

857745

8361

724

原子结构 与 简单共价分子

刘 范

华中师范大学出版社

8861

557745

8861

724

724

原子结构与简单共价分子

刘 范

华中师范大学出版社

内 容 提 要

本书是根据高等学校理科化学专业《结构化学》教学大纲的部分内容编写的一本自学参考书。主要介绍了原子结构和共价键的基本概念和理论。内容包括：经典波、波粒二象性、简单体系、多电子原子、双原子分子、杂化轨道理论和多原子分子七个部分。本书可供大专院校化学专业师生、函授和夜大化学学员及中学化学教师阅读参考。

原子结构与简单共价分子

刘 范

* * *

华中师范大学出版社出版

(武昌·桂子山)

新华书店湖北发行所发行

中南三〇九印刷厂印刷

* * *

开本787×1092 1/32 印张10.875 字数24万

1988年7月第1版 1988年7月第1次印刷

印数 1—3500册

ISBN 7-5622-0067-X/O-05

〔照排胶印〕 定价1.95元

序

结构化学是综合性大学、师范院校和其他理工科大专院校有关化学专业的一门基础课。一般说来，它对数学和物理知识的需要稍许多一点，如果要深入一步学习量子化学，对抽象思维和数理基础的要求就更多一些。许多学化学的同志不太习惯严密的数学论证和抽象的逻辑推理，所以一般都认为这门课程不大好学。对于那些希望通过自修来学习的同志就更感困难了。如何帮助初学者理解并掌握现行结构化学教材中的一些基本理论知识，这是一个教师应该认真考虑的问题，也有义务去努力解决这一问题。基于这样的愿望，多年来，我在教学实践中进行了一些探索，并于1979年自编了《原子结构和共价键》，1980年又编写了《量子化学入门(上)》两本讲义。本书的主要内容就是以这两本讲义为基础，进行了一些增删修改而写成的。

在编写过程中，考虑到对于初学者来说，认识和理解一个理论的物理模型、物理思想，可能比严格的数学过程更为重要。因为数学处理对我们毕竟是一种方法和工具，而理论的本源还是来自人们对客观事物的分析了解，并从中提炼出模型、规律。因此，在编写中力求做到深入浅出地阐明物理概念、物理模型和物理思想，尽量避免复杂的数学推导。当然，笔者决无贬低数学处理的意思，因为经过严格的数学处理，能得到正确反映客观规律的定量结果，可以把各种错综复杂的因素和相互关系都全面精确地、又简洁详尽地表达在一个统一的数学关系中。常有这种情况，十句描述性的语言也说不完一个简单公式所包含的丰富内容。所以我也希望能

帮助初学的同志，在理解具体问题的基础上逐步地习惯抽象的定量关系，为进一步的学习搭个阶梯。所以，书中对有些物理和数学问题，紧密结合需要，进行了必要的复习、补充和推导。

本书的内容仅限于最一般的基础知识，其中主要是原子结构和化学键两部分内容的基本概念和理论。笔者的希望是，力图从教学和辅导的角度出发，通俗一点，讲细一点，给学生和入门读者提供一本易于理解、便于自学的参考书，尽可能避免与现行教材过分地重复。但为了使上下文得以连贯、衔接，保持本书的系统性，又须适当地有所重复。本书的重点放在补充讲解和讨论说明上，以加强“参考”作用。对于前线轨道理论、对称性守恒原理、络合物、氢键、缺电子键、分子间键等等很多内容，本书都没有涉及，因为这些内容现行教材中都有述及，读者可以根据需要参考有关书籍。

本书在内容选取上，除参考了国内外的基本教材外，还汲取了本教研室王琼林、陈其民、何伯珩、李永健等同志的教学经验和体会，他们给了我许多的帮助和支持，所以本书也是集体劳动的产物。此外，本书脱稿后，北京师范大学化学系的刘若庄教授、傅孝愿教授和冯文林副教授，东北师范大学化学系的赵成大教授等，对本书初稿进行了详细的审阅，提出了许多非常宝贵而又中肯的意见，笔者深表感谢。

由于水平有限，书中有不少地方又出自个人的粗浅认识，有些问题的阐述和提法带有探讨性质，而且在做“具体化”、“深入浅出”、“通俗易懂”的文章时，很容易出现有失严谨的情况，所以书中肯定会有不少的问题和错误，恳请各位专家和读者批评指正。

刘 范

1985年3月8日武昌桂子山

目 录

序

一 经典波.....	1
1.1 波和粒子.....	1
1. 微粒.....	1
2. 波.....	2
1.2 简谐运动.....	3
1. 谐振子.....	3
2. 匀速圆周运动.....	4
3. 谐振子的能量.....	6
1.3 简谐波.....	8
1. 行波.....	8
2. 驻波.....	8
1.4 波动方程.....	11
1. 微分方程的意义.....	11
2. 波动方程.....	13
3. 驻波方程.....	14
二 波粒二象性.....	16
2.1 光.....	16
1. 光是一种电磁波.....	16
2. 光是一种微粒流.....	18
3. 结论.....	21
2.2 几率概念.....	23

1. 几率.....	23
2. 归一化与平均值.....	25
2.3 电子.....	27
1. De Broglie假设.....	27
2. 电子衍射实验.....	28
3. 测不准关系.....	32
2.4 波函数.....	34
1. 确定值与平均值.....	34
2. 物理意义.....	37
3. 性质.....	38
4. 独立模型.....	40
2.5 Schrödinger 方程.....	41
1. 方程.....	41
2. 算符形式.....	44
3. 再谈本征值和平均值.....	47
三 简单体系.....	50
3.1 势箱.....	50
1. 分离变量.....	50
2. 简单处理.....	52
3. 一维势箱.....	53
4. 讨论.....	55
5. 三维势箱.....	60
3.2 氢原子.....	62
1. 中心力场.....	62
2. 变量分离.....	64
3. $\phi(\varphi)$ 方程的解.....	66
4. $\Theta(\theta)$ 和 $R(r)$ 方程的结果.....	71

5. 讨论.....	74
6. 图形.....	84
四 多电子原子.....	99
4.1 Hamilton 算符.....	99
1. 复杂性.....	99
2. 算符的写法.....	101
3. 设想.....	102
4.2 自洽场方法.....	103
1. He 原子的 Hartree 方程.....	103
2. 多电子原子.....	109
3. 迭代法.....	112
4.3 经验方法.....	117
1. 基本思想.....	117
2. Virial 定理.....	118
4.4 全同性原理.....	121
1. 电子自旋.....	121
2. 全同性原理.....	125
3. 波函数的交换对称性.....	126
4. 两个电子的自旋波函数.....	128
5. Pauli 原理.....	131
6. 交换作用与 Hund 原则.....	132
4.5 电子的排布规律.....	136
1. 能级顺序.....	136
2. 二个观点问题.....	139
3. 全满和半满的稳定性.....	140
五 双原子分子.....	143
5.1 态矢量.....	143

1. 线性相关.....	143
2. 矢量空间.....	145
3. 态矢量与迭加原理.....	146
5.2 变分法.....	149
1. 原理.....	149
2. 讨论.....	151
3. 方法.....	154
5.3 氢分子离子 H_2^+	158
1. 线性变分法.....	158
2. 求解步骤.....	160
3. 初步讨论.....	164
4. 简单处理.....	169
5. 积分的意义.....	170
6. 再讨论.....	172
7. 波函数的图形.....	175
5.4 简单MO理论.....	181
1. 概述.....	181
2. 几个分子.....	184
3. 两个要求.....	188
4. 对称性匹配原则.....	194
5. MO的类型和对称性条件.....	198
6. 一点推论.....	210
7. 能级图.....	213
8. MO的再组合.....	216
9. 图形组合.....	222
10. 一些分子.....	227
5.5 氢分子 (VB法)	234

1. 变分法处理.....	234
2. 讨论.....	237
六 杂化轨道理论.....	245
6.1 概述.....	245
1. 引言.....	245
2. 杂化原子轨道.....	246
3. 观点.....	250
6.2 sp 等性杂化.....	253
1. 图示.....	253
2. 波函数.....	254
3. 图形.....	257
6.3 sp^3 等性杂化.....	259
1. 初步讨论.....	259
2. 一般关系.....	263
6.4 $s-p$ 等性杂化.....	264
1. 一般概念.....	264
2. 成键能力与键角.....	266
6.5 杂化轨道的正交性.....	269
1. 问题.....	269
2. sp 等性杂化.....	270
3. sp^3 等性杂化.....	273
4. 讨论.....	275
6.6 不等性 $s-p$ 杂化.....	277
1. 概述.....	277
2. AX_2Y_2 分子.....	279
3. BXY_3 分子.....	283
6.7 几点讨论.....	290

1. 其他的杂化	290
2. 等权杂化	292
3. 键长与键能	293
七 多原子分子	296
7.1 Hückel 分子轨道法 (HMO)	296
1. 概述	296
2. Hückel 近似	298
3. 乙烯	300
7.2 丁二烯	300
1. 一般处理	300
2. 讨论	304
3. 自由电子模型 (FEMO)	306
7.3 直链多烯烃的能级	309
1. 一个公式	309
2. 能级公式	311
7.4 单环共轭体系	314
1. 能级公式	314
2. 苯	317
3. 一般情况	321
7.5 简单分子	324
1. 问题	324
2. 方法	326
3. 例子	328

一 经典波

在简要复习经典波的基本内容的基础上，逐步地引入微观质点运动的本质特点——二象性，并建立描写微观质点运动规律的方程和基本概念。但应明确，借用的宏观比喻，只是为了便于理解微观体系，便于自学，切不可忽视微观与宏观的本质区别而将它们完全地等同起来。

1.1 波和粒子

1. 微粒 在宏观上，作为微粒，最基本的外形特征就是一个一个、一粒一粒、一块一块、一份一份的，即以不连续性或间断性为其特征。它们的运动规律可用 Newton 力学来描述，若已知粒子运动的初始情况，随后运动过程中粒子的坐标（如用空间矢量 $\vec{r}$ 表示）和时间 t 的关系 $\vec{r} = \vec{r}(t)$ ，可以用空间曲线（或在特殊情况下为一直线）具体地画出来，这就是说，粒子具有一定的运动轨迹或轨道，从而能确知此粒子某时刻处于某个确定的地方。这是可以直接测量，也可以由公式计算出来的。

通常，描述粒子运动强度的力学量有两个，即动量 $\vec{P}$ 和动能 T ：

$$\begin{cases} \vec{P} = m\vec{v} & (\vec{v} = d\vec{r}/dt) \\ T = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 = \frac{P^2}{2m} \end{cases} \quad (1-1)$$

式中 m 是粒子质量, $\vec{v}$ 是速度, $\vec{v}$ 和 $\vec{P}$ 都是矢量。

2. 波 波是起源于振动物体的一种运动。如果一个物体在其平衡位置附近作周期性的往复运动, 就称此物体在振动。物体离开其平衡位置的距离和方向, 可用位移矢量 ψ 来描述(这里省去矢量的箭头标志)。当物体的振动在周围介质中传播开来时, 就形成了波。所以波是振动的传播, 是一种运动的传播, 并伴随有能量的传播。

波的特点在于连续性。例如水面上有个小球在一上一下地振动, 周围平静的水面也会跟着一起一伏地振动起来, 形成了以小球为圆心的许多同心圆。这个波是连续不断地展布在整个水面上的, 这里并没有什么物体或粒子由此处向远方转移, 都是在原来的平衡位置附近跟着作上下往复地振动, 所以波传播的是一种运动, 是能量, 而不是具体的物质转移。我们不能象描述粒子沿什么轨迹运动那样来描述一个波, 或者说, 波动是不能用粒子的轨道概念来描述的, 但波有一定的传播方向。

波动还有一些其他的特点。如沿某个方向传播的平面波, 在遇到障碍物时会拐弯, 改变传播的方向而发生衍射; 几个波可以迭加、合成。事实证明, 从几个波源产生的波, 无论它们是否相遇, 都保持自己原来的特性(振动方向和波长等), 按各自的方向继续前进而不受其他波的影响。因而各波相遇时(重迭时), 在相遇处的质点的合位移是各波单独在该处引起的位移的矢量和, 此即波的迭加原理。

令 ψ 表示某物体或质点偏离其平衡位置的合位移, 则波的迭加可用下面的关系式表示:

$$\psi = \sum C_i \psi_i = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + \cdots + C_n \psi_n \quad (1-2)$$

即合位移 ψ 是各波单独引起该物体位移 ψ_i 的合成结果, 系数

C_i 代表了第 i 个波对合位移所作贡献或所起作用的大小。从数学上看, 上式的 Ψ 是各 ψ_i 一次方的和 (相加或相减), 就称 Ψ 是这些 ψ_i 的线性组合, C_i 为组合系数; 或者说, Ψ 由 ψ_i 线性表出 (即由各 ψ_i 的一次方分别乘上一定的系数 C_i 后加加减减表示出来的)。如上所述, Ψ 是位移矢量, 所以一般说来, 上式是矢量和, 合位移 Ψ 应按矢量规则由 ψ_i 而合成。但若限于考虑某物体只沿某一个方向的振动, 这时的矢量和就简化为代数和了。

通常, 描述波动特征的物理量是波长 λ 和频率 ν , 它们的乘积是波速 c :

$$\lambda\nu = c \quad (1-3)$$

至于一个波在空间某处的强度或能量, 是与某时刻 t 在该处的波幅的平方成正比的。下面将通过振动体系能量的例子对此略加说明。

应该指出, 以上是从具体的物体来讨论振动和波的, 但其概念可用于讨论更广泛的对象。例如, 平常使用的 220 V 的交流电, 其电压是以每秒 50 周的频率在一正一负地、围绕着平均值零不断地变化, 我们就说这个物理量在振动。电磁波是电场强度 $\vec{E}$ 或磁场强度 $\vec{H}$ 的振动变化在空间的传播。

由以上的讨论可知, 在宏观上, 微粒和波动是两个对立的矛盾概念, 彼此不能相容。

1.2 简谐运动

1. 谐振子 设一水平放置的小球被弹簧所束缚, 静止时位于某平衡点, 若将其拉伸而偏离了平衡点后再松开, 弹力将使它向原来的平衡位置运动。若无能量损耗, 小球将会往返地在其平衡点附近周期性地、长久地运动下去, 这个体

系就是一个弹簧振子。

按Hooke定律,作用在小球上的弹力 f 的数值大小与小球偏离平衡点的位移 Ψ 的大小成正比,但方向相反,所以有方程:

$$f = -k\Psi \quad (1-4)$$

式中 k 为比例系数,称为力常数。又由Newton第二定律知(m 为小球质量, t 是时间):

$$f = m \frac{d^2 \Psi}{dt^2}$$

由上两式即有小球的运动方程:

$$-\frac{d^2 \Psi}{dt^2} + \frac{k}{m} \Psi = 0 \quad (1-5)$$

此式表明,小球运动的加速度($\frac{d^2 \Psi}{dt^2}$)或它所受的力,在数值上总与位移 Ψ 成正比,但方向相反。请注意, Ψ 在这里代表的是一个矢量(位移),它的大小反映了(但不等于)振动的强弱。

这是一种很简单也是最基本的振动。位移和时间的关系能满足微分方程(1-5)式的振动,称为简谐振动。上述振动体系称为(简)谐振子。

2. 匀速圆周运动 设在半径为 A (振幅)的圆环上某点处有一小球 P ,它绕着圆心(原点) O 作匀速圆周运动(如图1-1b)。若有一束平行光从右边投射过来,在左边的屏上将看到球影的黑点会沿着竖直线一上一下地振动。实际上,这个球影运动的规律与谐振子相同。为简单计,在图1-1(b)中令 $t=0$ 的起始时刻,小球位于位移 Ψ 轴上有最大值 A 的顶端。因为匀速圆周运动是在相同的时间间隔 t 内,小球转过

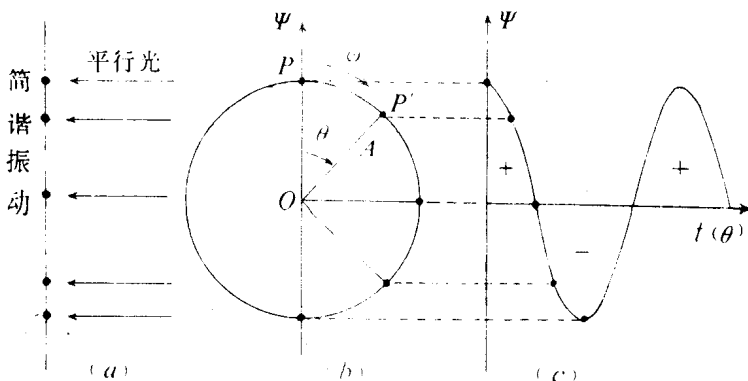


图 1-1

了相同的角度 θ (OP' 线与纵轴间的夹角), 故转动角速度 $\omega = \theta/t$ 是常数。小球转动一周 (2π 弧度) 所需的时间是周期 T' , 故有*

$$\omega = \theta/t = 2\pi/T', \quad T' = 2\pi v \quad (1-6)$$

式中 $v = 1/T'$ 是转动频率 (每秒转过的周数)。 ω 又叫角频率或圆频率。

由图1-1知, 在时刻 t , 小球偏离通过原点 O 的横轴的位移 Ψ 是

$$\Psi = A \cos \theta = A \cos 2\pi v t \quad (1-7)$$

若初位相 $\delta \neq 0$, 即在 $t=0$ 时 $\theta \neq 0$, 则一般式应是:

$$\Psi = A \cos (2\pi v t - \delta)$$

为简便起见, 以后都设 $\delta = 0$, 并不影响我们的讨论。

式 (1-7) 同样描述了谐振子 (球影) 的 Ψ 随 t 变化的规律。

* 为避免与动能符号 T 混同, 周期符号用 T' 表示, 在以后, 将不再用周期讨论问题。

若知道了振动频率 ν ，就可算出 t 时刻小球偏离 O 点的垂直距离（数值）和方向（在过 O 点横线的上方或下方），即可算得位移 Ψ 。

为什么能把谐振子同匀速圆周运动联系起来呢？因为 (1-7) 式满足简谐振动的方程 (1-5)，或者说，(1-7) 式是方程 (1-5) 的一个解。只需将 (1-7) 式对 t 两次求导，即有：

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\Psi}{dt^2} + (2\pi\nu)^2\Psi &= 0 \\ \omega^2 = (2\pi\nu)^2 &= k/m \end{aligned} \right\} \quad (1-8)$$

可见此方程与方程 (1-5) 完全一样。所以匀速圆周运动仍可归属于简谐运动。一般说来，若某物理量与 t 的关系是余弦（或正弦）函数关系时，也就是一种简谐运动。

上面是在 $t=0$ 时，小球位置在纵轴上 ($\Psi=A$) 而得到的余弦函数关系式 (1-7)，若 $t=0$ 时小球位于过 O 点的横轴上 ($\Psi=0$)，可得正弦关系式：

$$\Psi' = A \sin 2\pi\nu t$$

其实，正弦函数或余弦函数式是二阶微分方程 (1-8) 的两个特解，其通解形式即此二特解的线性组合：

$$\Psi = C\Psi + C'\Psi' = B \cos 2\pi\nu t + B' \sin 2\pi\nu t$$

此式在 $B=A$ ， $B'=0$ 时，即余弦解；而在 $B=0$ ， $B'=A$ 时，即正弦解。

若将图 1-1(b) 的圆环匀速地向右滚动，即可画出 P 点之轨迹如图 1-1(c)，图中过 O 点的横轴为时间 t 或角度 θ ，所画出的曲线，即是函数 (1-7) 的图象。图 1-1(c) 中标明了士号，表示了位移 Ψ 的方向是向上为正，向下为负。

3. 谐振子的能量 知道了描述谐振子运动状态的函数关系 (1-7) 式，即可算出它的平均能量 E 。其动能 T 是