

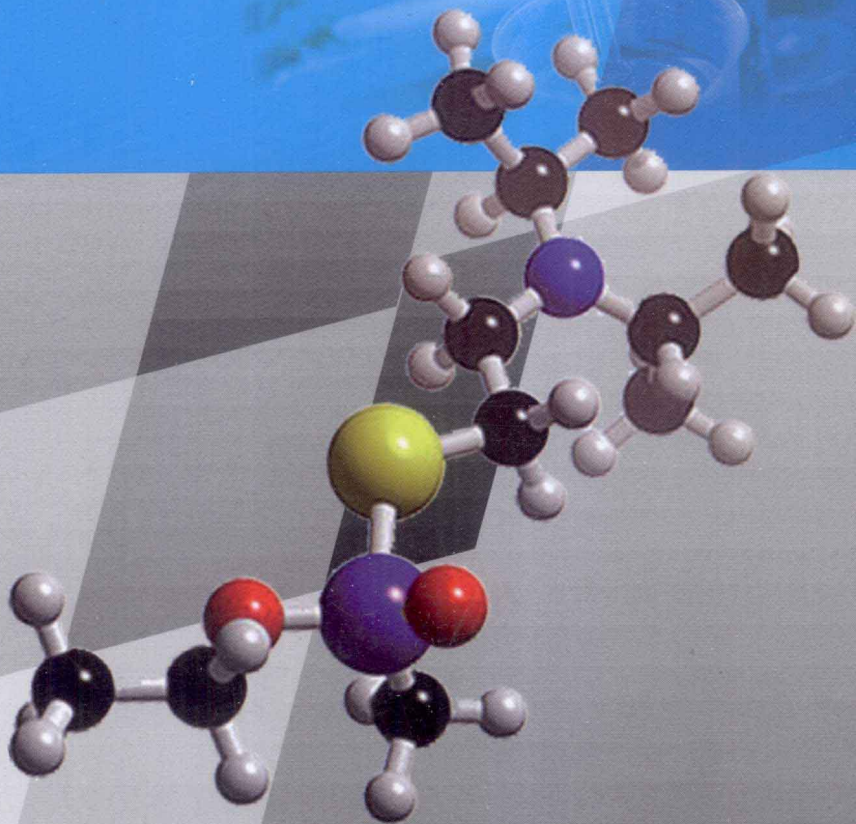
高等学校教材

Chemistry

# 简明结构化学教程

第三版

夏少武 编著



化学工业出版社

高等学校教材

# 简明结构化学教程

第三版

夏少武 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材是《简明结构化学教程》的第三版, 简明介绍了结构化学的相关理论知识, 具体内容包括量子力学基础, 原子的结构与性质, 分子的对称性, 分子轨道理论, 价键理论, 配合物的化学键理论, 分子的物理性质及次级键, 结构分析方法简介, 晶体结构。力求做到基本概念、基本理论严谨, 反映科学的进展, 突出重点, 深入浅出, 有利于读者的学习和理解。

本教材适合用作高等院校结构化学课程教材, 也可供相关科研人员参考使用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

简明结构化学教程/夏少武编著. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2011. 8

高等学校教材

ISBN 978-7-122-12043-4

I. 简… II. 夏… III. 结构化学-高等学校-教材 IV. O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 155948 号

---

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 顾淑云

装帧设计: 杨 北

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 390 千字 2011 年 12 月北京第 3 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

## 第三版前言

本书于2001年出版第二版，至今已过去10年了，今天看起来，书中有些内容需要更新，有些内容需要深入与加强，因此作者在原书的基础上进行了大幅度的修改与补充，甚至有整章重新编写，作为第三版出版。

本书以化学键理论、结构与性质的关系、结构的测定方法三条主线编写，仍然保持简明的特点，突出主要内容，全书共分九章。

(1) 重写量子力学基础一章。①增加了量子力学实验基础一节，介绍了黑体辐射，光电效应内容；②原书以假设形式介绍量子力学基本原理，大部分是二十年前的写法。我们做了更新，选取张永德教授所著《量子力学》(2002年)采用的五点假设，认为更具有科学性。由于态叠加原理可包含在波函数假设中，本章不再作为五点假设提出，引入平均值假设(测量假设)。因篇幅的限制，第五点假设选用泡利原理，不采用全同性原理。

(2) 修订了第二章(原子的结构和性质)。①重写了四个量子数的物理意义，更换了电子密度角度分布图；②增加了“原子体系的自洽场方法”，主要目的是介绍中心平均力场近似；重写了电子自旋假设；③说明了引入光谱项的原因：由于多电子原子体系薛定谔方程关于势能项的计算不够准确，因而解得的波函数精确度不够，所以应用波函数不能解释光谱的精细结构，采用角动量的耦合可较好地解释光谱精细结构。

(3) 修改第三章分子的对称性，引入点群分类表。

(4) 修订第四章分子轨道理论。①引入维里定理，讨论 $H_2^+$ 形成过程中动能与势能变化；②增加分子的电子组态和键级；③删掉三张图及相关内容。

(5) 修订第五章价键理论。增加了价键理论与分子轨道理论的比较。

(6) 修订第六章配合物化学键理论，重写了配合物分子轨道理论初步一节，增加了金属夹心配合物、硼烷和缺电子多中心键各一节。

(7) 修订了第七章分子的物理性质及弱化学键。重写了分子的磁学性质，增加了次级键内容，精简了分子电学性质与分子间作用力内容。

(8) 将第八章结构分析方法简介分成两部分：①分子光谱；②电子能谱(新增加的内容)；删去了多原子分子的振动光谱与紫外光谱中的部分内容。

(9) 重写了第九章晶体结构。①强调应用布拉维准则划分十四种空间点阵型式，不能用它划分晶系；②增加晶体的宏观特性；③重写了晶体微观对称性、X射线分析方法，增加了单晶结构分析法；④重写了固体能带理论；⑤增加了等径圆球密堆积空隙。

本书各章习题详细解答，参见《简明结构化学学习指导(附习题及解答)》一书(化学工业出版社，2004年)。

希望第三版的《简明结构化学教程》能够做到基本概念、基本理论严谨，反映科学的进展，突出重点，深入浅出，有利于读者的学习与理解。

感谢化学工业出版社杨菁编辑对修订教材出版给予的支持与帮助。

夏少武

2011年5月于青岛科技大学

## 第二版前言

结构化学，主要是研究原子、分子和晶体结构以及结构与性能之间相互关系的一门基础科学。近几十年，这门科学获得迅速发展，结构化学观点不仅渗透到化学各个分支学科领域，同时在生物、材料、矿冶、地质等技术科学中也得到应用。

本书对第一版的内容进行了修改与补充，增加了分子对称性一章（第三章），重写了配合物分子轨道理论初步介绍（第六章四节）与金属键和金属的一般性质（第九章九节）两节。增加了习题答案和索引，改正了原书的印刷错误。

本书在内容的选材上突出了实用性。选择了化学键理论（第四、五、六章）、分子光谱（第八章）、晶体化学（第九章）等为主要内容，使学生通过对化学键理论的学习，为深入学习有关的知识打下基础；通过对分子光谱的学习，为应用红外、紫外-可见光谱对物质进行定性定量分析打下基础；通过对晶体组成结构与性能之间关系的学习，为催化、材料科学的学习打下基础。考虑到物质的物理性质在工程中应用较多，还编写了分子的物理性质及弱化学键一章（第七章）。其他章节的介绍都是为以上内容服务的。如第一章只讲清楚本书所必需的量子力学基础知识。第二章主要介绍构成化学键的基石——原子轨道。第三章通过对分子对称性的介绍，目的是认识分子结构的特点，以求说明分子的有关性质，并为深入学习、广泛应用化学键理论、光谱和晶体结构等打下基础。章末附有习题，便于学生学习。

结构化学所介绍的理论内容较深，开始学习有一定难度，尤其是第一章量子力学基础知识，它是本书的难点。根据多年的教学体会，以戴维逊-革末电子衍射实验为中心讲述电子的波粒二象性，阐明德布罗意波的统计解释；以假设形式介绍量子力学基本原理，是比较成功的。

本书主要是为40学时左右的选修课、65学时左右的必修课编写的。对于有“\*”的标题，40学时选修课可不讲；对有“\*\*”的标题，根据教学情况可讲部分内容。对于65学时必修课，则可考虑讲授本书的绝大部分内容。

本书的主要对象是化工类及有关专业的大学生、研究生。

在此特别要感谢南开大学赵学庄教授；福州大学陈天明教授；哈尔滨工业大学徐崇泉教授；北京化工大学曹维良教授；西北轻工业学院李临生教授；广东工学院黄柳书教授；华东理工大学马树人教授等提出的宝贵意见，作者根据这些意见对本书进行了修改和补充。

本书是山东省改革试点课程系列教材之一，获得2001年山东省教学成果奖。

由于本人水平有限，书中不当之处难免，敬请读者批评指正。

夏少武

2001年于青岛

# 第一版前言

结构化学，主要是研究原子、分子和晶体结构以及结构与性能之间相互关系的一门基础科学。近几十年，这门科学获得迅速发展，结构化学观点不仅渗透到化学各个分支学科领域，同时在材料、矿冶、地质等技术科学中也得到应用。

自 1978 年化工类及有关专业开设结构化学课以来，还没有看到一本适合工科院校教学要求的教材。考虑到工科院校的培养方向，笔者根据自己十余年的教学体会，编写了这本书。

本书在内容的选材上突出了实用性。选择了化学键理论（三、四、五章）、分子光谱（七章）、晶体化学（八章）等为主要内容：使学生通过对化学键理论的学习，为深入学习有关的知识打下基础；通过对分子光谱的学习，为应用红外、紫外——可见光谱对物质进行定性定量分析打下基础；通过对晶体组成结构与性能之间关系的学习，为催化、材料科学的学习打下基础。考虑到物质的物理性质在工程中应用较多，还编写了分子的物理性质及弱化学键一章（六章）。其他章节的介绍都是为以上内容服务的。如第一章只讲清楚本书所必需的量子力学基础知识；第二章主要介绍构成化学键的基石——原子轨道。关于分子对称性，考虑化工类专业特点及时数限制则不予以介绍。至于点群，则在晶体学点群中简单讲述。每章最后一节为基本例题解。章末附有习题，便于学生学习。

本书的编写始终遵循理论来自实践又指导实践的原则。因此在讲述一些重要理论时，都要介绍理论的实验基础，并讲述理论在具体问题上的应用。

本书所介绍的基本概念、基本原理要求清晰准确。考虑工科院校课程设置多，学生阅读时间较少，因此对认为应该介绍的内容，力争作到较详细地叙述，多利用一些图表说明。文字要求深入浅出，尽量使学生不感到内容抽象难懂，便于读者自学。

笔者认为一本大学教材，不仅要介绍知识，而且要适当地介绍思考问题的方法。因此，在编写此书时对这一点作了初步尝试，即在讲述某些科学家的工作时，适当地介绍其创造性的思维方法，目的是培养学生用微观结构的观点和方法来分析、解决化学问题的能力。

结构化学所介绍的理论内容较深，开始学习有一定难度，尤其第一章量子力学基础知识，它是本书的难点。根据多年的教学体会，以戴维逊-革末电子衍射实验为中心讲述电子的波粒二象性，阐明德布罗意波的统计解释；以假设形式介绍量子力学基本原理，是比较成功的。

本书主要是为 40 学时左右的选修课、60 学时左右的必修课编写的。对于有“\*”的标题，40 学时选修课可不讲；对有“\*\*”的标题，根据教学情况可讲部分内容。对于 60 学时必修课，则可考虑讲授本书的绝大部分内容。

对于本书内容，曾在 1994 年 7 月青岛化工学院召开的“工科（师范）结构化学教学研究讨论会”上讨论过，代表们提出许多有益的建议。特别要感谢南开大学赵学庄教授；福州大学陈天明教授；哈尔滨工业大学徐崇泉教授；北京化工大学曹维良教授；西北轻工业学院李临生教授；广东工学院黄柳书副教授；化东理工大学马树人副教授；辽阳石油化工高等专科学校田春云、李昼副教授等提出的宝贵意见，作者根据这些意见对本书进行了修改和补充。

在此，还要特别感谢邓丛豪院士，他那献身于科学与教育事业的精神催人前进，是他使笔者对量子化学的学习深入了一个层次，进而走向科研之路，因此才有可能编写出本书。

由于本人水平有限，书中不当之处难免，敬请读者批评指正。

夏少武

1994.6 年于青岛

# 目 录

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 第一章 量子力学基础 .....                   | 1  |
| 一、量子力学产生的背景 .....                  | 1  |
| 1. 黑体辐射与光电效应 .....                 | 1  |
| 2. 实物粒子的波粒二象性 .....                | 4  |
| 3. 德布罗意波的统计解释 .....                | 6  |
| 二、不确定关系 .....                      | 7  |
| 1. 不确定关系的表述 .....                  | 7  |
| 2. 应用 .....                        | 8  |
| 三、量子力学的基本假设 .....                  | 9  |
| 1. 波函数 .....                       | 9  |
| 第二章 原子结构 .....                     | 24 |
| 一、类氢原子 .....                       | 24 |
| 1. 类氢原子的定态薛定谔方程 .....              | 24 |
| 2. 球坐标系的分离变量法 .....                | 25 |
| 3. 三个方程的求解与量子数 .....               | 26 |
| 4. 类氢原子的波函数 .....                  | 29 |
| 二、量子数的物理意义 .....                   | 31 |
| 1. 主量子数 $n$ .....                  | 31 |
| 2. 角动量与角量子数 $l$ .....              | 32 |
| 3. 磁量子数 $m$ .....                  | 32 |
| 三、原子轨道和电子密度图形 .....                | 33 |
| 1. 概述 .....                        | 33 |
| 2. 原子轨道与电子密度径向分布 .....             | 33 |
| 3. 原子轨道角度分布与电子密度角度分布 .....         | 35 |
| 四、多电子原子的结构 .....                   | 38 |
| 1. 氢原子的薛定谔方程 .....                 | 38 |
| 2. 中心力场近似 .....                    | 38 |
| 3. 屏蔽效应 .....                      | 40 |
| 4. 原子体系的哈特利 (Hartree) 自洽场方法 .....  | 41 |
| 第三章 分子的对称性与分子点群 .....              | 56 |
| 一、对称操作与对称元素 .....                  | 56 |
| 1. 旋转轴和旋转操作 .....                  | 56 |
| 2. 镜面和反映操作 .....                   | 58 |
| 3. 对称中心和反演操作 .....                 | 58 |
| 4. 象转轴和旋转反映操作 .....                | 59 |
| 二、分子点群 .....                       | 60 |
| 1. 群的定义 .....                      | 60 |
| 2. 对称操作群 .....                     | 60 |
| 2. 力学量的算符表示 .....                  | 12 |
| 3. 量子力学的基本方程 .....                 | 14 |
| 4. 平均值假设 .....                     | 15 |
| 5. 泡利 (Pauli) 不相容原理 .....          | 15 |
| 四、一维无限深方势阱 .....                   | 17 |
| 1. 能量 .....                        | 18 |
| 2. 波函数 .....                       | 19 |
| 五、基本例题解 .....                      | 20 |
| 习题 .....                           | 22 |
| 五、电子的自旋与自旋波函数 .....                | 42 |
| 1. 施登-盖拉赫 (Stern-Gerlach) 实验 ..... | 42 |
| 2. 电子自旋假设 .....                    | 43 |
| 3. 自旋与自旋在磁场方向分量的表达式 .....          | 43 |
| 4. 自旋轨道与自旋波函数 .....                | 43 |
| 六、基态原子核外电子排布的原则 .....              | 44 |
| 1. 泡利 (Pauli) 不相容原理 .....          | 44 |
| 2. 能量最低原理 .....                    | 44 |
| 3. 洪德 (Hund) 规则 .....              | 45 |
| 七、原子的量子态和光谱项 .....                 | 46 |
| 1. 电子组态与原子量子态 .....                | 46 |
| 2. 原子光谱项 .....                     | 48 |
| 八、原子电离能、电子亲和能和电负性 .....            | 49 |
| 1. 原子电离能和电子亲和能的定义 .....            | 49 |
| 2. 原子的电负性 .....                    | 50 |
| 九、基本例题解 .....                      | 52 |
| 习题 .....                           | 55 |



|                                    |            |                                         |     |
|------------------------------------|------------|-----------------------------------------|-----|
| 3. 群的乘法表 .....                     | 61         | 1. 分子的偶极矩 .....                         | 66  |
| 4. 分子点群的分类 .....                   | 62         | 2. 分子的旋光性 .....                         | 67  |
| 5. 分子点群的判别 .....                   | 65         | 四、基本例题解 .....                           | 68  |
| 三、分子的偶极矩和旋光性的预测 .....              | 66         | 习题 .....                                | 69  |
| <b>第四章 分子轨道理论</b> .....            | <b>71</b>  | 1. 分子的电子组态与键级 .....                     | 86  |
| 一、氢分子离子 .....                      | 71         | 2. 同核双原子分子 .....                        | 86  |
| 1. 氢分子离子的薛定谔方程 .....               | 71         | 3. 异核双原子分子 .....                        | 89  |
| 2. 变分法简介 .....                     | 72         | 五、休克尔分子轨道法和共轭分子结构 .....                 | 91  |
| 3. 用线性变分法求解 $H_2^+$ 的薛定谔方程 .....   | 73         | 1. 休克尔分子轨道法 .....                       | 91  |
| 4. 变分法处理 $H_2^+$ 所得主要结果的分析 .....   | 75         | 2. 离域 $\pi$ 键形成条件和类型 .....              | 98  |
| 二、简单分子轨道理论 .....                   | 78         | 3. 离域效应 .....                           | 99  |
| 1. 简单分子轨道理论的要点 .....               | 79         | 4. 超共轭效应 .....                          | 100 |
| 2. 应用简单分子轨道理论处理 $H_2$ 的结果 .....    | 82         | 六、前沿轨道理论与轨道对称守恒原理 .....                 | 100 |
| 三、分子轨道的类型、符号和能级顺序 .....            | 83         | 1. 前沿轨道理论 .....                         | 100 |
| 1. 类型和符号 .....                     | 83         | 2. 分子轨道对称守恒原理 .....                     | 102 |
| 2. 能级顺序 .....                      | 85         | 七、基本例题解 .....                           | 104 |
| 四、双原子分子的结构和性质 .....                | 86         | 习题 .....                                | 106 |
| <b>第五章 价键理论</b> .....              | <b>108</b> | 2. 实验检验 .....                           | 114 |
| 一、海特勒-伦敦处理氢分子的结果 .....             | 108        | 四、杂化轨道理论 .....                          | 114 |
| 1. 简介海特勒-伦敦法解 $H_2$ 分子的薛定谔方程 ..... | 108        | 1. 杂化轨道理论要点 .....                       | 115 |
| 2. 氢分子的全波函数 .....                  | 110        | 2. 等性杂化轨道的主要类型 .....                    | 117 |
| 二、价键理论的要点及对简单分子的应用 .....           | 112        | 3. $sp$ 不等性杂化 .....                     | 119 |
| 1. 价键理论的要点 .....                   | 112        | 五、价电子对互斥理论 (VSEPR) .....                | 119 |
| 2. 价键理论对简单分子的应用 .....              | 112        | 1. VSEPR 判断分子几何构型的规则 .....              | 119 |
| 三、价键理论与简单分子轨道理论比较 .....            | 112        | 2. 应用 VSEPR 分析实例 .....                  | 119 |
| 1. 理论比较 .....                      | 113        | 六、基本例题解 .....                           | 121 |
| <b>第六章 配合物的化学键理论</b> .....         | <b>124</b> | 习题 .....                                | 123 |
| 一、概述 .....                         | 124        | 2. 配体的 $\sigma$ 群轨道 .....               | 131 |
| 二、配合物的价键理论 .....                   | 125        | 3. $\pi$ 分子轨道 .....                     | 133 |
| 三、晶体场理论 .....                      | 125        | 五、 $\sigma$ - $\pi$ 配键及有关配合物 .....      | 135 |
| 1. 中心离子 d 轨道能级的分裂 .....            | 126        | 1. 金属羰基配合物中的 $\sigma$ - $\pi$ 配键 .....  | 135 |
| 2. 中心离子 d 电子的排布——高自旋态和低自旋态 .....   | 128        | 2. $\pi$ 配合物的 $\sigma$ - $\pi$ 配键 ..... | 136 |
| 3. 晶体场稳定化能 .....                   | 130        | 3. 金属夹心配合物 .....                        | 136 |
| 4. 姜-泰勒 (Jahn-Teller) 效应 .....     | 130        | 六、硼烷与缺电子多中心键 .....                      | 137 |
| 四、配合物的分子轨道理论初步 .....               | 131        | 1. 硼烷的定义与分类 .....                       | 137 |
| 1. 金属离子的原子轨道分组 .....               | 131        | 2. 三中心双电子键 .....                        | 138 |
|                                    |            | 3. 惠特规则 .....                           | 139 |

|                              |            |                                  |     |
|------------------------------|------------|----------------------------------|-----|
| 七、基本例题解 .....                | 140        | 习题 .....                         | 141 |
| <b>第七章 分子的物理性质及次级键 .....</b> | <b>142</b> |                                  |     |
| 一、分子的电学性质 .....              | 142        | 三、分子间作用力 .....                   | 151 |
| 1. 偶极矩 .....                 | 142        | 1. 范德华力的组成 .....                 | 151 |
| 2. 小分子的极化 .....              | 142        | 2. 兰纳-琼斯 (Lennard-Jones) 势 ..... | 153 |
| 3. 克劳修斯-莫索第方程与德拜方程 .....     | 144        | 3. 分子间作用力对物质物理性质的影响 .....        | 154 |
| 4. 劳伦兹-劳伦茨方程 .....           | 146        | 4. 原子的范德华半径 .....                | 155 |
| * 二、分子的磁性性质 .....            | 147        | 四、次级键 .....                      | 156 |
| 1. 磁化率 .....                 | 147        | 1. 氢键 .....                      | 156 |
| 2. 物质的磁性分类 .....             | 148        | 2. 其他种类的次级键 .....                | 158 |
| 3. 分子磁矩 .....                | 148        | 五、基本例题解 .....                    | 158 |
| 4. 铁磁性、反铁磁性与亚铁磁性 .....       | 149        | 习题 .....                         | 159 |
| 5. 摩尔顺磁磁化率与磁矩的关系 .....       | 150        |                                  |     |
| <b>第八章 结构分析方法简介 .....</b>    | <b>160</b> |                                  |     |
| 一、分子光谱 .....                 | 160        | 7. 紫外-可见光谱及其应用 .....             | 173 |
| 1. 概述 .....                  | 160        | 二、光电子能谱 (PES) .....              | 176 |
| 2. 吸收光谱的几种表示法 .....          | 161        | 1. X 射线光电子能谱 (XPS) .....         | 176 |
| 3. 双原子分子的转动光谱 .....          | 163        | 2. 紫外光电子能谱 (UPS) .....           | 177 |
| 4. 双原子分子的振动光谱 .....          | 166        | 三、基本例题解 .....                    | 178 |
| 5. 多原子分子的振动光谱 .....          | 169        | 习题 .....                         | 180 |
| 6. 拉曼光谱简介 .....              | 171        |                                  |     |
| <b>第九章 晶体结构 .....</b>        | <b>182</b> |                                  |     |
| 一、晶体结构的周期性和点阵 .....          | 182        | 1. X 射线的产生 .....                 | 199 |
| 1. 晶体的宏观通性 .....             | 182        | 2. X 射线衍射的基本原理 .....             | 199 |
| 2. 晶体结构的周期性 .....            | 183        | 3. 布拉格方程 .....                   | 199 |
| 3. 点阵 .....                  | 183        | 4. 常用 X 射线衍射分析方法 .....           | 201 |
| 4. 十四种空间点阵型式 .....           | 185        | 七、固体能带理论 .....                   | 203 |
| 二、晶胞、晶棱和晶面 .....             | 186        | 1. 晶体中电子的能带 .....                | 203 |
| 1. 晶胞和晶胞中微粒的位置 .....         | 186        | 2. 绝缘体、导体、半导体 .....              | 205 |
| 2. 晶面指标 .....                | 188        | 3. 半导体的能带结构 .....                | 205 |
| 3. 晶棱指标 .....                | 189        | 八、等径圆球的密堆积与最密堆积空隙 .....          | 207 |
| 4. 点阵与晶体之间的对应关系 .....        | 189        | 1. 等径圆球的密堆积 .....                | 207 |
| 三、晶体的宏观对称性 .....             | 189        | 2. 最密堆积空隙 .....                  | 208 |
| 1. 晶体的宏观对称元素与对称操作 .....      | 190        | 九、金属晶体 .....                     | 209 |
| 2. 晶体的 32 种宏观对称类型 .....      | 191        | 1. 金属键 .....                     | 209 |
| 3. 七个晶系 .....                | 193        | 2. 单质金属晶体的结构和金属原子半径 .....        | 210 |
| 四、晶体的微观对称性 .....             | 194        | 十、离子晶体结构 .....                   | 211 |
| 五、实际晶体的缺陷 .....              | 196        | 1. 离子晶体的几种典型的结构型式 .....          | 211 |
| 1. 实际晶体与理想晶体 .....           | 196        | 2. 点阵能的计算 .....                  | 212 |
| 2. 实际晶体的缺陷 .....             | 197        | 3. 离子半径 .....                    | 215 |
| 3. 单晶体、多晶体、微晶体 .....         | 198        | 十一、离子晶体结构的鲍林 (Pauling) 规则 .....  |     |
| 六、X 射线晶体结构分析原理 .....         | 198        |                                  |     |

|                        |     |                |     |
|------------------------|-----|----------------|-----|
| 与离子晶体举例 .....          | 216 | 1. 共价晶体 .....  | 218 |
| 1. 鲍林规则 .....          | 216 | 2. 分子晶体 .....  | 218 |
| 2. 离子晶体举例——尖晶石结构 ..... | 217 | 十三、基本例题解 ..... | 219 |
| 十二、共价晶体与分子晶体 .....     | 218 | 习题 .....       | 220 |
| 附录 1 .....             | 222 |                |     |
| 附录 2 参考习题答案 .....      | 223 |                |     |
| 附录 3 索引 .....          | 227 |                |     |
| 参考文献 .....             | 232 |                |     |

# 第一章 量子力学基础

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构，阐述分子和晶体的成因；研究结构与性能之间的关系；以及测定分子和晶体结构实验方法的学科。因此结构化学是化学各学科、各专业的重要基础理论课程。

量子力学是研究微观粒子（电子、原子、分子等）运动规律的理论，是深入探讨物质结构及其性能关系的理论基础。结构化学讨论的对象是分子结构，涉及电子、原子等微观粒子，这些粒子的运动规律服从量子力学基本原理，所以本章的内容是学习结构化学必备的基础知识。

## 一、量子力学产生的背景

人们把牛顿（Newton）力学、热力学、统计力学、麦克斯韦（Maxwell）电磁理论等称为经典物理学，将量子力学以及在其基础上发展起来的量子场论称为量子理论。

19 世纪末，经典物理学已发展得相当完善，大多数物理学家相信，理论上不会有什么新的发现，以后的工作只是如何应用现有的理论解决具体问题及提高计算结果的精确度。可是在 19 世纪末到 20 世纪初，发现了一些新的实验现象，例如黑体辐射、光电效应、原子线状光谱等，都是经典物理学无法解释的。这些现象揭示了经典物理学的局限性，暴露了经典物理学与微观粒子运动规律的矛盾，从而为量子力学的创立提出了要求和准备了条件。

### 1. 黑体辐射与光电效应

#### (1) 黑体辐射与普朗克的量子论

实验证明物体在任何温度下都向周围发射电磁波，即产生辐射，物体发出的辐射能以及辐射能按波长的分布主要取决于物体的温度，所以称这种辐射为热辐射。热辐射是自然界普遍存在的现象。物体发射电磁波的同时也吸收周围其他物体所发射的电磁波。如果物体在单位时间辐射出的能量恰好等于吸收其他物体辐射出来的能量，则辐射过程达到平衡，称之为平衡热辐射。

对于外来的辐射，物体有反射或吸收作用。如果一个物体在任何温度下都能将投射于其上的辐射全部吸收而无反射，这种物体就称为绝对黑体，简称黑体。自然界没有真正的黑体，绝对黑体显然是一种理想模型。一个带有小孔的空腔可以近似看作黑体，如图 1-1 所示。所有射入该小孔的辐射会在空腔内经过多次反射才可能由小孔射出空腔，而每次反射，腔壁都吸收一部分能量，经多次反射后，仅有极微弱的能量从小孔逸出，实际上可以忽略不计，认为空腔中的辐射全部被吸收，因此可以把开有小孔的空腔视为黑体。

现在来研究被包围在空腔内的平衡辐射的性质。在恒定温度  $T$ 、单位体积中，频率在  $\nu$  附近，单位频率间隔的辐射能量，称为辐射能量密度  $E_\nu$ 。实验给出，辐射能量密度  $E_\nu$  按频率  $\nu$  的分布曲线如图 1-2 所示。许多人企图用经典物理学来解释这一能量分布规律，并试图推导出与实验结果相符合的能量分布公式，但都没能成功。维恩（Wien）公式（图 1-2 中虚线所示的 Wien 线）在  $\nu$  比较大时与实验结果符合，而  $\nu$  比较小时则明显不一致。瑞利（Rayleigh）和金斯（Jeans）公式（图 1-2 中虚线所示的 Rayleigh-Jeans 线）在  $\nu$  比较小时与

实验结果较符合, 而  $\nu$  比较大时与实验结果完全不符。它被认为是经典物理学遇到的一个灾难, 称为“紫外灾难”, 这些公式都是建立在能量连续变化基础上推导出来的。

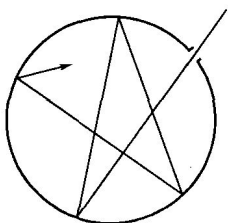


图 1-1 黑体辐射示意

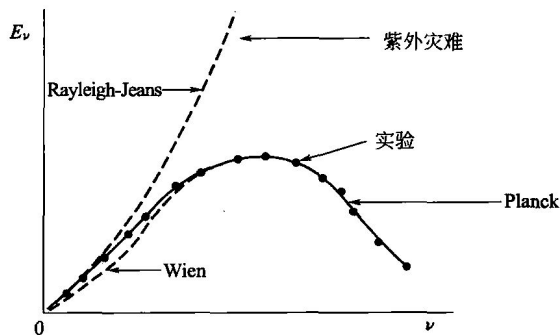


图 1-2 黑体辐射能量分布曲线

[黑点代表实验值 ( $T=1600\text{K}$ ), 实线代表 Planck 公式线]

1900 年普朗克 (Planck) 为了解决上述困难, 在认为辐射体系由带电谐振子组成的基础上假设: 谐振子的振动能量是不连续的, 只能取能量最小单位  $E_0$  的整数倍, 即  $E_0, 2E_0, 3E_0, \dots, nE_0$ 。  $E_0$  的能量值为:

$$E_0 = h\nu \quad (1-1)$$

式中,  $\nu$  是辐射频率;  $h$  是一个与频率无关, 也与辐射性质无关的普适常数, 后来称为普朗克常量, 现在精确测定为:

$$h = 6.626176 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$$

黑体发射或吸收的能量只能是  $E_0$  的整数倍, 这种能量的不连续变化被称为能量量子化, 最小的能量单位  $E_0 = h\nu$  被称为能量子, 或简称量子。基于这个假设, Planck 得到了与实验结果符合得很好的黑体辐射公式 (图 1-2 中实线所示的是普朗克线)。

式(1-1) 在物理学史上犹如一颗闪烁灿烂光辉的明珠, 成为量子理论发展的起点。因为它冲破了经典力学认为吸收或辐射能量只能是连续的思想束缚, 首次提出能量量子化, 开创了物理学的全新时代。

## (2) 光电效应与爱因斯坦的光子学说

当一定频率的光照射到金属表面上, 使电子从金属表面发射出来的现象称为光电效应, 逸出来的电子称为光电子。

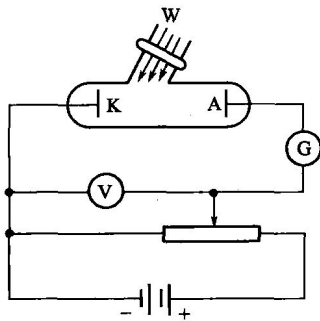


图 1-3 光电效应实验示意

研究光电效应的实验装置如图 1-3 所示。阴极 K 和阳极 A 被封闭在真空管内, 在两极之间加一可变电压, 用来加速或阻挡释放出来的电子。光通过石英小窗 W 照到阴极 K 上, 在光的作用下, 电子从阴极 K 逸出, 并受电场加速而形成电流。

光电效应的实验结果可归纳成以下几点。

① 对于一定的金属, 只有达到或超过某一频率  $\nu_0$  的光才能使电子从金属表面上射出, 低于  $\nu_0$  的光, 无论光多么强, 都没有光电子产生。

② 在满足  $\nu > \nu_0$  的情况下, 光的强度越大, 光电子数目越多, 但光电子的动能只与光的频率  $\nu$  有关, 而与光的强度无关。

③ 光的照射与光电子的产生几乎同时发生, 一般不超过  $10^{-9}\text{s}$ 。

光电效应的实验结果与光的波动性相矛盾。按照经典理论, 认为光是电磁波。光的能量

只取决于光的强度，而与光的频率无关。关于光照的时间问题，从波动观点来看，光能量是均匀分布在它传播的空间中的，由于电子截面很小，要想积累足够能量而释放出来，必须经过较长的时间（几十秒甚至几分钟）。这些都与实验结果不符。

1905年，爱因斯坦（Einstein）推广了普朗克的量子概念，提出光子理论，认为光是由许多微粒组成的，这种粒子称为光子。对于频率为 $\nu$ 的光，每个光子的能量为：

$$E = h\nu \quad (1-2)$$

式中， $h$ 为普朗克常量。当金属中一个电子吸收一个频率为 $\nu$ 的光子时，它立刻获得了这个光子的全部能量 $h\nu$ ，如果这个能量大于挣脱金属对它的束缚而需要的功（脱出功） $W$ 时，其中一部分能量用来克服脱出功 $W$ ，另一部分变成光电子的动能，按能量守恒定律有：

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W = h\nu - h\nu_0 \quad (1-3)$$

式(1-3)称为爱因斯坦光电效应方程。其中 $m$ 为电子的质量， $v$ 为其速度， $\nu_0 = W/h$ 称为光电效应的临阈频率。

应用式(1-3)对光电效应的解释如下。

① 如果入射光的频率过低，以致 $h\nu < W$ ，那么电子就不可能脱离金属表面。即使入射光很强，也就是这种频率的光子数很多，也不会产生光电效应。只有当入射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时，电子才能脱离金属。

② 对于给定金属来说， $W$ 为常量，由式(1-3)可以看出，光子的频率 $\nu$ 越高，光电子的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 就越大，而与光的强度无关。

③ 入射光的强度表示单位时间到达金属表面的光子数。在满足 $\nu > \nu_0$ 的情况下，电子吸收光子的能量才能形成光电子，所以光的强度越大，光电子数目越多。

④ 因为金属中的电子一次吸收入射的光子，所以光电效应的产生无须积累能量的时间。

1917年爱因斯坦又指出光子还有动量。光子在真空中以速度 $c$ 运动，根据相对论公式：

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

同式(1-2)联立，求得质量：

$$m = h\nu/c^2,$$

动量

$$p = h\nu/c$$

波长 $\lambda = c/\nu$ ；所以光子的动量为：

$$p = h/\lambda \quad (1-5)$$

可以看出，光子理论能对光电效应做出成功的解释。

式(1-2)和式(1-5)合起来称为普朗克-爱因斯坦关系。

爱因斯坦光电效应方程提出后，密立根（Millikan）花费了近十年的时间于1916年用精密实验证实了。密立根研究了Na、Mg、Al、Cu等金属的光电效应，测得了Planck常数 $h$ 的精密数值，并与热辐射或其他实验中测得的 $h$ 值很好地符合。密立根因在测量电子电荷和光电效应方面的研究成果而获得了1923年诺贝尔物理学奖。

### (3) 光的波粒二象性

关于光的本质，经历了两个多世纪的争论。早在1672年，牛顿（Newton）就提出微粒说，认为光是由微粒组成的。不久（1678年），惠更斯（Huygens）提出光的波动说。19世纪20年代，由于干涉、衍射等实验证实了光的波动性，光的波动说才被人们普遍接受。19世纪末，电磁场理论确定了光是电磁波。但是，黑体辐射、光电效应等实验结果又促使人们重新认识到光的粒子性，由光子理论所提出的光的粒子性较牛顿的微粒说深刻得多，是认识上

的一个螺旋式上升。

分析大量的实验结果,可以归纳为凡是在与光传播有关的过程中,光表现为波动性;凡是在光与物质相互作用发生转移能量的过程中,光表现为粒子性。光具有双重性质,即波粒二象性。有些现象中光以波动性出现,另一些现象中又以粒子性出现。

光的波粒二象性,深刻地反映在光的能量与动量关系式中:

$$E=h\nu \quad (1-6)$$

$$p=h/\lambda$$

式(1-6)等号左边的能量  $E$  和动量  $p$  体现了光的粒子性,等式右边的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  体现了光的波动性,两者通过普朗克常量联系起来,光是粒子性和波动性的矛盾统一体。式(1-5)和式(1-6)称为普朗克-爱因斯坦关系式。

## 2. 实物粒子的波粒二象性

在相对论力学中,运动速度等于零的物体的质量,称为静止质量。光子总是按光速  $c=2.998\times 10^8\text{ m/s}$  运动,所以光子静止质量为零。电子、原子、分子等粒子的静止质量不为零,凡是静止质量不为零的粒子称为实物粒子<sup>①</sup>。

### (1) 德布罗意 (de Broglie) 波

关于光的波粒二象性的认识,人们从实验中发现了它的波动性,又发现了粒子性;但是对于实物粒子,如电子、原子、分子等,其粒子性(即有一定的质量、电荷,占有一定的空间位置等性质)早已被人们所了解,它们是否存在波动性呢?在普朗克-爱因斯坦的量子论的启发下,法国年轻物理学家德布罗意认为,在历史上对光的研究曾经只看到光的波动性,而忽略了它的粒子性;那么在研究实物粒子的问题上,很可能发生相反的错误,即过分看重其粒子性,而忽视波动性。1923年9~10月他在法国科学院《会议通报》上发表了3篇短文,并于1924年11月向巴黎大学提交了题为《量子理论的研究》的博士论文,总结了他从前的工作,做了更完善的论证和提升。提出实物粒子具有波动性的假设,并称为物质波,以后称之为德布罗意波。对于质量为  $m$ 、运动速度为  $v$  的物体与波长  $\lambda$  的关系表述为:

$$\nu=E/h$$

$$\lambda=h/p \quad (1-7)$$

式中,动量  $p=mv$ ,通常  $v\ll c$  ( $c$  是光速),这是具有深远意义的假设。式(1-7)就是著名的德布罗意关系式。它将公式(1-5)由仅适用于静止质量为零的光,推广到静止质量大于零的实物粒子。显然式(1-7)等号左边的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  体现了实物粒子波动的性质,等号右边的能量  $E$  和动量  $p$  体现了实物粒子的粒子性质,两者通过普朗克常量联系起来。德布罗意把光的“波粒二象性”推广到实物粒子,为量子力学的创建开辟了道路<sup>②</sup>。

根据式(1-7)计算实物客体的波长。

一块石头的质量为  $0.1\text{ kg}$ ,飞行速度  $1\text{ m/s}$ ,德布罗意波的波长为:

$$\lambda=\frac{6.626\times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}}{0.1\text{ kg}\times 1\text{ m/s}}=6.626\times 10^{-33}\text{ m}$$

这个波长  $\lambda$  与氢原子长度之比为  $\frac{1}{10^{23}}$  (数量级之比),因此宏观物体的波动性不会表现出来,而粒子性则是主要的,所以用经典力学来处理宏观物体运动状态是恰当的。

① 实物粒子简称粒子。

② 最初德布罗意的工作很少为人所知,他的工作能受到科学界的重视,爱因斯坦起了重要作用。据德布罗意回忆:1923年我写了博士论文,送给了朗之万,让他决定是否可以作为博士论文接受,他拿不定主意,请爱因斯坦评定。爱因斯坦认为我的博士论文很有价值,促使朗之万接受我的论文。不久之后爱因斯坦向柏林科学院递交了一篇论文,文中强调了我的博士论文思想基础的重要性。爱因斯坦的这篇论文引起了科学家对我的工作的注意。

一个电子的质量  $m=9.110\times 10^{-31}\text{kg}$ , 如果电子在电势差为  $100\text{V}$  的电场中运动, 德布罗意波长为:

$$E=\frac{1}{2}mv^2=\frac{p^2}{2m} \quad p=\sqrt{2mE}$$

代入式(1-7), 则:

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

已知电子电荷  $q=1.602\times 10^{-19}\text{C}$ , 电子的能量  $E$  为:

$$E=qV=1.602\times 10^{-19}\text{C}\times 100\text{V}=1.602\times 10^{-17}\text{J}$$

因此有:

$$\lambda=\frac{6.626\times 10^{-34}}{\sqrt{2\times 9.110\times 10^{-31}\times 1.602\times 10^{-17}}}=1.226\times 10^{-10}\text{m}=122.6\text{pm}$$

这个结果就大不相同了,  $122.6\text{pm}$  差不多相当于 X 射线的波长 (数量级为  $100\text{pm}$ ), 故可显示出波动性, 并可以测量。

由此例可以看出德布罗意波的波长与粒子质量的  $\frac{1}{2}$  次方成反比。由于分子、原子、质子的质量都比电子的质量大得多, 所以它们的波长要比电子的波长短得多。

式(1-7)也使我们进一步看清了普朗克常量的物理意义。普朗克在研究黑体辐射时引进这一常数, 它的意义是量子化的量度。而现在, 经过爱因斯坦和德布罗意的努力, 人们认识到实物粒子也具有波粒二象性, 而在实物粒子的波动性与粒子性之间起桥梁作用的又是普朗克常量, 量子化和波粒二象性是量子力学中最基本的两个概念, 而一个相同的常数  $h$ , 在这两个概念中起着关键作用, 这一事实揭露了这两个重要概念之间有着深刻的内在联系。

普朗克常量  $h$  在所研究的问题中是否可忽略, 取决于体系的波粒二象性是否能表现出来, 所以普朗克常量是波粒二象性显现的标度。在任何表达式中只要有普朗克常量出现, 就意味着有量子力学特征。

## (2) 戴维逊-革末 (Davission-Germer) 镍单晶衍射实验和汤姆逊多晶体衍射实验

由实验来检验德布罗意波假设的正确性。

已知衍射现象是波动的基本特征之一, 运动电子若具有波动性, 应该发生衍射现象。要观察到波的衍射, 要求所设障碍的线度 (即狭缝) 必须相当于或小于这个波长。当时德国科学家劳尔 (Laue) 发现, X 射线通过晶体时能够发生衍射 (晶体相邻原子间的距离与 X 射线波长相当)。

1927 年戴维逊-革末用电子代替 X 射线, 其实验装置如图 1-4 所示。电子从灯丝 K 飞出, 经过电压为  $V$  的加速电场, 再经过一组小孔 D, 成为一束平行的电子射线, 射到单晶镍上, 发生衍射。衍射电子束被探测器搜集, 其强度由灵敏的电流计 G 测出。输入不同的电压  $V$ , 产生不同强度的衍射电子束, 观察衍射电子束的强度与衍射角  $\theta$  的关系, 发现在  $V=54\text{V}$ 、 $\theta=50^\circ$  时衍射电子束强度出现极大值。已知镍单晶相邻平面间距离  $d=0.215\text{nm}$ , 布拉格 (Bragg) 公式为:

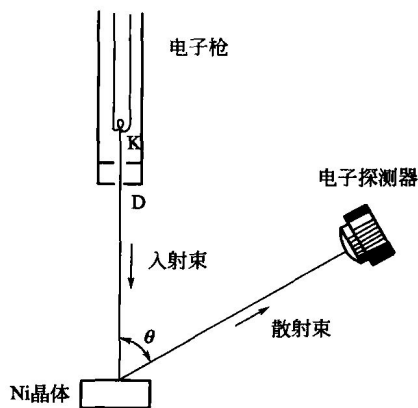


图 1-4 戴维逊-革末电子衍射实验示意



$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

按此式计算的  $\lambda = 0.165\text{nm}$ , 与公式  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mqV}} = 0.167\text{nm}$  计算结果基本一致。这就

有力地证明了电子的波动性, 证明了德布罗意假设的正确性。

汤姆逊 (Thomson) 将一定速度的电子束投射到 Au、Pt、Al 等金属箔片 (多晶体) 上, 在照相底片上, 得到的衍射图形是一系列明暗交替的同心环, 如图 1-5。这些底片, 在世界上几所最大的物理实验室中受到仔细的检查, 没有发现任何疑点, 由此德布罗意波被实验出色地证实了。

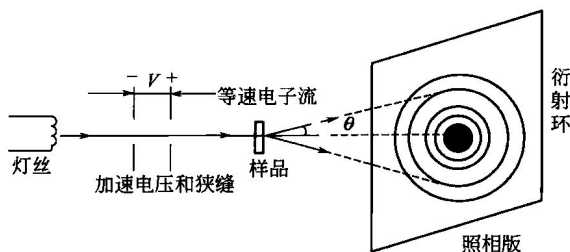


图 1-5 汤姆逊电子衍射实验示意

20 世纪 30 年代以后, 实验进一步发现质子、中子、氦原子、氢分子等粒子流, 也观察到衍射现象, 而且都符合式(1-7)。肯定了德布罗意波的假设, 这说明波粒二象性是微观粒子普遍具有的属性。

微观粒子的波粒二象性属性, 可以派生出三个重要概念: 描述方式的概率特征、力学量常常离散取值的量子化现象、不确定关系式, 它们构成了量子力学的基本特征。

### 3. 德布罗意波的统计解释

实物粒子的波粒二象性, 与光的波粒二象性一样与经典概念相违背。在经典物理中不具有波动性的粒子, 也不具有粒子性的波, 波与粒子是无法统一在一起的。因此如何理解波粒二象性中波与粒子之间的关系, 是人们亟待解决的问题。

有一种观点认为波是由一群粒子组成的, 衍射图形是由组成波的粒子相互作用的结果。其根据是在粒子衍射实验中, 当入射粒子很少时, 照相底片上仅出现一些斑点, 仿佛看不出什么规律来; 只有入射很强的粒子流时, 才能在底片上很快出现衍射图形。为了检验这种观点, 实验时把粒子束的强度减弱, 直到平均较长的一段时间内 (例如电子飞跃时间的  $3 \times 10^4$  倍) 才有一个粒子通过晶体, 即粒子逐个地射出, 不可能有两个或两个以上的粒子同时通过晶体, 每个粒子通过晶体在底片上只有一个感光点, 但是它落到底片上某处是个偶然事件, 可以落到这里, 也可以落到其他地方, 经过足够长的时间, 当电子落到底片上的偶然事件多次发生后, 在底片上也显示出同样的衍射图形。既然粒子单个射出, 粒子间无相互作用, 也发生了衍射, 说明粒子的波动性不是粒子间相互作用的结果。

上述实验结果说明粒子的衍射图形不是粒子间相互作用的结果, 而是许多粒子在同一实验中的统计结果, 或者单个粒子在许多次相同实验中的统计结果。

进一步分析电子的衍射图形, 并从“粒子”与“波动”这两个观点去解释实验结果即可说清这个问题。对于同一状态、大量粒子而言, 在照相底片上能够看到亮环、黑环和发灰的地区 (照片上则正相反)。从“粒子”观点来看, 底片上亮环处表明有较多粒子到达, 灰区有较少的粒子到达, 而黑环处几乎无粒子到达; 按“波动”的观点来看, 亮环处表明波的强度大, 灰区表明波的强度弱, 而黑环处波的强度几乎为零。这就是说, 在波强度小的地方, 粒子出现的数目少; 在波强度为零的地方, 粒子几乎不出现; 在波强度大的地方, 粒子出现