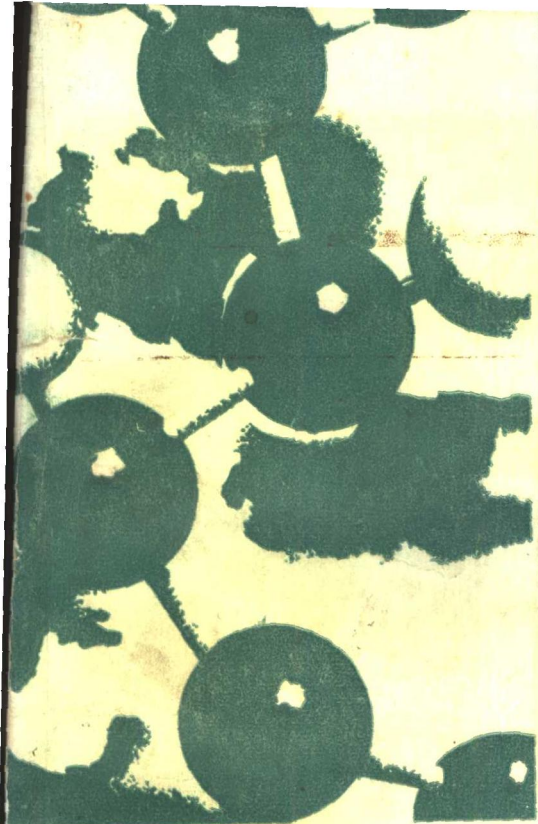




结构化学简明教程

罗文秀 编著

山东大学出版社

结构化学简明教程

罗文秀 编著

山东大学出版社

结构化学简明教程

罗文秀 编著

山东大学出版社出版

山东省新华书店发行

山东大学印刷厂印刷

开本 787×1092 $1/32$ 印张 14.25 插表 2 字数: 370 千字

1988年12月第1版 1988年12月第1次印刷

印数 1—2000册

ISBN 7-5607-0129-9/O·8

定价: 3.35元

前 言

本书是为综合性大学、师范院校化学系的学生编写的。可用于物质结构课程教材及教学参考书，也适宜具有化学专业数理基础的读者自学之用。本书对一般化学工作者所不太熟悉的数理知识和难点，力求讲述得系统、浅显、易懂。并注意结合当前化学专业对物质结构基础知识的共同需要，阐述其基本原理，使之学习后能对高年级的化学课程的学习、阅读化学文献以及科学研究有所帮助。

全书运用微观结构的观点和方法分析解决化学问题。注意了结构与性能的联系。内容以原子结构、分子结构、晶体结构和谱学分析为重点。共分十三章，每章后有典型例题解，还有习题，以便于读者掌握各章内容。

该书的内容是编者多年来在山东大学化学系从事结构化学课程教学经验的结晶，已在数届学生中进行过讲授，经过了多次修改和补充。

书的编写过程中得到了山东师范大学化学系李维宽老师和山东大学理论化学研究室蔡政廷老师的热情帮助，特别是得到了北京大学化学系周公度教授的具体帮助和指导，在此表示感谢。全书绘图工作是由谭成姣同志完成的。

由于编者水平所限，不免会出现缺点和不足，请读者给以批评指正。

编 者

1987年12月于济南

目 录

第一章 量子力学基础知识	1
§1.1 实物微粒的波粒二象性	1
§1.2 波函数和薛定谔方程	17
§1.3 算符及其本征值方程	33
§1.4 量子力学基本假设	44
§1.5 典型例题解	46
习 题	55
第二章 单电子原子的结构	57
§2.1 氢原子及类氢离子的薛定谔方程	57
§2.2 Φ 方程的解	62
§2.3 Θ 方程的解	67
§2.4 R 方程的解	78
§2.5 一般解	83
§2.6 原子轨道图象	90
§2.7 电子自旋和单电子原子的状态	109
§2.8 典型例题解	119
习 题	126
第三章 多电子原子的结构	128
§3.1 氢原子	128
§3.2 含有 n 个电子的多电子原子	137
§3.3 多电子原子的状态和光谱项	148
§3.4 典型例题解	159

习 题	164
第四章 分子轨道理论	166
§4.1 线性变分法原理	166
§4.2 氢分子离子(H_2^+)的线性变分法	169
§4.3 分子轨道法	178
§4.4 双原子分子的结构和性质	190
§4.5 双原子分子的电子状态及光谱项	205
§4.6 典型例题解	211
习 题	218
第五章 价键理论	220
§5.1 海特勒-伦敦处理 H_2 分子的结果	220
§5.2 价键理论要点和对简单分子的应用	235
§5.3 杂化轨道理论	236
§5.4 典型例题解	264
习 题	271
第六章 HMO 法和共轭分子	273
§6.1 HMO 法	273
§6.2 共轭分子	287
§6.3 电荷密度、键级、自由价和分子图	292
§6.4 典型例题解	297
习 题	304
第七章 分子的对称性	308
§7.1 分子的对称性	308
§7.2 分子的旋光性和偶极矩	325
§7.3 典型例题解	328
习 题	335
第八章 络合物的结构和性质	336

§8.1	络合物的一般概念及其价键理论	336
§8.2	配位场理论	342
§8.3	典型例题解	359
	习 题	362
第九章	分子光谱概述及红外光谱	364
§9.1	分子光谱概述	364
§9.2	红外光谱	369
§9.3	典型例题解	396
	习 题	403
第十章	四谱的综合分析	405
§10.1	紫外可见吸收光谱	405
§10.2	质谱	412
§10.3	核磁共振	421
§10.4	四谱的综合分析	435
§10.5	典型例题解	437
	习 题	444
第十一章	几何结晶学基础	445
§11.1	晶体结构的周期性与点阵	445
§11.2	晶体的微观对称性	458
§11.3	有关晶体对称性的几个原理	471
§11.4	晶体的宏观对称性	472
§11.5	晶体的特性和基本规律	478
§11.6	典型例题解	484
	习 题	488
第十二章	结晶化学	490
§12.1	等径圆球的堆积	490
§12.2	不等径圆球的堆积	497

§12.3	离子晶体	503
§12.4	典型例题解	523
习 题		528
第十三章	x 射线结构分析	529
§13.1	x 射线在晶体中的衍射	529
§13.2	x 射线的实验方法	543
§13.3	典型例题解	553
习 题		559
附 录		562
I:	常数及单位表	562
II:	角动量算符	564
III:	H_{I1} , H_{I2} 及 S_{I2} 表达式	572
	元素周期表及原子半径	

第一章 量子力学基础知识

量子力学是描述微观客体运动规律的科学，是研究物质微观结构及其性质的理论基础。化学中所遇到的原子和分子结构问题，以及许多原子和分子层次的现象，都和微观客体的运动相联系。因此，重视和熟悉量子力学基础知识并用于解决化学中的问题，是十分重要的。本章主要介绍微观粒子的波粒二象性、量子力学公设和处理问题的一般方法。

§1.1 实物微粒的波粒二象性

实物微粒是指电子、中子、原子以及分子等微观客体。波粒二象性是微观粒子的本性，为便于对它的认识，我们从已熟悉的宏观体系谈起。

1.1.1 经典物理学所描述之体系的特征

人们对宏观物体和电磁波的运动规律了解得比较早。到十九世纪末已总结出了一套完整的经典物理学。经典物理学的基础是牛顿 (*Newton*) 运动定律。对于速度远小于光速、质量为 m 的宏观物体，受力 F 作用后沿 x 方向的运动规律，可用二阶微分方程

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (1.1)$$

来描述。在给定的初始条件（坐标和速度）下，从方程(1.1)可求解出 t 时刻物体的位置 x 和动量 P 等物理量。显然，经典物理学把实物仅仅看作具有粒子性，它的运动规律遵从牛顿方程，具有粒性物理量 E （能量）、 P （动量）等。

对物质的另一种形态——电磁波的运动，则服从经典电动力学中的马克斯威尔（Maxwell）波动方程，其形式为

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{c^2} \frac{d^2\phi}{dt^2} \quad (1.2)$$

其中 ϕ 为电场强度 E 或磁场强度 H ， c 为光速。(1.2) 式的最简单的一个解是

$$\phi = A \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \quad (1.3)$$

它表示沿 x 轴方向自由传播的平面电磁波。 A 是振幅， λ 是波长， ν 是频率。电磁波具有一定的能量密度 u （单位体积的能量）。从物理学可以证明 $u \propto |\phi|^2 \propto A^2$ 。电磁波仅仅具有波动性，用物理量 λ （波长）、 ν （频率）来描述。 λ 和 ν 与以上所谈的物理量 E 和 P 不同，显然是另一套物理量。

按经典物理学观点来看，既没有具有粒性的波，也没有具有波性的粒子，波动是以连续分布于空间为特征的，而粒子则是以分离分布为特征的。经典物理学所描述的这种宏观客体的运动是以能量连续变化，有完全确定的位置和动量（或速度），即有一定的运动轨迹为主要特征的宏观物理现象。宏观物体是包含着极大数目的分子、原子或电子的总体。而与原子和分子结构有关的现象是微观物理现象，不能用经典物理学来描述。

1.1.2 波尔(Bohr)理论和旧量子论的局限性

以下三个实验事实用经典物理学无法解释

(1) 黑体辐射 19世纪末,人们发现用经典电磁波学说,不能解释黑体辐射的实验结果。所谓绝对黑体,是指在任何温度下都能百分之百地吸收外来辐射能量的物体。可以用吸收系数为任意值的不透明材料制成的一个空心容器,作为绝对黑体的近似模型,见图1—1。容器上开一

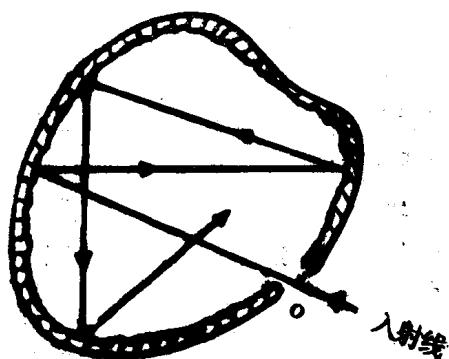


图1—1 绝对黑体模型(空腔辐射)

小孔 o ,当射线射入小孔后,将在空腔内发生多次反射,入射能量从小孔射出容器外的机会极少,可近似地认为全部被空腔内壁吸收掉,所以腔上的小孔可近似地看成绝对黑体,即能把射入小孔内的一切射线全部吸收掉(如果一个物体能完全吸收投射在它上面的辐射而毫无反射,则称此物体为黑体)。如果将这空心容器的内腔加热,部分辐射便从小孔跑出,称为黑体辐射。绝对黑体模型的实验结果表明,当腔壁与空腔内部的辐射在某一绝对温度 $T(K)$ 下达到热平衡时,频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的辐射能量密度 $\rho(\nu)d\nu$

只与 ν 和 T 有关, 与空腔的形状无关, 即

$$\rho(\nu)d\nu = F(\nu, T)d\nu$$

其中 $F(\nu, T)$ 表示某一普适函数, 当时不能写出它的具体解析表达式, 只能画出实验曲线。

1900年德国物理学家普朗克 (Planck) 发现, 用能量连续为基础的经典物理学处理的结果与实验相矛盾。为了解决这一问题, 他大胆地提出了辐射能量是不连续的假设, 引进了能量分离值的量子观念和普朗克常数。他认为黑体辐射现象的本质是: 运动的谐振子 (黑体中带电的原子或分子做简谐振动) 吸收或辐射的能量是能量子 $\epsilon_0 = h\nu$ (h 称为普朗克常数) 的整数倍。谐振子所含的能量也是能量子的整数倍, 即谐振子处于某些分立的、一定大小的能量状态中。可允许的状态为 $\epsilon_0, 2\epsilon_0, 3\epsilon_0, 4\epsilon_0 \dots n\epsilon_0$, 即能量的变化是不连续的。普朗克根据这一能量量子化假设, 在前人工作的启发下, 运用经典统计理论和电磁理论, 得到了著名的黑体辐射公式①

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1} \quad (1.4)$$

即 在某一绝对温度 T 下达到热平衡时, 能量密度 $\rho(\nu)$ 的表达式。用辐射能力 M_λ 表示的公式为

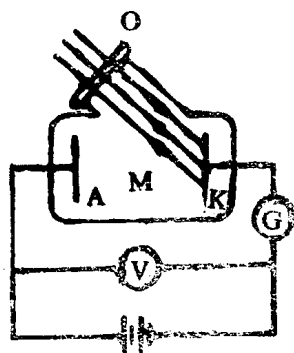
$$M_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda KT} - 1} \quad (1.5)$$

普朗克常数 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{Js}$ 。黑体辐射公式(1.4)与实验得到的黑体辐射的光谱分布图相一致, 从而圆满地解释了黑体辐射问题。普朗克的能量量子化假设揭开了人们探讨微观

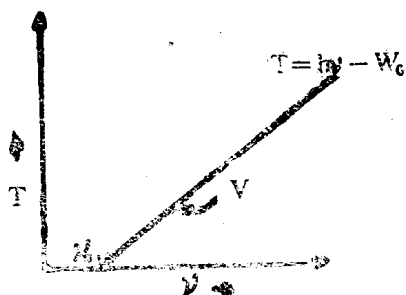
①公式中符号的物理意义见基本常数表。

世界运动规律的序幕。其后又发现了许多以“量子化”为特征的微观现象，如光电效应等。

(2) 光电效应 1887年，赫兹(Hertz)用共振器研究电磁波，发现，共振器的电极用光照射时，火花就容易发生。后来，科学家们对这一现象进行了详细的实验研究，见图1-2(a)。紫外光通过石英窗口O照射到置于真空容



(a)



(b)

图1-2 光电效应

器M内的阴极K金属表面(如铝金属表面)时，金属中的电子获得能量，脱出金属，受电场加速，向阳极A运动，形成电流，检流计G的指针发生偏转。这种受光照射后，由金属表面发射的电子称为光电子，由光电子所形成的电流称为光电流。

1900年前后，Lenard和其他人的实验工作已经证明，光电子的动能与入射光的频率成线性关系，而与光的强度无关。如果以电子的动能对入射光的频率作图，得到图1-2(b)。其中 ν_0 是最小频率，低于此频率时，无论光的强度多大也没

有光电子发射出来。

按照经典物理学，光电子的动能来自光能，光能决定于光的强度即振幅的平方，与频率无关，于是光电流（即单位时间内由金属表面发射光电子的数目）与光的强度成正比。

1905年爱因斯坦（*Einstein*）运用普朗克的量子化假设解释光电效应。他认为，电磁辐射不仅在被发射和吸收时以能量为 $h\nu$ 的微粒形式出现，而且以这种形式用速度 c 在空间运动。他把这种粒子称作光量子或光子。

按照爱因斯坦的光子学说，当光照射到金属表面时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子所吸收，电子把这能量的一部分用来克服金属表面对它的束缚力，另一部分就是电子离开金属表面后的动能。爱因斯坦把这个能量关系写作

$$\frac{1}{2} m_e v_m^2 = h\nu - W_0 \quad (1.6)$$

式中， m_e 是电子的质量， v_m 是电子脱出金属表面后的速度， W_0 是电子脱出金属表面所需要做的功，称为脱出功。如果电子所吸收的光子的能量 $h\nu$ 小于 W_0 ，则电子不能脱出金属表面，因而没有光电子产生。光的频率决定光子的能量，光的强度只决定光子的数目，光子越多，产生的光电子也越多。爱因斯坦的光电效应理论与 *Lenard* 的定性观测一致。直到1916年密利肯（*Millikan*）才对方程（1.6）式做了定量检验，发现与实验结果非常一致。

（3） 氢原子光谱 人们最早发现的光谱是星体发射的氢原子光谱（1885年）。后来实验也发现原子被火焰、电火花或其他方法所激发的时候，能射出一系列具有一定频率的光谱线，这些光谱线称为原子光谱。原子光谱的分布不是连续的，而是一条条分立的谱线（称为线状光谱）。例如，

可见光区的氢原子发射光谱如图1—3所示

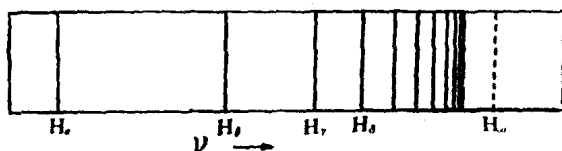


图1—3 可见区的氢原子发射光谱

其中 $H_\alpha = 656.2\text{nm}$, $H_\beta = 486.1\text{nm}$, $H_\gamma = 434.0\text{nm}$, $H_\delta = 410.1\text{nm}$ …… $H_\infty = 365.0\text{nm}$ 。

光谱线一般用波数来表示, 即

$$\nu (\text{波数}) = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c/\nu} = \frac{\nu}{c}$$

c 为光速, ν 为频率, λ 为波长。波数相当于真空中1厘米长度内所含波长 λ 的数目。氢原子是最简单的原子。氢原子光谱是最简单的光谱。氢原子全部光谱线可由实验观测到, 其波数 $\tilde{\nu}$ 可以用通式示出

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.7)$$

其中 n 及 m 为量子数, $n = 1, 2, 3, \dots$; $m = n+1, n+2, n+3, \dots$ 。 $R_H = 109677.581\text{cm}^{-1}$, 称为氢原子的里德堡 (Rydberg) 常数。

1912年卢瑟福 (Rutherford) 在 α -粒子散射实验基础上提出了原子的行星模型, 即原子是一个核及绕核运动的电子构成的体系。按经典电磁理论, 电子作加速运动时会发射电磁波, 不断运动, 不断发射, 体系能量逐渐减少, 轨道半径越来越短, 最终电子会坠入核中。同时, 电子能量逐渐变化, 其转动频率也逐渐变化, 发射出的电磁波频率应是连续分

布的，也与实验事实矛盾。

1913年，玻尔提出了原子结构学说，即玻尔理论。他认为原子中存在定态，定态能级公式及轨道半径公式为

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad r_n = \frac{\hbar^2}{me^2} n^2 \quad (1.8)$$

其中 $n=1, 2, 3, \dots$ 为量子数， $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ ，原子处于这些能值所表征的状态时并不辐射能量，但原子由一种定态 E_m 跃迁到另一种定态 E_n 的过程中发射 ($E_m > E_n$ 时) 或吸收 ($E_n > E_m$ 时) 波数为

$$\tilde{\nu} = \nu/c = (E_m - E_n)/hc \quad (1.9)$$

的电磁波。将 (1.8) 式中的 E_n 定态能级公式代入 (1.9) 式，则得所允许的频率表示式为

$$\tilde{\nu} = R'_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.10)$$

其中 $R'_H = \frac{me^4}{2\hbar^2}$ 与实验值相近。后来索末菲 (Sommerfeld)

推广了这一理论，规定了更为普遍的量子化条件，提出了椭圆轨道的存在，称为玻尔—索末菲理论。至此，由普朗克、爱因斯坦和玻尔的工作所奠定起来的量子论 (后来称为旧量子论) 发展到了高潮。

综上所述，旧量子论对一些简单的问题得到了满意的解释，其后也解释了许多用经典物理所无法解释的微观现象。但是，随着人们对物质世界的深入探索，出现了许多用旧量子论无法进行定量处理的实验现象。例如，用分辨率比较高

的光谱仪观察到的碱金属光谱的主线系谱线都是双重的，这一事实，旧量子论就无法解释，甚至对简单的氢原子光谱也说明不了，对化学键问题更是无能为力，完全暴露了这种从经典理论出发，再应用量子化条件的修修补补的旧量子论不能完全正确地揭示微观粒子运动规律。因此，应该彻底抛弃经典理论体系，从微观粒子的本性出发，找寻适宜描述其运动规律的新理论，这就是后来发展起来的量子力学。

1.1.3 光的波粒二象性（爱因斯坦光子学说）

光的波动性先被人们所认识，即光是一种电磁波。光的运动形态具有波动性，光传播时按波的规律传播。如干涉、衍射和偏振等。

二十世纪初，由于爱因斯坦光子说成功地解释了光电效应，光的粒子性才被充分肯定下来，即一束光是以光速 c 传播的光子流，它的强度决定于单位体积内光子的数目。光的能量是不连续的，是由一份份组成的。这一份份最小能量单位为“光的量子”即光子，其能量为

$$E = h\nu \quad (1.11)$$

光的能量 E 和光的频率 ν 成正比。光子有一定的质量，按爱因斯坦的质能相对论公式

$$E = mc^2 \quad (1.12)$$

具有能量 E 的光子必具有质量 m 。 $m = E/c^2 = h\nu/c^2$ 即质量与频率成正比。当然也存在 $P = mc = h\nu/c = h/\lambda$ (光子的动量)。在光和实物相互作用有关的现象中如在光的发射（原子光谱）、吸收（光电效应、吸收光谱）和散射等现象中，光的粒子性表现突出一些。

将表示粒性的物理量 E 、 P 和表示波性的物理量 ν 、 λ 联