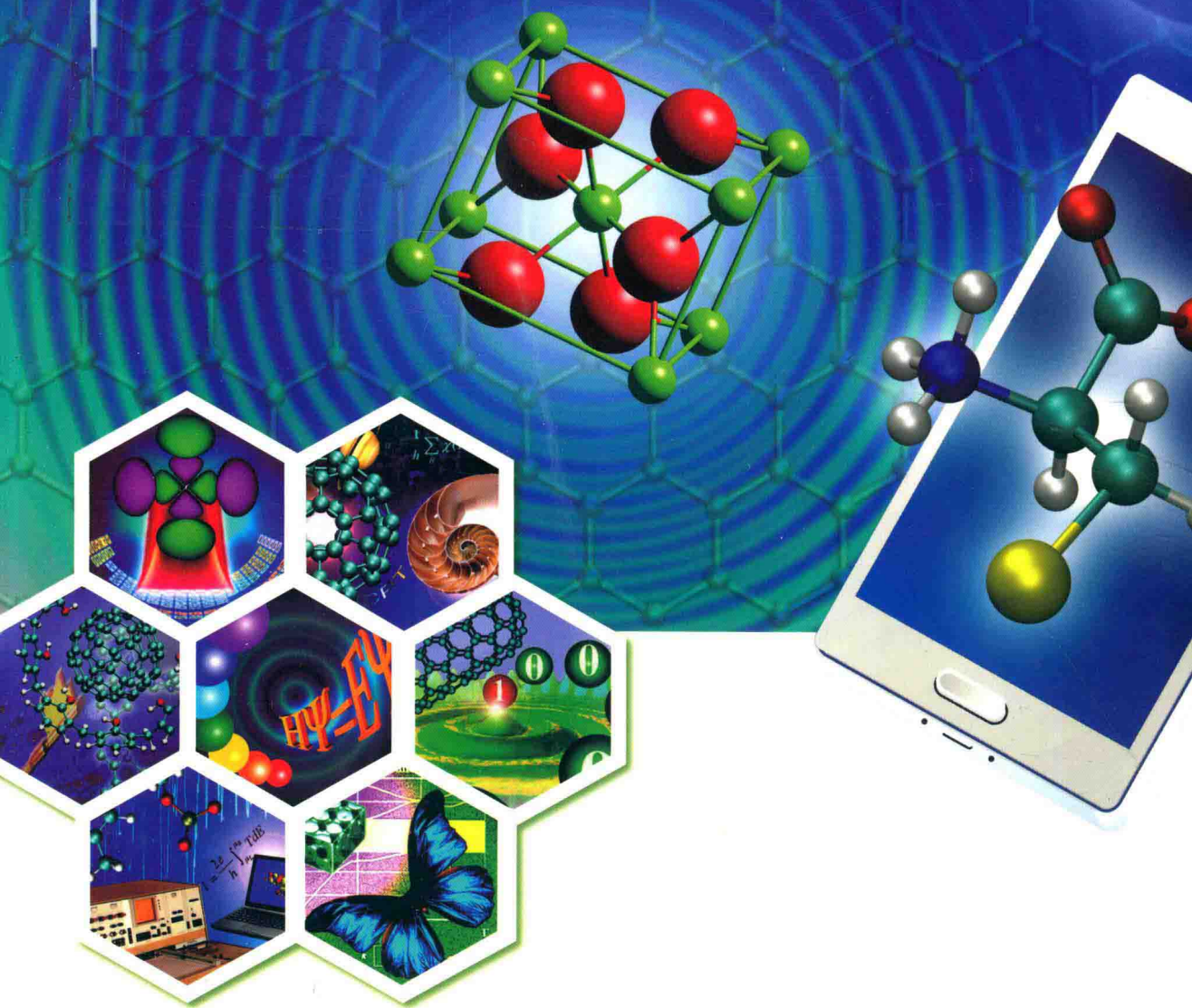




“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



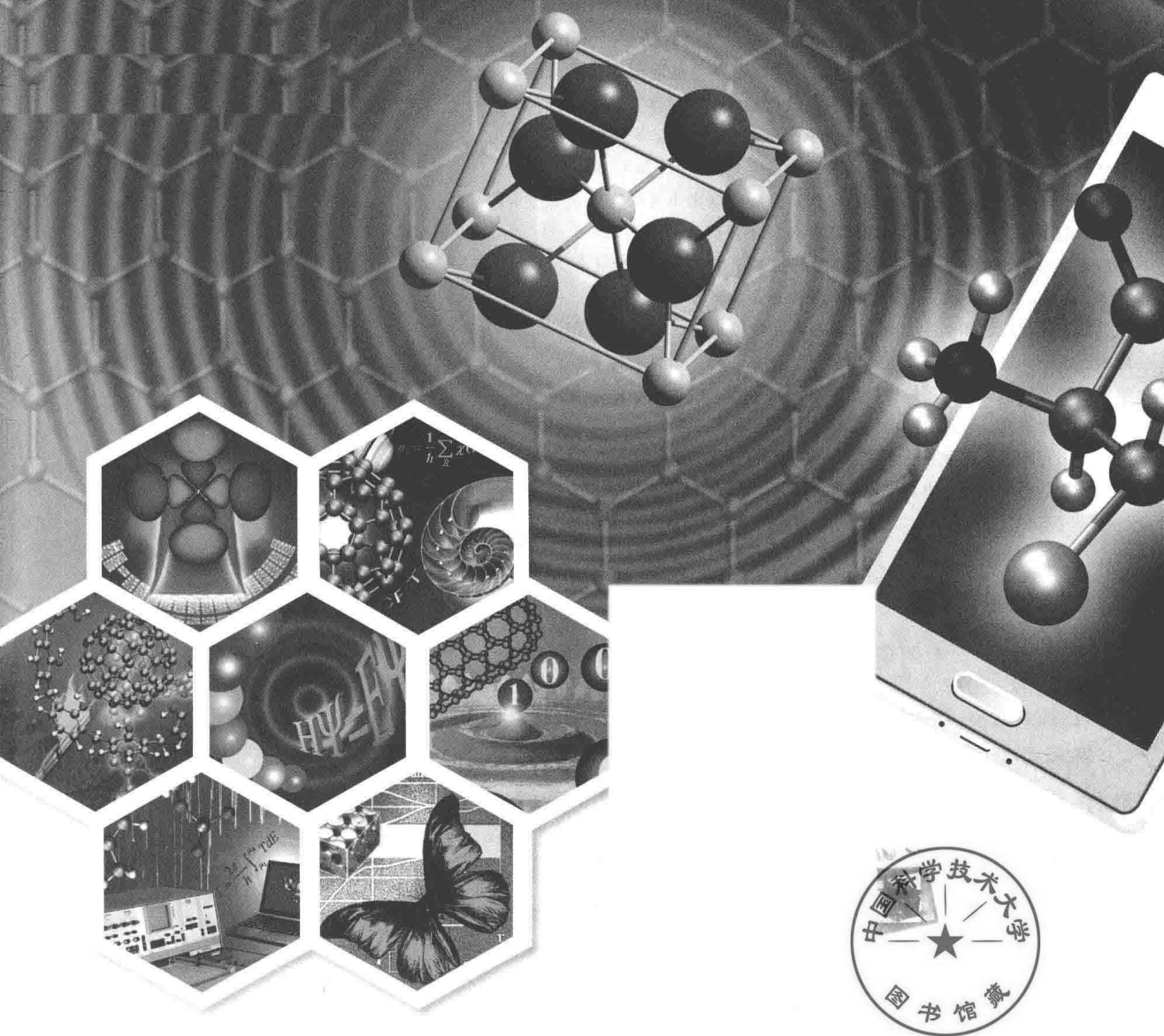
结构化学

(第3版)

李炳瑞 编著

高等教育出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



结构化学

(第3版)

李炳瑞 编著

高等教育出版社·北京

内容提要

本书为“国家级精品课程建设项目”“国家理科基地创建名牌课程项目”基金资助的研究成果，是国家级精品课程“结构化学”的主讲教材，也是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。全书分为：上篇 结构化学基础(第1~8章)、下篇 结构化学选学(第9~11章)，涵盖结构化学主要内容。书中有习题340题。配套出版的参考书《结构化学学习指导与习题解答》提供了全部习题解答和一些正误辨析，以及126个进阶题和解答。本书和配套习题书通过二维码提供了大量彩图、分子和晶体结构3D动画、拓展知识、网络文献等媒体文件，读者可以通过手机随时获取，便于课堂教学和学生自习。本书概念定位准确，难点解释详细，原理表述清晰，思路、行文等富有逻辑性，文字流畅，语言通俗易懂；反映学科新进展、新动态，相关史料贯穿其中；作者对结构化学教学进行了长期、深入地研究，形成了精辟而独到的见解，具有启发性。

本书可作为高等院校化学专业，以及材料化学、生物和药物化学等专业本科生的教学用书，也可供研究生或科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学 / 李炳瑞编著. --3版. --北京:高等教育出版社,2017.9
ISBN 978-7-04-048038-2

I.①结… II.①李… III.①结构化学-高等学校-教材 IV.①O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 154928 号

JIEGOU HUAXUE

策划编辑	殷 英	责任编辑	殷 英	封面设计	李树龙	版式设计	王艳红
插图绘制	杜晓丹	责任校对	刘娟娟	责任印制	韩 刚		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 河北省财政厅票证文印中心
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 28.75
字 数 680 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn
网上订购	http://www.hepmall.com.cn http://www.hepmall.com http://www.hepmall.cn
版 次	2004 年 6 月第 1 版 2017 年 9 月第 3 版
印 次	2017 年 9 月第 1 次印刷
定 价	52.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究
物 料 号 48038-00



李炳瑞

兰州大学物理化学教授,世界理论有机化学家协会(WATOC)会员,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)第40届国际会议物理化学学术委员会委员。从事结构化学、量子化学、计算化学等教学与科研30多年,曾在香港科技大学、巴黎第七大学拓扑和系统动力学研究所(ITODYS)做访问学者。主持国家级精品课程和国家理科基地名牌课程“结构化学”建设项目。编著制作《结构化学》多媒体教材入选“十五”“十一五”“十二五”国家级规划教材,并编著与之配套的新形态教学参考书《结构化学学习指导与习题解答》。主持《高等化学教学资源库结构化学子库》建设,合译牛津大学《Inorganic Chemistry》,以上著作由高等教育出版社出版。参编《配位化学》由化学工业出版社出版,并参与其MOOC建设。2016年主持《结构化学》MOOC建设。教学工作先后获国家级教学成果一等奖、国家级教学成果二等奖、宝钢教育基金优秀教师奖、甘肃省教书育人奖、甘肃省教学成果一等奖、兰州大学教学成果一等奖等15项。2003年被授予首届“兰州大学教学名师”,2006年被授予“甘肃省教学名师”荣誉称号,2009年入选国家级教学团队。科研工作先后获国家科技成果证书(两次)和省、部级科技进步奖。关于纳米电子学的研究论文2008年10月被国际权威学术杂志 *Nature* 的 *Nature CHINA* 评为最新研究亮点。

第3版序言

本书第2版作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材和“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,由高等教育出版社出版已经6年,这一版是第3版,与第2版相比,主要有以下改进:

1. 本书以二维码链接移动网络,提供了彩图、分子和晶体结构3D动画、拓展知识、网络文献等200多个媒体文件,读者在使用本书时,可随时随地利用手机获取多种教学资源。尤其是晶体结构3D动画可以大大减少读者在学习有关内容时的困难。

2. 内容有所精简和更新,其中阅读材料改为小号楷体印刷,更便于教学过程中选择和剪裁。

3. 基本物理常数采用了更新的CODATA recommended values of the fundamental physical constants-2010(March 27, 2012 Reviews of Modern Physics)。

第3版的出版并不取代“纸质本十多媒体光盘”的第2版,它们将以各自的风格并存。

配套出版的参考书《结构化学学习指导与习题解答》提供了全部习题的解答和一些正误辨析,还有126个进阶题和解答。基本物理常数的微小修正对习题计算没有影响,所以,习题解答对于《结构化学》第2版和第3版都是适用的。第3版习题编号前带星号者是相关内容精简后保留的习题。

作者多年来得到北京大学段连运教授的帮助,在教学交流中获益良多。西北大学史启祯教授始终关心我的工作,提出过许多细致入微的建议。李柯庆对于本书新图片和动画的设计制作继续提供了帮助和技术指导。借此机会对他们表示诚挚的敬意和感谢。

多媒体素材设计中参考和引用了极少量网络媒体,我对这些知名和不知名的作者表示感谢。

兰州大学及其化学化工学院对本教材的建设给予了支持和资助。一些高校和科研院所将本书作为教材和参考书,许多读者发来电子邮件切磋问题。近年来,我在教育部和国家基金委举办的几期西部高校教师培训班、山西省教育厅在山西师范大学举办的《结构化学》主讲教师培训班、中国科学院山西煤炭化学研究所、福州大学、西北农林科技大学、忻州师范学院、郑州外国语学校等单位讲学期间,与第一线的青年教师、专家学者、年轻学子进行了大量交流,倾听了许多有益的意见和建议。读者对本书的关爱,我不仅非常感谢,且深感惟有精益求精,才能无愧于读者。

本书第3版的出版继续得到高等教育出版社的支持,责任编辑殷英不厌其烦地做了许多繁杂细致的工作。化学化工分社鲍浩波社长一直关心本工作的进展。借此机会向他们表示诚挚的谢意。

感谢我的夫人贾树志女士,从我编著本书多媒体版起,到网络课程、视频课程、资源库、新形态教材,直到近年的慕课(MOOC)建设,她毫无怨言地陪我一路走来,也是这部教材得以完成的重要因素。

古人提倡“十年磨一剑”,对于教材建设,恐怕十年还不够,稍有差错便是误人子弟,不可不细。这一版能否收到预期效果,还待读者评判;书中谬误之处,望专家和读者不吝指正。

李炳瑞

2017年2月

于兰州大学

第2版序言

本书第1版作为普通高等教育“十五”国家级规划教材,2004年由高等教育出版社出版。问世6年多来,受到许多教师和学生们的热情支持与鼓励。近年来我为西部高校教师培训班讲课期间,听取了许多教师对本书提出的中肯的意见与建议,配合精品课程网站建设,对教材不断地进行了修订。

读者现在看到的《结构化学》(多媒体版·第2版)是普通高等教育“十一五”国家级规划教材^①和国家级精品课程配套教材。在保留第1版特点的基础上,作了全面修订,内容进行了大幅度的更新和扩充,增加了“超分子化学简介”和“计算化学简介”两章,其他各章节也多有修改,一部分内容有所深化。

1. 全书分为:上篇 结构化学基础(第1~8章),下篇 结构化学选学(第9~12章)。这样划分是为了便于组织教学。一般说来,对化学专业,第1~8章的大部分内容是基本要求,但其中固体能带理论简介、等瓣类似性关系、多原子分子的谱项等几节不是必需的;而对材料化学专业来说,这几节内容及第9章(新型功能材料的结构简介)可能很有必要;对药物化学专业,第12章(结构信息与QSAR)是有用的。第10章(结构分析原理)是本课程的基本内容,但考虑到近年来许多院校已单独开设谱学课程,故划归下篇作为选学内容。楷体字排印的栏目都是阅读材料,正文中也有一些内容供学生自主学习,不需要课堂讲授。总之,第2版意在为不同专业和学校的教学所需留下足够的选择余地,教师完全可以根据学时和实际需要,对上、下篇各章节灵活取舍,读者无须受不必要的束缚。结构化学难点不少,我对这些难点的解释不惜笔墨,篇幅虽然加大,但目的却是减少课堂讲授。故不必因本书的篇幅而产生课时不够的疑虑。

2. 对习题进行了重新编写和增补,由156题增加到357题,近70%附有参考答案,供读者核对。习题按易、中、难呈梯度分布,以适应不同要求;有些题目是根据近年的文献资料编写的。

3. 本书所附的配套光盘提供了全套多媒体教学幻灯片,内容也同步更新。多媒体素材进一步扩充,增加了大量彩图,细化了提纲式结构,缩减了过多的文字,更便于教师自主发挥和组织课堂教学。绝大部分的分子和晶体结构图片都链接着可实时操作的3D模型,尽可能帮助学生克服难点。

4. 教材和习题解答中的基本物理常数采用了最新数值:CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants-2006(July 2007 Physics Today)。

结构化学课程中复杂的空间结构和大量抽象概念,是学生学习过程中遇到的主要困难。本教材力图对一些难点详加说明,对易混淆的概念加以辨析,对文献中不同说法尽可能提出自己的看法,避免不加鉴别地人云亦云,对科学中尚无定论的问题不加回避如实介绍,希望读者关注和思考。“科学史话”、“现代科技”等栏目的阅读材料意在使学生受到科学方法论的熏陶、启迪和拓

^① 本书2014年入选第二批“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。

宽视野。

在第1版中,作者曾对给予支持的教育部高等教育司、兰州大学及其化学化工学院、化学界和高等教育出版社的一些前辈和同行致以敬意。在第2版出版之际,我还要对为这一版提供支持和帮助的各位同仁表示感谢:

北京大学段连运教授对本书有关晶体结构的第7、8两章内容作了字斟句酌的审阅,以他深刻的学术造诣,提出了许多极为中肯的建议和意见。如果这两章中还存在某些不妥之处或错误的话,那就是我个人的主观见解了。北京大学周公度教授将他与麦松威院士、李伟基教授的大作《高等无机结构化学》在出版之初就馈赠予我,这本名著也是本书的重要参考书之一。西北大学史启祯教授始终关心我的工作,提出过许多细致入微的建议。南京大学姚天扬教授、复旦大学陆靖教授、武汉大学汪存信教授,以及美国杨伯翰大学化学与生物化学系李笃教授等都给予我支持和鼓励。李柯庆参加了国家级精品课程“结构化学”网站和《高等化学教学资源库结构化学子库》建设,网站主页和本书部分插图由他创意和设计。本书第4章一些分子对称元素分布图取自南开大学孙宏伟教授为结构化学子库第二期工程创作的素材。张浩力、姚小军、张海霞教授为本书提供过图片。借此机会对上述各位专家和同事表示诚挚的敬意和感谢。

编著过程中参阅了许多文献,多媒体素材设计制作中也使用了一些自由软件和免费软件,如GIMP、Inkscape、Blender、POV-ray、Orbital Viewer等,限于篇幅,不能一一列出,我对这些文献作者和软件作者表示感谢。

本书第1版出版以来,被一些高等学校和科研院所用作教材和参考书,利用多媒体光盘开展了课堂教学,国内外许多读者也发来E-mail切磋问题,这都使我深受鼓励。兰州大学化学化工学院历届学生和同事给了我许多支持和配合。这些教师、学者、读者给予本书的关注和爱护,我不仅深为感谢,更感到惟有奋发自励、精益求精,才能无愧于读者。

本书第2版的出版继续得到高等教育出版社的支持,编辑同志们作了许多细致的工作。借此机会向他们表示诚挚的谢意。

最后,要感谢我的妻子贾树志女士,在本书第1版几年的编著期间,她给予了我生活上和精神上的支持;修订和出版第2版的工作又持续3年,她继续给予我支持和关心,这也是我完成这部教材的重要因素。

清代诗人袁枚认为“改诗难于作诗”,盖因兴会已过,大局已定。经过3年多的修订,数易其稿,我亦深感改书难于新作,虽兴会犹浓,但要突破原有格局、更上一层楼,所费精力不亚于从头迈步。这一用心能否收到好的效果,还待读者评判。书中谬误之处,望专家和读者不吝指正。

李炳瑞

2011年1月

于兰州大学

第 1 版序言

多媒体教学已成为世界潮流,在我国高等教育中也发挥着日益重要的作用。教育部在《关于加强高等学校本科教学工作提高教学质量的若干意见》中,要求在国家重点建设的高等学校所开设的必修课程中,使用多媒体授课的课时比例应达到 30% 以上。

这部《结构化学》多媒体教材的探索性研究始于 1997 年,1998 年获教育部高等教育司“国家理科基地创建名牌课程项目”和兰州大学及其化学化工学院资助。本书遵循教育部理科化学教学指导委员会对化学专业教学的基本要求,又考虑基地班教学特点,对传统内容做了一些取舍,增加了一些新内容,以适应 21 世纪的化学演变,加快教学内容、方法的改革。

结构化学研究的是微观世界。复杂的空间结构和大量抽象概念,是学生遇到的主要困难。多媒体技术使教材由静态变为动态,由平面变为立体。在本教材中,绝大部分的分子、晶体结构都配有可实时操作的 3D 模型,在免费软件 RasMol 支持下,可任意旋转、平移、缩放;轨道、电子云用量子化学计算绘图,有助于学生克服这两方面的困难。教材中辟有“科学发现漫谈”、“浮想联翩”等栏目,将有关资料贯穿于化学教育,希望学生了解一些重大成就的来龙去脉,受到科学方法论的教育,由此及彼、融会贯通。通过超链接可以随时进入相关网站获取知识,适应信息时代要求。充实了一些反映现代科技的新内容,体现开放式教学精神。内嵌电子表格帮助学生实时计算,更准确地理解问题。多媒体课件的使用方法已写在光盘的开头。

本教材在兰州大学使用了 5 年,听取了多方面的意见,数易其稿,改进了教学效果,受到了学生欢迎,这鼓励着作者继续探索。结构化学发展很快,多媒体教学还缺少成熟经验,上述尝试未必是成功的,还需要在实践中检验和完善。由于编写制作工作量很大,尽管作者时刻如履薄冰,各种疏漏和谬误仍可能存在,真诚希望有关专家和读者批评指正。

当任何一种物质的性质与结构(以原子、分子和组成它的更小的粒子来表示)联系起来时,那么这种性质是最容易、最清楚地被认识 and 理解的。

——L.C.Pauling

化学理论的最重要作用是提供一种思维体制,以总结更新知识。

—— R. Hoffmann

目 录

上篇 结构化学基础

第 1 章 量子力学基础

1.1 从经典力学到早期量子论	3
1.1.1 黑体辐射与能量量子化	3
1.1.2 光电效应与光量子化	4
1.1.3 原子光谱与轨道角动量量子化	5
1.2 量子力学的建立	7
1.2.1 实物微粒的波粒二象性	7
1.2.2 Schrödinger 方程	9
1.2.3 波函数的概率解释	10
1.2.4 不确定原理	12
1.2.5 量子力学公设	14
1.3 阱中粒子的量子特征	22
1.3.1 一维无限深势阱中的粒子	22
1.3.2 三维无限深势阱中的粒子	26
习题	27
参考文献	31

第 2 章 原子结构

2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解	33
2.1.1 单电子原子 Schrödinger 方程的建立	33
2.1.2 坐标变换与变量分离	33
2.1.3 方程的求解:原子轨道与能级	35
2.1.4 virial 定理与零点能	41
2.2 原子轨道和电子云的图形表示	42
2.2.1 作图对象与作图方法:三元函数的降维	42
2.2.2 轨道和电子云的径向部分与角度	

部分的对画图	44
2.2.3 轨道和电子云的等值面图与界面图:函数参数化	49
2.2.4 轨道和电子云的网格图:坐标参数化	51
2.2.5 电子云黑点图	52
2.2.6 原子轨道的字称	53
2.3 量子数与可测物理量	53
2.3.1 算符与可测物理量	53
2.3.2 角动量的空间量子化	56
2.4 多电子原子的结构	58
2.4.1 多电子原子 Schrödinger 方程的近似求解	58
2.4.2 构造原理与 Slater 行列式	61
2.5 原子结构参数	63
2.5.1 电离能	63
2.5.2 电子亲和势	63
2.5.3 电负性	64
2.5.4 化学硬度	65
2.6 原子光谱项	65
2.6.1 组态与状态	65
2.6.2 $L-S$ 矢量耦合模型	66
2.6.3 原子光谱项和光谱支项的求法	67
2.6.4 基谱项的确定: Hund 规则	71
2.6.5 跃迁选律	72
习题	75
参考文献	79

第 3 章 双原子分子结构与化学键理论

3.1 分子轨道理论	82
------------------	----

3.1.1	H_2^+ 的 Schrödinger 方程与 B.O. 近似	83
3.1.2	变分原理及其证明	83
3.1.3	H_2^+ 的 Schrödinger 方程的变分求解	85
3.1.4	共价键的本质	87
3.1.5	分子轨道理论要点	92
3.1.6	分子轨道的类型	94
3.1.7	双原子分子的价层轨道与电子组态	96
3.2	价键理论	102
3.2.1	H_2 的 Schrödinger 方程的变分求解	102
3.2.2	电子配对法的量子力学基础	103
3.2.3	原子轨道的杂化	105
3.3	双原子分子的光谱项	108
3.3.1	分子谱项及支项	108
3.3.2	非等价组态的谱项	109
3.3.3	等价组态的谱项	110
	习题	111
	参考文献	114
 第 4 章 分子对称性与群论初步		
4.1	对称性概念	117
4.2	分子的对称操作与对称元素	122
4.2.1	旋转与旋转轴	123
4.2.2	反映与镜面	124
4.2.3	反演与对称中心	124
4.2.4	旋转反映与映轴(旋转反演与反轴)	124
4.3	分子点群	125
4.3.1	单轴群	126
4.3.2	双面群	129
4.3.3	高阶群	132
4.3.4	无旋转轴群	136
4.3.5	确定分子点群的流程图	137
4.4	分子对称性与偶极矩、旋光性的关系	138
4.4.1	分子对称性与偶极矩	138
4.4.2	分子对称性与旋光性	139

4.5	群的表示与应用初步	143
4.5.1	群的概念	143
4.5.2	相似变换与共轭类	144
4.5.3	群的表示与特征标	144
4.5.4	群论在化学中的应用实例	149
	习题	152
	参考文献	156

第 5 章 多原子分子的结构与性质

5.1	非金属单质的结构化学:8-N 法则	159
5.2	非共轭分子几何构型与 VSEPR 规则	162
5.3	共轭分子与 SHMO 法	164
5.3.1	丁二烯离域大 π 键的 SHMO 处理	164
5.3.2	直链和单环共轭体系本征值的图解法	167
5.3.3	分子图: π 电子密度、 π 键级、自由价	168
5.3.4	共轭效应	170
5.4	饱和分子的正则轨道与定域轨道	173
5.5	缺电子分子的结构	177
5.5.1	缺电子原子化合物的三种类型	177
5.5.2	硼烷中的多中心键	178
5.5.3	金属烷基化合物中的多中心键	181
5.6	多原子分子的谱项	182
5.7	配位场理论	184
5.7.1	晶体场理论	184
5.7.2	配位场理论	187
5.7.3	T-S 图与电子光谱	192
5.8	分子轨道对称性守恒原理	193
5.8.1	前线轨道理论	193
5.8.2	相关图理论	197
	习题	201
	参考文献	207

第 6 章 超分子化学简介

6.1	超分子的概念	210
-----	--------------	-----

6.2 分子间相互作用	211
6.2.1 van der Waals 作用	211
6.2.2 氢键	212
6.2.3 $\pi-\pi$ 堆积作用	216
6.2.4 疏水效应	217
6.3 分子识别与自组装	217
6.3.1 分子识别	217
6.3.2 自组装	217
6.4 超分子实例	218
6.4.1 具有分形结构的树状大分子	219
6.4.2 杯芳烃/球碳配合物	219
6.4.3 球碳的超分子	220
6.4.4 卟啉类分子组装的人工天线 系统	220
6.4.5 轮烷、索烃和纽结	220
6.4.6 超分子多面体和“分子胶囊”	221
6.5 晶体工程	223
习题	223
参考文献	225

第 7 章 晶体的点阵结构与 X 射线衍射法

7.1 晶体的性质与结构特征	227
7.2 现代科技中的晶体材料	229
7.3 晶体结构的周期性和点阵	230
7.3.1 结构基元与点阵	230
7.3.2 点阵单位和晶格	238
7.3.3 平移群	241
7.3.4 晶胞	242
7.4 晶体结构的对称性	244
7.4.1 晶体的对称操作和对称元素	244
7.4.2 32 种晶体学点群	251
7.4.3 7 种晶系和 6 种晶族	253
7.4.4 14 种空间点阵型式	258
7.4.5 点阵点、直线点阵、平面点阵的 指标	261
7.4.6 空间群	263

7.4.7 晶体对称性各种概念的相互 关系	266
--------------------------------	-----

7.5 X 射线衍射法	266
7.5.1 晶体对 X 射线的相干散射	267
7.5.2 衍射方向与晶胞参数	268
7.5.3 衍射强度与晶胞中原子的分布	272
7.5.4 多晶粉末衍射	275
7.6 实际晶体中的缺陷	278
7.6.1 固有点缺陷	278
7.6.2 杂质点缺陷	278
习题	279
参考文献	284

第 8 章 金属晶体与离子 晶体的结构

8.1 金属单质的晶体结构	286
8.1.1 等径圆球最密堆积: A_1 , A_3 型 结构	286
8.1.2 最密堆积结构中的空隙类型	290
8.1.3 非最密堆积结构	294
8.1.4 空间利用率	294
8.1.5 金属原子半径	297
8.2 离子晶体的结构和性质	298
8.2.1 离子键和晶格能	298
8.2.2 离子半径	302
8.2.3 离子半径比与配位数的关系	303
8.2.4 离子堆积与晶体结构	305
8.2.5 二元离子晶体的结晶化学规律	314
8.2.6 多元离子晶体的结晶化学规律: Pauling 规则	314
8.2.7 硅酸盐的结构简介	317
8.2.8 钙钛矿型结构	321
8.2.9 离子极化效应	322
8.2.10 结晶化学定律与键型变异 原理	323
习题	324
参考文献	329

下篇 结构化学选学

第 9 章 新型功能材料的结构简介

9.1 准晶态材料	333
9.2 高温超导材料	337
9.3 储氢合金	338
9.4 纳米材料	339
9.4.1 碳纳米管	340
9.4.2 氮化硼纳米管	343
9.4.3 单层石墨(石墨烯)	344
9.4.4 分子器件与分子机器	346
9.5 光子晶体	348
9.6 左手材料	349
习题	350
参考文献	352

第 10 章 结构分析原理

10.1 分子中的量子化能级	355
10.2 分子光谱	356
10.2.1 转动光谱	356
10.2.2 振动光谱	360
10.2.3 电子光谱	367
10.3 核磁共振谱	369
10.3.1 核自旋磁矩的量子化与核磁 能级	369
10.3.2 核磁共振	371
10.3.3 化学位移	372
10.3.4 自旋耦合与自旋分裂	375
10.3.5 一级谱的简单规律性	376
10.4 光电子能谱	378
10.4.1 基本原理	378
10.4.2 仪器	382
10.4.3 紫外光电子能谱	382

10.4.4 X 射线光电子能谱	384
------------------------	-----

10.4.5 Auger 能谱	386
-----------------------	-----

习题	387
----------	-----

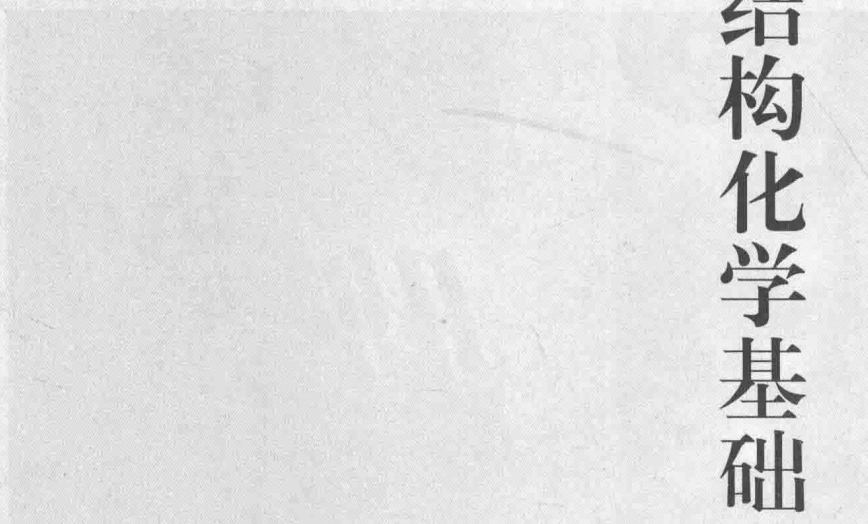
参考文献	392
------------	-----

第 11 章 计算化学简介

11.1 量子化学计算基本原理	395
11.1.1 从头计算方法	395
11.1.2 本征方程的矩阵表述与厄米方 阵对角化	395
11.1.3 HFR 方程	397
11.1.4 计算方法	398
11.1.5 基组	400
11.2 三种基本的任务类型:SP,OPT, FREQ	402
11.2.1 Gaussian 程序简介	402
11.2.2 分子几何构型的输入	403
11.2.3 分子势能面上的驻点	409
11.2.4 单点能量计算	409
11.2.5 分子几何构型优化	416
11.2.6 频率分析	420
11.3 HyperChem 程序应用简介	424
11.3.1 概述	424
11.3.2 分子模型的构建	424
11.3.3 分子几何构型的优化	426
11.3.4 单点能计算	427
11.3.5 红外光谱的计算	429
11.3.6 电子光谱的计算	430
11.3.7 分子势能曲线的计算	432
11.3.8 生物大分子的构建	432
习题	434
参考文献	437

附录	439
----------	-----

上篇 结构化学基础



第 1 章 量子力学基础



Chap. 1 Introduction to Quantum Mechanics

科学不是而且永远不会是一本写完了的书,每个重大的进展都带来了新问题,每一次发展总要揭露出新的更深的困难。

—— A. Einstein

结构化学是研究原子、分子、固体的微观结构、运动规律,以及结构与性能关系的科学。

微观物体运动遵循的规律——量子力学,被称为 20 世纪三大科学发现(相对论、量子力学、DNA 双螺旋结构)之一。100 多年前量子概念的诞生、随后的发展及其产生的革命性巨变,是一场激动人心又发人深省的史话。

作为结构化学理论基础的量子力学,不但具有高度抽象的数学结构,且具有深刻的哲学意义,以至于它的一些说法显得有悖常理。难怪量子力学创始人之一的 N.Bohr 说:“任何能思考量子力学而又没有被搞得头晕目眩的人都没有真正理解量子力学”。结构化学的一些初学者,往往把量子力学基础看成是难以逾越的“势垒”。为此需要说明:量子力学是结构化学的理论基础,但不是结构化学的主要内容。至少在基础课水平上,重点是利用量子力学引出新概念(如原子轨道、分子轨道、电子云、能级、跃迁选律等),从微观角度对化学问题作出理论解释和预测,而暂时不必深入可能迷路的数学丛林。所以,尽管不能完全按照历史的顺序,本章基本还是采取“史话”方式,从量子力学发展史上具有里程碑意义的一些事件讲起,逐步引出基本原理。当然,量子力学源远流长,“剧情”起伏跌宕,原理深奥复杂,要理解它迟早须经历一种认知“跃迁”,不过对多数学生,这种讲法可能会使难度的“势垒”降低一点,而且可以从中受到一些科学方法论的启迪。

那么,就让我们进入“剧场”吧 ……

1.1 从经典力学到早期量子论

1687 年, I. Newton 的巨著《自然哲学的数学原理》在伦敦出版,成为经典力学的奠基之作。在以后的年代里, J. L. Lagrange 等人创立分析力学, A. M. Ampere, W. E. Weber, J. C. Maxwell 等人创立电动力学, L. Boltzmann, J. W. Gibbs 等人创立统计力学……到 19 世纪 80 年代,经典物理学大厦基本建成,它在一系列问题上取得了令人目眩的辉煌成就。

但经典物理学对几个问题始终不能给予解释,其中之一就是著名的黑体辐射问题。此外还有光电效应、原子光谱和原子结构等问题。

1.1.1 黑体辐射与能量量子化

黑体是能将任何频率的入射电磁波全部吸收的理想物体。黑体受热以电磁波形式向外辐射能量称为黑体辐射。黑体辐射能量密度与波长的关系是 19 世纪末物理学家关心的重要问题之一,但经典物理学在此遭遇了严重困难: W. Wien 的位移定律只适用于短波部分;由能量均分定理导出的 Rayleigh-Jeans 公式则在短波部分引出了“紫外灾变”,即波长变短时能量密度趋于无穷大,而不像实验结果那样趋于零。

1900 年 10 月, M. Planck 凭经验得到一个公式,随后又从理论上导出了这一公式,成功地描述了整个实验曲线。但为做到这一点,他不得不引入一个“离经叛道”



彩图
1600K 黑体
辐射的理论
预测与
实验结果

的假设:黑体由谐振子组成,每个谐振子吸收或发射辐射的能量是不连续的,即量子化的(量子这个词来自拉丁文 quantum,意思是分立的部分或数量)。辐射能量的最小单元为能量子,其能量 E 与振子的频率 ν 成正比:

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

式中, h 就是著名的 Planck 常量,2012 年公布的数值为 $6.626\,069\,57(29) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。这与经典物理学中能量可以连续、平滑变化的概念格格不入。这一重要事件后来被认为是量子革命的开端。Planck 为此荣获 1918 年诺贝尔物理学奖。



M. Planck

M. Planck 被誉为量子论的创始人。关于科学发现问题,他曾有这样一段精辟的论述:

……我们遇到了一个难题,即如何找到最适当的假说的问题?在这方面并无普遍的规则。单有逻辑思维是不够的,甚至有特别大量和多方面的经验事实来帮助逻辑思维也还是不够的。唯一可能的办法是直接掌握问题或抓住某些适当的概念。这种智力上的跃进,唯有创造力极强的人生气勃勃地独立思考,并在有关事实的正确知识指导下走上正轨,才能实现。

1.1.2 光电效应与光量子化

经典物理学无法解释的另一种现象是光电效应(photoelectric effect)。实验发现:入射光线的频率必须高于一定值才可能使金属发射出光电子;光电子的动能与光强度无关而随入射光频率的增加而线性地增加。

光电子的动能显然来自光能,但是按照经典波动理论,光能取决于光强度(即振幅平方)而与频率无关。这与实验事实不符。



A. Einstein

1905 年, A. Einstein 提出光量子(后来被称为光子)概念,解释了光电效应。根据这一学说,光是一束光子流。对于频率为 ν 的光,每一个光子的能量 $E = h\nu$ 。光子能量与频率成正比而与光强度无关,光子流的密度才与光强度成正比。

Einstein 的观点比 Planck 又前进一步:不仅物体吸收和发射辐射时能量是量子化的,而且辐射本身就是量子化的。与 Newton 的微粒说不同, Einstein 的光子学说首次揭示了光的波粒二象性(wave-particle duality)。1916 年他又给出光子的动量公式。粒子性和波动性的统一,体现在式 1.2 中:

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ p &= h/\lambda \end{aligned} \quad (1.2)$$

当光照射金属板时,一个光子与一个电子作用。若光的频率 ν 很低,光子能量小于金属的功函数 ϕ ,就无法击出光电子;即使增大光强度,也只是增大了光子流密度,并不能增大每一个光子的能量,仍击不出光电子。所以,产生光电效应的先决条件是光的频率 ν 必须达到克服材料功函数 ϕ 所需的临界频率 ν_0 ;若 $\nu > \nu_0$,多余的能量就赋予光电子以动能 T :