

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. $(nxc\pi)$ 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_e	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($nxc\pi$)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($nxc\pi$)数	358
10. 结构类型与稳定性	361
11. 分子片取代规则	361
§ 8-4 ($nxc\pi$)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

多原子分子光谱概论	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

§ 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. 镧系位移试剂.....	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	§ 15-5 氢键的本质	586
1. AB型二元化合物	569	§ 15-6 分子间氢键及分子内氢键	
2. AB ₂ 型二元化合物	570	和氢键型晶体	591
3. 二元化合物的演变结构	572	1. 分子间氢键	591
§ 14-6 硅酸盐晶体的结构与泡令规则	572	2. 分子内氢键	594
1. 含有有限硅氧基团的硅酸盐晶体	572	§ 15-7, 氢键的形成对于化合物的物理	
2. 链型硅酸盐	573	和化学性质的影响	595
3. 层型硅酸盐	574	1. 对沸点和熔点的影响	595
4. 泡令规则	574	2. 对溶解度、溶液密度和粘度的影响	597
参考书目	576	3. 对酸性的影响	597
问题与习题	576	4. 对介电常数的影响	598
第十五章 范德华引力和氢键, 分子型		5. 对红外光谱和拉曼光谱中 O-H 键	
和氢键型的晶体结构	578	或 N-H 键的特征振动频率的影响	598
§ 15-1 范德华引力的本质	578	参考书目	598
1. 静电力(葛生力)	578	问题与习题	598
2. 诱导力(德拜力)	579	附录	600
3. 色散力(伦敦力)	580	1. 常用物理常数表	600
4. 范德华引力中三种作用能所占的比例	580	2. 化学上重要的点群的特征标表	601
§ 15-2 非金属单质的晶体结构	581	3. 何处查阅有关结构化学的数据	611
§ 15-3 分子型晶体的结构	583	4. 结构化学中的常用缩写	615
§ 15-4 范德华引力与物质的物理化学		5. 正交曲线坐标系	617
性质的关系	583	6. 氢分子离子的精确解及 σ 、 π 、 δ 轨道	618
1. 范德华引力与物质的沸点和熔点	583	7. 离子半径、共价半径、金属原子半径	
2. 熵效应与熔点的关系	585	及范德华半径	620
3. 范德华引力与溶解度	585	中外文人名对照表	628