2	分子轨道理论	(149)
3.2.1	Born-Oppenheimer 近似和非相对论近似	(149)
3.2.2	单电子近似 (轨道近似)	(150)
3.2.3	LCAO 近似	(151)
3.2.4	电子的填充规则	(152)
3.3	形成共价键的条件	(153)
3.3.1	能量相近原则	(153)
3.3.2	最大重叠原则	(156)
3.3.3	对称性匹配原则	(157)
3.4	同核双原子分子	(159)
3.4.1	双原子分子的分子轨道的类型和符号	(159)

3.4.2	从H到F的原子轨道能量和基电子组态 …	(162)
3.4.3	第一周期的同核双原子分子和离子 ……	(162)
3.4.4	第二周期的同核双原子分子 ……	(163)
3.5	异核双原子分子 ……	(167)
3.5.1	异核分子轨道的形成和键矩 ……	(167)
3.5.2	异核双原子分子的成键情况举例 ……	(168)
3.6	双原子分子的光谱项 ……	(170)
3.6.1	双原子分子的分子轨道分类 ……	(170)
3.6.2	双原子分子的光谱项 ……	(171)
3.6.3	常见电子组态的光谱项 ……	(173)
3.6.4	分子状态的对称性 ……	(173)
3.6.5	双原子分子的光谱项举例 ……	(178)
3.7	价键理论及其对H <sub>2</sub> 分子的处理 ……	(178)
3.7.1	海特勒-伦敦 (Heitler-London) 对H <sub>2</sub> 的 处理 ……	(178)
3.7.2	价键理论的要点 ……	(182)
	习题 ……	(183)

#### 第四章 分子的对称性与群论基础

4.1	对称元素和对称操作 ……	(186)
4.1.1	对称元素和对称操作的定义 ……	(186)
4.1.2	对称元素和对称操作的类型 ……	(187)
4.2	对称操作的乘积、乘法表 ……	(191)
4.2.1	对称操作的乘积 ……	(191)
4.2.2	对称元素和对称操作之间的一般关系 ……	(192)
4.2.3	分子全部对称操作集合的性质 乘法表 ……	(194)
4.3	群的基本概念 ……	(196)
4.3.1	群的定义 ……	(196)
4.3.2	群的几个例子 ……	(197)
4.3.3	子群、类和群的同构 ……	(198)

4.4	对称点群	(200)
4.4.1	对称点群	(200)
4.4.2	分子对称性的系统分类法	(206)
4.4.3	实例	(208)
4.5	群的表示	(212)
4.5.1	对称操作的矩阵形式	(212)
4.5.2	群的表示	(217)
4.6	群的不可约表示的性质	(222)
4.6.1	“广义正交定理”及其推论	(222)
4.6.2	群的特征标表	(226)
4.6.3	可约表示的分解	(230)
4.7	基函数	(233)
4.7.1	基函数	(233)
4.7.2	对称性匹配的线性组合 (SALC) 投影算子 法	(234)
4.8	群论和量子力学	(237)
4.8.1	本征函数是不可约表示的基	(237)
4.8.2	能级的简并度等于不可约表示的维数	(239)
4.9	群论在化学键和分子力学中的应用	(240)
4.9.1	杂化轨道 ( $D_{3h}$ 对称性)	(240)
4.9.2	休克尔 (Hückel) 分子轨道 (HMO) 理论 苯分子	(242)
4.9.3	分子振动 $H_2O$ 分子	(245)
4.10	直乘积表示、分支规则	(247)
4.10.1	直积表示	(247)
4.10.2	对称直积和反称直积	(249)
4.10.3	选择定则	(250)
4.10.4	分支规则	(251)
	习题	(253)

## 第五章 多原子分子

5.1 从头算法 (ab initio) .....	(257)
5.1.1 哈特利-福克-罗汤 (Hartree-Fock-Roothaan) 方程 (HFR) 方程 .....	(257)
5.1.2 从头算法 .....	(260)
5.1.3 基函数的选择 .....	(261)
5.2 分子轨道的近似计算方法 .....	(263)
5.2.1 CNDO 法 .....	(264)
5.2.2 EHMO 法 .....	(265)
5.3 Huckel 分子轨道法 .....	(266)
5.3.1 Huckel 近似 .....	(266)
5.3.2 丁二烯 HMO 久期方程的解 .....	(268)
5.3.3 离域能 .....	(272)
5.4 HMO 方法的应用 .....	(273)
5.4.1 链共轭多烯和单环平面共轭多烯 .....	(273)
5.4.2 无机共轭分子 .....	(274)
5.4.3 离域 $\pi$ 键形成的条件 .....	(276)
5.4.4 电荷密度 .....	(277)
5.4.5 键级 .....	(277)
5.4.6 自由价 .....	(273)
5.4.7 分子图 .....	(279)
5.5 杂化轨道理论 .....	(280)
5.5.1 杂化轨道 .....	(280)
5.5.2 杂化轨道中的系数 .....	(282)
5.5.3 $sp, sp^2$ 和 $sp^3$ 等性杂化轨道 .....	(284)
5.5.4 不等性杂化轨道 .....	(288)
5.5.5 $d-s-p$ 杂化 .....	(289)
5.6 离域分子轨道和定域分子轨道 .....	(289)
5.6.1 两种分子轨道的特点 .....	(289)

5.6.2	两种分子轨道间的变换	(292)
5.7	缺电子分子和多中心键	(296)
5.7.1	硼烷的电子结构	(296)
5.7.2	其它缺电子分子	(298)
5.8	分子的几何构型	(299)
5.8.1	三原子分子的几何构型——沃尔斯 (Walsh) 规则	(300)
5.8.2	多原子分子的几何构型——价电子对互斥理论	(304)
	习题	(304)
<b>第六章 络合物结构和配位场理论</b>		
6.1	络合物的价键理论	(306)
6.1.1	价键理论	(306)
6.1.2	价键理论的成功和局限性	(308)
6.2	晶体场理论	(309)
6.2.1	正八面体配位场的势能函数	(309)
6.2.2	在正八面体配位场中 $d$ 轨道的能级分裂	(312)
6.2.3	正四面体场中 $d$ 轨道的能级分裂	(318)
6.2.4	高自旋态和低自旋态	(320)
6.2.5	晶体场稳定化能 (CFSE)	(322)
6.2.6	络合物的畸变和姜-泰勒 (Jahn-Teller) 效应	(323)
6.3	络合物的分子轨道理论	(324)
6.3.1	配位体群轨道	(324)
6.3.2	络合物的分子轨道	(327)
6.3.3	络合物中的 $\pi$ 键	(329)
	习题	(330)
<b>第七章 分子光谱</b>		
7.1	光的吸收和发射	(331)

7.1.1	带状光谱	(331)
7.1.2	微扰理论	(333)
7.1.3	光的吸收和发射	(335)
7.2	Born-Oppenheimer 近似	(340)
7.2.1	Born-Oppenheimer 近似	(340)
7.2.2	双原子分子	(342)
7.2.3	双原子分子的平动	(342)
7.2.4	双原子分子的相对运动	(344)
7.2.5	双原子分子的转动	(345)
7.2.6	双原子分子的振动	(346)
7.3	双原子分子的转动光谱	(352)
7.3.1	双原子分子转动的能级和波函数	(352)
7.3.2	选择定则	(352)
7.3.3	转动光谱	(354)
7.3.4	非刚性转子模型	(355)
7.3.5	同位素效应	(357)
7.4	双原子分子的振动光谱	(358)
7.4.1	选择定则	(358)
7.4.2	振动光谱	(359)
7.4.3	非谐振子模型	(359)
7.4.4	势能曲线和离解热的计算	(362)
7.4.5	振-转相互作用, 谱带的精细结构	(364)
7.5	双原子分子的电子光谱	(367)
7.5.1	双原子分子的电子状态和电子跃迁的选择定则	(367)
7.5.2	谱带系的一般结构	(369)
7.5.3	夫兰克-康登 (Franck-Condon) 原理	(371)
7.5.4	电子跃迁的离解	(373)
7.5.5	谱带的精细结构	(374)

7.6	双原子分子的喇曼 (Raman) 光谱	(375)
7.6.1	Raman 效应	(375)
7.6.2	振动 Raman 光谱	(378)
7.6.3	转动 Raman 光谱	(379)
7.6.4	振-转 Raman 光谱	(380)
7.7	多原子分子的转动光谱	(381)
7.7.1	转动动能	(382)
7.7.2	多原子分子的转动光谱	(384)
7.7.3	多原子分子的转动 Raman 光谱	(386)
7.8	多原子分子的振动光谱	(387)
7.8.1	正则振动	(387)
7.8.2	特征频率	(397)
7.8.3	影响吸收谱的因素	(398)
7.9	多原子分子的电子光谱	(400)
7.9.1	跃迁类型	(400)
7.9.2	生色基和助色基	(401)
7.9.3	自由电子模型	(401)
7.10	光电子能谱 (PES)	(402)
7.10.1	紫外光电子能谱 (UPS)	(404)
7.10.2	X 光电子能谱 (XPS)	(408)
7.10.3	俄歇 (Auger) 电子能谱	(410)
	习题	(411)

## 第八章 分子的电性、磁性和分子间力

8.1	极化与分子的偶极矩	(412)
8.1.1	电介质中的静电现象	(412)
8.1.2	内场强的计算	(414)
8.1.3	变形极化	(415)
8.1.4	取向极化	(417)
8.1.5	偶极矩和极化率的测定	(419)

8.1.6	偶极矩与分子的对称性	(423)
8.2	分子间作用力	(423)
8.2.1	取向作用	(424)
8.2.2	诱导作用	(426)
8.2.3	色散作用	(429)
8.3	磁化率与分子结构	(433)
8.3.1	分子的磁性与分子结构	(433)
8.3.2	磁化率的测定	(439)
8.4	核磁共振 (NMR)	(440)
8.4.1	核的磁矩	(440)
8.4.2	核磁共振	(443)
8.4.3	化学位移	(443)
8.4.4	自旋-自旋耦合	(445)
8.5	电子顺磁共振 (EPR)	(447)
8.5.1	电子自旋磁矩	(447)
8.5.2	电子顺磁共振	(447)
8.5.3	顺磁共振谱的精细结构和超精细结构	(448)
	习题	(450)

## 第九章 晶体的几何结构和 X 射线衍射

9.1	晶体的特征	(452)
9.1.1	稀释态和凝聚态物质	(452)
9.1.2	晶体的特征	(453)
9.2	空间点阵	(456)
9.2.1	结点	(456)
9.2.2	周期	(457)
9.2.3	原胞	(457)
9.2.4	布喇菲 (Bravais) 格子	(458)
9.3	晶格的周期性和基矢	(458)
9.3.1	一维的 Bravais 格子	(458)



9.3.2	一维的复式格子 .....	(459)
9.3.3	三维情况 .....	(460)
9.4	分数坐标和晶面符号 .....	(467)
9.4.1	晶列和晶面 .....	(467)
9.4.2	分数坐标 .....	(469)
9.4.3	晶面符号 .....	(470)
9.5	晶体的对称性 .....	(471)
9.5.1	$n$ 重旋转轴 .....	(471)
9.5.2	$n$ 重象转轴 .....	(474)
9.5.3	$n$ 重螺旋轴 .....	(475)
9.5.4	滑移反映面 .....	(475)
9.6	晶系和 Bravais 原胞 .....	(476)
9.6.1	三斜晶系 .....	(477)
9.6.2	单斜晶系 .....	(477)
9.6.3	正交晶系 .....	(478)
9.6.4	四方晶系 .....	(478)
9.6.5	三方晶系 .....	(478)
9.6.6	六方晶系 .....	(478)
9.6.7	立方晶系 .....	(478)
9.6.8	群的国际符号 .....	(480)
9.6.9	晶体的 32 个点群 .....	(840)
9.7	圆球的堆积 .....	(482)
9.7.1	等径圆球的堆积 .....	(482)
9.7.2	不等径圆球的堆积 .....	(485)
9.8	晶体几何结构的常见类型 .....	(488)
9.8.1	Cu 型 ( $A_1$ 型) .....	(488)
9.8.2	$\alpha$ -Fe 型 ( $A_2$ 型) .....	(489)
9.8.3	Mg 型 ( $A_3$ 型) .....	(489)
9.8.4	金刚石型 ( $A_4$ 型) .....	(490)