

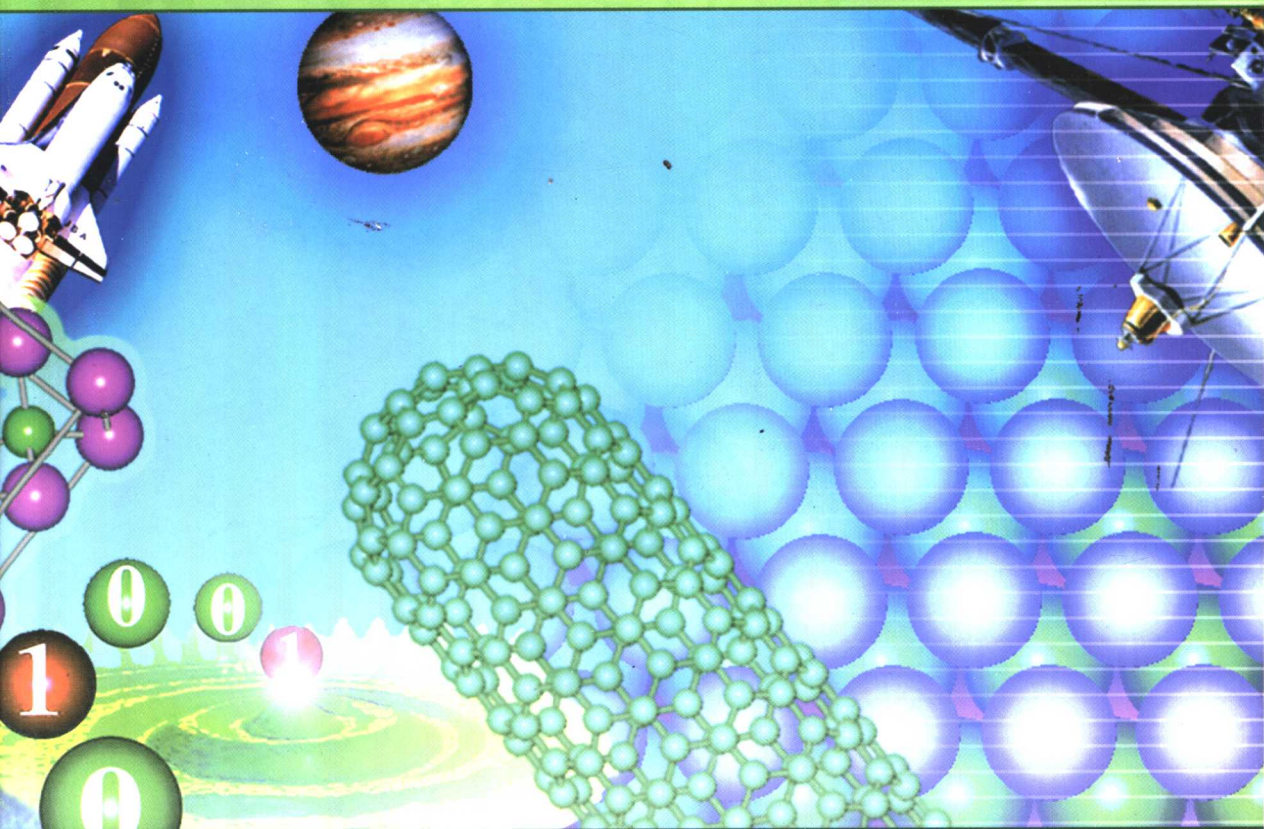


普通高等教育“十五”国家级规划教材

结构化学

(多媒体版)

李炳瑞 编著



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



普通高等教育“十五”国家级规划教材

结构化学

(多媒体版)

李炳瑞 编著



高等教育出版社

1041168

内 容 提 要

本教材是教育部“国家理科基地创建名牌课程项目”基金资助的研究成果、普通高等教育“十五”国家级规划教材。全书共 10 章,涵盖结构化学主要内容:量子力学基础、原子结构、化学键与分子结构、点阵理论与晶体结构、固体结构、结构分析原理、结构信息的获取与应用等。书后配有光盘,其中含近千张多媒体幻灯片和 3D 动态模型,使静态教材变为动态教材。教材取材新颖,相关化学史料贯穿其中,具有一定特色。

图书在版编目(CIP)数据

结构化学·多媒体版/李炳瑞编著. —北京:高等教育出版社,2004.6

ISBN 7-04-013842-5

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 017825 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 应丽贞 封面设计 于 涛
责任绘图 尹文军 版式设计 范晓红 责任校对 王效珍
责任印制 陈伟光

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 100011
总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京市白帆印务有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 26.5
字 数 460 000

版 次 2004 年 6 月第 1 版
印 次 2004 年 6 月第 1 次印刷
定 价 32.60 元(含光盘)

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



李炳瑞 兰州大学化学化工学院教授,世界理论有机化学家协会(WATOC)会员。从事结构化学、量子化学、计算化学教学与科研,主持国家理科基地创建名牌课程项目——《结构化学》多媒体教材的编写制作,负责高等化学教育资源库结构化学专业库的建设。曾获商业部、甘肃省科技进步三等奖、甘肃省教书育人奖、兰州大学教学成果一等奖、兰州大学“三育人”先进个人奖。合作项目获陕西省教学成果特等奖、2001年高等教育国家级教学成果二等奖。合译牛津大学《无机化学》,该书于1997年由高等教育出版社出版。2003年被兰州大学授予第一届“兰州大学教学名师”荣誉称号。

2005/5/17

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。

致 谢

本教材的编写制作得到教育部高等教育司和兰州大学及其化学化工学院的资助。兰州大学校领导、教务处和院领导多次听取汇报,观看放映,提出意见和建议。作者对此深表感谢。

作者师从李笃教授,长期从事结构化学教学,讲授过几种教材,其中有北京大学谢有畅、邵美成和周公度、段连运教授编著的教科书,获益匪浅。编写中也引用了他们精辟的见解。化学界老前辈唐有祺、徐光宪教授的有关著作,更是重要的参考书。作者曾有幸聆听北京大学邵美成教授讲授结构化学,他的关心和教诲令我终生难忘。南京大学姚天扬教授、华东理工大学叶汝强教授、复旦大学陆靖教授、华东师范大学潘道皑教授等都给予作者中肯的建议和帮助。还有许多专家在各方面给予作者支持。借此机会对他们表示诚挚的敬意。

任何一部成功的教材,实际上是许多教育家、科学家心血的结晶。本教材虽称不上很成功,编写过程中也参阅和引用了大量资料。列出的参考文献篇幅已经不少,仍难免有很多疏漏,我对所有这些文献作者表示感谢,对其中的疏漏表示歉意。

高等教育出版社岳延陆、彭玲等同志对本教材的出版给予许多关心和全力支持,付出了很多心血,责任编辑应丽贞同志作了许多细致的工作,谨向她们致以诚挚的谢意。

兰州大学化学化工学院同事和学生给了我鼓励和建议,中山大学瞿俊雄老师无私地提供资料,研究生郭文平在最后阶段帮我重绘了矢量图,在此一并致谢。

还要感谢我的妻子贾树志女士,她不但给予我精神上的鼓励,而且资助过电脑设备。我的孩子在高考复习期间,也不得不忍受我昼夜敲击键盘的噪音。他们承受了几年无规律作息的烦恼和寂寞,也是这部教材问世的重要因素。

“三更灯火五更鸡”的六年多时间过去了。在此付印之际,如释重负与未能如愿之感相交织。谨向读者预致谢意,期待你们对本教材进行评判,并帮助它逐步完善。

目 录

第一章 量子力学基础

1.1 从经典力学到早期量子论	2
1.1.1 黑体辐射与能量量子化	2
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	6
1.2 量子力学的建立	8
1.2.1 实物粒子的波粒二象性	8
1.2.2 Schrödinger 方程	10
1.2.3 波函数的概率解释	12
1.2.4 不确定原理	13
1.2.5 量子力学公设	17
1.3 阱中粒子的量子特征	23
1.3.1 一维无限深势阱中的粒子	23
1.3.2 三维无限深势阱中的粒子	28

第二章 原子结构

2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解	34
2.1.1 Schrödinger 方程的建立	34
2.1.2 坐标变换与变量分离	34
2.1.3 方程的求解	37
2.2 原子轨道和电子云的图形表示	39
2.2.1 作图对象与作图方法	39
2.2.2 原子轨道和电子云的等值面图	44
2.2.3 径向部分和角度部分的对画图	45
2.2.4 原子轨道的字称	48
2.3 量子数与可测物理量	49

2.3.1	算符与可测物理量	49
2.3.2	角动量的空间量子化	51
2.4	多电子原子的结构	53
2.4.1	多电子原子 Schrödinger 方程的近似求解	53
2.4.2	构造原理与 Slater 行列式	55
2.5	原子光谱项	58
2.5.1	组态与状态	58
2.5.2	$L-S$ 矢量耦合模型	58
2.5.3	原子光谱项和光谱支项的求法	59
2.5.4	基谱项的确定: Hund 规则	62
2.5.5	跃迁选律	63

第三章 双原子分子结构与化学键理论

3.1	分子轨道理论(MO)	68
3.1.1	H_2^+ 的 Schrödinger 方程与 B. O. 近似	69
3.1.2	变分原理及其证明	70
3.1.3	H_2^+ 的 Schrödinger 方程的变分求解	72
3.1.4	共价键的本质	78
3.1.5	分子轨道理论要点	80
3.1.6	分子轨道的类型	83
3.1.7	双原子分子的轨道能级与电子组态	84
3.2	价键理论(VB)	90
3.2.1	H_2 的 Schrödinger 方程的变分求解	90
3.2.2	电子配对法的量子力学基础	92
3.2.3	原子轨道的杂化	94
3.3	双原子分子的光谱项	97
3.3.1	非等价组态的谱项	98
3.3.2	等价组态的谱项	99

第四章 分子对称性与群论初步

4.1	对称性概念	104
4.2	分子的对称操作与对称元素	108
4.3	分子点群	110
4.4	分子对称性与偶极矩、旋光性的关系	118
4.4.1	分子对称性与偶极矩	118

4.4.2	分子的对称性与旋光性	119
4.5	群的表示与应用初步	126
4.5.1	群的概念	127
4.5.2	相似变换与共轭类	128
4.5.3	群的表示与特征标	128
4.5.4	群论在化学中的应用实例	133

第五章 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	140
5.2	非共轭多原子分子构型与 VSEPR 规则	145
5.3	共轭分子与 SHMO 法	148
5.3.1	丁二烯离域大 π 键的 SHMO 处理	148
5.3.2	直链和单环共轭体系本征值的图解法	156
5.4	饱和分子的非定域轨道与定域轨道	157
5.5	缺电子分子的结构	162
5.5.1	缺电子原子化合物的 3 种类型	162
5.5.2	硼烷中的多中心键	163
5.5.3	金属烷基化合物中的多中心键	170
5.6	分子轨道对称性守恒原理	171
5.6.1	前线轨道理论	172
5.6.2	相关图理论	178
5.7	一些新型多原子分子	181
5.7.1	固体碳的新形态——球烯	181
5.7.2	新型主体分子——杯芳烃类化合物	184
5.7.3	具有分形结构的树状大分子	185

第六章 晶体的点阵结构与 X 射线衍射法

6.1	晶体的性质与结构特征	192
6.2	现代科技中的晶体材料	194
6.3	晶体的周期性结构与点阵	198
6.3.1	结构基元与点阵	198
6.3.2	点阵单位(格子)	204
6.3.3	晶体结构的代数表示——平移群	206
6.3.4	晶胞	206
6.4	晶体结构的对称性	208

6.4.1	晶体对称性的两个定理	208
6.4.2	晶体的宏观对称元素	209
6.4.3	晶体的微观对称元素	210
6.4.4	7 种晶系	212
6.4.5	空间点阵型式:14 种 Bravais 格子	212
6.4.6	32 个晶体学点群	215
6.4.7	空间群	218
6.5	点阵点、直线点阵和平面点阵的指标	219
6.6	X 射线衍射法	221
6.6.1	X 射线的产生及晶体对 X 射线的衍射	221
6.6.2	衍射方向与晶胞参数	222
6.6.3	衍射强度与晶胞中原子的分布	227
6.6.4	多晶粉末衍射	231

第七章 金属晶体与离子晶体的结构

7.1	金属能带理论	240
7.2	金属单质的晶体结构	242
7.2.1	等径圆球最密堆积与 A_1, A_3 型结构	243
7.2.2	最密堆积结构中的空隙类型	249
7.2.3	非最密堆积结构	251
7.2.4	空间利用率	251
7.2.5	小结:金属单质晶体几种典型的结构	253
7.3	离子键与晶格能	254
7.3.1	离子晶体与离子键	254
7.3.2	晶格能	255
7.4	离子晶体的一些典型结构	259
7.4.1	离子半径	259
7.4.2	离子半径比与配位数的关系	259
7.4.3	离子堆积与晶体结构	262
7.4.4	二元离子晶体的结晶化学规律	269
7.4.5	多元离子晶体的结晶化学规律:Pauling 规则	270
7.5	离子极化	281

第八章 新型材料的结构简介

8.1	新型合金材料	288
-----	--------------	-----

8.1.1	储氢合金	288
8.1.2	形状记忆合金	290
8.2	非晶态材料	292
8.2.1	非晶态固体及其结构特征	292
8.2.2	非晶态合金	293
8.2.3	非晶态半导体	294
8.3	准晶态材料	298
8.4	高温超导材料	304
8.5	纳米材料	309
8.5.1	纳米材料	309
8.5.2	纳米材料的基本物理效应	310
8.5.3	碳纳米管的结构	311
8.5.4	扫描探针显微技术	314
8.5.5	纳米材料的应用	317

第九章 结构分析原理

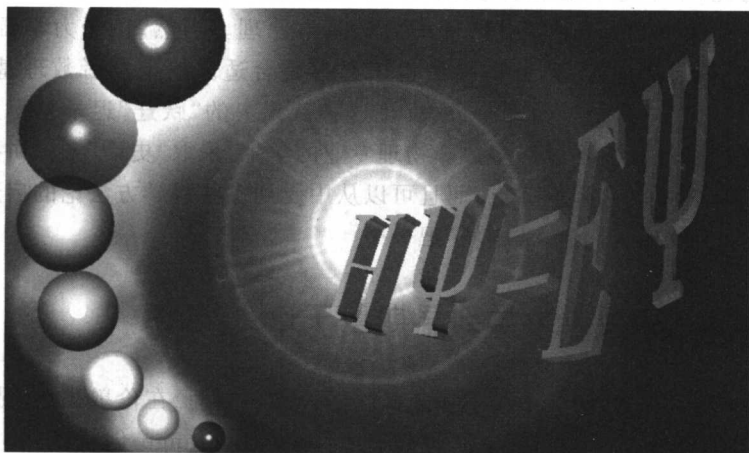
9.1	分子中的量子化能级	322
9.2	分子光谱	323
9.2.1	转动光谱	324
9.2.2	振动光谱	330
9.2.3	电子光谱	340
9.3	核磁共振谱	343
9.3.1	核自旋磁矩的量子化	344
9.3.2	核磁能级与核磁共振	345
9.3.3	化学位移	347
9.3.4	自旋耦合与自旋分裂	350
9.3.5	一级谱的简单规律性	352
9.4	电子能谱	354
9.4.1	基本原理	354
9.4.2	仪器	354
9.4.3	紫外光电子能谱(UPS)	355
9.4.4	Franck - Condon 原理	357
9.4.5	X 射线光电子能谱(XPS)	359
9.4.6	Auger 能谱(AES)	361

第十章 结构信息的采掘与 QSAR

10.1 如何采掘结构与物性数据	366
10.1.1 QSAR 中常用的结构参数	367
10.1.2 结构参数的理论计算方法	370
10.1.3 Internet 上的结构化学信息资源	371
10.2 QSAR 研究简介	376
10.2.1 多元线性回归(MLR)	376
10.2.2 模式识别方法	377
10.2.3 人工神经网络(ANN)	385
10.2.4 3D-QSAR 研究简介	390
附录	394
参考文献	404

第一章 量子力学基础

Chapter 1 Introduction to Quantum Mechanics



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。一百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。

量子力学是结构化学的理论基础,开篇就会遇到。量子力学不但具有难以回避的、高度抽象的数学结构,而且具有极其深刻的哲学意义,以至于量子力学的一些说法显得有悖常理,难怪量子力学创始人之一、丹麦物理学家 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”。对于缺少足够数理基础的非物理专业学生来说,初次学习结构化学,往往把量子力学基础看成是难以逾越的“势垒”。

在这部教材中,我们试图向学生表明: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。为此,本章基本是采取“史话”方式,从量子力学发展史上具有里程碑意义的一些故事开始,逐步引出量子力学基本原理。当然,量子力学源远流长,“剧情”起伏跌宕,这种讲授法也未必总是合适。如果读者数理基础较好,不妨直接进入量子力学公设,反正这种认识上的“跃迁”迟早总得发生,不可能平稳过渡。不过对多数非物理专业的学生,采取“史话”方式讲授,难度的“势垒”可能会降低一点,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 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

黑体是指能将入射的任何频率的电磁波都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:Wien 公式只适用于短波部分;由能量均分定理导出的 Rayleigh-Jeans 公式则只适用于长波部分,在短波部分引出了“紫外灾变”,即波长变短时能量趋于无穷大,而不像实验结果那样趋于零(见图 1-1)。

1900 年 10 月 19 日,Max Planck 凭经验得到一个能够成功描述整个实验曲线(图 1-1)的公式。同年 12 月 14 日,他从理论上导出了这一公式。但为了做到这一点,他不得不引入一个“离经叛道”的假设:黑体吸收或发射辐射的能量必须是不连续的,即量子化的。这与经典物理连续、平滑的概念格格不入。辐射能量的最小单元为 $h\nu$, ν 是振子的频率, h 就是著名的 Planck 常数,其最新数值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。这一重要事件后来被认为是量子革命的开端。Planck 为此获 1918 年诺贝尔物理学奖。

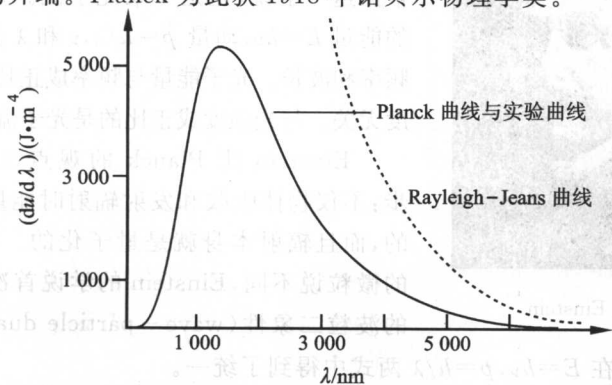


图 1-1 黑体辐射在单位波长间隔的能量密度曲线



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:

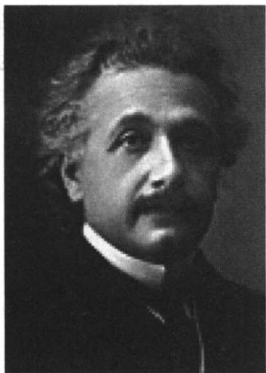
……我们遇到了一个难题,即如何找到最适当的假说的问题。在这方面并无普遍的规则。单有逻辑思维是不够的,甚至有特别大量和多方面的经验事实来帮助逻辑思维也还是不够的。唯一可能的办法是直接掌握问题或抓住某些适当的概念。这种智力上的跃进,唯有创造力极强的人生气勃勃地独立思考,并在有关事实的正确知识指导下走上正轨,才能实现。

1.1.2 光电效应与光量子化

经典物理无法解释的另一个现象是 H. R. Hertz 于 1888 年发现的光电效应 (photoelectric effect)。

1889 年, 斯托列托夫提出获得光电流的电池方案。1900 年, P. Lenard 确认放电粒子为电子, 并于 1902 年指出: 入射光线的频率低于一定值就不会放出光电子; 光电子的动能与光强度无关而与光的频率成正比。

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。这显然与实验事实完全不符。



A. Einstein

1905 年, A. Einstein 在发表狭义相对论之前三个月, 发表“关于光的产生和转化的一个推测性观点”, 提出光量子概念, 解释了光电效应。根据这一学说, 光是一束光子流。每一个光子的能量 $E=h\nu$, 动量 $p=h/\lambda$, ν 和 λ 分别是光的频率和波长。光子能量与频率成正比, 而与光强度无关。与光强度成正比的是光子流的密度。

Einstein 比 Planck 的观点又前进了一步: 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 的学说首次揭示了光的波粒二象性 (wave - particle duality), 粒子

性和波动性在 $E=h\nu$, $p=h/\lambda$ 两式中得到了统一。

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脱出功 ϕ , 就无法击出光电子; 即使光强度很大, 也只能增大光子流的密度, 并不能增大每一个光子的能量, 仍然击不出光电子。所以, 产生光电效应的先决条件是光的频率 ν 达到克服材料脱出功 ϕ 所需要的临界频率。若光的频率超过临界频率, 光电子就把获得的多余能量变为动能: $m\nu^2/2 = h\nu - \phi$, m 和 ν 分别是光电子的质量和速度, 此即光电效应方程, 由此方程可得光电子动能与入射光频率的关系, 如图 1-2 所示。

在光子能够击出光电子的前提下, 光电流与光强度成正比, 因为随光强度增大, 光子流密度成正比增加。

用一个不完全贴切的比喻: 用光子从金属板上击出光电子好比轰击碉堡群。对于坚固的碉堡群, 成千上万发机枪子弹打上去也无济于事, 一发重型炮弹命中却能摧毁一个碉堡; 只有每一发炮弹具备了足够的威力, 炮火的密集才有意义, 才能摧毁更多的碉堡。增大光子频率好比增大每一发炮弹

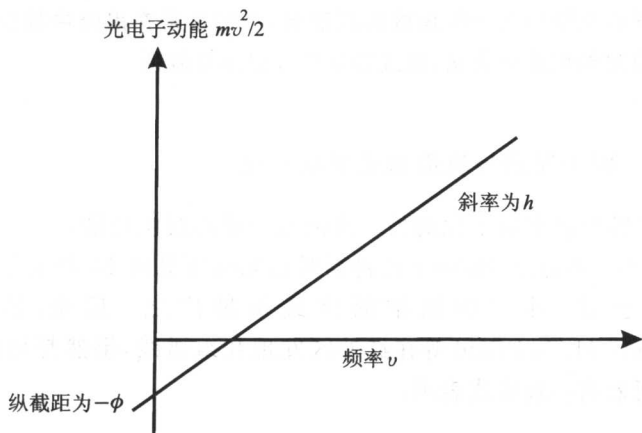


图 1-2 光电子动能与入射光频率的关系(示意图)

的爆炸力,而增大光强度好比增大炮火的密集程度。

可见,Einstein 的光子理论对光电效应的解释是非常圆满的。



Einstein 的光量子理论于 1916 年被 R. A. Millikan 从实验上证实,1921 年获诺贝尔物理学奖。Einstein 以相对论闻名于世,却不是以相对论获诺贝尔奖,因为当时有些著名的物理学家拒不接受相对论,甚至有人说,如果为相对论颁发诺贝尔奖,他们就要退回已获的诺贝尔奖!尽管 Einstein 以光量子概念解释光电效应获得诺贝尔奖是当之无愧的,但科学史上这一段旧事却为人们留下许多值得思考的问题。

更令人困惑的是:量子论创始人 Planck 对 Einstein 的相对论很早就给予高度评价,对光量子理论却持否定态度。然而,这似乎又不奇怪,正是 Planck 本人在多少年中都试图用经典统计理论来解释他自己提出的作用量子 h ,以便将量子论纳入经典物理学范畴。当然,这种努力是不可能成功的。

Planck 说过:“新理论的创造者,不知是由于惰性还是其他感情作用,对于引导他们得出新发现的那一群观念往往不愿多做更动,他们往往运用自己全部现有的权威来维护原来的观点,因此,我们很容易理解阻碍理论健康发展的困难是什么。”Planck 看出了这一点,但他自己也未能完全避免犯同样的错误。