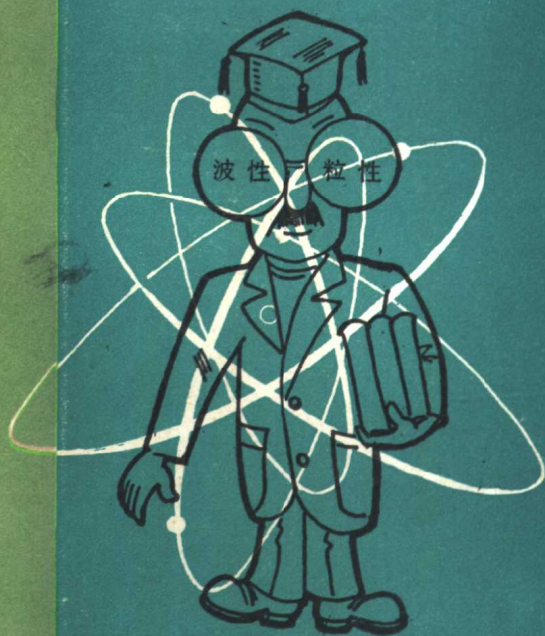


量子的世界

中学生文库

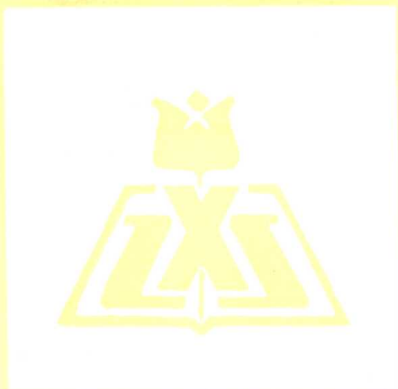
WENKU

ZHONGXUE



上海教育出版社

中学生文库



ZHONGXUESHENG WENKU

量子的世界

钮泽富 钮因尧 编著



上海教育出版社

责任编辑 张文杰
封面设计 范一辛

中学生文库 量 子 的 世 界

钮泽富 钮因尧 编著

上海教育出版社出版发行

(上海永福路 123 号)

各地新华书店经销 上海市崇明印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.75 插页 2 字数 108,000

1989 年 8 月第 1 版 1989 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—7,200 本

ISBN7-5320-1096-1/G·1067 定价: 1.05 元

目 录

开场白.....	1
量子的威力.....	2
实验技术的进展.....	4
计算机的功劳.....	7
一、电子的脾气.....	11
从发射一颗子弹谈起.....	11
紫外灾难.....	14
量子怀胎.....	18
使人沉思的光电流.....	20
光的波粒两像性.....	22
原来是半斤五两.....	24
两张照片.....	27
打桥牌的启示.....	30
不确定关系.....	32
波动力学大厦的建造.....	34



想起琴弦和鼓膜的振动.....38

二、原子“不塌缩”.....41

一只癞蛤蟆落在深井里了.....42

是钮扣型,不是拉链式.....45

给原子照相.....48

氢光谱的挑战.....51

原子“不塌缩”之谜.....53

电子的自旋.....57

“态”代替“轨道”.....59

四个量子数.....62

电子云图像的绘制.....67

计算原子能量的思考.....70

泡利原理和费米孔.....74

原子中核外电子排布的规律.....77

三、分子是怎样形成的·····	81
早期的分子结构理论·····	81
共价键的电子共有理论·····	84
划时代的 1927 年 ·····	87
价键理论·····	90
“头碰头”、“肩并肩”和	
“面对面”·····	92
为什么甲烷是正四面体结构·····	94
“杂化”的多样性·····	98
新的挑战·····	101
分子轨道理论·····	102
双原子分子轨道的能量	
“阶梯”·····	107
一个反常现象·····	110
平行轨道重叠，电子周	
游列国·····	111

一条判断分子反应的捷径·····	116
------------------	-----

四、量子化学应用的选例·····	122
研究反应必须研究能量·····	123
原子轨道能的计算·····	124
一次很有意思的讨论会·····	128
电子的激发和跃迁·····	134
颜色与染料·····	136
设计一个染料分子·····	139
计算电荷密度的思考·····	144
药物分子的效-构关系·····	146
多环芳烃的致癌性·····	150
研究分子结构的另一条途径·····	152
把化学键比作一个弹簧振子·····	155
合成氨不用高温高压行吗?·····	158
光辉灿烂的明天·····	160

五、研究方法论的启示·····	164
尊重实验事实·····	164
大胆类比·····	166
科学地抽象·····	169
提取数学物理模型·····	171
结束语·····	174

开 场 白

很久以来,人们习惯把化学这个名词和制陶、冶金、染色、油漆、造纸等传统的化学工艺联系在一起。因为我国古代在这些方面确实有辉煌的成就。不用说这些古老的工艺与化学密切相关,就连那虚妄、愚昧的炼丹术,也多少带有一些化学的学问。因为炼丹家那种认为物质是可以变化的思想、从大量的实验中积累起来的化学知识,以及发明的化学实验用具等,都对化学发展产生不可低估的贡献。

今天,人们的衣、食、住、行也都离不开化学,而且是在更完美、更新颖、更高级的层次上和化学结合起来。吃的麦淇淋、味精、高效药物,穿的人造棉、人造毛、人造皮革,建筑用的合金构件,耐高低温、耐腐蚀的高分子材料、电子元件和半导体材料,还有各种化肥、农药……都是根据物质的性质,采用多种化学变化和实验技巧制造出来的。因此,人们把化学称作是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

按传统的观念,要是发明一种化合物,经历的失败次数

越多,则它的“身价”也就越高。那么,能不能按照我们预定的目标,对这个化合物采用旁敲侧击,或通过一些计算工作,从中得到一些信息来减少实验的失败次数,使化学家的实验能多些计划性,少些盲目性呢?回答是:现代的化学不但能够通过计算来解释化学键到底是怎样形成的,发生化学现象的原因到底是什么,而且已经开始进入“分子设计”的新阶段了。一门新兴的计算化学正在蓬勃兴起。

为什么我们可以通过计算来预示反应的性能和设计分子呢?主要原因是本世纪以来,科学的发展为我们创造了两个有利的条件:其一是量子力学的诞生,它从理论上为人们用量子力学原理来处理 and 计算分子、原子内电子运动的规律准备了许多定理、原理、公式和方法;其二是大型计算机的问世,从设备上为复杂的计算工作提供了物质基础。

量子的威力

在微观世界中,受束缚的粒子在运动时,它的某些物理量的变化是不连续的,只能取某些分立值,而相邻两分立值之差就叫做该物理量的一个“量子”。自从1900年普朗克在研究黑体辐射时,首先发现了物质吸收或发射的辐射能量是分化为能量子(其值 $=h\nu$, h 为普朗克常数, ν 为辐射的频率)的现象后,其他许多物理量也陆续被证明可以是量子化的。但是由于每种量子的数值都很小,所以在较大物体的运动中,量子化并不呈现出显著的影响,各物理量就像能

够连续变化一样。然而，对于电子、原子这些微观粒子来说，由于它本身的线度很小，所以量子化效应就不能被忽视。对于它们的运动规律，牛顿力学就有局限性，必须用量子力学来处理。

量子力学是在对微观粒子的本性——波粒两象性的认识基础上发展起来的。微观粒子的运动既然具有波动性，就可用一个波函数(简称波函数)来描述其规律，而这个波函数又可通过解运动方程(即量子力学中著名的薛定谔方程)来确定。只要原子中电子的运动状态(即波函数的形式)确定了，则在这种状态下电子的平均动能，平均受核吸引的能量以及电子跟电子间平均排斥能等也都可以确定下来，由此就可把电子在原子中所处“轨道”的能量以及原子、分子的总体能量计算出来。

一旦电子的运动状态确定以后，电子在空间的分布情况也就确定了，分子中各原子上的电荷密度也就可以计算出来了。于是哪些物质可以起亲电反应，哪些部位容易受到正离子的进攻都可以判断、讨论了。

一旦电子的运动状态确定以后，反过来又可以确定分子中核的运动状态。因为对核来说，它除了受分子中其他核的排斥外，也和电子有相互吸引的作用。所以，每个核实际都处在其他核和电子所构成的平均场的静电作用下，而研究核的运动状态无疑对讨论化学键成因是有很大作用的。

一旦电子的运动状态确定以后，那么它从一个状态跃

迁到另一个状态时,就会吸收外界光能或是对外放出光能量,从而产生吸收或发射光谱,而物质的吸收或发射光谱是和它呈现的颜色或其他性质联系在一起的。于是,我们就可以设计一种染料分子(或药物分子),使它能呈现出我们预先需要的颜色(或药效)……

如此众多美好的设想,从理论上说都是可行的,但实际上一直到50年代才真正实现。主要原因在于波函数是个多变量函数,它有三个空间变量,即 x, y, z 三个坐标。电子的运动状态和 $e^{-\alpha r}$ 成正比关系,其中指数 α 是个参量,而 r 变量又是三个坐标的平方和的方根, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ 。因此在计算电子-电子平均排斥能或电子受核吸引能时是很难进行变量分离的。

直到1950年博埃斯提出用几个高斯函数(它有 $e^{-\alpha r^2}$ 形式)合起来表示一个电子的运动波函数,即运动状态,这才使人们可以很快地对波函数进行变量分离,把 $e^{-\alpha(\sqrt{x^2+y^2+z^2})}$ 拆成 $e^{-\alpha x^2} \cdot e^{-\alpha y^2} \cdot e^{-\alpha z^2}$,接着再编成计算机程序,分别计算电子间排斥能和核对电子吸引能。

总之,由于量子力学的建立,再加上数学上的进步,为计算化学问题准备了理论基础。

实验技术的进展

由于近代物理实验方法与技术的不断进步,特别是衍射、光谱、能谱、波谱、质谱、激光技术、电子显微技术等广

泛应用，使人们在研究分子时能从各种不同角度来获得所需要的信息。例如，反映分子几何构型的核间距、键角，表征化学键强度的力常数，体现分子极性的偶极矩、预示反应性能的分子中电荷密度分布等。所有这些实验技术和得到的结构信息，对我们来说当然很不熟悉，但它们将不断为我们在设计分子时提供理论和实践的方案。

物质结构分析的近代测试技术，主要通过研究各种波长的电磁波和研究对象之间的相互作用而进行的。平常我们所说的“光线”即可见光，只是电磁波中一小段区域，在它的短波方向有紫外、X-射线和 γ -射线，在它的长波方向有红外、微波、无线电波等。

从分子内部的运动情况来看，这些电磁波作用到分子上产生的各种光谱，实际上就是分子内部复杂运动的反映。例如，最简单的双原子分子，它有两个核，它们可以绕着分子的质心转动，也可以相对地振动。这些都可从红外光谱或拉曼光谱中得到反映。实验发现它们的运动能级都是量子化的。当然，两个核也可作平移运动，平移运动的能量也是量子化的，只不过两个能级差太小（只有 10^{-18} 电子伏特），一般在光谱上反映不出来。由于转动运动每两能级差约是 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 电子伏特，振动运动为 $0.05 \sim 1$ 电子伏特，分子中价电子运动的两能级差约为 $1 \sim 20$ 电子伏特，因此，我们可以采用不同能量的电磁波来对它们测定，从而得到不同的分子光谱。

根据光谱所提供的图谱数据，我们可以分析、综合，建

立理论模型,推演、判断,把这些数据和分子的几何构型参数、化学键强度参数、原子价态、电荷分布联系起来,达到结构分析的目的。

这些测试方法中,有的“工龄”虽已很长,但由于技术的进步,使制作的仪器精密度更高、功能更完全,再加上计算机的配套,使它们的应用范围更加扩大了;有的方法只是五六十年代才刚刚发现的。

例如,穆斯堡尔谱是1958年间,由年青的物理工作者穆斯堡尔发现的。他在实验中观察到由核能级跃迁而产生的 γ -射线核共振谱。由于原子在形成化学键后,它的价电子要重排,这不仅引起电子能态的变化,也会使核能级发生变化。所以,当这种谱渗透到化学领域后,很快就成功地应用于研究原子价态、化学键、晶体结构、电子密度、磁性质等问题。

我们再来看一看电子能谱。在通常的光谱方法中,重点是研究光和物质相互作用后光的特性;如果与此相反,当我们特别注意研究光(或其他粒子)和物质相互作用后被激发出来的电子的特性时,这就是电子能谱了,它是1962年才发现的。可是一经应用到化学体系中后,却成为一个非常活跃的领域。因为它不仅可以得到原子、分子的第一电离势,而且当改变激发光源的类型后,它可以给出从价电子到内层电子的各级电离势。因此,作为量子化学理论中的一个重要组成部分——分子轨道理论,虽然是从分子光谱的实验数据中归纳、提炼出来,但是它的直接实验证明却是

电子能谱。现在电子能谱已经成为化学分析的有力工具。

你看，量子化学的建立和发展跟实验技术的关系多么密切啊！实验现象和实验技术促进了量子概念的诞生和理论的发展；量子化学的发展又反过来成为这些实验方法的理论基础。否则，我们就只能得到一些图、谱或孤零零的数据，而得不到整个结构分析的信息。

计算机的功劳

从 1926 年量子力学问世后，第二年化学家们就用量子力学的基本原理来处理一个最简单的 H_2 体系，计算了在两个氢原子逐渐靠近形成 H_2 时，其动能、位能、总能量的变化，从而成功地解释了氢分子的成因。

但是，对于稍为复杂一些的分子来说，不管是计算它的静态几何构型及其他的静态性质（例如分子中电荷密度分布、分子的极性），还是计算分子的动态性质（如分子内化学键内旋转的势垒、表征化学键强度的弹力常数、分子间发生反应的势能面和反应途径，以及其他与电子运动有关的能谱等），都取决于分子中电子运动状态的变化。而要确定电子运动状态，最难计算的要数电子间的平均排斥能。

因此，从 1928 年开始，科学家们就致力于电子间平均排斥能的计算。他们采用了一些物理模型，例如：假定不考虑两个电子间的瞬时相互作用，而是认为每个电子都是处在其他电子的统计平均场的作用下（即把电子看成是一个

弥散的云状物,按它出现在空间所有可能位置来统计),终于建立了一个所谓的“自治场模型”。它是由美国科学家哈特利首先提出来的。

可是,苦于当时没有很得力的计算工具,哈特利只能依靠他父亲替他操纵手摇计算机来工作。这种计算机非但工作效率低,计算精确度不高,而且不能作更高级的积分计算,而电子之间的平均排斥能却是要通过计算四个波函数乘积的积分来实现的。

1946年,美国陆军部为解决弹道设计的需要,研制成功了世界上第一台电子计算机——“ENIAC”电子数值积分自动计算机,全机用了18000个电子管,1500个继电器,耗电150千瓦,每秒运算5000次。它打开了计算机在程序控制下完成全部计算的新的一页。

由于电子计算机不仅能计算,而且可以存贮、打印原始数据、中间结果、计算指令等信息,以备调用,这就给化学上计算千百万个“电子排斥积分”创造了条件。再加上当时量子化学计算方法及理论又有了新的发展,于是就开始计算电子数多于 H_2 的一些体系,如 LiH 、 BeH^+ 。

进入60年代以后,计算机得到迅猛发展,硬件逐步由电子管向晶体管,再向中小规模集成电路过渡。机器的体积越来越小,运算速度越来越大。机器的操作、控制语言系统更趋于序列化、标准化,这就大大促进了计算化学的发展。就在这个时期,像 CO_2 、 C_2H_2 这些多原子分子的计算工作开始了;通用的多原子分子的计算程序也发布了;激发态

分子的性质等光谱方面问题也开始计算了。总之，一个用人工计算几乎无法完成的课题，由于计算机技术的发展，只需几小时就完成了。

“让一些杰出的人才像奴隶般地把时间浪费在计算上是不值得的”，著名的教学家莱布尼兹早就这样说过。他渴望有朝一日能有计算机来代替人们繁复的劳动，这个愿望现在终于实现了。进入 70 年代后，电子计算机更是向着大规模集成电路发展，微处理机和计算机网络的应用日益普及，深入到社会各个方面。在化学上因考虑了各种物理效应（例如电子的自旋问题、电子的瞬时位置变化……）而带来的更高级、更复杂的量子化学计算也有条件进行了；像苯这样的中等分子的有关数据也计算出来了；计算多种光谱所提供的结构信息也越来越多了……而这些又反过来促进了计算原理、计算技术的发展。

由于量子理论的威力，再加上电子计算机的功劳，使得计算化学的内容也越来越丰富，作为计算的对象——分子也越来越大。现在，人们计算一个包含 14 个原子的苯胺分

子 ，单单电子间排斥能的积分这一项，就需要计算

600 万次。但是不到一个小时，这个分子中各个电子的运动状态及其能量、分子的平均动能、平均位能、总能量，反映分子极性的分子偶极矩，分子构型中的键长、键角及每个原子所受的力全部计算出来了。而且，根据这些力的数据