

现代分子结构研究方法

王祖陶 编著



科学出版社



化学知识丛书 13

现代分子结构研究方法

王祖陶 编著

科学出版社

1987

DK17/04

内 容 简 介

本书系统介绍了现代关于分子结构的主要研究方法,包括量子化学方法、X射线晶体结构分析、电子能谱、分子光谱、磁共振谱、质谱、旋光光谱与圆二色谱、EXAFS、计算机辅助分子设计等,重点叙述这些方法的基本概念及原理、主要的数学处理和仪器构造;并分别列举它们在结构分析上的应用。可供中等以上学校的教师、高等院校学生和科技人员阅读和参考。

化学知识丛书 13

现代分子结构研究方法

王祖陶 编著

责任编辑 林 娜

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年8月第一版 开本:787×1092 1/32
1987年8月第一次印刷 印张:9 1/4
印数:0001—3,750 字数:180,000

统一书号:13031·3620

本社书号:5260·13—4

定价:1.95元

前 言

现代化学的研究已从宏观深入到微观领域,在理论上建立了以微观结构为基础的化学理论体系;在实验上出现了多种技术综合运用的微观结构测定方法和仪器设备,具有大型、精密、灵敏、自动化程度高的特点。这些定量化的实验方法同理论的研究相互促进,推动着现代化学的迅速发展。分子结构的分析测定体现了现代化学的重要发展与进步,因此,对于现代分子结构研究方法作出比较系统的介绍,是一件既有需要又有意义的事情。本书列为《化学知识丛书》编写课题之一,就是出于这样的考虑。当然,本书所介绍的研究方法已有不少专著出版,但是由于专业性很强,对于非专业性工作者和一般读者来说,阅读和理解都有不少困难。本书作为《化学知识丛书》之一,要求易于阅读和理解,这是存在着矛盾的。不仅因为涉及许多专业性的基本概念、原理和名词术语,还因为量化水平较高,必须运用现代数学的方法进行处理和计算,才能提供所需要的结构信息。为了克服这一困难,在编写过程中首先考虑从一定的起点出发,就是假定读者已经具备了现代基础化学知识,同时注意基本概念和原理同基础知识之间的紧密联系,具有知识的连贯性,并力求条理清楚,便于理解。同时将数学上的处理压缩到一定限度,尽量讲清物理意义。此

外,举例介绍了各种研究方法的主要应用,以提高阅读兴趣和目的性。这只是一种尝试,尚有待于实践的检验。由于作者知识和能力的限制,书中难免有不妥甚至错误之处,敬望读者批评指正。

编著者

1985年11月于天津

目 录

前言

第一章 绪论	1
1-1 现代化学发展的特点	1
1-2 实验研究方法和技术的进步对化学发展的作用	4
第二章 量子化学方法	6
2-1 量子力学理论背景	7
2-2 半经验分子轨道法	23
2-3 从头计算法	33
2-4 多重散射 X_{α} 法	35
第三章 X 射线晶体结构分析	39
3-1 晶体结构分析的一般步骤	40
3-2 单晶衍射数据的收集	42
3-3 衍射强度的校正	52
3-4 空间群的测定	55
3-5 傅里叶变换与电子密度函数	57
3-6 帕特逊法	68
3-7 直接法	76
3-8 最小二乘法修正	87
3-9 差值傅里叶综合	91
第四章 电子能谱	92
4-1 基本原理	93

4-2	实验装置	106
4-3	电子能谱的应用	111
4-4	其他的电子能谱	115
第五章	分子光谱	117
5-1	分子的内部运动和分子光谱	117
5-2	吸收定律和吸收光谱的各种表示法	121
5-3	红外光谱	123
5-4	紫外可见光谱	142
5-5	联合散射光谱	148
第六章	磁共振谱	155
6-1	核磁共振谱	156
6-2	顺磁共振谱	179
第七章	质谱	192
7-1	基本原理	193
7-2	仪器装置	205
7-3	质谱数据的表示方法	208
7-4	质谱解析及其应用	210
第八章	穆斯堡尔谱	220
8-1	穆斯堡尔效应	221
8-2	超精细相互作用	227
8-3	穆斯堡尔谱的应用	234
第九章	精密X射线结晶学方法	238
9-1	基本原理	239
9-2	数据收集	242
9-3	结构修正	243
9-4	实例介绍	245
第十章	旋光光谱与圆二色谱	249

10-1	基本原理	249
10-2	仪器装置	257
10-3	应用示例	260
第十一章 外延 X 射线吸收精细结构谱		262
11-1	基本原理	263
11-2	实验方法简介	268
11-3	EXAFS 谱在化学中的应用	269
第十二章 计算机辅助分子设计		274
12-1	计算机辅助有机合成	275
12-2	药物设计	282
主要参考文献		287

第一章 绪 论

1-1 现代化学发展的特点

有关分子结构的分析测定，可以说是在一定程度上体现了现代化学发展的水平。因此，就化学发展的特点作一些分析讨论，对了解现代分子结构研究方法的起源、发展以及它的科学背景是有帮助的。

十九世纪末，X 射线、放射性和电子三项重大发现，打开了原子和原子核内部结构的大门，化学也就从原子和分子学说深入到原子和分子结构研究的新阶段，跨入了现代化学发展的新时期。它同十九世纪的化学相比，具有以下显著不同的特点：

1. 从宏观的研究深入到微观的研究

很久以前，人类就围绕着元素和原子两个基本问题开始了对化学实践知识的积累，直到十九世纪，化学才走上科学发展的道路，建立了原子和分子学说与元素周期律，并由此形成了自身的科学理论体系。在化学结构方面，也提出了重要的经典结构理论。但所有这些成就都是在对化学物质的宏观研究基础上提出来的。二十世纪的化学进入到物质内部层次

研究,也就是微观水平的研究,认识了微观粒子的运动规律,特别是认识了原子、分子中电子的行为和运动规律,从而建立了以现代化学键理论为基础的化学结构理论体系。从此化学跨过了以描述为主的阶段。现代不断涌现的有关分子结构的许多新的研究方法都是在微观水平上进行研究的。

2. 化学科学的定量水平有了很大提高,向着定量化方向发展

十九世纪,化学的定量水平是较低的,恩格斯曾经指出:“数学的应用:…在化学中是最简单的一次方程式;…”^①可是现代化学的发展,已经普遍应用线性代数、群论、矢量分析、拓扑学、数学物理等现代的数学理论和方法了。同时又应用电子计算机进行科学计算,对许多结构信息及物理化学性能的物理量进行数学处理。这种理论上的数学计算又是与化学实验技术的发展互为依存的,高灵敏度、高精度和多样化的定量实验测定与理论上的数学处理相互促进,大大提高了化学科学的定量水平。值得注意的是,结构分析的实验方法在化学中是占有举足轻重的地位的。

3. 从物质的静态结构研究向动态的研究发展

物质的结构是具有不同层次的,化学认识发展的历史就是对物质层次的深化认识过程。从宏观深入到微观,从原子分子论深入到原子、分子内部结构及其各种量子状态的认识,

^① 恩格斯,《自然辩证法》,249页,人民出版社(1971)。

也就是对物质静态结构的精细认识。但化学运动又是一个动态过程,过去往往局限于化学反应随浓度、温度而变化的总反应速率的宏观认识,现在由于微观反应动力学的发展,又深入到态-态反应的研究,即可用选定量子态的反应物来研究不同量子态的反应物转化到不同量子态产物的速率及其过程的微观细节。从实验方面,进入到可运用分子束技术和激光对反应物的选态激发来获得基本的态-态动态学信息。

4. 化学学科既分化又综合的发展趋势日益加速

对化学基本运动形态的认识加深,就是加深对化学中各种运动形态的认识。如果说十九世纪的化学形成了无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四个分支学科,二十世纪的化学则分化趋势大大加快,目前已达数十个分支学科。另一方面,化学各分支学科之间的相互渗透加深,这种综合的发展趋势在无机化学和有机化学之间尤为显著,如络合物化学和金属有机化学都是以无机金属原子和有机基团之间的配位结合为基本特征的。当前,在无机化学和有机化学这两大分支学科之间已经完全消除了无机物和有机物之间的界限了。

化学同其他学科之间的综合趋势也在加快发展,出现了许多化学的边缘学科,并且往往是化学发展的前驱。值得提出的是化学与生物学的综合正在迅速发展,出现了生物化学、分子生物学、量子生物化学、生物无机化学、化学仿生学等边缘学科。化学与生物学的综合是生命科学的重要内容,它正

是目前国际上新技术革命的前沿学科。

1-2 实验研究方法和技术的进步 对化学发展的作用

现代化学的发展,除了在理论上有了根本性的突破外,在实验研究方法和技术方面也发生了根本性的变化。化学是一门以实验为基础的学科,有它自身悠久的历史传统。十七世纪下半叶,波义耳首先把培根倡导的观察和实验的科学方法论应用到化学中来,确立了化学科学的实验传统,此后的天平、光谱技术、化学分析与化学合成等实验方法和技术的发展,开拓了十九世纪化学蓬勃发展的新局面。二十世纪以来,化学实验技术更有了长足的进步和发展,特别是近二、三十年来实验技术的发展尤为迅速,许多大型精密仪器设备如红外光谱仪、紫外可见光谱仪、核磁共振谱仪、质谱仪、X 射线衍射仪、穆斯堡尔谱仪、电子能谱仪、激光光谱仪、色谱仪、原子吸收光谱仪,已成为化学实验室中常备的仪器设备了。

这些现代化的实验技术和设备,在技术上往往是多种技术的综合,它们是现代物理技术、微电子技术、探测技术、自动控制、计算机与信息处理等新技术的综合运用;在理论方法上又是现代化学理论与现代物理、数学以及一些工程技术理论的综合。另一方面,各种新的实验研究方法和技术又有它们各自独立的研究对象、目的、原理和方法,因此常常各自形成一个新的化学分支学科,这些都是现代化学实验技术发展的

新特点，它们必将更有力地促进化学科学的新发展。

各种物质的化学性能及其化学反应行为是由物质的结构所决定的，所以分子结构的分析测定历来就是化学家十分注视而又饶有兴趣的问题。近二、三十年来，分子结构的研究方法和实验技术取得了重大的发展和进步，研究方法又是多种多样的，从物质及其变化中产生的热、声、光、电、磁等各种化学的和物理的现象，都可提供有关分子结构的信息。这里仅介绍现代的主要的研究方法，其它方法就不再一一介绍了。

第二章 量子化学方法

研究分子结构的主要任务是运用原子核和电子相互作用和制约的基本物理规律来探索那些制约分子的化学组成、结构和性质的各种化学规律。由于以薛定谔方程为基础的量子理论的建立，对于原子核和电子之间相互作用和制约的物理规律，赋予了定量的描述，为探索分子运动的各种化学规律创造了必要的理论前题。一门学科朝着精密和定量化的方向发展，是科学进步的表现，也是现代化学发展的趋势。但是实际上，数学上的困难和计算上的复杂性，使得这一目的难于达到。最近二十多年来，相继建立了多种量子化学的计算方法，广泛使用电子计算机，对于含有数十个原子的复杂分子已能够作出较为严格的量子化学计算。

量子化学计算方法总的说来分为两大类，一类是不引进经验参数或不作简化的纯理论方法，即从头计算法；另一类是引进经验参数或进行简化的半经验方法，有休克尔分子轨道法 (Hückel molecular orbital method, 简称 HMO)、推广的休克尔分子轨道法 (Extended Hückel molecular method, 简称 EHMO)、全略微分重叠法 (Complete neglect of differential overlap method, 简称 CNDO)、间略微分重叠法 (Intermediate neglect of differential overlap method, 简称 INDO)、修改

的间略微分重叠法 (Modified INDO, 简称 MINDO)、部分忽略微分重叠法 (Partial neglect differential overlap method, 简称 PNDO)、忽略双原子微分重叠法 (Neglect of diatomic differential overlap method, 简称 NDDO) 等等多种方法。此外, 还有介于从头计算法和半经验方法之间、应用统计平均近似处理的多重散射—— X_α 法 (Multiple scattering—— X_α method)。

下面就量子化学计算方法的基本思想和主要内容作一介绍。

2-1 量子力学理论背景

在量子化学计算中, 经常要用到量子力学的一些基本概念、术语、符号和计算方法, 故先做一些量子力学理论的回顾。

(一) 薛定谔方程

这里, 我们不准备去讨论微观粒子的波粒二象性、测不准原理以及薛定谔方程的建立等问题, 这些问题在一般的结构化学教科书中已经给予详细的介绍了。现在考虑从经典力学和量子力学的一些对比中来了解二者在理论概念上的不同, 以及求解薛定谔方程所得到的重要结果和重要结论。

经典力学只适用于宏观物体, 对于微观粒子则需要一个新形式的力学, 叫做量子力学。在经典力学中, 一个相互作用

的粒子体系的总能量 E 等于动能 T 和势能 V 之和, 即

$$E = T + V$$

但在量子力学中, 描述微粒运动的运动方程则采取与经典力学完全不同的形式, 以独特的线性算符 T 、 V 代替经典动能 T 和势能 V 。经典的动能和势能是运用 m 、 v 、 z 、 c 、 r 、等物理量来计算的; 算符是包括微分、积分、代数式在内的运算式, 当算符作用于波函数后, 便可计算微观粒子的动能和势能。 T 为动能算符, V 为势能算符。 从而运用算符建立以下形式的波动方程

$$\{T + V\}\phi = E\phi \quad (2-1)$$

式中 ϕ 称为波函数, 它表示在势能算符 V 所确定的力场中运动的粒子体系的空间运动状态。 如果用算符 H 来表示 $\{T+V\}$, 则

$$H\phi = E\phi \quad (2-2)$$

由于算符 H 是动能算符和势能算符之和, 故又称为能量算符。 $H\phi$ 表示按 H 算符的形式对波函数 ϕ 进行运算, 或者表示将能量算符作用于波函数 ϕ 的结果。 H 算符一般又称为哈密顿 (Hamilton) 算符。 (2-2) 式即为薛定谔方程的一般形式, 它反映了微观粒子运动的规律。 我们可以看到, 它同反映宏观物体运动的牛顿方程是截然不同的。

薛定谔方程不是从某种先行的理论或公式推导出来的, 它是以量子力学的基本假设为出发点而建立起来的, 它的正确性是被后来的实践所检验的。 其实这并不是什么十分奇怪的事情, 微粒运动的波粒二象性及其运动规律, 二十世纪以前

在人类长期的科学实践中,是不曾认识和探讨过的,必须根据新的实验事实来建立新的理论。

(2-2)式是定态薛定谔方程,所谓定态是指几率密度 $|\psi|^2$ 不随时间而变化。化学中的原子、分子体系都是稳定态体系,粒子出现的几率不随时间变化,故用定态薛定谔方程来描述。

(二) 变 分 法

对于分子体系,我们不能从薛定谔方程直接计算能量 E 值。因为在分子体系的薛定谔方程中,双电子积分常常牵涉到两个或更多的核,其薛定谔方程要比原子复杂,一般无法精确求解,不能求得体系的精确波函数 ψ 。因此就不可能找到一个精确波函数 ψ 刚好使 $H\psi$ 等于常数 E 乘以 ψ ,而 $H\psi/\psi$ 为常数,它不是位置的可变函数。若将(2-2)式两端同乘以 ψ (取实函数 $\psi = \psi^*$),然后遍及整个坐标空间积分,就可得

$$\int \psi H \psi d\tau = \int \psi E \psi d\tau = E \int \psi \psi d\tau$$

$$E = \frac{\int \psi H \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau} \quad (2-3)$$

由于 E 是与电子运动坐标无关的能量值,故利用对电子运动坐标的积分,即可满足上述要求。这个公式是计算分子体系能量的基础。

根据分子轨道理论,分子轨道波函数 ψ 可近似用原子轨