

结构化学原理与解题

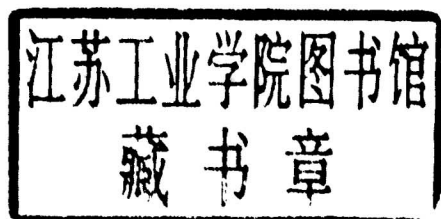
何伯珩 朱苗力 张笑一 编著



华中师范大学出版社

结构化学原理与解题

何伯珩 朱苗力 张笑一 编著



华中师范大学出版社

(鄂)新登字 11 号

图书在版编目(CIP)数据

结构化学原理与解题/何伯珩等编著

一、武汉:华中师范大学出版社,1996.6

ISBN 7-5622-1617-7

I. 结...

II. 何...

III. 化学—结构—教学参考

IV. O641

结构化学原理与解题

©何伯珩 朱苗力 张笑一 编著

华中师范大学出版社出版发行

(武昌桂子山 邮编:430070)

新华书店湖北发行所经销

桂子山印刷厂印刷

责任编辑:郁曙

封面设计:蔡跃华

责任校对:秋梅

开本:850×1168 1/32

印张:9.75 字数:250千字

版次:1996年6月第1版

1996年6月第1次印刷

ISBN7-5622-1617-7/O.109

印数:1—3000册

定价:12.00元

本书如有印装质量问题,可向承印厂调换。

目 录

第一章 量子力学基础.....	1
I 基本原理.....	1
§ 1.1 微观粒子的运动特征	1
1.1.1 光的波粒二象性	1
1.1.2 实物粒子的波动性	4
§ 1.2 微观粒子运动状态的表示	6
1.2.1 用波函数描述微观粒子的运动状态	6
1.2.2 波函数的性质	7
§ 1.3 Schrodinger 方程.....	9
1.3.1 含时间的 Schrodinger 方程	10
1.3.2 定态 Schrodinger 方程	10
§ 1.4 力学量用算符表示	13
1.4.1 算符代数	13
1.4.2 本征方程	14
1.4.3 力学量用算符表示	15
§ 1.5 态的叠加原理	17
1.5.1 态的叠加原理	17
1.5.2 力学量的平均值	19
§ 1.6 全同性原理	19
1.6.1 全同性原理	19
1.6.2 Pauli 原理	20
§ 1.7 势箱中的粒子	21
1.7.1 一维势箱中的粒子	21
1.7.2 三维势箱中的粒子	24
II 典型例题分析与解答	25
III 习题一	31

第二章 原子结构	34
I 基本原理	34
§ 2.1 单电子原子	34
2.1.1 单电子原子的 Schrodinger 方程.....	34
2.1.2 量子数的物理意义	38
2.1.3 实波函数与复波函数	41
2.1.4 波函数和电子云的图象	43
§ 2.2 多电子原子	48
2.2.1 原子单位制	48
2.2.2 多电子原子的 Schrodinger 方程.....	49
2.2.3 单电子近似(轨道近似)	49
2.2.4 中心力场模型	50
2.2.5 Hartree 的自洽场模型(SCF)	52
2.2.6 电子自旋与多电子原子的完全波函数	53
§ 2.3 原子的整体状态与原子光谱	59
2.3.1 原子的整体状态	59
2.3.2 原子光谱项与光谱支项	63
2.3.3 原子光谱项的推求	64
2.3.4 Hund 规则与基态光谱项	66
2.3.5 原子能级与原子光谱的关系	67
II 典型例题分析与解答	67
III 习题二	73
第三章 分子结构	77
I 基本原理	77
§ 3.1 线性变分法	78
3.1.1 变分原理	78
3.1.2 线性变分法	79
§ 3.2 分子轨道法	82
3.2.1 氢分子离子的结构	82
3.2.2 分子轨道理论	88
3.2.3 双原子分子的结构	92

3.2.4	多原子分子的结构	97
3.2.5	分子轨道的对称性与化学反应	112
§ 3.3	价键方法	115
3.3.1	H ₂ 的结构	115
3.3.2	价键理论	119
3.3.3	分子几何构型	120
§ 3.4	分子对称性	127
3.4.1	对称元素与对称操作	127
3.4.2	对称操作的几个关系	128
3.4.3	对称操作的集合——点群	130
3.4.4	分子所属点群的判断	135
3.4.5	分子对称性的应用	135
II	典型例题分析与解答	136
III	习题三	149
第四章	络合物结构	154
I	基本原理	154
§ 4.1	价键理论	154
§ 4.2	晶体场理论	156
4.2.1	d 轨道的能级分裂及影响分裂能的因素	156
4.2.2	能级分裂对络合物性质的影响	161
§ 4.3	分子轨道理论	163
4.3.1	基本观点	163
4.3.2	σ 离域分子轨道	164
4.3.3	π 型离域分子轨道	167
4.3.4	络合物的 σ - π 配键	168
II	典型例题分析与解答	170
III	习题四	178
第五章	晶体结构	180
I	基本原理	180
§ 5.1	晶体学基础	180
5.1.1	晶体结构的周期性	180

5.1.2 晶体的对称性	187
§ 5.2 X射线在晶体中的衍射作用	192
5.2.1 晶体对X射线的衍射作用	192
5.2.2 晶胞参数与衍射方向的关系	193
5.2.3 晶胞中原子的位置与衍射强度的关系	199
5.2.4 用衍射数据分析晶体结构的几种方法	203
§ 5.3 晶体化学	207
5.3.1 晶体结构的密堆积原理	208
5.3.2 金属晶体的能带理论	211
5.3.3 离子晶体结构理论	213
5.3.4 各类晶体的典型结构与性质	218
II 典型例题分析与解答	227
III 习题五	244
第六章 测定分子结构的实验方法	251
I 基本原理	251
§ 6.1 分子光谱	251
6.1.1 分子光谱简介	251
6.1.2 双原子分子的转动光谱	252
6.1.3 双原子分子的振转光谱	256
6.1.4 双原子分子的电子光谱	260
§ 6.2 磁共振谱	263
6.2.1 核磁共振谱(NMR)	263
6.2.2 电子自旋共振谱(ESR)	268
II 典型例题分析与解答	272
III 习题六	278
附录	282
I 自我检测题(附参考答案)	282
II 主要参考书目	287
III 常用物理化学参数(SI单位)	297
IV 能量和其他一些物理量单位间的换算	298
V 习题答案(摘选)	298

第一章 量子力学基础

1 基本原理

§ 1.1 微观粒子的运动特征

微粒和微观粒子是物理学中有所特指的两个基本概念。微粒 (corpuscle) 是经典物理学研究的对象,一般地说,微粒的运动速度比光速小得多,而线度较大,它们的运动具有确定的运动轨道,可以明确地辨认,遵循经典力学的运动规律。微观粒子 (microcosmic particle) 是微观物理学研究的对象,如电子、质子、中子、原子、分子等。微观粒子的线度很小,而运动速度却很大,它们运动的基本特征是波粒二象性,运动无确定的轨道,同类粒子不可区分,它们服从量子力学的运动规律。

1.1.1 光的波粒二象性

关于光的本质问题,是一个争论持久而又给人启迪的课题,人们的认识大体上经历了三个阶段:

一、光的微粒说与波动说

以 Newton 为代表的微粒说 (1680 年) 认为:光是由光源发出的沿直线传播的粒子流,不同种类的微粒产生不同颜色的光,白光是各种微粒的混合物。由微粒说导出的折射规律是光在介质中的传播速度 v 大于光在真空中的速度 c 。

以 C. Huyghens 为代表的波动说 (1690 年) 则认为:光是由光源在其周围媒质中引起弹性振动而形成的波,不同的波长形成不同的颜色,白光是各种颜色的波的混合物,波动说对折射定律的解释得出了与微粒说矛盾的结论,即 $v < c$ 。

A. A. Michelson 对光速的测定证实了折射率 $n = \frac{c}{v} > 1$, 使波

动说处于有利地位。但为了解释光在真空中的传播,波动说虚拟了“以太”这个无法证实的弹性媒质。

二、光的电磁波说(Maxwell, 1870)

光是一种电磁波,可见光是波长约为 $400\sim 800\text{nm}$ 的电磁波。根据电磁场理论,波的运动状态可由波函数来描述,真空中沿 x 方向传播的单色光,其波函数可用简谐平面波表示,即

$$\psi(x, t) = A \exp \left[i 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (1.1)$$

或取其实函数

$$\psi(x, t) = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1.2)$$

式中: λ 为光的波长, ν 为频率, t 为时间。由于交替变化的电场与磁场就形成了电磁波,它无需“以太”作媒质,使人们确信了光的电磁波学说。

三. 光子说与光的二象性

至 19 世纪末,人们发现不能用电磁波说解释黑体辐射与光电效应。1900 年, M. Planck 提出量子假设解释了黑体辐射, 1905 年, Einstein 提出光子说, 解释了光电效应。

1. 光电效应及其实验规律

光电效应是金属受到特定频率的光照射而放出电子的现象。实验装置如图 1.1 所示。

实验反映出如下三条规律: (1) 各个用作阴极的金属都有一个临阈频率 ν_0 , 仅当入射光的频率 $\nu > \nu_0$ 时, 才有光电子产生; (2) 单位时间内产生的光电子数目, 即光电流的大小与光强成正比; (3) 光电子的动能与入射光的强度无关, 随入射光频率的增大而增大。

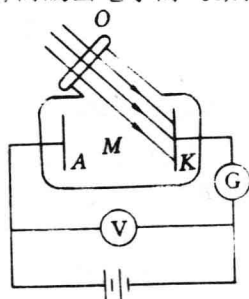


图 1.1 光电效应的示意图

2. Einstein 的光子学说

(1) 光的能量不连续变化, 是量子化的。每种频率的光的能量

有一最小的单位,称为光量子(1926年,G. N. Lewis 把光量子定名为光子),记为 ε , ε 与光的频率成正比。

$$\varepsilon = h\nu \quad (1.3)$$

式 h 为 Planck 常数。

(2) 光辐射是一束光子流,光的强度取决于单位体积内光子的数目,即决于光子密度 ρ

$$\rho = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau} \quad (1.4)$$

(3) 光子不但有能量,还有质量,二者遵循质能相互联系定律 $\varepsilon = mc^2$, 所以光子的质量

$$m = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1.5)$$

随频率而不同。

(4) 光子具有动量。光子的动量

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

(5) 光子在运动中服从能量守恒与动量守恒定律。

3. 用光子说解释光电效应

(1) 当光照射到金属表面时,能量为 ε 的光子被电子吸收,其能量的一部分用于克服金属表面对它的吸引力,称为脱出功(记为 W_0),余下的一部分就是电子离开金属表面后的动能 T ,三者的关系如下:

$$T = h\nu - W_0 \quad (1.7)$$

由(1.7)式显然可见,仅当 $h\nu > W_0$ 时,才有光电子产生;当 $T = 0$

时, $\nu_0 = \frac{W_0}{h}$, 就是临阈频率。

(2) 当 $\nu > \nu_0$ 时,按 Einstein 的光子说,光的强度愈大也就是光子密度愈大,因而产生的光电子数愈多,即光电流愈强。

(3) 当 $\nu > \nu_0$ 时,由(1.7)式显然可见,照射光的频率越大,则光电子的动能 T 越大。

4. 光的二象性

不仅光电效应,还有 Compton 效应也必须用光子说才能解释。因此,一方面光在传播过程中(如:干涉、衍射、偏振等)显示波动的特性;另一方面,光在发射过程中(如:原子发射光谱、黑体辐射)、在光被实物吸收(如:光电效应、分子光谱)或与实物相互作用(如:Compton 效应、Raman 光谱)时又显示微粒性,光就是这种波动性与微粒性的矛盾统一体。光的这种波动性与微粒性的矛盾统一,称为光的二象性。这种辩证关系明显地体现在以下三个式中:

$$\varepsilon = h\nu \quad (1.8)$$

$$p = h/\lambda \quad (1.9)$$

$$\rho = k\psi^2 \quad (1.10)$$

上述三式左边是体现粒子性的物理量:光子能量 ε 、动量 p 和光子密度 ρ ,右边则是体现波动性的频率 ν 、波长 λ 和光波波函数 ψ 。它们通过 Planck 常数 h ,把经典物理中两个彼此矛盾、互不相容的概念、粒子性与波动性有机地联系在一起。

1.1.2 实物粒子的波动性

一. 实物粒子波动性的假设

在将实物粒子与光子进行类比后,法国物理学家 L. de Broglie 于 1924 年提出了实物粒子具有波动性的著名假设:能量为 E 、动量为 p 的自由粒子与一个

$$\text{频率 } \nu = \frac{E}{h} \quad (1.10)$$

$$\text{波长 } \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.11)$$

的单色平面波相联系。式(1.11)就是著名的 de Broglie 关系式。

二. 实物粒子波动性的证明——电子衍射实验

1. 估计电子产生衍射的条件

X 射线衍射实验启示人们,证实实物粒子具有波性的最有效办法是设法使电子产生衍射。为此,让电子通过置于电场中的晶栅,则有

$$eV = \frac{1}{2}mv^2$$

$$mv = \sqrt{2meV}$$

代入德布罗意关系式,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{1}{\sqrt{2meV}} \quad (1.12)$$

若 λ 与晶格间距 ($\sim 0.1\text{nm}$) 同数量级, 应产生衍射。由 (1.12) 式可估算如下, 当电势 V 控制在 $100 \sim 1000\text{V}$ (伏特) 时, λ 为 $1.2 \times 10^{-1} \sim 1.2 \times 10^{-2}\text{nm}$ 。

2. 电子衍射实验

1927 年, G. J. Davisson 与 L. H. Germer 让电子束在镍单晶上反射以及 G. P. Thomson 让电子束通过薄合金片 (多晶) 都证实了电子产生衍射。

Thomson 实验的示意图

如图 (1.2)。

其衍射花纹与波长的关系

遵循 Bragg 公式

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1.13) \quad \text{图 1.2 Thomson 衍射实验的示意图}$$

由 (1.13) 式所得的实验波长与 (1.12) 式按德布罗意假设所算得的波长完全一致。因此, 电子衍射实验表明: 自由电子与 X 射线具有相同的波动性, 其波函数也可用下式表示,

$$\psi(x, t) = A \exp \left[i 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]$$

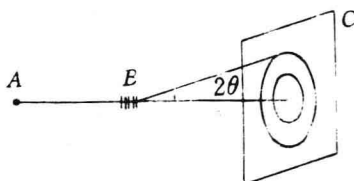
考虑到 $\lambda = h/p$, $\nu = \frac{E}{h}$, 代入上式即得

$$\psi(x, t) = A \exp \left[i \frac{px - Et}{\hbar} \right] \quad (1.14)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 常称 (1.14) 式所表示的波为 de Broglie 波。

以后的一系列实验表明: 中子、质子、 α 粒子等都能产生衍射。都具有波动性。

3. de Broglie 波的统计解释



对于 de Broglie 波的阐释,曾出现两种错误观点:(A)波由粒子组成,像水波一样。(B)粒子由波组成,每个粒子代表一个波包。

现有公认正确的是 M. Born 的统计解释:电子衍射实验所显示的波动性,或者是许多电子在完全相同的条件下的统计行为;或者是单个电子在许多次相同实验中的统计表现。因此,这种波动性是其统计行为的体现,de Broglie 波是一种几率波。

三. 波粒二象性的必然结果——不确定关系

由于微观粒子具有波粒二象性,人们从微观体系获得的信息会受到某些限制,不是所有力学量都同时具有确定值。例如,一个粒子不能同时具有确定的坐标和动量。象粒子坐标和动量这一对共轭的力学量,它们不确定度的乘积的数量级以 Planck 常数 h 表征。即

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1.15)$$

式(1.15)表明:当粒子的坐标愈确定,即 Δx 愈小时,则其动量愈不确定,即 $\Delta p_x \geq \frac{h}{\Delta x}$ 愈大;反之亦然。(1.15)式就是在 1927 年首先由 W. Heisenberg 提出来的不确定关系或“测不准关系”。

不确定关系是微观粒子运动特征的体现,是微观粒子运动的一条基本规律,不能把它归结为仪器测量精度的限制或人们认识能力的局限性。

可以应用不确定关系来区别微粒与微观粒子。在任一具体问题中,如果 h 可以忽略不计,那末 Δx 和 Δp_x 就可同时为零,经典理论就可完全适用,所研究的对象就可作为经典微粒对待;反之,如果 h 的大小不能忽视,那么就必须用量子理论处理,所研究的对象就是微观粒子。

§ 1.2 微观粒子运动状态的表示

1.2.1 用波函数描述微观粒子的运动状态

由于微观粒子具有波粒二象性,受到不确定关系的制约,微观

粒子不能同时具有确定的位置和速度,因而不能用牛顿第二定律来描述微观粒子的运动状态,只能从它的波动性出发进行描述。

在经典物理中,每一种波动的运动状态可用一个函数描述。例如,弹性波就用它的振幅随时间与位置而变化的函数 $\Psi(x, t)$ 表示,电磁波则用 t 时刻在点 (x, y, z) 的电磁场强度 $\Psi(x, y, z, t)$ 表示。因此,对于微观粒子的波动性也可用一波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 描述。在上一节中已知,自由粒子的波函数为

$$\Psi(x, t) = A \exp \frac{i(px - Et)}{\hbar}$$

如果运动方向不是 x ,而是三维空间的任一方向,则上式可写为

$$\Psi(\vec{r}, t) = A \exp \frac{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}{\hbar} \quad (1.16)$$

这就是描述自由粒子运动状态的波函数。

1.2.2 波函数的性质

一. 物理意义

在经典物理中,各种波的波函数都有明确的物理意义,例如,弦振动的驻波,其波函数表示弦上各点振动方向的位移,电磁波的 Ψ 表示电磁波强度。

对于微观粒子的几率波,波函数 Ψ 本身的物理意义不明显,但从电子衍射与 x 射线衍射的类似性和 $|\Psi|^2$ 与光子密度成正比的事实。可以类比假定:微观粒子在 t 时刻出现在空间某点 (x, y, z) 附近的体密度也与波函数绝对值的平方成正比,即

$$\rho = \frac{dN}{d\tau} = k |\Psi|^2 \quad (1.17)$$

式中 k 为比例常数, dN 为某点附近体积元 $d\tau$ 内的粒子数。由此可得

$$dN = k |\Psi|^2 d\tau \quad (1.18)$$

粒子总数 N 则为

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} dN = k \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau \quad (1.19)$$

两式相除即得到任一全微观粒子出现在体积元 $d\tau$ 内的几率

$$dw = \frac{dN}{N} = \frac{|\Psi|^2 d\tau}{\int_a |\Psi|^2 d\tau} \quad (1.20)$$

积分 $\int_a |\Psi|^2 d\tau$ 是一个常数, 可令其为 1, 则得

$$dw = |\Psi|^2 d\tau \quad (1.21)$$

于是在某点附近找到粒子的几率密度

$$w = \frac{dw}{d\tau} = |\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \quad (1.22)$$

这就是首先由 Born 作出的波函数的几率解释。

二. 波函数乘常数后所表示的状态不变

由于物质波的几率性, 粒子在空间的分布取决于各点几率密度的比值, 因此, 将波函数乘一常数(含相因子 $e^{i\phi}$)后几率分布不变。设空间任意两点 (x_1, y_1, z_1) 、 (x_2, y_2, z_2) 的几率分布为

$$\frac{|\Psi(x_1, y_1, z_1, t)|^2}{|\Psi(x_2, y_2, z_2, t)|^2}$$

则将态函数乘任意常数 c 后, 其几率分布保持不变

$$\frac{|c\Psi(x_1, y_1, z_1, t)|^2}{|c\Psi(x_2, y_2, z_2, t)|^2} = \frac{|\Psi(x_1, y_1, z_1, t)|^2}{|\Psi(x_2, y_2, z_2, t)|^2}$$

三. 波函数的合格条件

由于 $|\Psi|^2$ 表示找到粒子的几率密度, 所以用来描述微观粒子运动状态的波函数还必须满足一定的条件:

(A) 单值 由于 $|\Psi|^2$ 表示几率密度, 微观粒子在 $d\tau$ 内出现的几率只应有一个值, 而不能同时取几个值。

(B) 连续 由于粒子在空间各处出现的几率连续变化, 且在某一点的几率为一确定值, 因此 Ψ 本身及 Ψ 随坐标的变化都应是连续函数。

(C) 平方可积 既然 $|\Psi|^2 d\tau$ 代表在 $d\tau$ 内找到粒子的几率, 而在全空间找到粒子是一个必然事件, 相应的几率为 1, 因此

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1.23)$$

这称为归一条件。

如果给定的 $\Psi(r, t)$ 不满足这一条件, 可以在它前面乘一常数 A , 使

$$\int_{\infty} (A\Psi)^* (A\Psi) d\tau = |A|^2 \int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$
$$|A| = \left[\int_{\infty} (\Psi)^* (\Psi) d\tau^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (1.24)$$

A 称为归一化常数, 这一过程称为归一化。式(1.23)与(1.24)两式表明, Ψ 在全空间的积分是一有限数, 因此, 常将这个条件称为“平方可积”条件。

上述三条件也常称之为波函数的品优条件(或合格条件)。

综上所述, 我们看到: 微观体系的运动状态可用波函数 Ψ 描述, $|\Psi|^2$ 代表空间某点附近找到粒子的几率密度, Ψ 必须符合单值、连续、平方可积三个条件。

这就是量子力学的第一个假定。

§ 1.3 Schrodinger 方程

在经典物理中, 每一种波动的变化规律都由一波动方程表达。例如, 弹性波的波动方程是

$$\frac{d^2\Psi}{dt^2} + \frac{k}{m}\Psi = 0 \quad (1.25)$$

式中 k 为力学常数, m 为简谐振子的质量。

电磁波的波动方程是

$$\nabla^2\Psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} \quad (1.26)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

为 Laplace 算符, c 为光速。同样, 在微观世界中描述微观粒子运动状态的波函数也应遵循一定的规律, 这一规律首先是由 Schrodinger 引进的, 现在称为 Schrodinger 方程, 它是量子力学的又一基本假定, 其地位与经典力学的牛顿定律相当。

1.3.1 含时间的 Schrodinger 方程

根据 de Broglie 假设,由三维空间中自由粒子的波函数

$$\Psi(x, y, z, t) = A \exp \frac{i(xp_x + yp_y + zp_z - Et)}{\hbar}$$

类似电磁波波动方程的推导,可导出含时间的 Schrodinger 方程:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi \quad (1.27)$$

1.3.2 定态 Schrodinger 方程

一. 定态的特性可以驻波反映

若粒子处于某一运动状态、其几率密度与时间无关,即任何时刻在任一点的 $|\Psi|^2$ 都不变,则称此状态为定态。处于稳定状态的原子或分子,在其势场中运动的电子能量是量子化的,且有定值,这表明其电子的几率密度不随时间而变,因而处于定态中。

在经典波动学中,只有驻波具有上述特性,因而可以借助驻波描述定态。

二. 定态 Schrodinger 方程的导引

从经典物理中已知,驻波波函数有如下形式:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) f(t) \quad (1.28)$$

式中 $\psi(x, y, z)$ 称为振幅函数, $f(t)$ 为时间函数。因此,为了用驻波描述定态,也可以将微观粒子处于定态时的波函数分离成这两部分之积。

为简单起见,考虑一维的情况,即令

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t) \quad (1.29)$$

将(1.29)式代入(1.27)式,稍加整理即得

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) \right] \quad (1.30)$$

等式的右端与 t 无关,左端与 x 无关,要使两边相等,必须等于同一常数,设其为 E ,则有