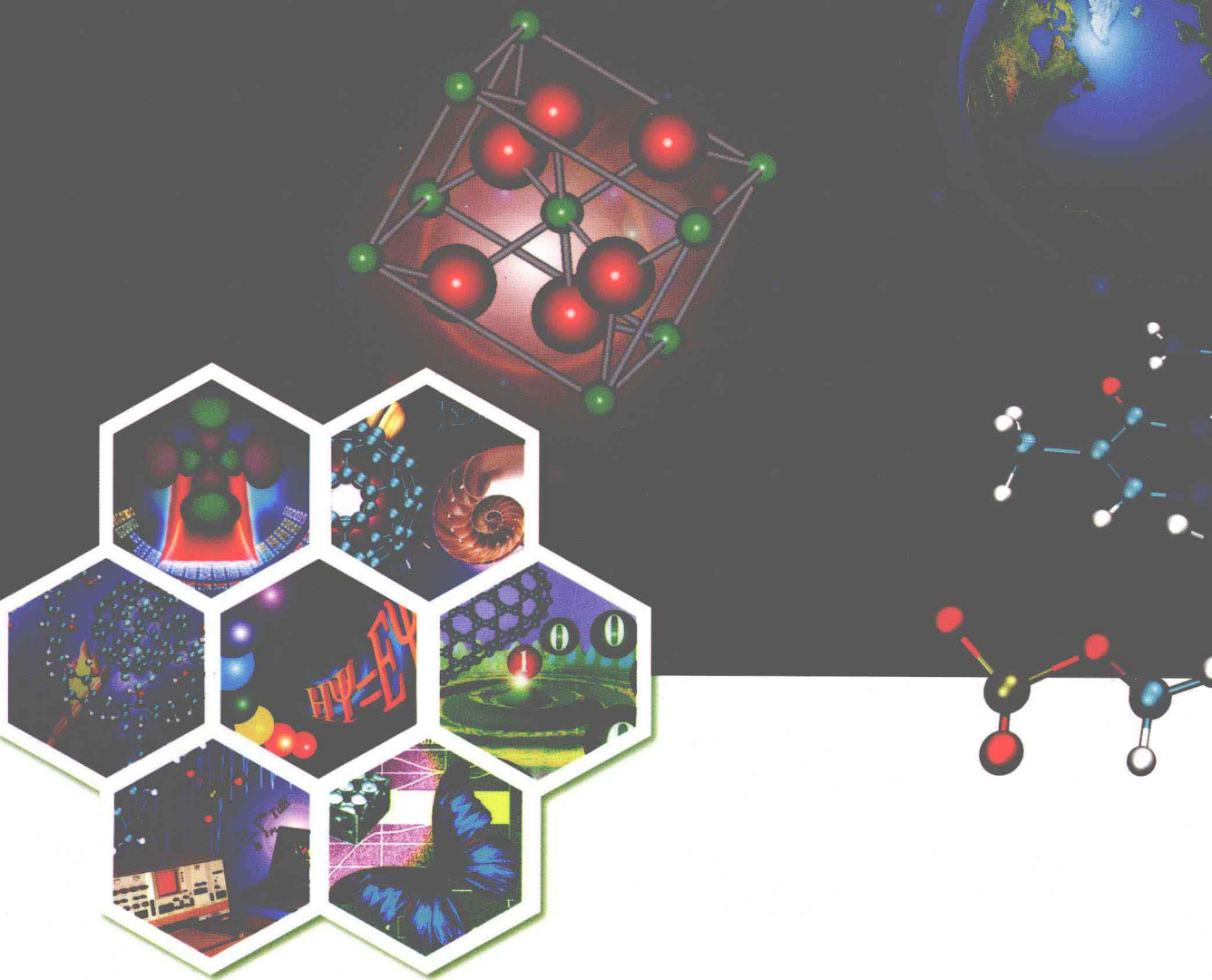




普通高等教育“十一五”国家级规划教材



结构化学

(多媒体版·第2版)

李炳瑞 编著



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

结构化学

Jiegou Huaxue

(多媒体版·第2版)

李炳瑞 编著



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本教材为“国家理科基地创建名牌课程项目”、“国家级精品课程建设项目”基金资助的研究成果,是国家级精品课程使用教材,也是普通高等教育“十一五”国家级规划教材(第一版为普通高等教育“十五”国家级规划教材)。全书共12章,涵盖结构化学主要内容。书中插图质量较高,有习题357题,大部分配有参考答案。书后所配的光盘含1894张多媒体幻灯片和239个3D动态模型与动画,使静态教材变为动态教材,便于课堂教学和学生自习。本教材概念定位准确,详细解释难点,原理表述清晰,思路、行文等富有逻辑性;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深入研究,形成了精辟而独到的见解,具有启发性。

本教材文字流畅,语言通俗易懂,可作为高等院校化学专业,以及材料化学、生物和药物化学专业本科生教学用书,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:多媒体版/李炳瑞编著.—2版.—北京:高等教育出版社,2011.6

ISBN 978-7-04-031203-4

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(2011)第113993号

策划编辑 殷英
插图绘制 宗小梅

责任编辑 殷英
责任校对 金辉

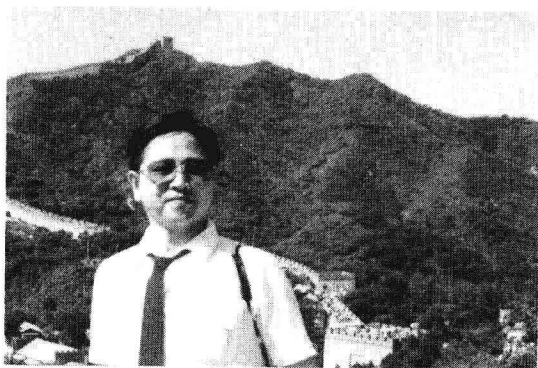
封面设计 张志
责任印制 刘思涵

版式设计 王艳红

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 北京中科印刷有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 44.75
字数 1100千字
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.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2004年6月第1版
2011年6月第2版
印 次 2011年6月第1次印刷
定 价 45.80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
物 料 号 31203-00



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,第40届IUPAC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、ITODYS研究所做访问学者。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”国家级规划教材,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《无机化学》,以上著作由高等教育出版社出版。2008年参编《配位化学》。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14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)、商业部科技进步三等奖、甘肃省科技进步三等奖。关于纳米电子学的研究论文2008年10月被国际权威杂志*Nature*的*Nature CHINA*评为最新研究亮点。

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。

1. 内容进行了大幅度的更新和扩充,一部分内容有所深化,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。第2版意在为不同专业和学校的教学留下足够的选择余地,以便于教师根据实际需要和学时灵活取舍。例如,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章可能很有必要;对药物化学专业,第12章是有用的。第10章是本课程的基本内容,但对单独开设谱学课程的学校就不必再讲。小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。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,但课堂讲授反而可以减少。总之,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. 光盘内容同步更新,多媒体素材进一步扩充。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。

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、启迪和拓宽视野。配套光盘提供了全套多媒体幻灯片,其中有大量彩图;绝大部分分子和晶体结构都链接着可实时操作的3D模型,尽可能帮助学生克服难点。

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

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

第 1 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	5
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	16
1.3 阱中粒子的量子特征	25
1.3.1 一维无限深势阱中的粒子	25
1.3.2 三维无限深势阱中的粒子	29
1.4 隧道效应	31
习题	32
参考文献	36

第 2 章 原子结构

2.1 单电子原子的 Schrödinger 方程及其解	38
2.1.1 单电子原子 Schrödinger 方程的建立	38
2.1.2 坐标变换与变量分离	39
2.1.3 方程的求解:原子轨道与能级	41
2.1.4 virial 定理与零点能	46
2.2 原子轨道和电子云的图形表示	48
2.2.1 作图对象与作图方法:三元函数的降维	48
2.2.2 轨道和电子云的径向部分与角度部分的对画图	50
2.2.3 轨道和电子云的等值面图与界面图:函数参数化	55
2.2.4 轨道和电子云的网格图:坐标参数化	59
2.2.5 电子云黑点图	60
2.2.6 原子轨道的字称	60
2.3 量子数与可测物理量	62

2.3.1	算符与可测物理量	62
2.3.2	角动量的空间量子化	65
2.4	多电子原子的结构	67
2.4.1	多电子原子 Schrödinger 方程的近似求解	67
2.4.2	构造原理与 Slater 行列式	70
2.5	原子结构参数	73
2.5.1	电离能	73
2.5.2	电子亲和势	74
2.5.3	电负性	75
2.5.4	化学硬度	76
2.6	原子光谱项	77
2.6.1	组态与状态	77
2.6.2	$L-S$ 矢量耦合模型	78
2.6.3	原子光谱项和光谱支项的求法	79
2.6.4	基谱项的确定: Hund 规则	83
2.6.5	跃迁选律	85
2.6.6	Zeeman 效应	89
习题		90
参考文献		94

第 3 章 双原子分子结构与化学键理论

3.1	分子轨道理论	97
3.1.1	H_2^+ 的 Schrödinger 方程与 B. O. 近似	98
3.1.2	变分原理及其证明	98
3.1.3	H_2^+ 的 Schrödinger 方程的变分求解	101
3.1.4	共价键的本质	107
3.1.5	分子轨道理论要点	112
3.1.6	分子轨道的类型	115
3.1.7	双原子分子的价层轨道与电子组态	118
3.2	价键理论	127
3.2.1	H_2 的 Schrödinger 方程的变分求解	127
3.2.2	电子配对法的量子力学基础	129
3.2.3	原子轨道的杂化	130
3.3	MO 理论与 VB 理论的比较	135
3.4	双原子分子的光谱项	137
3.4.1	分子谱项及支项	137
3.4.2	非等价组态的谱项	139
3.4.3	等价组态的谱项	139
3.4.4	混合组态的谱项	140
3.4.5	分子谱项的字称和反映对称性	140

习题	142
参考文献	146

第 4 章 分子对称性与群论初步

4.1 对称性概念	148
4.2 分子的对称操作与对称元素	151
4.2.1 旋转与旋转轴	152
4.2.2 反映与镜面	153
4.2.3 反演与对称中心	153
4.2.4 旋转反映与映轴(旋转反演与反轴)	154
4.3 分子点群	155
4.3.1 单轴群	156
4.3.2 双面群	160
4.3.3 高阶群	165
4.3.4 无旋转轴群	172
4.3.5 确定分子点群的流程图	174
4.4 分子对称性与偶极矩、旋光性的关系	174
4.4.1 分子对称性与偶极矩	175
4.4.2 分子对称性与旋光性	176
4.5 群的表示与应用初步	183
4.5.1 群的概念	184
4.5.2 相似变换与共轭类	184
4.5.3 群的表示与特征标	184
4.5.4 群论在化学中的应用实例	190
习题	196
参考文献	201

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	203
5.2 非共轭分子几何构型与 VSEPR 规则	207
5.3 分子几何构型与 Walsh 规则	209
5.4 共轭分子与 SHMO 法	214
5.4.1 丁二烯离域大 π 键的 SHMO 处理	214
5.4.2 简并轨道的求解与等贡献规则	217
5.4.3 单环和直链共轭体系本征值的图解法	220
5.4.4 分子图: π 电子密度、 π 键级、自由价	220
5.4.5 共轭效应	223
5.4.6 共轭分子在现代科技中的应用	225
5.4.7 超共轭效应	227

5.5	饱和分子的正则轨道与定域轨道	228
5.6	缺电子分子的结构	233
5.6.1	缺电子原子化合物的三种类型	233
5.6.2	硼烷中的多中心键	234
5.6.3	金属烷基化合物中的多中心键	239
5.7	等瓣类似性关系	240
5.7.1	等瓣类似性概念	240
5.7.2	八面体构型金属-配体碎片与有机碎片的等瓣类似性	241
5.7.3	其他构型的金属-配体碎片与有机碎片的等瓣类似性	245
5.7.4	各种配位的分子碎片的等瓣类似关系小结	247
5.7.5	等瓣类似性原理的应用实例	248
5.8	多原子分子的谱项	249
5.8.1	电子组态与分子谱项	249
5.8.2	荧光与磷光	252
5.9	配位场理论	256
5.9.1	晶体场理论	256
5.9.2	配位场理论	260
5.9.3	T-S图与电子光谱	263
5.10	分子轨道对称性守恒原理	264
5.10.1	前线轨道理论	264
5.10.2	相关图理论	269
	习题	278
	参考文献	284

第6章 超分子化学简介

6.1	超分子的概念	286
6.2	分子间相互作用	287
6.2.1	van der Waals作用	288
6.2.2	氢键	289
6.2.3	$\pi-\pi$ 堆积作用	295
6.2.4	疏水效应	296
6.3	分子识别与自组装	296
6.3.1	分子识别	296
6.3.2	自组装	297
6.3.3	模板效应	298
6.4	超分子实例	299
6.4.1	具有分形结构的树状大分子	299
6.4.2	杯芳烃/球碳配合物	301
6.4.3	球碳的超分子	302
6.4.4	卟啉类分子组装的人工天线系统	303

6.4.5 轮烷、索烃和纽结	303
6.4.6 超分子多面体和“分子胶囊”	305
6.4.7 超分子“架、梯、格、楼”	306
6.5 晶体工程	307
习题	308
参考文献	310

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	312
7.2 现代科技中的晶体材料	315
7.3 晶体结构的周期性和点阵	319
7.3.1 结构基元与点阵	319
7.3.2 点阵单位和晶格	333
7.3.3 平移群	336
7.3.4 晶胞	338
7.4 晶体结构的对称性	340
7.4.1 晶体的对称操作和对称元素	341
7.4.2 32 种晶体学点群	351
7.4.3 7 种晶系和 6 种晶族	355
7.4.4 14 种空间点阵型式	360
7.4.5 点阵点、直线点阵、平面点阵的指标	366
7.4.6 空间群	370
7.4.7 晶体对称性各种概念的相互关系	378
7.5 X 射线衍射法	379
7.5.1 晶体对 X 射线的相干散射	379
7.5.2 衍射方向与晶胞参数	381
7.5.3 衍射强度与晶胞中原子的分布	385
7.5.4 多晶粉末衍射	389
7.6 实际晶体中的缺陷	396
7.6.1 固有点缺陷	397
7.6.2 杂质点缺陷	397
习题	398
参考文献	402

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	405
8.1.1 等径圆球最密堆积: A_1 , A_3 型结构	405
8.1.2 最密堆积结构中的空隙类型	411
8.1.3 非最密堆积结构	414
8.1.4 空间利用率	415

8.1.5 金属原子半径	418
8.2 合金的结构	419
8.2.1 金属固溶体	419
8.2.2 金属化合物	420
8.2.3 间隙化合物与间隙固溶体	423
8.3 离子晶体的结构和性质	424
8.3.1 离子键和晶格能	424
8.3.2 离子半径	429
8.3.3 离子半径比与配位数的关系	430
8.3.4 离子堆积与晶体结构	434
8.3.5 二元离子晶体的结晶化学规律	443
8.3.6 多元离子晶体的结晶化学规律:Pauling 规则	443
8.3.7 硅酸盐的结构简介	446
8.3.8 钙钛矿型结构	451
8.3.9 离子极化效应	452
8.3.10 结晶化学定律与键型变异原理	454
8.4 固体能带理论简介	455
8.4.1 近自由电子近似模型	455
8.4.2 紧束缚近似模型	459
习题	466
参考文献	471

第 9 章 新型功能材料的结构简介

9.1 液晶	473
9.1.1 液晶的结构特点与分类	473
9.1.2 液晶的应用	475
9.2 非晶态材料	476
9.2.1 非晶态固体及其结构特征	476
9.2.2 非晶态合金	477
9.2.3 非晶态半导体	477
9.3 准晶态材料	481
9.4 高温超导材料	486
9.5 新型合金材料	488
9.5.1 储氢合金	488
9.5.2 形状记忆合金	490
9.6 纳米材料	491
9.6.1 纳米材料	491
9.6.2 纳米材料的基本物理效应	493
9.6.3 球碳	493
9.6.4 碳纳米管	497

9.6.5 氮化硼纳米管	501
9.6.6 单层石墨	502
9.6.7 扫描探针显微技术	503
9.6.8 纳米材料在信息技术方面的应用	506
9.7 光子晶体	508
9.8 左手材料	510
9.9 仿生材料	511
习题	514
参考文献	516

第 10 章 结构分析原理

10.1 分子中的量子化能级	519
10.2 分子光谱	520
10.2.1 转动光谱	521
10.2.2 振动光谱	526
10.2.3 电子光谱	540
10.3 核磁共振谱	544
10.3.1 核自旋磁矩的量子化与核磁能级	544
10.3.2 核磁共振	546
10.3.3 化学位移	547
10.3.4 自旋耦合与自旋分裂	550
10.3.5 一级谱的简单规律性	552
10.4 电子自旋共振谱	554
10.4.1 电子自旋磁矩的量子化与自旋磁能级	554
10.4.2 电子自旋共振(顺磁共振)	556
10.4.3 自旋-轨道耦合	557
10.4.4 超精细结构	557
10.4.5 ESR 谱的应用	560
10.5 光电子能谱	561
10.5.1 基本原理	562
10.5.2 仪器	565
10.5.3 紫外光电子能谱	566
10.5.4 X 射线光电子能谱	568
10.5.5 Auger 能谱	569
习题	571
参考文献	577

第 11 章 计算化学简介

11.1 量子化学计算基本原理	580
11.1.1 从头计算方法	580

11.1.2	本征方程的矩阵表述与厄米方阵对角化	581
11.1.3	HFR 方程	583
11.1.4	计算方法	585
11.1.5	基组	587
11.2	三种基本的任务类型:SP、OPT、FREQ	589
11.2.1	Gaussian 程序简介	589
11.2.2	分子几何构型的输入	590
11.2.3	分子势能面上的驻点	596
11.2.4	单点能量计算	597
11.2.5	分子几何构型优化	605
11.2.6	频率分析	609
11.3	Gaussian 在科学研究中的应用	614
11.3.1	电子给体-电子受体之间的相互作用	614
11.3.2	双自由基损耗臭氧的机理研究	615
11.3.3	高精度能量模型:G2 方法	616
11.3.4	IRC 与反应途径	617
11.3.5	NMR 化学位移的计算	618
11.3.6	溶液中的分子	618
11.3.7	分子间相互作用的计算	618
11.3.8	洋葱算法	619
11.4	HyperChem 程序应用简介	619
11.4.1	概述	619
11.4.2	分子模型的构建	620
11.4.3	分子几何构型的优化	621
11.4.4	单点能计算	622
11.4.5	红外光谱的计算	623
11.4.6	电子光谱的计算	625
11.4.7	分子势能曲线的计算	627
11.4.8	生物大分子的构建	628
11.5	一些常用计算程序简介	629
11.5.1	材料模拟软件 Materials Studio	629
11.5.2	纳米器件模拟软件 ATK	631
11.5.3	计算机辅助药物设计软件 Sybyl	631
习题		632
参考文献		635

第 12 章 结构信息与 QSAR

12.1	结构与物性数据的采掘	638
12.1.1	QSAR 中常用的结构参数及理论计算	639
12.1.2	Internet 上的结构化学信息资源	642

12.2	2D-QSAR	647
12.2.1	多元线性回归	647
12.2.2	模式识别方法	648
12.2.3	人工神经网络	655
12.2.4	支持向量机简介	659
12.3	3D-QSAR:CoMFA 和 CoMSIA	659
12.4	3D 以上的 QSAR 简介	663
	习题	664
	参考文献	667
附录 A		669
附录 B	习题参考答案选	681

第 1 章 量子力学基础



Chap. 1 Introduction to Quantum Mechanics