

# 原子价理论

J. N. 默雷尔

(英) S. F. A. 凯特尔 著

J. M. 特德

科学出版社

# 原子价理论

J. N. 默雷尔  
〔英〕S. F. A. 凯特尔 著  
J. M. 特 德

文振翼 姚惟馨 等译  
戴树珊 孙聚昌 等校

科 学 出 版 社

1 9 7 8

## 内 容 简 介

本书主要讨论原子价的量子理论，也介绍了现代量子化学的基础知识。

全书共 18 章。前九章介绍量子力学的基本原理，及与原子价理论有关的基本概念和数学方法，例如，原子轨道、对称性、角动量等。后九章分别讨论分子轨道理论、价键理论、配位场理论及它们的若干应用，主要是在有机化学中的应用。本书的最后是问题提示和问题答案。这些问题实际上可看成是前面各章的例题和部分公式的数学推导。

本书可供高等院校化学专业学生，从事教学和科研工作的有关人员参考。

J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Ledder

### VALENCE THEORY

(Second Edition)

John Wiley, 1970

### 原子价理论

J. N. 默 雷 尔

[英] S. F. A. 凯 特 尔 著

J. M. 特 德

文振翼 姚惟馨 等译

戴树珊 孙聚昌 等校

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1978 年 11 月 第 一 版 开本：787 × 1092 1/32

1978 年 11 月 第一次印刷 印张：14 3/4

印数：0001—34,830 字数：338,000

统一书号：13031 · 837

本社书号：1194 · 13—4

定价：1.50 元

## 译 者 的 话

原子价理论,即关于原子间结合力的本性的理论,早在近代化学的萌芽时期就出现了。但是,在原子价的量子理论创立之前,一直没有满意地解决。1927年,海特勒和伦敦用量子力学成功地处理了氢分子问题,这是原子价量子理论的开端,迄今已近半个世纪。半个世纪以来,尤其是近25年来,由于新的实验成果的不断促进,理论模型的日臻完善和计算技术的飞跃发展,这个理论取得了巨大进展,在解决有关化学问题方面起到了积极作用,日益受到化学工作者的重视和广泛应用。

本书是根据 J. N. 默雷尔、S. F. A. 凯特尔和 J. M. 特德合著的《原子价理论》一书的第二版(1970年版)翻译的。该书内容较全,取材较新。作为一本教科书,基本上反映出原子价理论的近貌。书中对量子力学的基本原理和数学方法做了适当介绍后,系统地论述了几种主要的原子价理论及其若干应用。特别是讨论了50年代以后才发展起来的关于某些有机反应的反应能力及反应机理的研究成果。此外,作者用较大篇幅对书中的习题做了提示和详尽解答,对于理解和运用书中的概念和方法颇有帮助。因此,遵照伟大领袖和导师毛主席关于“洋为中用”的教导,我们译出本书,供有关人员参考。限于译者水平,译文定有不少错误和不当之处,希望读者批评指正。

参加翻译工作的有文振翼、姚惟馨、张世文、王刚毅、郝纪祥、张国鼎同志,参加校订工作的有孙聚昌、江仁寿同志。全书由戴树珊同志负责校订。

# 目 录

符号和缩写 .....	vi
第一章 原子理论基础 .....	1
习题 .....	10
第二章 恒定势场中的电子 .....	11
习题 .....	15
第三章 氢原子 .....	16
习题 .....	30
第四章 多电子原子和周期表 .....	32
第五章 原子价理论的基本原理 .....	41
习题 .....	66
第六章 量子力学的数学基础 .....	69
6.1 公设 .....	69
6.2 变分和微扰理论 .....	78
习题 .....	85
第七章 多电子体系的波函数 .....	87
7.1 反对称规则 .....	87
7.2 玻恩-奥本海默近似 .....	89
第八章 对称性 .....	93
8.1 对称群引论 .....	93
8.2 群的表示 .....	100
8.3 群论在原子价问题中的应用 .....	107
习题 .....	117
第九章 角动量和原子能级 .....	118
9.1 角动量算符 .....	118
9.2 原子能级 .....	121

9.3	泡利不相容原理的效应 .....	129
9.4	原子光谱 .....	134
9.5	氦原子 .....	136
9.6	罗素-桑德斯谱项的能量 .....	146
	习题 .....	147
<b>第十章 分子轨道理论: 它对双原子分子电子结构的应 用 .....</b>		<b>148</b>
10.1	氢分子离子 .....	148
10.2	同核双原子分子的分子轨道 .....	154
10.3	相关图 .....	162
10.4	异核双原子分子 .....	165
10.5	不相交规则 .....	173
10.6	更完善的计算 .....	175
10.7	自洽场方程和分子轨道能量 .....	178
	习题 .....	184
<b>第十一章 价键理论: 它对双原子分子的应用 .....</b>		<b>185</b>
11.1	氢分子 .....	185
11.2	同核双原子分子 .....	188
11.3	异核双原子分子 .....	192
	习题 .....	196
<b>第十二章 多原子分子中的化学键 .....</b>		<b>198</b>
12.1	双原子分子的 MO 理论和 VB 理论的比较 .....	198
12.2	氢分子的精确波函数 .....	203
12.3	VB 和 MO 理论中杂化的作用 .....	205
12.4	多原子分子的 MO 理论 .....	211
12.5	价键理论和分子中的原子法 .....	218
12.6	分子积分 .....	226
	习题 .....	229
<b>第十三章 配位场理论 .....</b>		<b>231</b>
13.1	简单晶体场理论 .....	231

13.2	弱场络合物的详细晶体场理论	237
13.3	强场络合物	248
13.4	自旋-轨道耦合	254
13.5	分子轨道理论	257
13.6	四面体络合物和平面正方形络合物	266
13.7	尧翰-泰勒效应	271
13.8	过渡金属络合物的电子光谱	273
13.9	结论	277
	习题	278
第十四章 缺电子分子的电子结构		280
14.1	乙硼烷的结构	280
14.2	硼原子之间的三中心轨道	285
14.3	硼多面体	288
14.4	其它缺电子结构	291
14.5	缺电子的判据	291
	习题	292
第十五章 有机分子的 $\pi$ 电子理论		293
15.1	小引	293
15.2	休克尔分子轨道理论	296
15.3	应用对称性确定休克尔轨道	305
15.4	共轭环多烯和休克尔 $4n + 2$ 规则	309
15.5	芳香性和反芳香性	313
15.6	非经典结构	320
15.7	含杂原子分子	323
15.8	休克尔理论的评价	326
15.9	在 $\pi$ 电子理论中引进电子相互作用项	333
15.10	$\pi$ 电子分子的自由电子模型	337
	习题	338
第十六章 有机化学的电子理论		340
16.1	引言	340

16.2	共振论及其与休克尔理论的关系 .....	341
16.3	饱和体系中的诱导效应 $I_o$ .....	348
16.4	不饱和体系的诱导效应 $I_a$ .....	353
16.5	超共轭 .....	357
16.6	有机化学电子理论的现状 .....	359
第十七章	有机化学中的反应及相对反应活性 .....	361
17.1	引言 .....	361
17.2	芳香化合物的亲电取代 .....	363
17.3	孤立分子近似 .....	364
17.4	定域理论 .....	368
17.5	亲核攻击和自由基攻击 .....	370
17.6	反应活性指标的比较 .....	372
17.7	取代基对反应活性的影响 .....	374
17.8	周环反应 .....	376
	习题 .....	385
第十八章	弱化学键 .....	386
18.1	范德华力 .....	386
18.2	给予体-接受体型络合物 .....	388
18.3	氢键 .....	393
18.4	夹心式化合物 .....	397
	习题提示 .....	401
	习题解答 .....	411
	人名对照表 .....	457
	索引 .....	459

# 符号和缩写

## 基本常数

- $e$  电子电荷,  $4.803 \times 10^{-10}$  静电系单位  
 $m$  电子质量,  $9.107 \times 10^{-28}$  克  
 $c$  光速,  $2.998 \times 10^{10}$  厘米·秒<sup>-1</sup>  
 $h$  普朗克常数,  $6.626 \times 10^{-27}$  尔格·秒  
 $\hbar$  波耳兹曼常数,  $1.381 \times 10^{-16}$  尔格·度<sup>-1</sup>  
 $a_0$  玻尔半径, 0.529 埃  
 $R$  里德堡常数,  $109737$  厘米<sup>-1</sup>(核质量取为无限大)

## 算符

- $\mathcal{H}$  完整哈密顿算符或完整电子哈密顿算符  
 $H$  未严格定义的单电子哈密顿算符  
 $H_i^{\dagger}$  原子实哈密顿算符( $\mathcal{H}$ 中与电子  $i$  的坐标有关的项)  
 $F$  自洽场算符  
 $L^2, L_x, S^2, S_x, J^2, J_x, L_+, L_-$ , 等等, 角动量算符  
 $\hat{\sigma}$  反对称化算符  
 $\nabla^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ , 在动能算符中出现

## 波函数

- $\phi$  原子轨道  
 $\psi$  分子轨道  
 $\Psi$  完全波函数或多电子波函数  
 $\alpha, \beta$  自旋波函数  
 $\psi\alpha \equiv \psi, \psi\beta \equiv \bar{\psi}$  自旋-轨道

## 积分

$\int \dots dv$  对全部电子的空间坐标积分

$\int \dots ds$  对自旋坐标积分

$\int \dots d\tau$  同时对空间和自旋坐标积分

$\mathcal{E}_{r,i} \equiv \int \Psi_r \mathcal{E} \Psi_i d\tau$

$\mathbf{H}_{r,i} \equiv \int \phi_r \mathbf{H} \phi_i d\tau$  (或  $dv$ )

$S_{r,i} \equiv \int \Psi_r \Psi_i d\tau$  或  $\int \phi_r \phi_i d\tau$  (或  $dv$ )

$\alpha \equiv \int \phi_\mu \mathbf{H} \phi_\mu dv$ , 休克尔库仑积分

$\beta \equiv \int \phi_\mu \mathbf{H} \phi_\nu dv$ , 休克尔共振积分

$Q$  库仑能

$A$  交换能(定义在价键理论中)

$J_{r,i} \equiv \int \int \phi_r(i) \phi_i(j) (1/r_{ij}) \phi_r(i) \phi_i(j) dv_i dv_j$   
 $K_{r,i} \equiv \int \int \phi_r(i) \phi_i(j) (1/r_{ij}) \phi_i(i) \phi_r(j) dv_i dv_j$  } 分别为双电子库仑积分和交换积分

$\tau_{\mu\nu} \equiv \int \int \phi_\mu(i) \phi_\nu(j) (1/r_{ij}) \phi_\mu(i) \phi_\nu(j) dv_i dv_j$ ,  $P$ -方法中出现的原子轨道之间的双电子积分

## 其它符号

$A$  电子亲和能

$c$  展开系数

$F_\mu$  自由价指标

$\mathcal{F}_\mu$  前线电子密度

$i = \sqrt{-1}$

$I$  电离势

$I_\sigma$  和  $I_x$  诱导效应

$I.R.$  不可约表示

$k$  速度常数

$K$  平衡常数

$L_\mu$  定域能

LCAO 原子轨道的线性组合

$x = (\alpha - E)/\beta$ , 休克尔理论中的无量纲的参量

MO 分子轨道

$N$  归一化系数

$N_\mu$  杜瓦数

$p_{\mu\nu}$   $\pi$  键键级

$P$ -方法 帕里塞尔, 帕尔和波普尔提出的方法, 用来处理  $\pi$  电子理论中的电子相

- 相互作用
- $q_{\mu}$  原子  $\mu$  上的  $\pi$  电子电荷
- R 共振效应
- S 超离域性
- SCF 自洽场
- V 势能
- Z 核电荷
- $Z_{\mu}$  布朗反应活性指标
- $\delta_{rs}$  克隆尼克德耳塔符号 ( $=0, r \neq s; =1, r = s$ )
- $\Delta$  晶体场分裂参量
- $\xi$  斯雷特轨道指数
- $\lambda$  波长
- $\nu$  频率
- $\pi$  休克尔理论中定义的极化因子
- $\rho$  电荷密度
- $\chi$  用于群论中的特征标
- 其它符号当在正文中出现时自有定义,群论符号定义在第八章

## 能量转换表

	尔格·分子 <sup>-1</sup>	千卡·克分子 <sup>-1</sup>	电子伏	厘米 <sup>-1</sup>
1尔格·分子 <sup>-1</sup>	1	$1.44 \times 10^{13}$	$6.24 \times 10^{11}$	$5.04 \times 10^{15}$
1千卡·克分子 <sup>-1</sup>	$6.95 \times 10^{-14}$	1	$4.34 \times 10^{-2}$	350
1电子伏	$1.60 \times 10^{-12}$	23.1	1	8068
1厘米 <sup>-1</sup>	$1.99 \times 10^{-16}$	$2.86 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-4}$	1

这是一个等值但不等同的单位表。例如,厘米<sup>-1</sup>不是一个能量单位,但它使普朗克-爱因斯坦关系同能量联系起来。

2

# 第一章 原子理论基础

宏观物体的行为是用经典力学的牛顿定律描述的。原子微粒的行为则是用量子力学的定律来描述的。这两方面的定律都是以实验为根据。我们虽然不能推导出经典方程

$$\text{力} = \text{质量} \times \text{加速度}$$

但是，由于它对经典力学中的问题能够给出正确的解答而被确认下来。我们也应用同样的见解看待量子力学方程；最终的检验是这些方程的解与实验相符合。

可见光的干涉和衍射性质表明光具有波动性。麦克斯韦证明，可见光是一般电磁辐射的一部分，它以恒定的速度（ $c$ ）在空间运动（在真空中  $c = 2.998 \times 10^{10}$  厘米/秒），其振幅就是谐振动的电场与磁场强度。这种辐射以它的频率（ $\nu$ ）或波长（ $\lambda$ ）为特征，而以  $c = \nu\lambda$  的关系，把  $c$  与  $\nu$ ， $\lambda$  联系起来。电磁波谱可粗略地分为如图 1.1 所示的几个区域。

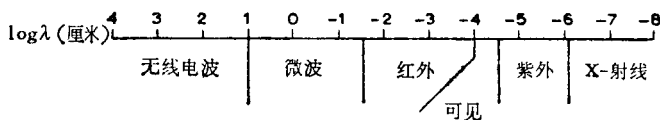


图 1.1 电磁波谱

物体发射或者吸收电磁辐射以与其环境建立一种平衡。在平衡时，辐射（通常叫做黑体辐射）的强度依赖于温度，并且遵从图 1.2 所示的分布。普朗克曾经指出，假定黑体包含所有频率的能吸收或放出辐射的振子，则这种分布就可以理解。但是，要与实验结果相符，需进一步假定，一个发射出频率  $\nu$  的

辐射的振子只能取分立的能量  $h\nu$ 。  $h$  称为普朗克常数，等于  $6.6 \times 10^{-27}$  尔格·秒。  $h\nu$  称为能量子。这是原子体系(振子)

只能以分立的能量状态存在的第一个提示。

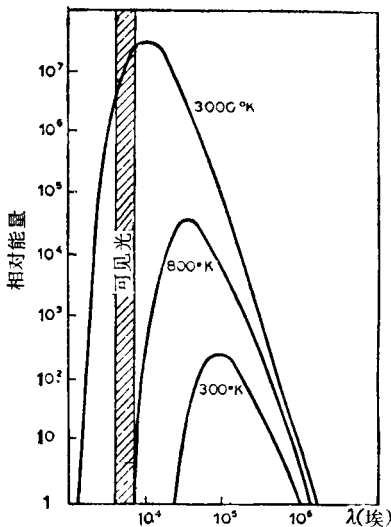


图 1.2 作为温度函数的黑体辐射能量分布

当光照在金属上面时，可以击出电子。这是不奇怪的，因为光是一种电磁辐射。但是这种光电效应的细节不能用光的波动性完满解释。人们发现，金属不发射电子，除非光的频率大于某个最低值，当频率高于这个值时，击出的电子数目与光的强度成正比，而其能量仅是频率的函数。爱因斯坦指出，如果光的行为象是一束粒子流，而每个光粒子具有

能量  $h\nu$ ，则上述结果就可以理解。他预计击出电子的动能可由下式给出：

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - W \quad (1.1)$$

$W$  是从金属移去一个电子所需要的最低能量 ( $W$  称为功函数)。这个结果后来为实验所证实。普朗克黑体观察的结果可与爱因斯坦光电效应合并，将能量与频率用下式联系起来：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

此式称为普朗克-爱因斯坦关系式，它适用于原子振子和光。

1911年卢瑟福提出了他的原子模型，这个模型的基本思想今天仍保持不变。原子直径约为 $10^{-8}$ 厘米（ $10^{-8}$ 厘米称为1埃）。 $\alpha$ 粒子（ $\text{He}^{2+}$ ）散射实验证明在原子中散射中心是一个很小的带正电荷的核（直径 $10^{-13}$ — $10^{-12}$ 厘米）。这个核被占有原子体积其余空间的电子所围绕。电子的质量是质子质量的 $5.4 \times 10^{-4}$ 倍。

原子核结构的细节可以留给物理学家去说明。为了化学的目的，我们可以说原子核包含有质子和中子，二者有相同的质量，前者带有与电子的电荷相等但符号相反的电荷，而后者是中性的。虽然卢瑟福在较早的年代已经猜测到中子的存在，但到1932年中子才被查德威克所发现。在一个中性原子中电子的数目等于质子的数目，这个数目也就是原子序数。

质量数是质子数与中子数之和。对于一个给定的原子序数，原子有不同的质量数是可能的。这些原子称为同位素。例如，我们知道铅的五种同位素，具有质量数206, 207, 208, 210和214。这些同位素都有82个质子，用不同的中子数来凑成其质量数。天然存在的铅原子量是207.2<sup>1)</sup>， $^{206}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}$ 是最丰富的，并且以几乎相等的数量出现。

按照经典力学，卢瑟福原子不可能是一个静止体系。因为，若真的是静止体系，电子要落入原子核。即使是电子围绕着正电荷运动的动力学模型，在经典力学上也是不稳定的，因为电子将与核的电场相互作用，不断辐射能量，而螺旋状地落入原子核。然而，在没有外加刺激的情况下，原子并不产生辐射，而当它们受到刺激时，原子也只是发射出自己特有频率的不连续辐射。

氢原子能放出位于可见光谱区的四种波长的光（ $\lambda =$

---

1) 最新的标度是基于原子量（原书误写为原子序数——译者注）为12的碳的最常见的同位素

6563, 4861, 4341, 4102 埃)。在 1895 年,巴尔麦进行了富有启发性的观察,他观察到这四个数(波长)适合下面公式:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (\text{厘米}^{-1}) \quad (1.3)$$

式中  $n = 3, 4, 5$  和  $6$ ,  $R$  是里德堡常数,等于  $109678 \text{ 厘米}^{-1}$ 。后来,其它的谱线在红外和紫外区被发现,里兹指出它们的波长能适合类似的公式

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (1.4)$$

氢原子发射光谱中的五个线系,已被发现了,并且以发现者的名字来命名

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 2, 3, 4 \cdots \text{拉曼}$$

$$n_1 = 2, \quad n_2 = 3, 4, 5 \cdots \text{巴尔麦}$$

$$n_1 = 3, \quad n_2 = 4, 5, 6 \cdots \text{帕邢}$$

$$n_1 = 4, \quad n_2 = 5, 6, 7 \cdots \text{布雷克特}$$

$$n_1 = 5, \quad n_2 = 6, 7, 8 \cdots \text{芬德}$$

其它原子没有这样简单的光谱图,但是在所有的情况下谱线都能够适合类似(1.4)的公式,虽然  $n_1$  和  $n_2$  未必是整数。

1913 年玻尔提出了原子结构理论,解释了这些光谱实验。他的理论是基于电子绕核作轨道运动的经典力学。为了解释电子不会螺旋状地落入原子核,他引入了一个量子条件,即只有一些特别的轨道是允许的。他进一步假定,若吸收辐射或放出辐射而产生能量差,而辐射的频率是通过普朗克-爱因斯坦关系式与能量差相联系,那么电子才能够从一个轨道跳到另一个轨道。

借对轨道类型和允许的电子跃迁类型附加一定的条件,玻尔即能使他的理论适用于氢原子光谱,里兹公式中的整数,就与玻尔理论中的所谓量子数相沟通。然而,真正的成功并

不是对光谱图的解释，而是用基本常数给出了里德堡常数的数值，即<sup>1)</sup>

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c} \quad (1.5)$$

它与实验值符合到 0.02%。

十年间玻尔理论主要是由玻尔本人和萨默菲尔德用来解释光谱现象。但是，这种理论基本上是一种修修补补的理论，其量子条件不是自然产生的，而是为了与实验相符所强加的。这个理论的一个更加严重的缺点是不能解释除氢原子以外的其它原子谱线的精细结构。

从麦克斯韦的电磁方程能够表明，如果电磁辐射是由能量为  $h\nu$  的波包构成，则这些波包具有动量  $\frac{h\nu}{c}$ 。1923 年康普顿用实验证实了这一点，在这个实验里用石墨中的电子来散射 X 射线并产生自由电子。借分析 X 射线频率的改变（作为散射角的函数），他证明了光子与电子的碰撞遵守经典力学中能量与动量守恒定律，还证明了 X 射线的动量确实是  $\frac{h\nu}{c}$  或  $\frac{h}{\lambda}$ ，这就再一次有力地说明了光的微粒性。

以上我们所涉及到的，对于经典物理工作者来说不是太难接受的。最使经典物理工作者困惑不解的问题是光的波-粒二象性，在衍射和干涉现象中光的行为象波；在光电效应和康普顿效应中光的行为象粒子流。

1923 年德布罗意把相对性观念与普朗克和爱因斯坦的观念联系起来。相对论将能量与质量相关联，而  $E = h\nu$  将能量与频率相关联，二者结合就给出了质量与频率间的关系，换句话说，物质象光一样，也具有波的性质。德布罗意预期动

1) 本书所用的标准符号在前面已有规定 (vii 页)。

量为  $p$  的粒子,有相关联的波长

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.6)$$

这也是光子的动量所适用的同样关系式<sup>1)</sup>。

例如,通过 100 伏的电位差被加速的电子,具有 100 电子伏(1 电子伏 =  $1.6 \times 10^{-12}$  尔格)的动能,对这样的电子(质量  $9.1 \times 10^{-28}$  克)来说,  $\frac{p^2}{2m} = 1.6 \times 10^{-10}$ ,  $p = 5.4 \times 10^{-19}$  克·厘米·秒<sup>-1</sup>,  $\lambda = 1.2 \times 10^{-8}$  厘米。

由波动产生衍射图,需要一个有规则间隔(数量级与  $\lambda$  相同)的衍射中心系统。具有约  $10^{-8}$  厘米间隔的光栅存在于离子的或金属的晶体中,德布罗意关系后来被戴维逊和革末(1927)以及汤姆逊(1928)借观察与 X 射线衍射图相类似的衍射图所证实,这种图是以电子束轰击金属晶体而得到的。

因此,实验证明,物质和辐射都具有波-粒二象性。在某些条件下它们表现出一个波所应有的性质,在其它条件下,则表现出粒子流所应有的性质,这取决于实验时所赋予的条件。然而,必须强调,我们不要把物质和辐射处理为一个包罗一切的本体的两个不同方面。例如,电子有电荷和质量,但光子既没有电荷也没有静质量。当 X 射线轰击晶体时所产生的衍射图,与用电子流轰击同样的晶体时所产生的衍射图可能具有

---

1) 在经典非相对论力学中,质量和动量的联系用下式表示:

$$p = mv$$

在相对论力学中代之为

$$p = \frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

此处的  $m$  现今称为静质量。一个有静质量的核子,若以光速运动,则有无限大的动量。然而,光子具有数值为零的静质量和由方程(1.6)所给出的有限动量。(原书式中无根号,有误。)