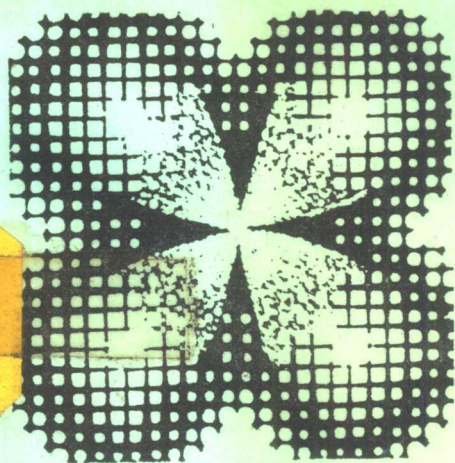


JIEGOUHUA XUE
SHIXISHIYANZHIDAO

结构化学 实习实验指导

赵林治 杨书廷



结构化学 实习实验指导

河南大学出版社

内 容 简 介

本书内容分两部分，第一部分为结构化学实习编，介绍有关原子、分子和晶体结构的图表绘制、模型制作、对称性分析和重要问题的讨论及学生实习内容等；第二部分为结构化学实验编，介绍原子光谱、分子光谱、分子的电性与磁性分析和磁共振谱、电子能谱和穆斯堡尔谱、X射线结构分析等的原理、方法及实验内容和数据处理等。

本书可作为高等师范院校和普通高校化学系本科生及本科函授生结构化学实习实验的教材，也可作为中学化学教师自学结构化学的参考书。

结构化学实习实验指导

赵林治 杨书廷

责任编辑 马尚文

河南大学出版社出版

(开封市明伦街85号)

河南省新华书店发行

中国科学院开封印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米32 印张：14.125字数：354千字

1992年9月第1版 1992年9月第1次印刷

印数：1—2000 定价：4.50元

ISBN 7-81018-770-8/O·43

(豫) 新登字第09号

序

结构化学(或物质结构)是高等学校化学系的一门重要的基础课程。它的内容是探讨物质(原子、分子、晶体)内部的矛盾运动和微观结构,进而从微观角度理解和预测物质的宏观性质。这门课涉及的知识面较宽较深,比较抽象,初学者常感枯燥难懂。河南师范大学化学系结构化学教学组的同志们在教学中注意吸取各地经验,采取多种措施,使学生尽量多地参加实习活动,如计算绘制有用的图形、表格,制作有意义的模型,分析重要的图谱,并尽可能地安排一些实验,增加学生的直观感和实用感。这些实习和实验配合有关的专题讨论和习题课,大大激发了学生的学习兴趣,提高了学习的积极性和主动性,学习成绩和教学效果师生们都感到满意。

赵林治和杨书廷同志把上述这些教学活动的材料汇编成《结构化学实习实验指导》一书交付出版,我认为是一件值得欢迎的事情。此书不仅可以作为化学系本科生和本科函授生教学和学习的参考书,对于自学结构化学的中学教师也是一本有帮助的参考材料。

卢锦梭

1991年6月

CA004/02

前 言

结构化学(或物质结构)用现代物理实验技术和数学理论方法研究原子、分子和晶体等物质由哪些更基本的质点组成, 研究各质点间的相互联结作用以及它们在空间排列的方式, 研究物质微观结构和宏观性质的相互联系。结构化学这种交叉学科的特点, 使其本身具有一定的难度; 加上初学者数理基础不够深厚, 因此普遍感到这门课程难学。但因为它是一门重要的基础理论课, 所以又必须学好, 为此, 我们在教学实践中安排学生尽量多地参加实习和实验活动, 以增加直观感和实用感。这些实习和实验配合专题讨论和习题课等辅助教学形式, 使学生对课程内容的理解和记忆达到事半功倍的效果, 得出“结构化学难学, 但有意思、有用场, 能够学好”的结论。现在我们把历年来指导学生进行实习和实验的资料加以整理成书, 以更好地推进这项教学活动的开展, 同时也便于同兄弟院校进行交流, 起到抛砖引玉的作用。

鉴于化学系本科函授生和中学化学教师的自学结构化学的需要, 本书在取材上注意了联系中学实际。譬如, 以新观点讨论了电子填充轨道的次序, 说明过渡元素电子填充顺序和电离顺序并不矛盾; 介绍了徐光宪共价新定义, 它是分析认识分子、配合物、晶体中元素共价的一把方便的钥匙; 在HMO法处理技巧中提出对称性劈分定理, 以更简明的形式表达了图论对HMO法的简化; 结构化学提要一章, 对初学者起到既省时又能了解课程全貌的作用, 对已学者则起复习提纲的作用。书中还介绍了化学领域的“超导”——固态离子导体(超离子导体), 它是结构化学和电化学相结合的有意义的研究领域。

在实验部分编入了多于本科生实验时数的内容，一是因为它在结构分析中有着特殊的和有效的作用；二是考虑到高年级学生和研究生撰写有关结构分析的毕业论文的需要。

本书共分两编十一章。一至四章为实习指导，列为第一编，五至十一章为实验指导，列为第二编。第四章 § 4.3 中第 iv 部分及第六章第七节 (§ 6.7) 由杨书廷执笔，其余部分由赵林治执笔。

本书能够与读者见面，首先要感谢卢锦梭、丁立、周鸿勋三位教授和张明春、石留柱、王建吉三位副教授，他们对我们的教学工作和编写工作给予了很大的支持，特别是卢锦梭、丁立教授和张明春副教授在百忙中审阅了全部或部分书稿，提出了许多宝贵意见，卢锦梭教授还为本书写了序。另外，对帮助誉写部分书稿的胡治国同志及描绘部分插图的李红星同志也表示感谢。最后，更要感谢资助、支持本书出版的河南省教委、河南师范大学教务处及河南大学出版社。

由于我们的学术水平和教学经验有限，书中错误和不当之处在所难免，恳请专家、同行及读者批评指正。

编 者

1991年7月

目 录

第一编 结构化学实习

第一章 结构化学提要.....	(2)
§ 1.1 量子力学基础.....	(2)
§ 1.2 原子结构.....	(6)
§ 1.3 分子结构.....	(10)
§ 1.4 配合物的结构.....	(14)
§ 1.5 晶体结构.....	(16)
§ 1.6 结构分析方法.....	(18)
第二章 原子结构	(23)
§ 2.1 单电子原子的原子轨道的求得和图形表示.....	(23)
§ 2.2 多电子原子的原子能级和电子填充顺序.....	(44)
§ 2.3 实习.....	(62)
第三章 分子结构	(65)
§ 3.1 分子轨道的类型、双原子分子键型小结和共价新定义	(65)
§ 3.2 多原子分子空间构型的判定方法.....	(82)
§ 3.3 用 HMO 法处理共轭体系的技巧.....	(98)
§ 3.4 分子结构模型的制作和对称性分析.....	(113)
§ 3.5 实习.....	(123)
第四章 晶体结构	(128)
§ 4.1 晶体的点阵理论.....	(128)
§ 4.2 金属晶体模型的制作及特征分析.....	(138)
§ 4.3 离子晶体模型的制作、特征分析和应用举例.....	(148)

§ 4.4 其它类型晶体模型及分析	(179)
§ 4.5 固体中化学键型的总评论	(182)
§ 4.6 实习	(184)

第二编 结构化学实验

第五章 原子光谱	(194)
§ 5.1 原子光谱的产生和测定的基本原理及方法	(194)
§ 5.2 结构实验一 应用小型摄谱仪测定氢原子光谱	(204)
§ 5.3 结构实验二 原子吸收光谱测定银	(210)
第六章 分子光谱	(215)
§ 6.1 分子光谱的产生及其测定原理和方法	(215)
§ 6.2 分子的转动光谱	(225)
§ 6.3 分子的振动光谱	(234)
§ 6.4 结构实验三 HCl的红外光谱	(249)
§ 6.5 分子的光谱	(254)
§ 6.6 结构实验四 电子光谱法测定振子强度	(269)
§ 6.7 结构实验五 HMO 法对共轭分子的处理	(280)
第七章 偶极矩、极化率的测定	(301)
§ 7.1 偶极矩、极化率及其测定原理	(301)
§ 7.2 结构实验六 偶极矩的测定	(309)
第八章 物质磁性的测定及磁共振谱	(321)
§ 8.1 物质的磁性及磁共振谱	(321)
§ 8.2 结构实验七 磁化率的测定(古埃法)	(342)
§ 8.3 结构实验八 三乙酰丙酮合钴的核磁共振谱的测定	(349)
第九章 穆斯堡尔谱	(354)
§ 9.1 穆斯堡尔谱的基本原理	(354)
§ 9.2 结构实验九 穆斯堡尔谱参数的测定	(366)
第十章 电子能谱	(370)

§ 10.1	电子能谱的基本原理	(370)
§ 10.2	结构实验十 光电子能谱分析	(389)
第十一章	X射线结构分析	(396)
§ 11.1	X 射线结构分析的理论基础	(396)
§ 11.2	X射线结构分析的实验方法简介	(405)
§ 11.3	结构实验十一 X 射线结构分析	(415)
附录		(434)
一	国际单位制 (SI)	(434)
二	常用物理化学常数	(436)
三	能量和其它一些物理量单位间的换算	(437)
四	原子单位 (au)	(437)
参考文献		(438)

第 一 编

结构化学实习

第一章 结构化学提要

结构化学是用现代数理方法研究物质(原子、分子、晶体)的微观结构,研究物质微观结构与宏观性质的关系及其应用的学科,内容涉及数学、物理、化学三个领域,为方便教学常分为五部分讨论:

- 1 量子力学基础,原子的结构和性质;
- 2 共价键理论和群论,分子的结构和性质;
- 3 配位体场理论,配合物的结构和性质;
- 4 点阵理论,晶体的结构和性质;
- 5 物质结构的测试分析方法。

在教学安排中,又常将晶体结构分析并入第4部分,原子结构分析并入第1部分,第5部分则仅为分子(包括配合物)的结构分析部分。

§ 1.1 量子力学基础

I 旧量子论

在19世纪末和20世纪初成熟的经典物理学不能解释的三个实验现象导致了量子论的产生。一是经典物理学无法解释黑体辐射能量密度按频率分布的规律,于是普朗克提出谐振子的能量是量子化的,而谐振子的能量的变化即吸收或向外辐射的能量也是量子化的,并认为能量的最小单位能量子能量为

$$\epsilon = h\nu \quad (1.1-1)$$

h 为普朗克常数,这样就能圆满解释黑体辐射规律。二是经典物

理学无法解释的光电效应三条规律的问题，爱因斯坦受普朗克量子论的启发，提出了光子学说，认为光量子能量 $\epsilon_0 = h\nu$ ，光子的质量 m 为

$$m = \frac{\epsilon_0}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{\lambda c} \quad (1.1-2)$$

但光子的静止质量 $m_0 = m\sqrt{1 - v/c} = 0$ (光子速度 $v = c$)，光子的动量为

$$p = mc = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1-3)$$

此关系式为揭示波、粒间关系奠定了思想基础。光电子能量方程

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.1-4)$$

可圆满解释光电效应三条规律。

玻尔从上两例看到了量子化观点的威力，提出核外电子处于不连续的定态，定态间跃迁频率 $\nu = \frac{|E_n - E_m|}{h}$ 和定态角动量量子

化条件 $M = n \frac{h}{2\pi}$ 三条假设，同样圆满地解决了经典物理学无法解释的氢原子的线状光谱和巴尔麦公式：

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.1-5)$$

$$n = 3, 4, 5, \dots$$

由于玻尔是在经典物理学框架内引入量子化概念的，所以他的理论称为旧量子论。若将它用来进一步研究氢原子光谱的精细结构和多电子原子，就遇到无法克服的矛盾。

II 物质波理论

德布罗依假设 (1.1-1)、(1.1-3) 两式也适用于电子等实物微

粒，并把(1.1-3)改写为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.1-6)$$

称为德布罗依关系式。电子在晶体中的衍射实验证明(1.1-6)式完全正确。实物微粒的这种波粒二象性又引出坐标和动量不能同时准确测定的不确定关系式

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (1.1-7)$$

实物微粒波性是几率波，要用统计规律解释粒子出现于空间某处的几率。

III 量子力学的基本假设

三个重要实验证明经典力学有局限性，量子论的作用和数理科学的发展导致产生了量子力学，证明经典力学是量子力学的极限情况，量子力学建立在几个基本假设的基础上，它们是：

1 物质波的波函数描写和几率解释

假设 I 对于一个微观体系，它的状态和有关情况可用波函数 $\Psi(x, y, z, t)$ 表示，即一个波函数代表一个微观状态。不含时间的波函数 $\Psi(x, y, z)$ 称为定态波函数， $\Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z)$ 称为几率密度，它是微观粒子在空间 (x, y, z) 点处单位体积出现的几率， $\Psi^*(x, y, z) \Psi(x, y, z) d\tau$ 是空间 (x, y, z) 点附近小体积元 $d\tau$ 内出现的几率。波函数必须具备单值、连续和平方可积三个条件，符合三个条件的波函数才是合格的或品优的波函数。

2 物理量的算符表示

假设 II 一个体系的每个可观测量都对应于一个线性厄米算符。算符和波函数的关系是一种数学关系，通过算符的运算可获得微观体系的各种信息。厄米算符的本征值是实数，其本征

函数具有正交性和归一性。波函数 Ψ_m 和 Ψ_n 的正交性是指 $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0$ ，归一性是指 $\int \Psi_m^* \Psi_m d\tau = \int \Psi_n^* \Psi_n d\tau = 1$ 。

3 波函数的基本性质——满足态叠加原理

假设Ⅲ 若 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ 为某一微观体系的各可能状态，由它们线性组合所得的 Ψ 也是该体系可能存在的状态。

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots + c_n \Psi_n = \sum_i c_i \Psi_i \quad (1.1-8)$$

式中 $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ 为任意常数。

4 求物理量的值——本征值、平均值

假设Ⅳ 若某一力学量 A 的算符 $\hat{A}$ 作用于某一状态函数 Ψ 后，等于一个常数 a 乘以 Ψ ，即

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \quad (1.1-9)$$

则 a 称为 $\hat{A}$ 的本征值， Ψ 称为 $\hat{A}$ 的本征态或本征函数，(1.1-9)式称为本征方程。

定态薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ 即

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \hat{V} \right) \Psi = E\Psi \quad (1.1-10)$$

是能量本征方程。

若 $\hat{A}$ 作用于 Ψ 不等于某一常数乘 Ψ ，则力学量对 Ψ 所描述的状态不具有确定值，这时可通过下式求平均值

$$\langle a \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (1.1-11)$$

若 Ψ 可按 $\hat{A}$ 的本征函数系 $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ 展开，且 Ψ 已归一化，则平均值为

$$\begin{aligned} \langle a \rangle &= \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \\ &= \int \left(\sum_i c_i^* \Psi_i^* \right) \hat{A} \left(\sum_j c_j \Psi_j \right) d\tau \end{aligned}$$

$$= \sum_i |c_i|^2 a_i$$

5 保里原理

假设 V 同一原子轨道或分子轨道上至多只能容纳两个电子，这两个电子的自旋状态必须相反。此假设在量子力学中表达为：描述多电子体系轨道运动和自旋运动的完全波函数，对任意两电子的全部坐标(空间和自旋)进行交换，一定得到反对称的波函数。(电子自旋运动在非相对论量子力学中是个假设，在相对论量子力学中可自然得出。)

IV 量子力学原理在简单体系中的应用示例——一维势箱中粒子运动的讨论

一维势箱可看作一维金属或单链共轭体系的近似，是能够精确求解其薛定谔方程的少数体系之一，量子化的作用可在求解方程过程中及其讨论中自然得到，其中能量量子化是由边界条件引起的，零点能效应，离域效应，波函数节点数与能级关系及粒子在箱中的几率分布等是数学处理的自然结果。向三维势箱扩展时有两条假设：

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x) \cdot \Psi(y) \cdot \Psi(z)$$

§ 1.2 原子结构

I 单电子原子(氢原子和类氢离子)的结构

1 单电子原子是原子中唯一可以精确求解其薛定谔方程的体系，数学处理可使双中心问题化为单中心问题，其薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi \quad (1.2-1)$$

其中 $\mu = m_e m_n / (m_e + m_n)$, 如将 $\mu = m_e$ 代入即为定核近似条件下薛定谔方程, 变换到球坐标系后薛定谔方程为

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (1.2-2)$$

2 令 $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$, 代入 (1.2-2) 经数学处理和变数分离可得仅含一个变量的 $R(r)$ 方程, $\Theta(\theta)$ 方程和 $\Phi(\phi)$ 方程, 分别解这三个方程可得

$$\Phi_m = \left[\frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \right] \exp[im\phi] \quad m = \pm|m| = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.2-3)$$

$$\Theta_{l,m}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{d \cos \theta^{l+|m|}} (\cos^2 \theta - 1)^l \quad (1.2-4)$$

$l = 0, 1, 2, \dots$ 且数学上要求 $l \geq |m|$, 定出 $|m|_{\max} = l$,

$$R_{n,l}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{(2n[(n+1)!])^3} \right]^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \cdot \left[e^\rho \cdot \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \cdot \rho^{n+l}) \right] \quad (1.2-5)$$

$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$, $n = 0, 1, 2, \dots$, 且要求 $n \geq l+1$, 所以,

$$l_{\max} = n - 1$$

三个量子数 n 、 l 、 m 及其取值关系在解方程时自然得出, R 、 Θ 均为实函数, 而 Φ 为复函数, 可通过尤拉公式变为实函数形式。于是, $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$ 及 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_n(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi)$ 也有复函数解和实函数解两种形式, 化学中着重讨论实函数解形式。

3 对解的讨论

(1) Ψ 的实函数解形式同时是 $\hat{H}$ 、 $\hat{L}^2$ 、 $\hat{L}_z$ 的本征函数, 其本征值分别为

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (1.2-6)$$

$$l^2 = l(l+1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \quad (1.2-7)$$

$$l_z = m \frac{\hbar^2}{2\pi} \quad (1.2-8)$$

由(1.2-6)到(1.2-8)式可知将 n 称为主量子数, l 称为角量子数, m 称为磁量子数的原因。

(2) 波函数和电子云的图形表示, 可以用波函数和电子云的径向部分 $R(r) \sim r$ 图, $R^2(r) \sim r$ 图, 径向分布函数图 $D(r) \sim r$, 角度分布 $Y(\theta, \phi) \sim (\theta, \phi)$ 、 $Y^2(\theta, \phi) \sim (\theta, \phi)$ 及原子轨道的等值面、等密度面、电子云图表示。其中径向分布函数图、角度分布图及原子轨道等值面最重要。应了解其物理意义及作图方法。

II 多电子原子的结构

1 对多电子原子中电子运动采用哈特里统计平均势能场思想进行近似处理。通过中心力场模型和自洽场方法, 得到“描述多电子原子中单个电子空间运动状态的波函数”(原子轨道定义)。原子轨道仍用类氢轨道的一套记号, 但原子轨道的能级既与主量子数 n 有关, 也与角量子数 l 有关(反映在屏蔽系数 σ 中),