《结构化学》
期中复习

——to 22级本

樊建芬

2025年春季

第一章　量子力学基础

1. 三大实验、现象及其导出的“量子化”及“波粒二象性”　。

$$E=h\nu \qquad p=h/\lambda$$

2. 德布罗意对物质波的假设及其实验证明。

$$\lambda=h/p;\quad p=mv;\quad p=\sqrt{2mE_{动}};\quad p=\sqrt{2mUe}$$

3. 海森堡测不准原理及其物理意义。

$$|\Delta x|\times|\Delta p_x|\geq h/4\pi$$

h：　6.626×10^{-34} J S

m_e: 9.1×10^{-31} kg

分子中的电子运动速度~10^6m/s，电子运动位置不确定度~Å,

4. 波函数的性质, 归一化，实物微粒遵循几率密度 $|\Psi|^2$ 运动规律，态叠加原理。

5. 算符, 本征方程, 本征函数, 本征值, 算符书写规则。

$\hat{A} f(x) = a\ f(x)$ ，a 为常数

有确定值 $\Longleftrightarrow$ 本征方程成立

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = E\,\Psi}$$

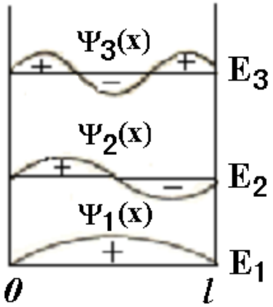
6. 力学量平均值的计算。

$$\overline{Q} = \frac{\int_\tau \Psi^* \hat{Q}\, \Psi\, d\tau}{\int_\tau \Psi^* \Psi\, d\tau}$$

7. 势箱中自由粒子的薛定谔方程及其解 → 二维、三维粒子

波形,能量量子化, 零点能,节点（节面），

最可几位置，简并态，应用。



(a)

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m l^2}$$

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

n=1,2,3…

第二章　原子结构与原子光谱

1. 氢原子和类氢离子的定态薛定谔方程及其解。

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}\Psi=E\Psi$$

(1)球极坐标系

$$\boxed{\begin{aligned} x&=r\sin\theta\cos\varphi \\ y&=r\sin\theta\sin\varphi \\ z&=r\cos\theta \end{aligned}}$$

$$\Psi_{\underline{n,l,m}}(r,\theta,\varphi)=R_{\underline{n,l}}(r)\,\Theta_{\underline{l,m}}(\theta)\,\Phi_{\underline{m}}(\varphi)$$

$$E=-13.6\frac{Z^2}{n^2}(eV)$$

单电子体系

$R_{n,l}(r) \Longleftrightarrow e^{-\frac{Zr}{na_0}}$

$\Theta_{l,m}(\theta) \Longleftrightarrow$ 幂次方为 l 的三角函数

$\Phi_{\pm|m|}(\varphi)=Ae^{\pm i|m|\varphi}$

(2)归一化方程 $d\tau = r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr$

$$1=\int_\tau |\Psi|^2 d\tau \qquad \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} Y^2(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi=1$$

$$\int_{r=0}^{\infty} R^2(r) r^2 dr=1 \qquad \int_0^{\pi}\Theta^2(\theta)\sin\theta d\theta=1 \qquad \int_0^{2\pi}\Phi^2(\varphi)d\varphi=1$$

(3) 实波函数与复波函数，p_{+1}、p_{-1}、p_0和p_x、p_y、p_z

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1}+p_{-1})=p_x \qquad p_0=p_z$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1}-p_{-1})=p_y$$

2. 量子数 *n,l,m* 的物理意义及其取值范围,

能量、轨道角动量和磁矩的大小及其在z轴的分量。

大小

$$|\overrightarrow{M_l}| = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$$

$$|\overrightarrow{u_l}| = \sqrt{l(l+1)}\,u_B$$

l=0, 1, 2, 3, …, n-1

方向

$$M_{lz} = m\hbar$$

$$u_{lz} = -m u_B$$

m=0, ±1, ± 2, ±, …, ± l

轨道用三个量子数描述, $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$

电子用四个量子数描述其状态。

磁量子数 ⟷ 方向

塞曼效应

3. 径向分布函数与角度分布函数的物理意义及相应的分布规律。

(1)径向分布函数 $$D(r)=R^2(r)\cdot r^2$$

单位厚度的球壳层内出现粒子的几率

径向分布图 $D(r)\sim r$

节面数$n-l-1$，峰数目$n-l$

(2)角度分布函数 $$Y^2(\theta,\varphi)$$

没有正负位相之分

角度分布图 $Y^2(\theta,\varphi)\sim\theta$ 或 φ ，

节面数为l

(3) 空间分布图

节面数为$n-1$

(4)各类轨道图形

4. 分子轨道理论中的三大近似及多电子原子结构近似理论。

$$\left[\sum_i^n\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)-\sum_i^n\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r_i}+\frac{1}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}}\right]\Psi=E\Psi$$

核固定近似、非相对论近似、单电子近似 $\begin{cases}\text{中心力场近似}\\\text{自洽场近似}\end{cases}$

5. 电子自旋量子数和自旋磁量子数，电子自旋的实验证明，

自旋角动量大小及其在z轴的分量，

自旋波函数，完全波函数，*Slater*行列式。

单个电子，S =1/2　　　$m_s = \pm 1/2$

$$\left|\overrightarrow{M_S}\right| = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$$

$$M_{Sz} = m_s\hbar$$

$$\left|\overrightarrow{u_s}\right| = 2\sqrt{s(s+1)}\,u_B$$

单电子完全波函数　**(轨—旋)**　$\phi_{n,l,m,m_s} = \phi_{n,l,m} \cdot \eta(m_s)$

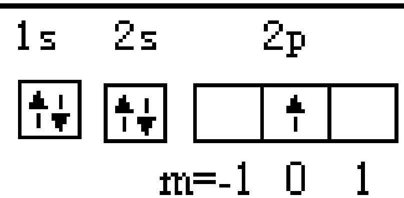
（涉及所有电子的）

体系的反对称(完全)波函数

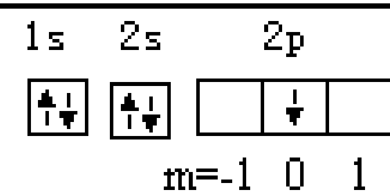
$$\Psi(1,2,\ldots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix}$$

Slater行列式

上自旋态，　如：



下自旋态，　如：



6. 原子的量子数*S, L, J, M$_J$* , *L-S*偶合规律。

$$L = |l_1 + l_2|, \ |l_1 + l_2 - 1|, \cdots |l_1 - l_2| \ (\text{间隔为}1, \text{可能值})$$

……

7. 原子光谱项, 光谱支项及其能级序, 基谱。

总自旋角动量、总轨道角动量及总角动量的计算、

谱项多重度、谱项的微观状态数。同科和非同科二电子组态。

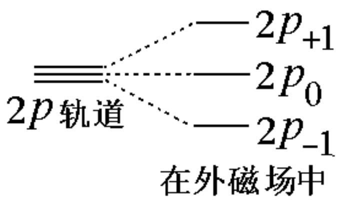
${}^{2S+1}L$ 谱项	${}^{2S+1}L_J$ 光谱支项
微观状态数(2S+1)(2L+1)	微观状态数2J+1

谱项3*d* ⁷一定要先转换成3*d* ³组态来做，最后选基谱时考虑半充满组态。

$$\left.\begin{array}{l} |\vec{M}_L| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar \\ |\vec{M}_S| = \sqrt{S(S+1)}\,\hbar \end{array}\right\} |\vec{M}_J| = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar$$

8. 多电子原子、离子的核外电子排布规律（共三条....）。

徐光宪规则：原子 $n+0.7l$ 离子 $n+0.4l$



9. 原子单位制 $m_e=1$, $e=1$, $\hbar=1$

二电子组态:

(1)非同科电子—直接套用公式

$$L = |l_1 + l_2|,\ |l_1 + l_2 - 1|, \cdots |l_1 - l_2| \text{(间隔为1,可能值)}$$

$$S = |s_1 + s_2|, |s_1 + s_2 - 1|, \cdots\ |s_1 - s_2| \text{(间隔为1,可能值)}$$

$$J = S + L, S + L - 1, \cdots |S - L| \text{(间隔为1)}$$

(2)同科电子—画图法

如：$2p^2$组态

电子1

m_1	1	0	-1		
	2	1	0	1	电子2
	1	0	-1	0	
	0	-1	-2	-1	
				m_2	

谱项能级序的确定：

洪特规则

(1) $(2S+1)\uparrow$， $E\downarrow$

(2) S一定时，$L\uparrow$，$E\downarrow$

(3) S,L 一定时
- 半充满前（如d^4，p^2），$J\downarrow$，$E\downarrow$
- 半充满后（如d^6，p^4），$J\uparrow$，$E\downarrow$

能量最低的光谱支项 → 基谱

也可以通过图解法快速推求

原子光谱　　跃迁定则：$\Delta S=0$；$\Delta L=\pm1$；$\Delta J=0,\pm1$

低能级 $^{2S+1}L_J$ $\xleftrightarrow[\text{原子发射(吸收)光谱}]{\text{跃迁}}$ $^{2S+1}L_J$ 高能级

第三章 分子对称性和分子点群

1. 对称元素、对称操作

恒等元素（*E*）

旋转轴（C_n）：　　主轴　C_2轴

对称面（σ）：　　σ_h　σ_v　σ_d

对称中心（*i*）

象转轴（S_n）　　$\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h$　　顺序无关

无C_n和σ_h，可能存在S_n。

通常，有C_n和σ_h，必有S_n，　S_n与C_n轴重合

2. 简单分子点群的确定

	左右对称	左右不对称		
线性分子	$D_{\infty h}$	$C_{\infty v}$		
正四面体	T_d	O_h 正八面体 立方体	I_h	正十二面体 正二十面体 32面体（C60）
(C_n+n个C_2)	D_{nh} σ_h	D_{nd} σ_d	D_n 无σ	
(C_n)	C_{nh} σ_h	C_{nv} σ_v	C_n 无σ	
	C_s	C_i	S_n	C_1

3. 简单点群具有的对称操作、乘法表。

4. 分子偶极矩、旋光性与对称性

有对称中心

或两个对称元素交于一点

或多个不重合的轴

↓

无偶极矩

具有对称面σ

对称中心i

象转轴S_{4n}（n=1,2,…）

↓

无旋光性

加油!!

Good Luck to Everyone!

希望同学们认真对待期中考试！有不懂之处加我微信！