物质结构习题课讲义

王凤山 编

吉林大学出版社

物质结构习题课讲义

王凤山　编

吉 林 大 学 出 版 社

物 质 结 构 习 题 课 讲 义

王凤山 编

吉林大学出版社出版	吉林省新华书店发行
（长春市解放大路85号）	吉林工学院印刷厂印刷

开本：787×1092毫米1/32	1988年12月第1版
印张：13.25	1988年12月第1次印刷
字数：294千字	印数：1—2 000册

ISBN 7-5601-0155-0/O·29　　定价：2.60元

编 者 的 话

《物质结构习题课讲义》是吉林大学化学系多年来在唐敖庆教授指导下从事物质结构这门课的教学基础上编写而成的。全书共分为量子力学基础和原子结构，多电子原子结构和原子光谱，共价键理论和分子结构，分子光谱，配位场理论和络合物结构，结晶学基础及X射线结构分析等六章。

为便于掌握和理解抽象概念、数学公式及其物理意义，我们在每章开头扼要地介绍了有关的基本概念、基本原理、公式及应用范围，结合这些概念、原理除选有例题分析外，还均选有一定程度的难题和有代表性的题作了解答。其中，注有*号的是硕士学位研究生入学考试题；注有**号的是化学学科出国留学生（CGP）考题。

本书可供给综合性大学、高等师范院校和工科院校化学、化学工程专业的研究生、教师和学生参考，也能够满足报考化学专业硕士学位研究生学习参考的需要。

全书由郭用猷老师校审。编写过程中，封纪康、李志儒给予深切的关怀和帮助，在此，一并致谢！由于编者水平有限，书中难免有缺点和错误，恳切希望读者批评指正。

目　　录

第一章　量子力学基础与原子结构

§1-1　微观粒子运动状态的描述

Ⅰ. 光子学说的要点

1905年爱因斯坦提出了光子学说，其要点是：

1．光是一束光子流，光子具有一定的能量。频率为ν的光，每一个光子的能量为

$$E=h\nu \tag{1-1}$$

h为普朗克常数，其值为$6.6262\times10^{-34}J\cdot s$。

2．光子具有质量m，按照相对论的质能联系定律

$$E=mc^2 \tag{1-2}$$

具有能量为E的光子必然具有质量m

$$m=\frac{E}{c^2}=\frac{h\nu}{c^2} \tag{1-3}$$

c为真空中光的速度，其值为$c=2.9979\times10^8 m\cdot s^{-1}$。

光子的静止质量$m_0=0$，根据相对论，其质量m和它的运动速度v之间的关系为

$$m_0=m\sqrt{1-\left(\frac{v}{c}\right)^2} \tag{1-4}$$

3．光子具有一定动量p，其值为光的质量m与速度c之积

$$p=mc=\frac{h\nu}{c}$$

$$c=\lambda\nu$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \tag{1-5}$$

4．光的强度决定于单位体积内光子的数目，即光子的密度 ρ。在光的传播过程中，某一点的光子密度等于该点附近的微小体积$\Delta\tau$中光子数目ΔN与$\Delta\tau$之比值。当$\Delta\tau$趋近于零时则有：

$$\rho = \lim \frac{\Delta N}{\Delta\tau} = \frac{dN}{d\tau}$$

Ⅱ．实物粒子二象性和测不准关系

1924 年德布罗意提出实物粒子（静止质量 $m_0 \neq 0$ 的电子、质子、中子、原子和分子等）也具有二象性的假设，即实物粒子不仅具有粒子性，而且具有波动性。他认为，不受外场作用的自由实物粒子具有一定的能量E和动量p，其关系式为

$$E = h\nu \tag{1-7}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \tag{1-8}$$

$\lambda = \frac{h}{p}$称为实物粒子波长或德布罗意波长。

具有波动性的粒子，不能同时确定其坐标和动量。它的坐标确定得愈准确，则相应的动量就愈不准确，反之亦然。

$$\overline{(\Delta x)^2}\ \overline{(\Delta p)^2} \geqslant \frac{h'^2}{4} \tag{1-19}$$

其中 $h' = \frac{h}{2\pi}$，$(\Delta x)\cdot(\Delta p) \geqslant \frac{h}{4\pi}$

Ⅲ．量子力学基本假设

根据量子力学的基本假设，可以推出量子力学的全部理

论，并能预言和联系实验事实，且有普遍适用性。

假设1：N个粒子体系的任一状态可以用一个函数$\Psi(q_1, q_2, \cdots\cdots, q_{3N}, t)$来描述。$\Psi^*\Psi dt$是体系在时刻$t$时出现在$q_1$和$(q_1+dq_1)$之间，$q_2$和$(q_2+dq_2)$之间……$q_{3N}$和$(q_{3N}+dq_{3N})$之间的几率。

假设2：体系的任何一个可观测的力学量M，都与一个线性算符$\hat{M}$相对应。

假设3：体系的状态函数$\Psi(q,t)$满足方程：

$$\hat{H}\Psi(q,t) = \lambda h \frac{\partial\Psi(q,t)}{\partial t} \tag{1-10}$$

$\hat{H}$是体系哈密顿标符。

假设4：状态函数$\Psi(q,t)$是力学量M属于本征值m的本征函数，即

$$\hat{M}\Psi(q,t) = m\Psi(q,t) \tag{1-11}$$

那么，此状态下该力学量M有确定值。

假设5：量子力学中表示力学量的算符都是厄米算符，它们的本征函数构成完备系。若$\phi_1, \phi_2, \cdots\cdots, \phi_n$是体系中属于力学量算符$\hat{M}$的本征态，则它的任意线性组合

$$\Psi = \sum_n c_n\phi_n \tag{1-12}$$

也是体系中一个可能状态，若Ψ是归一化的，ϕ_n的本征值是L_n，测得力学量M取值L_n的几率是$|C_n|^2$。

Ⅳ．描述微观粒子运动的状态函数

根据量子力学基本假设，微观粒子运动状态可用波函数$\Psi(q,t)$来描述，$\Psi(q,t)$是坐标q和时间t的单值函数。某一时刻在空间任一点$P(x,y,z)$附近微小体积元$d\tau$内发现粒子的几率与状态函数$|\Psi(q,t)|^2$成正比，即

$$dP=|\Psi(q,t)|^2 d\tau \qquad (1-13)$$

$|\Psi(q,t)|^2=\Psi(q,t)^*\Psi(q,t)$ （$\Psi(q,t)$ 是归一化的），表示时刻 t 在空间任意一点单位体积元 $d\tau$ 内发现粒子的几率，称为几率密度。

状态函数具备以下性质：

1．波函数$\Psi(q,t)$ 要求满足连续、单值、有限的标准化条件。

连续：在所研究的区域内 $\Psi(x,y,z)$及它对 x,y,z 的一级偏微商应该是 x,y,z 的连续函数。

单值：因为 $|\Psi(q,t)|^2$ 表示几率密度，那么时刻 t 微观粒子在q点发现粒子的几率密度只有一个数值，而不能取几个不同的数值。

有限：波函数$\Psi(q,t)$只有是有限的函数才能满足平方可积归一化条件

$$\int k|\Psi(q,t)|^2 d\tau=1 \qquad (1-14)$$

式中 $\sqrt{k}$ 称为归一化常数。

2．状态函数$\Psi(q,t)$前边乘以任意常数k，并不改变其描述的状态，即$\Psi(q,t)$和 $k\Psi(q,t)$描写同一个状态。

3．描述微观粒子运动的状态函数应该服从态迭加原理。如果 $\Psi(q,t)$，$\Psi_2(q,t)\cdots\cdots\Psi_n(q,t)$ 分别表示微观体系可能状态，则

$$\Psi(q,t)=c_1\Psi_1(q,t)+c_2\Psi_2(q,t)+\cdots\cdots=\sum_n c_n\Psi_n \qquad (1-15)$$

所描述的也是这个体系的一个可能的状态。

§1-2 实物粒子的运动规律——薛定谔方程

上面已经解决了描述微观粒子运动状态这个基本问题，但是还有一个根本问题，就是怎样反映微观粒子运动状态随时间的变化规律。表达波函数随时间变化规律的方程叫做 Schrödinger方程。它分为：

含时间的 Schrödinger 方程

$$ih'\frac{\partial}{\partial t}\Psi(q,t)=-\frac{h'^2}{2m}\nabla^2\Psi(q,t)+V(q)\Psi(q,t) \tag{1-16}$$

定态 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{h'^2}{2m}\nabla^2+V\right]\Psi(q,t)=E\Psi(q,t) \tag{1-17}$$

或 $\hat{H}\Psi(q,t)=E\Psi(q,t)$

$$\hat{H}=-\frac{h'^2}{2m}\nabla^2+V$$

Schrödinger 方程是微观粒子所遵循的最基本运动方程，它既包括$\hat{H}$不显含时间 t 的情况，也包括$\hat{H}$显含时间 t 的情况。

Ⅰ. 某些简单体系的 Schrödinger方程

简单体系包括有：箱中粒子、谐振子、氢原子、氢分子离子等体系，这些体系的定态 Schrödinger 方程都可以精确求解。

Ⅱ. 氢原子和类氢离子的 Schrödinger方程

下面我们以氢原子和类氢原子为例来讨论Schrödinger方程及其解。

氢原子和类氢离子的薛定谔方程中位能函数为：

$$V=-\frac{Ze^2}{r} \tag{1-18}$$

其中 Z 正电荷数，r 为电子离核距离。氢原子和类氢离子的哈密顿算符为：

$$\hat{H}=-\frac{h'^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{Ze^2}{r} \tag{1-19}$$

式中 μ 是折合质量，m_1 和 m_2 分别代表电子和原子核的质量。

$$\mu=\frac{m_1\times m_2}{m_1+m_2}\doteq m_1=m \tag{1-20}$$

由于 $m_2\gg m_1$，所以 $\mu\doteq m_1$，则 Schrödinger 方程可写成：

$$\left[\frac{h'^2}{2m}\nabla^2-\frac{Ze^2}{r}\right]\Psi=E\Psi \tag{1-21}$$

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

写成球坐标形式的拉普拉斯算符，则

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

解方程（1-12）可用变量分离法，设波函数 $\Psi(r,\theta,\phi)$ 为径向部分 $R(r)$ 和角度部分 $Y(\theta,\phi)$ 的乘积

$$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$$

代入（1-21）式，并乘以 $-\frac{2m}{h'^2}\cdot\frac{r^2}{R(r)Y(\theta,\phi)}$，整理得

$$\frac{1}{R(r)}\cdot\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)+\frac{2mZe^2}{h^2}r+\frac{2m}{h^2}r^2E$$

$$=-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \qquad (1\text{-}22)$$

令（1-22）式两边分别等于同一个常数 β，则得

$$\frac{1}{R(r)}\cdot\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)+\frac{2mZe^2}{h^2}r+\frac{2m}{h^2}r^2E=\beta \qquad (1\text{-}23)$$

$$-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]=\beta \qquad (1\text{-}24)$$

（1-23）式只与 r 有关，称为 R 方程；（1-24）式只与角度 θ 和 ϕ 有关，称为勒让德 方程。解（1-24）式需进一步分离变数。设

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\ \Phi(\phi)$$

代入（1-24）式，并乘以 $\sin^2\theta$，移项后得

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)+\beta\sin^2\theta$$

$$=-\frac{1}{\Phi(\phi)}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi) \qquad (1\text{-}25)$$

令（1-25）式两边分别等于同一常数 m^2，于是有

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)+\beta\sin^2\theta=m^2 \qquad (1\text{-}26)$$

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)=m^2 \qquad (1\text{-}27)$$

(1-23)，(1-26)，(1-27)三个方程式分别只含有一个变量，因此可用全微分符号表示。其中(1-27)式为

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}+m^2\ \Phi(\phi)=0$$

其特解的形式有：

复函数形式特解： $\Phi(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\ e^{im\phi}$

$$\Phi(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\ e^{-im\phi}$$

实函数形式特解：

$$\Phi(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos m\phi$$

$$\Phi(\phi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin m\phi$$

m 是磁量子数，值为 $m=0$，±1，$\pm2\cdots\cdots$，$\pm l$。

用 $\sin^2\theta$ 除(1-26)式，令 $\beta=l(l+1)$ 则得

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)=l(l+1)$$

这个方程通称为缔合勒让德方程，其归一化的解为

$$\Theta(\phi)=\left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

其中 $P_l^{|m|}$ 称缔合勒让德函数(Associated Legende Function)，它的值由下式决定：

$$P_l^{|m|}(\cos\theta)=\frac{1}{2^l l!}(1-\cos^2\theta)^{\frac{|m|}{2}}$$

$$\times\frac{d^{l+|m|}}{d\cos^{l+|m|}\theta}(\cos^2\theta-1)^l$$

其中，l 称角量子数，其值$l=0,1,2,\cdots\cdots n-1$。

将 $\beta=l(l+1)$代入（1-23)式，整理后得：

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\left[-\frac{l(l+1)}{r^2}+\frac{2m_eZe^2}{rh^2}\right.$$

$$\left.+\frac{2m_eE}{h^2}\right]R(r)=0$$

方程的解为：

$$R_n(r)=-\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\cdot\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\times e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

式中 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$为联属拉盖尔多项式

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}}\left[e^\rho\frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}}\left(e^{-\rho}\rho^{n+l}\right)\right]$$

这三个方程的合理解 $R(r)$，$\Theta(\theta)$，$\Phi(\phi)$的乘积即为 Schrödinger 方程的解：

$$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)\ \Theta(\theta)\ \Phi(\phi)$$

氢原子薛定谔方程所得到的结果见附录Ⅱ。

§ 1-3 算符和力学量

前面的讨论我们已经知道，力学量在量子力学中一般都不是用数值变量来表示，而是作用于波函数的某种算符来表