

目 录

第一章 原子价理论.....	1
§ 1.1 原子价理论的要点	1
§ 1.2 原子价的电子性	2
§ 1.3 能量的重要性	3
§ 1.4 能量曲线	7
§ 1.5 量子化学	9
习题	16
第二章 波函数: 原子轨道.....	17
§ 2.1 波函数	17
§ 2.2 $ \psi ^2$ 的电子云解释	23
§ 2.3 氢原子基态. 原子单位	24
§ 2.4 原子轨道	29
§ 2.5 原子的电子结构	37
§ 2.6 近似 SCF 轨道. 屏蔽常数	45
习题	49
第三章 波动力学原理.....	51
§ 3.1 波动方程	51
§ 3.2 定态	54
§ 3.3 实例. Hartree 场	55
§ 3.4 一些精确可解的问题	59
§ 3.5 需要一个解波动方程的有效近似法	64
§ 3.6 变分法	65
§ 3.7 变分法处理氢原子基态	67
§ 3.8 线性组合法	69
§ 3.9 两个能量曲线的相互排斥: 不相交规则	73
§ 3.10 物理学补充知识	75
习题	82
第四章 定性的 MO 理论: 双原子分子.....	86
§ 4.1 分子的电子理论	86
§ 4.2 分子轨道	86

§ 4.3	LCAO 近似	88
§ 4.4	氢分子离子 H_2^+	93
§ 4.5	氢分子	99
§ 4.6	同核双原子分子	102
§ 4.7	异核双原子分子	113
§ 4.8	分子轨道的类型	119
	习题	120
第五章 电子对波函数		122
§ 5.1	双电子波函数	122
§ 5.2	关于氢分子的一些计算	124
§ 5.3	价键 (VB) 法	132
§ 5.4	MO 法与 VB 法的等价性	136
§ 5.5	Coulson-Fischer 波函数	142
§ 5.6	单重态和三重态: Pauli 不相容原理	143
	习题	149
第六章 双原子分子的成键		152
§ 6.1	一些数字计算	152
§ 6.2	杂化	161
§ 6.3	极性键	168
§ 6.4	电负性	177
§ 6.5	极性键: 实验上的含义	188
	习题	198
第七章 多原子分子: 结构和形状		200
§ 7.1	多原子分子中的定域键: 键的性质	200
§ 7.2	定域键的独立性	203
§ 7.3	非定域轨道	206
§ 7.4	完全配对近似. 键间相互作用	212
§ 7.5	包含杂化: H_2O	214
§ 7.6	$s-p$ 杂化的主要类型	217
§ 7.7	包含 d 轨道的杂化	224
§ 7.8	决定分子形状的因素	230
§ 7.9	原子价规则	235

§ 7.10 原子半径,键长和键能	244
习题	247
第八章 碳的化合物	249
§ 8.1 简单有机分子中键的本质	249
§ 8.2 杂原子,价态和分子的几何构型	251
§ 8.3 共轭和芳香分子: 苯	256
§ 8.4 Hückel 理论: 共轭链和环	261
§ 8.5 交替烃. 电荷和键级	269
§ 8.6 交替自由基和交替离子	273
§ 8.7 杂原子和取代基的影响	276
§ 8.8 简单理论的改进	283
§ 8.9 轨道能和总能量	291
习题	293
第九章 过渡金属化合物	295
§ 9.1 过渡元素中的 d 电子	295
§ 9.2 晶体场或静电场分裂	296
§ 9.3 一个简单的例子: 正方平面形络合物	297
§ 9.4 其它的对称性	298
§ 9.5 光谱化学序列	300
§ 9.6 强场和弱场: 高自旋和低自旋	301
§ 9.7 配位场理论	304
§ 9.8 配位场理论与 Pauling 的八面体杂化轨道的关系	309
§ 9.9 π 成键的本质	311
§ 9.10 电子离域的实验证据	312
§ 9.11 π 电子配位体	314
§ 9.12 夹心式分子. 二茂铁	317
§ 9.13 简单的半经验理论	321
习题	326
第十章 化学活性	328
§ 10.1 活性理论的基础. 取代反应	328
§ 10.2 孤立分子理论	330
§ 10.3 定域理论	334

• v •

§ 10.4	对取代反应的一些应用	338
§ 10.5	闭环和开环. Woodward-Hoffmann 规则	341
§ 10.6	芳香性. Evans-Dewar 规则	353
	习题	358
第十一章	固态	361
§ 11.1	固体的四种主要类型	361
§ 11.2	能带理论. 金属	364
§ 11.3	Brillouin 区	373
§ 11.4	分子晶体	377
§ 11.5	共价晶体	382
§ 11.6	离子晶体	385
	习题	392
第十二章	弱相互作用及非正常键	396
§ 12.1	非正常类型的键	396
§ 12.2	氢键	396
§ 12.3	缺电子分子中的键	402
§ 12.4	磷腈及有关的环体系	409
§ 12.5	稀有气体化合物中的键	412
§ 12.6	立体化学的及有关的相互作用	415
第十三章	自洽场理论	425
§ 13.1	改进理论的需要	425
§ 13.2	从头计算 SCF 理论	426
§ 13.3	半经验的 SCF 理论	429
§ 13.4	π 电子的计算	430
§ 13.5	全价电子的计算	432
§ 13.6	关于应用的评述和前景展望	436
附录 1	几率	440
附录 2	角动量	445
附录 3	群论	451
	参考文献	458
	内容索引	469
	周期表	479

第一章

原子价理论

§ 1.1 原子价理论的要点

这本书论述的是原子价理论。故首先回顾一些要解释的主要现象是有益的。我们关心的主要是分子形成的基本原理，而不是分子结构的细节。虽然这些细节可能是有趣的，但是只要它们重要，就一定能从基本原理推出。

第一，我们必须说明究竟为什么会形成分子。例如，为什么两个氢原子彼此靠近会形成一个稳定的化合物 H_2 分子，而两个氦原子则不能形成相应的 He_2 分子(那种存在非常短暂以致不能称之为化学物质者除外)?

第二，为什么原子以一定的比例形成化合物? 自从 Gay-Lussac 和 Berzelius 的最早年代以来，倍比定律一直坚持不同原子间化合比的基本性质。而关于原子的图象，从以后研究者如 Frankland 和 Kekulé 的工作中才知道它颇象一个小球，在小球的表面有一定数目的“疙瘩”(即原子价)，这些“疙瘩”决定了能与该原子直接相连的其它原子的数目。原子的这个图象与已知的化学性质是不一致的。一个 H (有一个疙瘩)与另外一个 H 会结合成 H_2 ，而不会与二个 H 形成 H_3 ，这是对的，这就是化合价的饱和性，但是我们又如何解释 CO 和 CO_2 的存在? 一个令人满意的理论不仅必须解释原子结合成分子的数目之比，而且还必须解释这些比值的可变性(即多种原子价的存在)以及可变性与一个原子在周期表中所在位置的关系。

第三，一个完整的原子价理论应当能解释分子的立体化学。随着各种光谱和其它物理技术测量精确度的提高，现在可以推知

分子的形状和大小，而这些知识对原子价的理论又提出了新的要求。例如，为什么甲烷(CH_4)中的 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角都有 $109^\circ 28'$ 的正四面体数值，而在氯仿(CHCl_3)中相应的 $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ 角都增加到大约 110.5° ？为什么 CO_2 是直线形的，而 H_2O 是 V 形的？

一个好的原子价理论应对以上所述分子结构的三个主要方面作出统一的解释。它应能说明是否一个原子有能力与另一个原子或基团相连接，它可以与几个这样的原子相连接，以及以什么样的几何排布相连接。

最后，新的物理技术对键的本质和性质以及键的形状和各个特点所提供的非常重要的知识，已远远超过用一根单线表示单键和两根线表示双键所包含的内容。理论也应对这些重要细节加以说明。

§ 1.2 原子价的电子性

从本质上来说描写分子中的键只不过是描写原子核外电子的分布。早期有些人试图在一些几何模型的基础上创立一种原子价的电子理论。他们把电子看成是静止的点电荷，处在以原子核为中心的立方体或四面体的顶角上。这些尝试解释了八隅律，即每个原子达到有八个电子在一个立方体的八个顶角上的构型，并且提出了价与 1869 年 Mendeleev 所发现的周期表的关系。但是这样的模型违背了静电学的基本定理，该定理认为在稳定的平衡中不能有电荷的静止分布——电荷一定是在运动着。追溯到 Berzelius (1819) 时代，最早的离子化合物中成键的概念也具有这种缺陷。具有不同电荷的离子间的吸引提示了成键起源于静电学上的原因，可是为防止整个结构的崩溃就需要有某种新的排斥力。离子晶体中的平衡也不能只用静电学来加以说明。以共价键结合的分子中，如 H_2 ，Coulomb 式的静电力更加不能说明各个电中性原子间的吸引。

Bohr 于 1913 年首次尝试使用动态模型，他假定氢原子中的电子在带正电荷的原子核周围的轨道中运动。应用经典的（即

Newton 的)运动定律,再加上假设的“量子条件”,Bohr 得到一组分立的许可轨道,每一个轨道有特有的能量。从一个能级到另一能级的跃迁几乎完全说明了光谱中观察到的相应的辐射能量子的发射和吸收,但是这个理论对于多于一个电子或多于一个原子核的体系(例如 H_2^+),则完全是无用的。

经典物理学定律是在实验室观测宏观物体而建立起来的。Bohr 理论的失败是由于他把经典物理学应用到了电子和原子核,而这些粒子是如此之小,以致从经典的观点设想(即在一完全确定的轨道上),在任何可能的实验中都不能实际观测到它们的运动。我们不能期望同样的经典物理学定律也必定可以应用于电子这样的等级上,或者甚至经典的概念仍能保留它们的真实性。现在我们知道对于这样大小的粒子,必须应用量子力学的定律。波动力学是量子力学的一种特殊的阐述,它是 1926 年 Schrödinger 提出来的。对于大物体的体系[†](例如在实验室里常遇到的物品),量子力学就还原成了经典力学定律,但量子力学定律应用于原子和分子中的电子,其准确性现在是毫无疑问的。在量子力学的基础上,现在原则上以及相当大程度在实践上,有可能建立起一个关于分子结构和性质的易懂而又完整的理论。

§ 1.3 能量的重要性

广泛地说,两个原子形成一个分子是因为它们相互靠近时总能量有降低。对于多数用场而言,一个分子的能量可以看成是电子能(包括电子的动能和电子相互之间以及它们在核场中的势能,此核场可以按原子核固定在平衡位置计算出来)连同原子核之间的势能、振动能、转动能以及分子作为一个整体的平动能(几乎完全与较重的原子核有关)的总和。分子的振动能、转动能和平动能

[†] 应注意到,与质量直接有关的力(即万有引力)对于电子来说完全可以忽略不计。每个氢原子重 $1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$,把 H_2 中的两个氢原子分开至相距无穷远,如果只克服它们之间的万有引力,大约需要做 $2.5 \times 10^{-34} \text{ J}$ 的功就可以。但是,热化学测定这个过程实际需要的能量大约是 $6.7 \times 10^{-19} \text{ J}$,比 $2.5 \times 10^{-34} \text{ J}$ 大 10^{33} 倍!因此观测到的能量完全起源于电。

虽然在光谱上是重要的,但通常在总能量中所占的分数是很小的,因此总能量几乎与电子能加上原子核的 Coulomb 排斥能是同义的. 为了避免经常直接提及后者,通常把核间排斥能作为额外的一项包括在电子能中. 这样提到总电子能时一般就指这个意义,即不存在原子核运动时的总能量. 因此“电子能”在决定分子结构中起了主要作用. 例如,氢形成双原子聚集体(如 H_2),而不形成三原子聚集体(如 H_3),其原因就是由于 H_3 的电子能比 H_2 和 H 的电子能之和大. 同样,水分子中 HOH 角大约为 104.5° ,两个 OH 键每个长 0.096nm ,这是因为分子的内坐标为这些数值时能量最低. 所以,一个令人满意的原子价理论应当能说明电子能如何依赖于原子核的位置,从而不仅能预测平衡几何构型,而且还能预测当分子发生畸变时能量是如何变化的. 这意味着我们能得到分子在任何变形下的回复力,也能得到计算简正振动所需要的全部资料. 因此,原子价理论对于红外和 Raman 光谱(其特征频率决定于振动力常数),对讨论转动的精细结构(决定于转动惯量,并从而决定于原子核的位置)以及讨论许多其它依赖于分子几何构型的效应都有直接关系.

在讨论分子形成和解离时,我们关心的是能量差,这通常是两个很大数量之间的微小差. 因此,有时需要把原子核的运动考虑进去. 分子的总电子能(记住,按惯例总电子能包括所有各对原子核之间的排斥能)与其组分原子的能量之差就是分子的电子结合能. 实际上原子核的运动是永远存在的,当考虑这种运动时,分子的电子结合能与实验上观测到的解离能(即把分子解离成它的组成原子所需要的能量)就不一样了. 要考虑的三项因素是: (i) 零点振动能,对于大的多原子分子,零点振动能的总值差不多可以达到破坏一个键所需要的能量,虽然就双原子分子而言,这个比值通常只有 $\frac{1}{10}$ 到 $\frac{1}{20}$ 的数量级; (ii) 平动能,对于原始分子和每个分离的碎片,它都等于 $\frac{3}{2} kT$; (iii) 分子作为一个整体的转动

能，除了非常接近 0K 外，非线型体系的转动能是 $\frac{3}{2} kT$ ，线型体系的是 kT 。双原子分子的解离能可以称为键能，由于它表示破坏这个键所需要的能量。因为有 (i)–(iii) 几种效应，此键能稍微与温度有关，当然电子结合能并不是这样。就多原子分子来说，我们仍然可以说任何一个键的解离能，因为这种能量表示在这个键的地方把分子分离成两个碎片所需要的能量。然而，由于两块碎片分离后在每一部分中常常有相当大的电子重排，伴随这个过程有时又可收回很多能量，所以一个分子的总解离能通常不等于每个键的解离能之和。水分子 H_2O 即为总结合能与各个键的解离能之和有区别的一个简单例子。总结合能大约是 9.49eV。因此，如果愿意，我们可以说平均键能是 4.75eV。然而，单独打开其中任何一个 O–H 键所需要的能量都不少于 5.18 eV。我们这样解释表面上看起来的不一致性，即打开第一个 O–H 键后，只需用 4.31 eV 就可以打开第二个，5.18 eV 和 4.31 eV 之和与原来的 9.49eV 一样。

还有另外一个区别在此要提及。键能通常是从校准到 1 atm 的常压和 25°C 温度下的反应热推算出来的。这些反应热表示的是热焓 $H = U + PV$ 的改变，而不是内能 U 的改变。如果象解离中通常所发生的那样，有积体的改变，我们还应对 PV 项的存在加以校正。

假若所有的值都外推到绝对零度，那么分子原来的电子结合能的许多校正就不必要了。但这样的校正通常难以做得完全精确，即使做了，它们也不会对键能引起任何大的相对改变。基于这个原因，文献中给出的都是标准温度和压力下的键能，因而根本不

† 热力学的内能 U 指的是大量试样(例如 1mol)，而我们一直讨论的是单个原子或分子的能量 E 。1mol 的稀薄气体中(分子间的作用力可忽略不计) $U = LE$ ，其中 L 是 Avogadro 常数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)。上面引用的键能等更常用 kJ mol^{-1} 单位(例如 6.022×10^{23} 个 H_2O 分子的结合能是 916kJ，而一个分子的结合能是 9.49eV)。单位以及换算因子的表列于本书之末。

是严格的键能！在非常精确的数值计算工作中，必须注意区别开能量和热焓。在本书中我们关心的几乎完全是电子结合能，因此上述区别是不必要的。

以 H_2 为特例，把一些能量项的数值列出来[这些数值部分地取自 Herzberg 和 Monfils (1960)]，借以强调这些能量项的相对重要性。与温度有关的项是按 $T = 291K$ 估算的。

H_2 的某些能量值

H_2 的总电子能	$3098.3 \text{ kJmol}^{-1}$
两个氢原子的电子能	$2642.6 \text{ kJmol}^{-1}$
电子结合能	458.1 kJmol^{-1}
零点振动能	25.9 kJmol^{-1}
H_2 的转动能	2.5 kJmol^{-1}
H_2 的平动能	3.8 kJmol^{-1}
PV 项的校正	2.1 kJmol^{-1}
H_2 的键能	435.1 kJmol^{-1}

从这些数字中可以立刻得到两个结论。首先，对于转动、平动和 PV 项的校正是小的，但对于零点振动能的校正更为重要。其次，电子结合能只是总电子能的一小部分(此处大约为 $1/7$)。如果我们选取较重的原子，所占分数会更小一些。 Li_2 的这种比值是 $1/14$ ，而甲烷的比值不大于 $1/38$ 。因此，结合能是比它大得多的两个数量之差数，假若要把它计算得相当精确，我们必须能够对其它的量(分子的电子能和各个分离原子的总电子能)计算得更加精确。正如以后我们将看到的，虽然幸而这不会影响原子价理论的主要基础，但是对结合能的从头计算还是加上了极其严格的限制。

从以上给出的能量数值可以得出一个有意思的推论。由于结合能是两个较大数量之间的小差数，我们一定会料到它对成键的原子很敏感。事实上，键能有着多数其它类型的力很缺少的专一性。这个现象早在 Berzelius 时代就已认识到了，虽然当时 Berzelius 未能象我们一样把那个专一性与电子行为的细微差别联系起来。现举几例来说明此专一性。

(a) 已知在双原子分子中最强的单键是 HF 键，其键能(563.4 kJmol^{-1})大大地超过 HH 或 FF 中的任一个(它们分别是 430.0 和

154.9 kJmol⁻¹). 显然氢和氟相互适应于形成一个强键, 这比它们中任何一个与另一个同类原子成键要适合得多. 关于这个问题的解释见第五章.

(b) 磷的单键(P—P)和氮的单键(N—N)键能相差不大(分别约为 200 和 167 kJmol⁻¹), 而且它们的原子结构也很相似. 但磷能形成一个稳定的四面体分子 P₄, 而氮却不能.

(c) “惰性气体”原子如 Ne, Xe, Kr, … 长期以来被认为是不能形成化学键的, 但近些年来许多稳定的分子如 XeF₂ 已经合成出来, 其键能达 200 kJmol⁻¹.

因此成键决定于原子的特殊配对或者化合物的特殊几何构型, 而不是取决于各个原子的内在性质. 作为一个完全成功的理论必须能解释所有这样的特性.

§ 1.4 能量曲线

一个分子中的能量关系经常概括在一条能量曲线上. 图 1.1 就是两条这样的曲线. 第一条曲线表示的是一个粒子被一个正比于位移的弹性力束缚在原点($x = 0$)时的势能 V . 弹性力 $F = -kx$, 正的力表示力指向正 x 方向, 负号表示力向着原点. 用与弹性力大小相等方向相反的力把粒子从原点拉到 x 处所做的功是 $\int_0^x kx \, dx = \frac{1}{2} kx^2$, 这就是势能, 它是 x 的函数. $V = V(x) = \frac{1}{2} kx^2$ 是一条抛物线图形. 按照经典力学[在处理较大的粒子(如原子核)时, 结果证明经典力学是一种好的一级近似], 对应于总能量为 E 的振动可作如下讨论. 我们在能量曲线上画一高度为 E 的水平线并引用结果 $E = T + V$ (能量守恒), 其中 $T = \frac{1}{2} mv^2$ 是动能. 不论 x (即粒子的位置)为何值, 垂线的两个线段[如图 1.1 (a) 所示]都表示在同一时刻动能和势能的数值. 显然, 当粒子穿过 $V = 0$ 的原点时, 它的能量全部都是动能, 但当位移增加时, T 就减小, 直至为零. 在粒子运动的端点, 它处于瞬时的静止状态

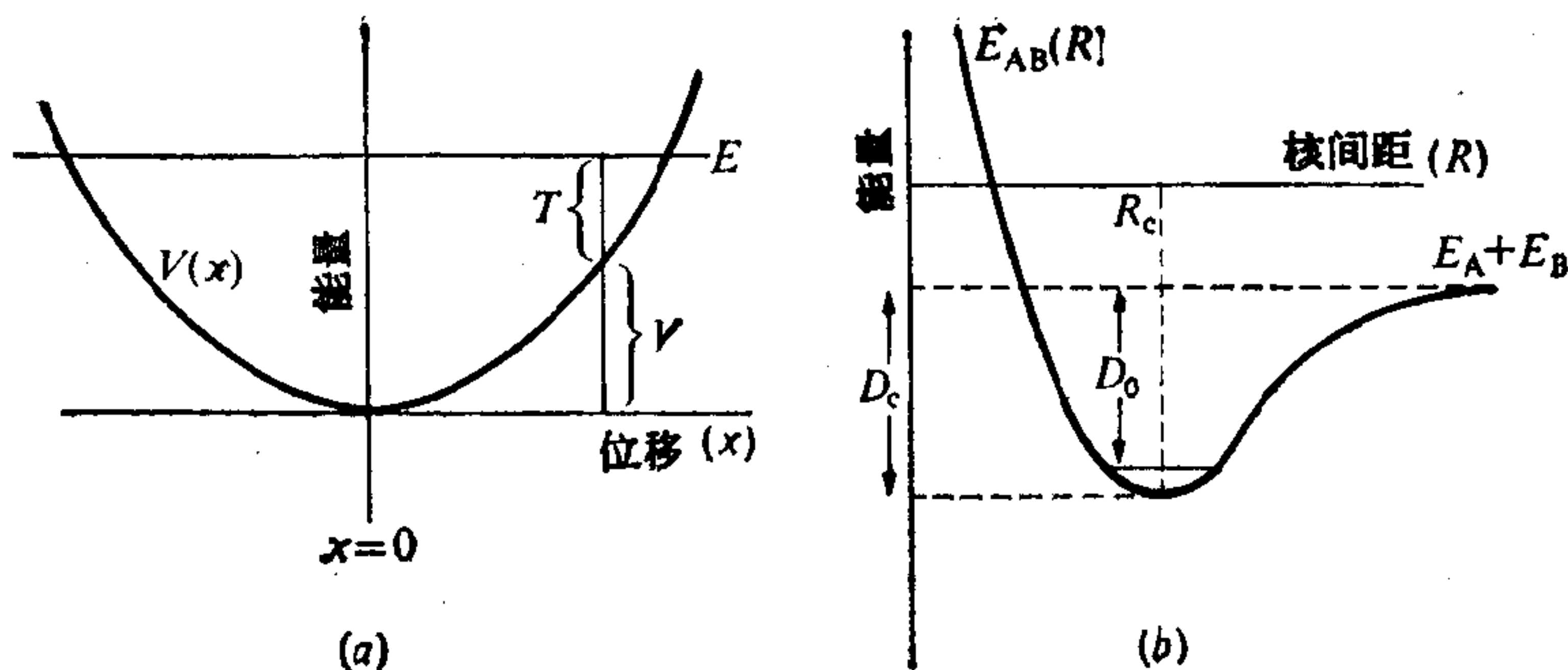


图 1.1 能量曲线图：(a) 粒子以能量 E 在原点 ($x=0$) 周围振动；
(b) 一双原子分子 AB 的势能曲线表示 E_{AB} 作为核间距离 R 的函数

——它的能量全部成了势能。粒子不能越过 $T=0$ 的点，因为假如那样，则其动能就会变成负的——这对于任何实数值的速度来说是不可能的，所以 $T=0$ 的点就是运动的端点，按经典物理学也就是振动的振幅。如果我们给体系更多的能量，即增加 E 的数值，运动的振幅也随之增加，不过粒子仍然限制在经典物理学所“允许的”区域之内，也就是势能曲线截取高度为 E 的水平线所得的两点之间。作用在粒子上的力是 $F = -dV/dx$ ，因此在势能曲线的平稳点处 F 为零。当平稳点是一个极小值时，如图 1.1(a) 中的原点，粒子在此点静止就是处于稳定的平衡，任何小的位移都会产生指向回复平衡的力。能量曲线在量子力学中仍然是有用的，只不过换了一种解释，我们将在第二章中讨论这个问题。

第二个图，图 1.1(b)，表示一个典型的双原子分子 AB 的势能曲线，画的是 §1.4 中讨论的总电子能 $E_{AB}(R)$ ，当我们考虑原子核的运动时，它就是势能。 R 很大时，总电子能就变成分离原子 A 和 B 的电子能之和， $E_{AB} \rightarrow E_A + E_B$ 。两个原子相互接近， E_{AB} 在 $R = R_c$ 处达到了极小值，此 R_c 就是稳定分子 AB 的平衡核间距离。核间距离小于 R_c 时能量曲线开始上升，带正电原子核的强相互排斥终究会超过电子所产生的任何成键作用。 §1.3 讨论的能量关系在图中看得一清二楚。曲线的极小值附近大致是抛物线形。如图 1.1(a) 所示，原子核的振动能用一条水平线来表示。如果

没有振动,把原子核分离至无穷远所需要的能量显然是 D_e (电子结合能),但当有振动时,只需要 D_0 (真正的解离能)即可。在经典物理学中,振动能靠外界供给能量可以连续地增加,而实际观测到的振动能只能取某些一定的数值 $E_1, E_2, \dots$ 。我们经常在能量曲线中画一系列能级来表示这些分立的数值。不连续能级的存在是量子力学的特征,我们称之为“量子化”。真正的解离能是对处于最低振动能级 (E_1) 的分子来定义的,虽然有时不严格地把这个词用到 D_e 上。

原子价理论的主要问题之一就是去预测一给定分子的势能曲线的确切形状。根据经验,这样的曲线常常符合 Morse (1929) 公式。假若相对于分离无穷远来定义能量,令 $E(R) = E_{AB}(R) - (E_A + E_B)$, 则 Morse 曲线为

$$E(R) = D_e [\exp\{-2a(R - R_e)\} - 2\exp\{-a(R - R_e)\}]$$

式中 a 是可调节常数(“参数”)。显然 $R = R_e$ 时有极小值,数值是 $-D_e$ 。邻近极小值时

$$E(R) = -D_e + D_e a^2 (R - R_e)^2 + \dots$$

这是抛物线,极小值在 $E = -D_e$ 。

对于多原子分子,相应的问题是定义一个势能面,因为 E 决定于几个独立的变量,即一些键长和键角。势能面在化学反应理论中是非常重要的。

§ 1.5 量子化学

原子价理论是一个较大课题的一个方面。原则上量子力学的定律允许我们不仅能计算一个电子体系——从而预测分子的形状和结构——并且还能计算这些体系所有其它的性质。我们应当能计算激发态和光谱跃迁的能量,谱线的强度和它们如何依赖于分子与辐射场之间的相互作用,分子的光学性质,不同分子间的相互作用,分子间碰撞的结果,以及可能发生的化学反应的本质。用量子力学的方法研究所有这样的性质和过程,总的叫做“量子化学”。在转入专门研究化学键以前,先了解一些量子化学的一般情

况和近些年来取得的显著进展是有用的。

量子理论对化学有两个方面的影响。第一方面是概念上的，因为现在化学几乎没有剩下一个领域不用量子力学的语言和概念，这些概念大部分会在以后的章节中阐述到。第二方面是从基本原理出发去实际计算我们希望了解的关于分子许多情况的可能性，由于现代计算机的出现，这个可能性正在很快地成为现实。本书主要讨论物理概念以及这些概念在建立所谓“简单认识模型”中的用处，但是这样做决不比需要大型计算机去解量子力学方程来得差。这两种处理方法是相互补充的。假若我们的概念和“简单认识模型”是合理的，那么它们一定能得到严格计算的支持；假若不合理，它们一定会被抛弃。相反地，物理概念常常提供了最适当的数学解决方式或者最满意的近似方法。Coulson 1960 年对此情况作过如下描述：

“化学是一门实验学科，其结果可以归纳到非常基本的一些概念的模式中。量子化学的作用是理解这些概念并指出什么是化学性质的基本特征。据说电子计算机证明了 $D(\text{H}-\text{F}) \gg D(\text{F}-\text{F})$ ，这根本不是解释，而仅是实验的证实。任何一个可以被接受的“解释”必定用到非键电子间的排斥，原子“实”间的色散力，等等。”我们将主要讨论这种类型的解释。尽管如此，如今能进行定量的计算也是重要的，有时计算的精确度高于实验室中得到的。氢分子 (Kolos 和 Wolniewicz 1968) 和许多小分子以及离子确实是这样的，它们当中许多在天文物理上是重要的(例如，见 Hammersley 和 Richards 1974)。在上述情况下，计算过能级和谱线的精细结构，计算甚至包括了相对论所要求的极小的校正。这样的工作，除了其本来具有的价值外，就它为量子力学的方程和方法提供一个严格的实验检验来说也是重要的。至今没有证据提出量子力学的方程有什么大的错误。正如 Dirac 在 1929 年断言：

“大部分物理学和整个化学的数学理论所必需的基本物理定律已完全清楚了”。

把这些定律应用到复杂的分子，我们所遇到的困难是实践性

的，而就是这些困难迫使我们在多数场合下不得不寻求对原子价和分子性质的更为定性的认识。

怎样才能做到这样的认识？我们说，“认识”分子中的键乃至一个分子的“大小”和“形状”是什么意思？让我们再看一下§1.3中所采用的一般描述。我们永远不能看见一个分子，因此我们所有的资料都是从各种实验推出来的。有力的物理技术，诸如X射线衍射，光学的紫外（UV）和红外（IR）光谱，核磁共振（NMR）和电子自旋共振（ESR）谱，核四极矩共振（NQR）以及光电子和Auger能谱，在此只提这几个，它们的发展对分子中电子和原子核的位置和运动提供了大量的信息。

所出现的情况，见于§1.3，现在我们稍加进一步的阐述。原子核在一定的平衡位置（它们决定了分子的平衡形状）附近振动，它们的振幅难得超过约0.01nm，而相邻原子核的距离（即键长）在0.1—0.3nm范围之内。所以谈分子结构时，我们可以把原子核看作是处于平均的或平衡的位置；许多情况下可以把它们看成是固定不动的。不过，电子最好看成是一团“电子云”，其密度随位置而变。关于这个解释的确切意义以后会清楚的，但是暂时我们可以把电子云描绘成这样，即假若能对迅速运动的电子作长时间曝光照相时我们将看到的那样，图象应该是模糊的，电子消耗时间最多的地方，亦即电子最可能被发现的地方，那里的颜色也最深。用电子云的密度 P 来表示电子云的特征，任意一点 P 的数值表示在该点单位体积电子的数目。

实验上可以得到分子中电子云的形状，因为电子散射X射线，从测量不同角度的散射强度，有可能推知散射物的电荷密度。做等密度线图是表示结果最常用的方法。X射线结晶学家作的等密度线图为我们从实验上认识电荷密度提供了资料。图1.2就是萘分子的等密度线图。每一条等密度线连接了在分子平面内总电荷密度相等的点。在14个碳原子核的地方有明显的峰值，由此可以推算原子核之间的距离（即键长）。在这张图上我们会看到氢原子的位置是很不精确的，这是因为与每个碳原子有六个电子相比，一

个氢原子只提供一个电子，因此从分子的那部分散射出来的X射线强度小，从而使确定的位置有相当大的不可靠性。

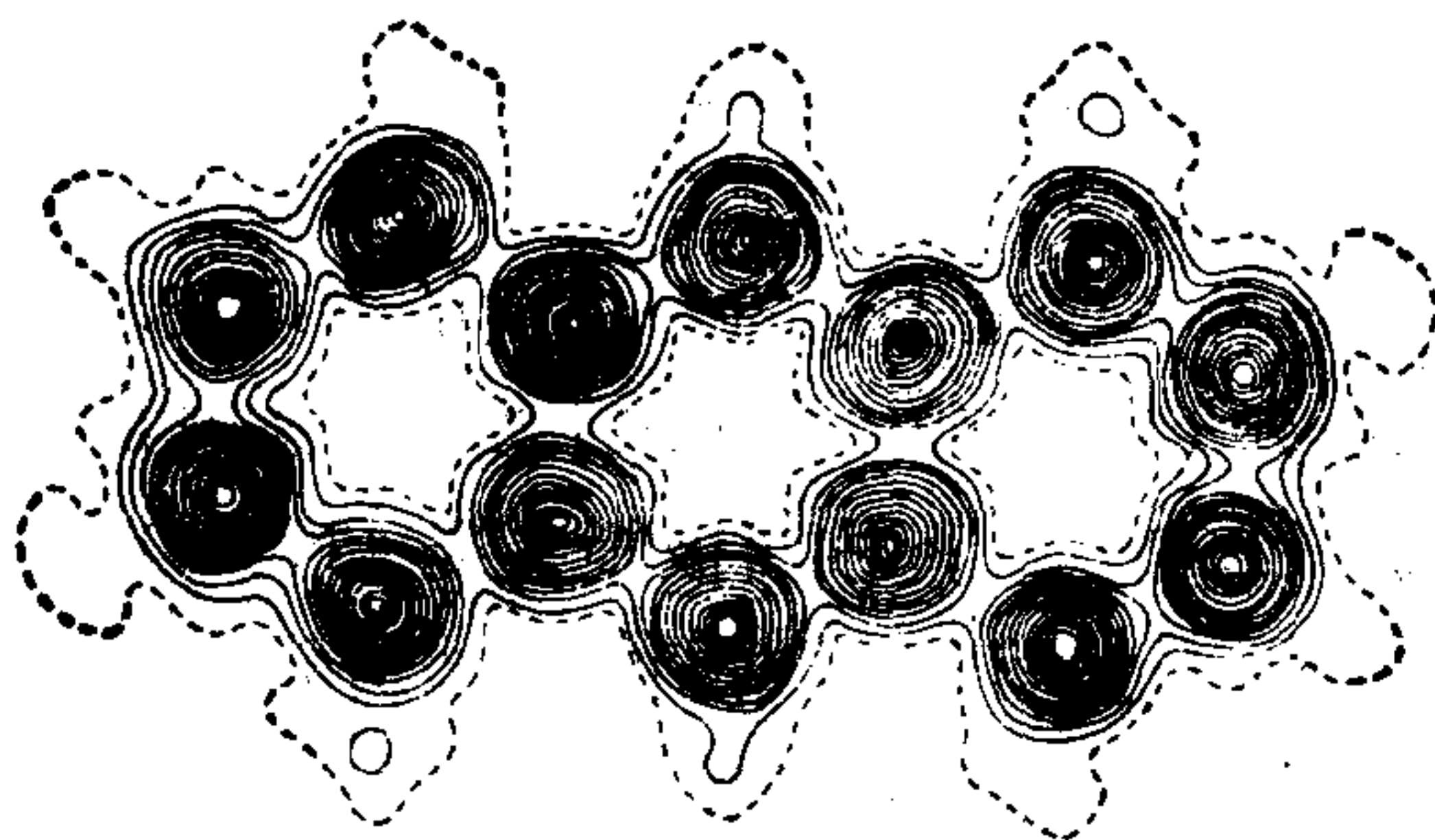


图 1.2 用X射线法测定苯的电子密度等值线
[引自 *Endeavour*, 25, 129 (1969)]

电荷密度 P 也能从量子力学计算出来，一般地说，观测的和计算的密度符合得很好。电荷密度概念很重要，因为正如理论证明的，在许多情况下，一个分子确实表现得完全象其中的电子“弥散”成连续的电荷密度为 P 的分布（以每单位体积中电子数为单位）一样。例如，分子中克服相互排斥力把原子核拉在一起的力，如果知道电荷密度就可以用经典静电学准确地计算出来。因此化学结合就是由带正电的原子核和包围着它的电子云之间的吸引力产生的。如图 1.2 所示，电子云浓厚地集中在每个原子核周围，象在自由原子中一样，但是在成键区域（用每一对峰之间的峡谷来表示）仍然有足够多的电子密度以提供成键所需要之吸引力。

电子密度不仅在我们讨论化合价中一定起着重要的作用，而且它也决定了分子的其它大量电子性质，其中有一些（如X射线散射）就为在实验上研究分子结构提供了基础。在即将结束本章之际，我们给出几例来说明电子云概念作为解释实验结果的一种方法所具有的巨大价值。

(i) 假若分子中一个原子吸引电子的能力比另外的原子强得多，那么这个原子将拥有较大的电子密度，这个分子就将发生“极化”，从而分子得到了偶极矩。我们可以把体系简单地看成好象是

一组正点电荷埋在电子密度 P 的连续分布中来计算偶极矩。因此测量到的偶极矩的改变,例如由取代引起的改变,可能与电子云的极化有关。高阶矩(如四极矩)可以同样地测量和计算出来。

(ii) 在核四极矩共振实验中,电四极矩不等于零的原子核与电子云分布相互作用。(当正电荷不是球状分布时,它所产生的场可与一个四极矩——即其正端重合在一起的两个电偶极子——所产生的场相同。)我们能测量这个相互作用能,从而得到电子云在原子核处所产生的电子场的不均匀性的数据。这个场也可从 P 计算出来。因此, NQR 实验可以给出关于电子密度的信息,对照这个我们可以检验成键的理论。原子核就象一个“探测器”,凭它可以研究电子云。

(iii) 当电子接受的能量(如吸收辐射)足以克服电子束缚于分子中的力量时,分子就会发生电离。任何多余的能量就变成逸出电子的动能(图 1.3),这也是可以测量的。一个被原子核束缚得很紧的电子(即处于“内层”)需要很多的能量才可以逸出,但发现所需要能量的确切数值与电子由之逸出的原子所处的环境有关。在光电子能谱中,不同的电离能在测量逸出电子的动能时产生不同的峰,图 1.4 表明从给定分子的四个不同的碳原子的内层逸出电子所对应的峰,所有的峰都是吸收相同量(一个光子)的辐射能产生的。为什么一个碳的内层电子不只有一个特征峰?我们又考虑到电子分布,事实是氟有很强的吸引电子的能力,这意味着,电子密度将被拉走离开第一个碳原子,于是这个碳原子内层电子的能量就降低了,即这时电子所受的束缚比在一个自由的碳原子中还紧(电荷 q_1 和 q_2 在相距 r 时的势能是 $q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0 r$)。与氧相连的碳会受到同样的影响,但不会这么大,第三和第四个碳原子受到的影响就更小了。所以,我们预料有四个稍微不同的电离能和四个动能峰。原子核的作用还是象探测器一样,它告诉我们电子云是如何被不同的取代原子极化的。图 1.5 表明另外一例,这次是氮,不是碳。峰的大小是如此的不同,这个事实进一步给出了有关分子的信息,此即本章习题 1.8 的主题。