

第 1 章 绪 论

化学是研究物质的性质、组成、结构、反应变化和应用的科学。在其他相关学科的配合下，化学在认识物质、改造物质和创造物质方面起着主体作用，并处于现代科学的中心地位。

在通常的物质世界中，从日常的生活用品到宇宙飞船、火箭和核弹，它们都是由化学元素周期表中 100 多种元素以化合物的形式构成的。除了天然化合物外，随着人类社会的需要，近百年来化学家已人工合成了大量的化合物。在已知化合物中，1880 年仅有约 1 200 种，1940 年增至 50 万种，1972 年增至 600 万种，到目前已猛增到约 2 000 万种。现在发现新化合物的速度每年都在增长。正是这些化合物为材料科学的发展提供了源泉和基础。

§ 1.1 功能化合物和分子材料

1.1.1 分子化合物

宏观上看起来形式多样的化合物，化学家常根据其中原子（例如 A 和 B 等）间电子的分布，按它们的微观成键方式粗分为：电荷完全转移的离子键 (A^+B^-) 化合物、电子共享的共价键 ($A:B$) 化合物和配体原子中孤对电子配位于金属空轨道的配位键 ($A \rightarrow B$) 化合物这三种形式。表 1-1 中列出了这些键型的一些主要特点。

通常将化合物按其组成和结构分成无机化合物和有机化合物（后者又延伸出相对分子质量更大的高分子化合物）。从化学的角度看，有机化合物是以碳元素和氢元素为主体的化合物，无机物则包括除有机化合物以外的所有元素及其化合物。实际上，大多数离子型无机化合物以离子键结合，分子型有机化合物和高分子化合物以共价键结合。从材料科学

表 1-1 不同类型化学键的主要特点

类 型 (主要存在形式)	示 例	键 能 /kJ · mol ⁻¹	成键特点	物理性质
离子键 (固态,液态)	NaCl	795	静电作用和短距离排斥力,无方向,高配位数	熔点、沸点高,溶于极性溶剂,硬度大,导电性能一般
	LiF	1 010		
共价键 (原子晶体,分子,分子晶体)	H ₂	452	定域或离域电子,具方向性,低配位数	熔点、沸点低,硬度高,溶解度决定于极性,导电性能差
	金刚石	715		
	SiC	1 010		
金属键 (固态,液态)	Na	110	电子气,无方向性,高配位数	熔点、沸点中等,不溶解,硬度中等,导电
	Fe	395		
	合金			
配位键 (气态,液态,固态)	Fe(CO) ₅ Ga(CH ₃) ₃ Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	范围很宽,介于共价键和分子间键之间	一般为孤对电子的配体和空价轨道的金属间的成键	包含金属 d、f 电子而使其物理性质多样化
氢键 (分子间)	H ₂ O	50	有方向性	熔点低,绝缘
	HF	30		
范德华键 (原子或分子间)	CH ₄	10	偶极作用 诱导作用 色散作用	熔点低,绝缘
	Ar	7.6		

的角度看,大多数材料是以固体的形式出现,根据固体的组成,材料可分为原子(包括离子)材料和分子材料。当分子化合物形成分子固体时,在分子内仍然保留其共价键结合方式,只是在分子间以范德华力结合;离子化合物形成离子晶体时,离子间则仍以离子键结合;而当原子间相互作用形成金属或合金之类的金属固体时,则以一种新的金属键的形式相互结合。在分子型化合物中,众所周知的有机分子和高分子结构中大多数都是以碳原子或杂原子的 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化结合的单键、双键和三键等形成骨架。在将要介绍的配位化合物中,则由于还可能包括能与有机分子配位的含 d、f 电子的金属原子,因而使得分子化合物的形式越来越多样化。

非化学专业的读者可能对配位化合物不太熟悉,下面对此作一简短介绍。这也将有助于更一般地了解本书要讨论的分子化合物的含义。

配位化合物(coordination compound, 简称配合物)通常是由无机的金属或金属离子(称为中心原子)和其邻近的其他离子或分子(称为配位体,或简称为配体,大都是有机化合物)相互作用而形成的化合物^[1-3]。

由于早期对这类化合物的本质不够清楚，故最初曾称之为“复合物”(complex compound)，也曾译为“错合物”和“络合物”。由于配合物的本质及其稳定性差别很大，本身又处于不断发展和丰富的过程中，所以至今仍无确切的定义。通常认为它是两种或更多种可以独立存在的简单物种结合起来的一种化合物。

最早的配合物是 1878 年法国 Tassart 报道的 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 。它是由较为简单的稳定存在的 CoCl_3 和 NH_3 反应而得的一种较为复杂的化合物。自 1891 年瑞士青年化学家维尔纳发表具有历史意义的博士论文《无机化学新概念》(*Zeit Anorg Chem*, 1893, 3:267) 并明确提出配位键理论后，配位化学才正式成为化学的一个分支。他认为原子有主价和副价之分，例如，在上例中，主价为 3 的钴和三个氯原子化合，其副价为 6，和六个氨分子结合。

1916 年美国路易斯提出配位键理论，对经典配位化合物的本质从微观成键角度作了更深刻的阐述，即它包含由具有孤对电子的配体和具有空轨道的中心金属原子形成的配位键。按配合物电子结构， $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 配合物的分子结构应写为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (见图 1-1)。配位键中的共享电子对由电子给体 $\text{D}(\text{NH}_3)$ 单方面提供给电子受体 $\text{A}(\text{Co}^{3+})$

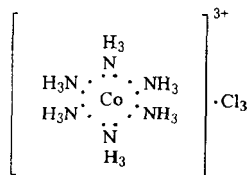


图 1-1 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 配合物的路易斯结构



这里用配位键“ $\rightarrow$ ”区别于共价键“ $-$ ”(如水分子 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$)。

在配位键概念引导下，已由稳定独立存在的饱和化合物进一步合成了大量的所谓经典配位化合物。这些经典配位化合物的特点是，中心金属离子有明确的氧化态及空轨道，配体为具有孤对电子的饱和化合物，两者之间可以形成配位键。当时这类配体大多为简单的无机配体 NH_3 、 H_2O 、 OH^- 以及含 O、N、S、P 原子的有机配体 (HOOCCH_2)₂ $\text{NCH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (乙二胺, EDTA) 等。化学家应用化学分析、旋光、电导等经典方法研究了它们在溶液中的配位数、稳定性、反应动力学、立体结构和异构现象等。它的一系列特殊性能在元素的分析分离、矿物的提取精选、有机合成和工业催化等科学实验及生产实践中得到了广泛应用。

金属配合物是相当普遍存在的化合物形式之一。实际上,早在 1827 年就制备了含有不饱和有机配体的蔡斯 (Zeise) 盐 $K[PtCl_3C_2H_4] \cdot H_2O$ (图 1-2(a))。20 世纪 50 年代初测定了含有金属—碳链的夹心面包式二茂铁的结构 (见图 1-2(b)) 使得有机金属化合物得到了迅猛发展,并被作为无机化学复兴的标志。在这类新型有机金属配合物中,配体和中心离子形成了离域的多中心键。这时,即使从实验化学的角度来看,也很难区分有机化合物和无机化合物。不同于一般双电子配位键的经典配位化合物 (见图 1-1),这些烯烃、环戊二烯等配体并没有可以提供给金属的定域孤对电子而是提供离域的 π 电子,人们称之为新型配合物。

自从 1967 年 Pederson 合成并发现醚环配体对碱金属离子的特殊选择性后,这类配合物引起人们广泛的兴趣 (见图 1-2(c))。为此,他分享了 1987 年诺贝尔化学奖。现在这方面已发展到包括过渡金属和稀土离子大环化合物的研究。冠醚一般是具有 $-(CH_2CH_2X)_n-$ 重复单元的大环化合物,其中 X 为 O、N、S 或 P 等杂原子。对于杂原子为氧原子的大环聚醚化合物,由于其貌似皇冠而常被称为冠醚。当在 $-(CH_2CH_2X)_n-$ 链的桥端位置上有两个叔氮原子相连时,则被称为双环或三环穴醚^[4]。这些大环醚都具有疏水的一 CH_2 —外部骨架,使得它们在油相中有较大的溶解度。它们又具有亲水的一 $H_2C-O-CH_2-$ 内腔,可以和无机金属离子作用。例如,将苯并-15-冠-5 环和含有“软酸”的过渡金属水合盐 $Cu(ClO_4)_2 \cdot nH_2O$ 在丙酮溶液中反应可以制得 $\{[Cu(II)(C_{14}O_5H_{20})(H_2O)_2](ClO_4)_2\} \cdot 3H_2O$ 配合物 (见图 1-3)^[5]。结构中含有分立的 $Cu(II)(C_{14}O_5H_{20})(H_2O)_2^{2+}$ 阳离子(其中两个水分子为平面轴向配位),两个 ClO_4^{2-} 离子和三个结晶 H_2O 分子。一般苯并-15-冠-5 环的大小为 $0.17 \sim 0.27$ nm,足以容纳直径为 0.144 nm 的 Cu^{2+} 离子。实验测得的 Cu^{2+} 和 O 的距离(平均为 0.223 nm)比 Cu^{2+} 离子半径 (0.072 nm) 和氧的范德华半径 (0.014 nm) 之和要大,因此它们主要依靠离子—偶极的静电作用键合。

更有意义的是,在生物学所研究的体系中出现了类似的情况。在研究由底物 (substrate) 和受体 (receptor) 的相互作用所形成的这一对“物种”时 (见图 1-2(d)),在其局部作用的区域内,其含义基本对应于配位化学中的受体 (acceptor) 和给体 (donor)、钥匙 (key) 和锁 (lock)、客体 (guest) 和主体 (host)、路易斯酸和路易斯碱,甚至金属和配体等概念。

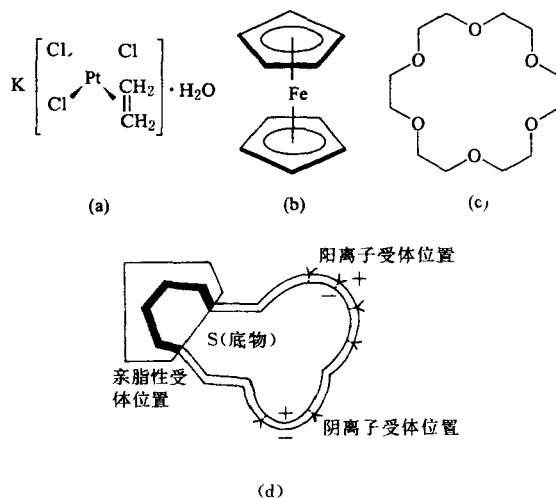


图 1 2 几种典型的配合物

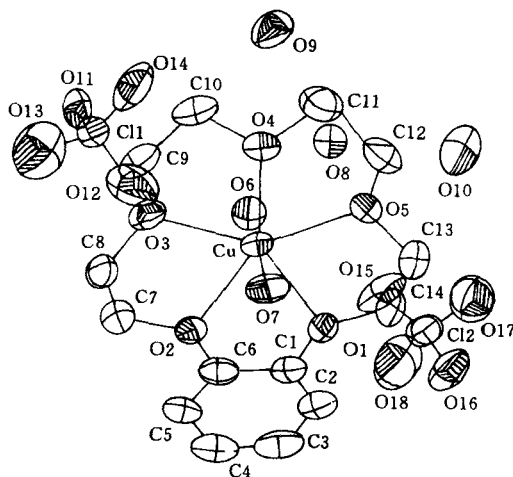


图 1-3 苯并冠醚铜 $[\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_{14}\text{O}_5\text{H}_{20})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结构图

图中略去了氢原子，O6 和 O7 为配位水中的氧，
O8、O9 和 O10 为结晶水中的氧

在生物体系中，则主要依靠分子间的范德华力或亲疏水性使底物和受体缔合在一起。

近 20 年来，随着碱金属冠醚配合物、包合物等主客体化学和生物体

系中接受体和底物相互作用的深入研究，一门与配位化学有密切“血缘”关系的学科——超分子化学得到了迅速的发展。超分子可以看成是由接受体和给予体(receptee)所组成。诺贝尔奖得主 Lehn 曾经将这种借助分子间‘弱的相互作用’(静电作用、范德华力、氢键、短程排斥力)而形成的超分子归为广义的配位化学 (generalized coordination chemistry)^[6]。实际上，只要重温维尔纳早期配位键理论中所提到的诸如“复杂化合物是由独立稳定的其他简单化合物所组成”和“加合物(adduct)的形成解释了所有可能较有序的化合物”等描述及术语，就可以理解其中朴素地蕴含了弱的相互作用、分子组装、分子识别等近代超分子化学的概念(见第 12 章)。配位化学的成长沿着广度、深度和应用三个方向发展，使得“分子”的概念及配位化学所包含的内容已今非昔比，大为发展^[7-8]。不难理解，在无机化学基础上发展起来的配位化合物，实际上已经使得传统的无机化合物和有机化合物变得难以区别。从其组成和机理来看，正是由于兼具无机和有机材料的特性，配位化合物在发展兼具这两类材料优点的分子材料的研究中处于特殊的位置。这方面的工作虽然还处于初始阶段，但我们深信在未来的分子材料中它必将发挥更大的优势。

1.1.2 功能化合物

广义地说，化合物的功能主要包括物理、化学和生物等方面的功能。

化合物依据其性质在科学实验和生产实践中有着特定的应用。在合成化学工业中，就要用到能加快反应速率的酸、碱和具有氧化、还原等特定功能的催化剂。例如，分子中只含一个碳(CO、CH、CO₂、HCHO 和 CH₄等)的‘C₁体系’的开发是当前化学工业的重要基础。在 C₁ 体系的反应中，使用了大量的过渡金属羰基配合物和簇合物作为催化剂，或引入有机配体以改进其性质。与此相关的小分子活化问题随着能源开发等研究的发展也日益活跃。根据有机配体和金属离子所形成配合物的稳定性和溶解度差异，通过溶剂萃取法、沉淀分离法和离子交换法等进行元素分离、富集和提取，也是这类有机分子的一种功能。由于原子能工业、核燃料、稀土金属及有色金属工业的发展，在 20 世纪 60 年代后已将特定配合物的湿法冶炼方法广泛用于工业生产。各种有机化合物已广泛用作显色剂、沉淀剂、萃取剂、滴定剂、掩蔽剂及解蔽剂，它们在元素分析中起着重

要作用。特别的是，高灵敏度、高选择性和高准确度的三元配合物反应，已成为近代分析化学发展的方向之一。

特定性质的有机分子和高分子已用作紫外吸收剂和光敏物质、合成抗静电物质和金属物质的粘合剂等。在某些体系中加入少量金属配位化合物添加剂，常可大大改进其性能。将金属有机化合物二茂铁及其衍生物加到火箭燃料中，可作为抗震剂而改善基体燃烧性能，对于碳粒的氧化也有催化作用。在金属表面技术中，广泛使用可与金属离子配位的有机缓冲剂和添加剂等，以获得具有各种功能（如导电、磁性、可焊性、耐磨、滑润和吸收太阳能等）的表面镀层结构。

在生物功能方面，很多特效的抗癌药物、农药等都是具有特定结构的有机化合物。在很多生物过程中，微量的金属起着关键作用，它和生物大分子的结合会产生特异的功能。从蛋白质中金属离子的配位化学观点来看，生物无机化学对了解金属蛋白中的生物反应作出了重要的贡献。生物体系存在非常复杂的配体，但在其活性中心位置的金属环境和经典的维尔纳配合物没有什么本质区别。这方面最突出的成就之一是 Rees 等完成的固氮酶的 X 射线结构分析（见图 1-4）^[9]。过去 20 多年来，世界上很多杰出的化学家在这方面进行了卓越的工作，特别是从光谱信息及 Fe-Mo 辅酶的元素分析数据 $\text{Fe} : \text{Mo} : \text{S} = 7(\pm 1) : 1 : 8(\pm 1)$ 出发，合成了很多金属硫簇合物，从而提出了固氮模型化合物。其中，有些也具有活化氮的功能，但是没有有一个真正对应于图 1-4 所示的结构。这个固氮酶的核心结构可以看做是由硫所桥连的两个 $3\text{Fe} : 3\text{S}$ 六元环，两边各被一个 Fe 和 Mo 所帽联(capped)。两个 $3\text{Fe} : 3\text{S}$ 环以重叠的形式排列，以使桥基配体 Y 结合成 $\text{Fe}_3 \cdots \text{Y} \cdots \text{Fe}_3$ 的形式，其中具有较弱电子密度的桥基配体 Y 可能就是 N_2 。正是这种 $\text{Fe}_3 \cdots \text{N} \equiv \text{N} \cdots \text{Fe}_3$ 形式使 N_2 活化，而易于裂解还原成 NH_3 。这种发现使得 Mo 在该辅酶中的作用成为

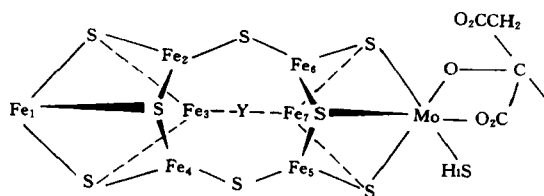


图 1-4 Fe-Mo 辅酶结构示意图

一个新的问题。自然界并不是一个化学家，但它非常现实地通过进化在设计能还原 N_2 的固氮酶时巧妙地选择了这样一种含有 $Fe_3-N\equiv N-Fe$ 的结构。化学家若能从中学习，进而合成出人造“固氮酶”，将空气中的 N_2 转化为 NH_3 ，这对于农业增产将会产生革命性的突破。

1.1.3 光电分子材料

上面示例性地概述了化合物的化学和生物功能，但是通常（以及本书）所讲的功能化合物则是狭义的，是指具有光、电、热、磁等物理功能的那类化合物，由此形成了一类在高新技术中十分重要的光电分子材料。

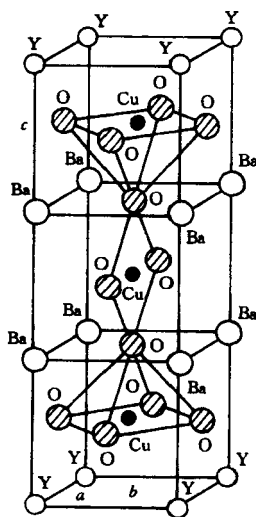


图 1-5 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的单胞结构

随着空间技术、激光、能源、电子计算机和电子技术的发展，作为新型功能化合物的固体材料的应用也逐渐引人注目。在高新技术中，具有实用意义的光、电、热、磁材料，实际上几乎大都是无机化合物^[10]。图 1-5 是一个具有超导性质的无机化合物 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 的单胞，它具有典型的多面体配位结构。目前已可以由钇、锶、钡和氧化铜合成出能在 $-22.78^\circ C$ 保持稳定性能的超导材料。高温超导材料已成为国际上的主攻方向之一。已经发现，钼等的一些含硫簇合物分子具有一维导电性能，即它仅在某个特定方向才接近金属导电性。这些分子导体在分子电子器件以及显示器件方面可能有十分重要的应用。

在信息学研究中，一个重点是信息处理，其第一步就涉及信息的显示。功能化合物体系作为信息存储材料的主要条件是：①当外界微扰 P 调节到达一定的临界值 P_c 时，体系（或分子）可以从一种状态到达另一种状态；②当外界微扰 P 分别处在从小到大高于 P_c 和从大至小低于 P_c 时，功能体系的性质应有不同数值（即具有滞后效应），这种与样品状态历史有关的现象就起着记忆功能；③功能体系在这两种状态之间的过渡必须很明显，并且可以被很灵敏地检测。下面以记录材料中的磁光效应和相变效应为例加以说明。

在高新技术中广为应用的磁光记录材料，也是一种典型的无机材料。已有很多基于热效应引起相变的光记忆元件，其中最有商品化意义的是薄膜穿孔方法制备的材料^[11]。例如，可将 Te、Pb、Bi、Ge 和 In 等的金属聚合物在刻蚀光盘中作为吸收膜材料，如 GdCo、GeTe、EuO、MnBi 和 TbFe 膜（即用电子束蒸发的 $\text{Tb}_{22}\text{Fe}_{78}$ 膜）。图 1-6(a) 中磁场强度 H 对磁感应强度 B 的磁滞回线显示：在小的固定磁场 H_0 下，用激光进行局部加热，使其磁性质发生从铁磁性到顺磁性的热相变逆转，则在光盘中（见图 1-6(b)）形成一种磁性区域处在相反磁性的背景中的情况，这就达到了“写入”的目的。然后再用克尔磁光效应（在磁化表面两侧，两种偏振光具有不同的反射率）或法拉第效应（在磁化表面两侧，两种偏振光具有不同的折射率）达到光“读出”的目的，也可以冷却后将磁场反向逆转到 $-H_0$ 而进行信号擦除。其他功能无机材料的实例有半导体 GaAs、离子导体 NaSiCoN 、非线性光学材料 LiNiO_3 、铁磁性材料 Fe_3O_4 、光电转换材料 SrTiO_3 和热致变色材料 Ag_2HgI_4 等。

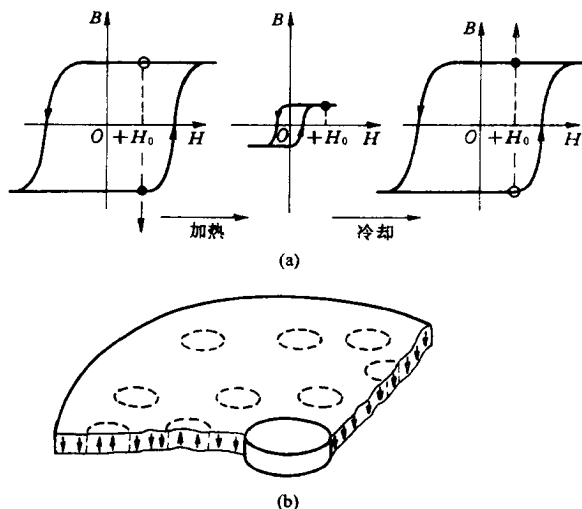


图 1-6 磁光记录器件工作原理

上述由原子（或离子）所构成的无机材料，虽然具有较高稳定性及易于形成大块单晶等优点，但其结构较为简单，难以通过其组成和结构的调控而改变其功能。随着现代科学和高新技术的发展，由分子构成并在分

子水平上发挥其功能的所谓分子材料在国际上受到广泛的重视。比起以原子为基础的传统无机材料来，分子材料具有更易于通过分子设计来实现分子剪裁及分子组装以有效地实现更多更新的功能的特点。通过化学合成实现分子设计及分子工程，正是化学家得天独厚的优势。他们更可以在分子水平上对电子和能量转移进行控制而提高集成度，甚至还可以和生物体系中的神经相联结以进行信息存储和传递。例如，最近发现，应用分子化合物中高自旋和低自旋两种状态间的自旋转换性质可能发展出一类全新的存储材料（参见 § 5.4）。

分子材料可以作为光学存储器。它是一种利用可见、紫外、红外等电磁辐射读写信息的存储装置，具有容量大、速度快的特点。持久性光谱烧孔 (PHB) 就是一种很有前途的分子电子技术，可用作频域光存储器（见图 1-7）^[12-13]。我们熟知，当将刚性分子作为客体嵌在作为主体的立体晶格中时，若它和晶格没有相互作用，则其吸收光谱对应于最低的电子或振动能级间的跃迁。这时若所有孤立的分子具有相同的环境，则呈现出窄谱线宽度 Γ_H 的吸收谱。在实际的晶体、玻璃体或高分子中，由于空位、位错或其他缺陷使得各个客体分子处在不同的环境，从而谱线发生不均匀增宽（见图 1-7(a)），谱线半高宽变为 Γ_1 。

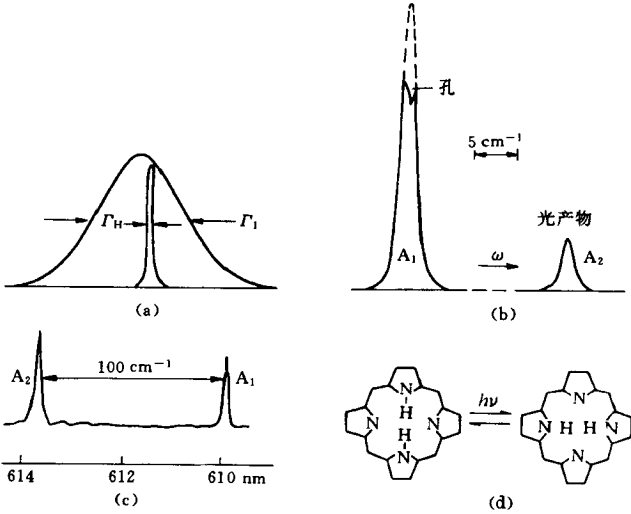


图 1-7 光谱烧孔光存储器原理

若用谱线宽度窄于 Γ_1 , 频率为 ω_1 的激光束照射晶体, 如果实验温度足够低, 使 $\Gamma_H \ll \Gamma_1$, 则会有大量分子受到激发 (数量级为 Γ_1/Γ_H , 约 $10^1 \sim 10^4$)。如果分子在这种光化学 (或光物理) 作用的诱导下, 由于化学变化 (或环境变化) 而产生一种新产物 (或新取向), 则在 A_1 处光吸收将会降低 (故称为光谱烧孔), 而新产物在 ω_2 处又将引起一个新的均匀展宽的谱峰 A_2 (见图 1-7(b))。只要对激光进行频率调谐, 就可对不同环境分子进行选择性的烧孔。

由此可见, 对 PHB 材料的要求是高量子产率, 不发生光分解, 具有光化学可逆性, 有谱线增益效应, 而且在光照下会有吸收降低效应。这时, 以有孔时为二进制计数的 1, 无孔时为 0, 用这种器件原则上存储密度可达 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ b} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。酞菁染料的光异构化作用 (见图 1-7(c) 和 (d)), 并请参考 § 8.2)。二价稀土的光致电离和三价稀土离子核四极矩及超精细结构的光泵作用等, 都可作此类应用。

§ 1.2 分子组装和分子工程

20 世纪 80 年代以来, 以电子、信息、新能源、生物以及新材料等为代表的高新技术, 已成为国际竞争的焦点^[14]。高新技术的发展有赖于优良的新功能材料及器件这一物质基础。目前世界上的传统材料已有几十万种。新技术的应用又向功能材料提出了更高的要求, 也促进了与之相关的基础研究的发展^[15]。通常, 功能材料是指具有光、电、热、磁、声等物理特性以及化学和生物等性质和效应的材料。由于它是伴随着高新技术的发展而产生的, 因而其用量虽少而附加价值却很高。材料的基础是分子, 宏观体系的功能通常是微观分子性质的表现。微观分子的相互排列和组装对宏观体系的功能也有着重大影响。

1.2.1 分子组装

通常的分子材料都以凝聚态的形式发挥功能。当代的科学技术发展表明, 比起零维的原子或离子来, 当分子聚集成固体时, 它们的排列次序及组合的方式, 即物理上的所谓有序性对体系的功能有着重大影响。例

如，对于对硝基苯胺($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$)这类正电荷中心(给予电子的氨基端)和负电荷中心(接受电子的硝基端)相互分离而不重叠的偶极分子，在气态或稀溶液中分子间没有相互作用，因而是无序的(见图 1-8(a))。当它们按图 1-8(b)的序列排列时，整体看来，该聚集集体具有上正下负的电荷分布；而若按图 1-8(c)的序列排列则整体上看来正负电荷中心重叠。物理上，称前者为具有非对称中心的结构，后者则为有对称中心结构。正是这种电荷分布的不同，导致物质具有不同的性质和功能。例如，前一种组装方式具有非线性光学倍频性质，而后一种方式则没有(详见 § 6.3)。由于该分子的偶极作用，所以图 1-8(c)所示的是一种能量较低的有序结构。为了使分子达到图 1-8(b)所示的这种有序结构，就必须对分子进行设计和组装。分子组装和纳米技术这两个热点的出现，都强烈地体现了有序聚集集体分子工程意识。

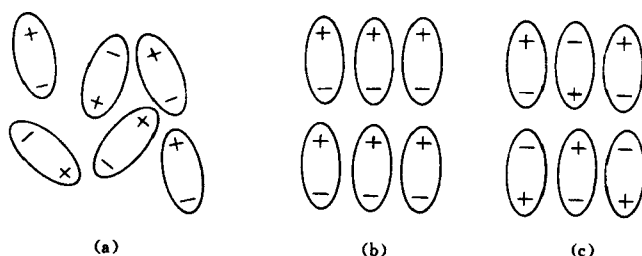


图 1-8 极性分子及其不同有序聚集体的分子取向示意图

在从微观分子过渡到宏观聚集的、有序的介观体系时，物理学家和化学家有着不同的着眼点(见图 1-9)^[16]。例如，在进行当前广为关注的纳米尺寸功能体系的分子设计时，物理学家惯于对宏观主体由大到小“向下”(large downward)用刻蚀、轰击、溅射或扩散等物理方法进行“施工操作”。物理学家也常采取分子束外延法(MBE)、金属有机化学气相沉积法(MOCVD)等平面施工法和 X 射线离子及电子注入等侧面施工法，由此可以得到直径 30 nm 的量子体系。化学家则善于从原子和分子出发，由小到大“向上”(small upward)应用化学合成和组装等方式进行操作，在较温和的控制条件下分阶段地将分子基块有序地组装出所需的介观材料。而用扫描探针显微镜还可以将原子，甚至 MoS_2 、 GaMe_3 等分子在固体表面进行人工搬动。这些组装成分子材料的基块，可以是无机分子、

简单配合物或杂多金属氧酸之类的多面体，也可以是线形或环状的芳香性有机分子或高分子，酞菁、席夫碱之类配体所形成的金属配合物，以及二茂铁及羰基化合物之类的金属有机化合物。通常研究的聚集体，通过定向的分子间弱的相互作用可以呈现出单个分子所不具有的特性。例如，弱的分子间相互作用使某些有机物呈液晶状态，植物中纤维素分子间的相互作用增强了细胞支撑物的强度。

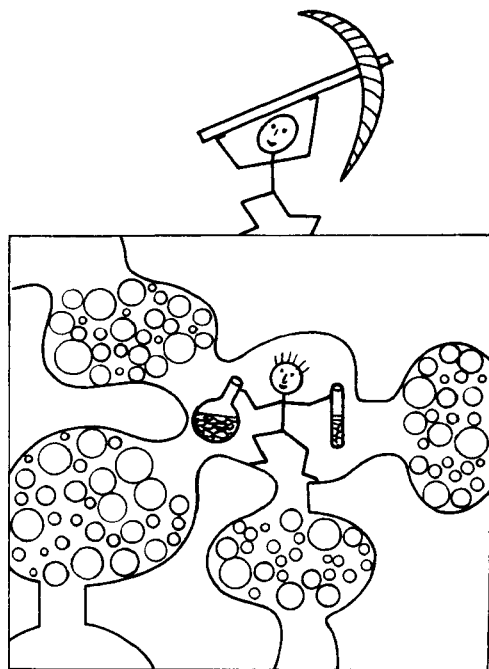


图 1-9 构造分子聚集体时化学家和物理学家不同的施工方式^[16]

接受体和底物这类分子可以通过分子间弱的相互作用（静电作用、氢键、范德华力等）形成所谓的超分子（详见 § 12.1），其中高选择性的识别、反应、传递和调制过程导致了超分子的基本功能^[17]。同这种有组织的超分子体系（更复杂的有多维结构、层、膜、囊泡、液晶等）相联系的功能性超分子又促进了分子器件的发展（见图 1-10）^[6]。人们在设计具有识别能力的接受体和底物时，要正确地模拟这种具有一定结构的非共价分子间力，使其具有正确的能量和空间匹配特性。在这里，化学家不只是限于自然

界生物中已经存在的体系，而可以自行设计和创造新的更有效的化合物和过程。

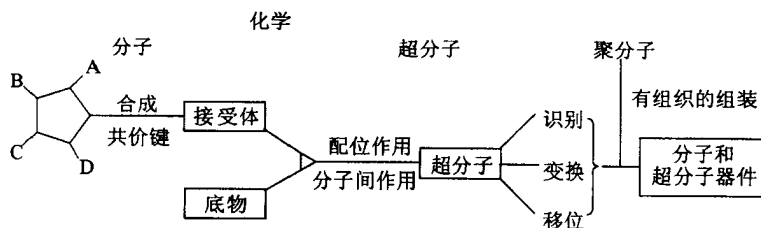


图 1-10 从分子到超分子和分子器件

分子识别作用可以定义为一个具有特殊功能的接受体对于分子底物的结合 (binding) 和选择作用。一般说来，仅仅结合并不一定是识别作

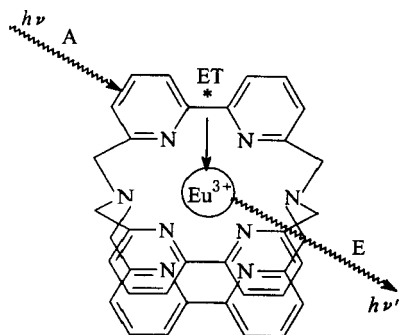


图 1-11 将紫外光转换为可见光的简单超分子^[6]

用。接受体和底物结合而形成超分子时，信息存储于底物的构造及其结合位置，并以超分子形成和离解的速率读出。例如，多吡啶大环配体和发光的 Eu^{3+} 离子形成的配合物结合在光活性穴状化合物中，可以实现光波波长的转换（图 1-11）。联吡啶单元吸收入射的紫外光后，经内部能量转移过程将能量转到邻近的镧系离子，再由后者发射出可见光。这类稀土配合物作为发光探针的结构特点是：①配合物惰性较大；②镧系离子不会与溶剂作用而导致光活性的消失；③从配体发色团（强吸收）到金属离子发光的能量转换过程效率高。这种配合物也就是能使其中配体吸收的紫外光转换到镧系离子而发射出可见光的有效分子器件。

这种有序的聚集体和相(层、膜、囊泡、液晶等)的超分子体系,可以是自然界已存在的,也可以用仍行之有效的固体结晶、LB 膜、化学自组装和其他人工分子识别等技术组装而成的。基于分子识别和自组装特性,化学家可以建造一些简单的大环化合物甚至设计多桥凹面主体(或接受体),使其以三维的形式包含金属阳离子和中性凸形客体(或底物),形成

这种有序的聚集体和相(层、膜、囊泡、液晶等)的超分子体系,可以是自然界已存在的,也可以用仍行之有效的固体结晶、LB 膜、化学自组装和其他人工分子识别等技术组装而成的。基于分子识别和自组装特性,化学家可以建造一些简单的大环化合物甚至设计多桥凹面主体(或接受体),使其以三维的形式包含金属阳离子和中性凸形客体(或底物),形成

复杂的超分子体系。这时不仅要有利用分子基块进行合成的熟练技巧和策略，还需要适当地将基块官能团有效组装，从而使之具有原来基块不具有的性质和功能。

分子器件是一种由分子元件组装而成的体系（即具有超分子结构），它被设计为在电子、离子或光子作用下能完成特定功能的体系。除了熟知的有机分子外，也可以用具有易变的电子构型和花样繁多的空间结构优点的配位化合物来进行这种器件的元件设计^[18]。分子器件的功能主要通过两种过程实现：一种是能量传递，另一种是光诱导的分子内电子转移和电荷分离。对这些过程的研究不仅促进了合成技术和超分子化学学科本身的发展，而且为功能体系的分子工程提供了思路和依据。例如，通常可变形的受体分子若不与客体分子结合，它就会由自身分子填补其受体结合点而自灭。采用化学修饰的施工方法可以增加受体分子的刚性，克服自灭现象，从而可以和更弱的客体分子形成超分子。

近十几年来，以共轭 π 电子结构为特征的有机化合物和以其为配体的金属配合物的分子材料，显示了特殊的电磁和光学特性。在对功能体系的分子组装研究中，应该注意到超分子有序组装和分子基功能体系的密切关系^[19]，一方面超分子体系本身通常就是具有特殊光电功能的体系，另一方面其识别的机制又是组装功能体系的有效途径。

1.2.2 分子工程

经过长期的实践，化学家虽然已合成了成千上万种新化合物，但由于对新材料的需求，人们期望能有一套科学的方法来减少材料研究中的盲目性，增加理论预见性。长期以来，化学家和材料科学家采取以经验和大量实验数据为依据的试错法（trial-and-error method）进行新型功能材料的探索。这种方式不仅工作量大，且仍有相当的不确定性。功能体系的分子工程学研究自然就受到人们的重视，它是在分子水平的物质结构和性质研究的指导下，合成和组装具有预期功能的材料。

功能体系分子工程学是一个涉及物理、化学、材料、生物学以及微电子工程学的交叉学科^[20]。作为研究物质的组成、结构、性质和变化以及相关现象和规律的化学学科，在分子功能体系的分子工程学中处于核心地位。化学家在改造分子的研究中有其独特的方式^[21]。目前，从化学学科本

身的规律去综合地考虑分子工程学，仍处于自发、分散和个别的状态。随着科学技术的发展，有意识地加强分子工程学研究已提到日程上来了。

早在 20 世纪 50 年代，美国麻省理工学院就出版了《分子科学与分子工程》专集，提出了从原子、分子和固体的结构来讨论材料和器件的分子设计课题^[22]。在化学合成中出现的“有机合成子”“前体物”和“分子基块”等名词就是源自分子设计的概念。传统上化学家着重于“合成—结构—性质”的模式耕耘周期表，以进行发现新化合物及新材料的研究。当有意识地对功能体系的分子工程学进行研究时则要求逆向而行，即以所需的功能为导向，对结构进行设计和施工。

在分子功能体系的分子工程中，人们首先关心的是，究竟目前的理论计算可以在多大程度上起作用。原则上，若我们能够精确求解，则依靠量子力学、电磁理论、热力学和统计力学原理，可以大致地回答实际遇到的问题。但由于体系的复杂性，基于奥本海默近似的计算大都从单电子波函数出发（包括从头计算法）。除了对含几个原子的简单分子外，目前研究物质结构的理论还远不够完整和精确。典型的做法是从实验测量的几何构型及有关参数出发，求出体系的能级和波函数。必要时，还可以将计算结果和实验比较，对计算参数进行调整以求得更好的结果，进而对体系的光、电、热、磁性质进行预测。量子化学家对理想的、孤立的、简单到几个原子组成的“分子”取得了一定的成果。例如，从轨道正交原理出发建立了所谓的“磁性工程”。另一方面，对理想化的有序晶体及半导体材料中的所谓“能带工程”研究也较为成功。但是，目前除简单情况外，纯粹从理论上对功能体系进行工程设计还有很长一段距离，特别是对于亚微观的分子聚集体、无定形结构和生物体系，则会碰到相当的困难。

多体问题的计算困难，导致了目前更多的工作不是由理论化学去预测体系的结构，而是由物理方法测定结构，并阐明其性质，这多少有悖于分子工程的原旨。因此，基于经验规律及参数的结构化学研究方法有着重要应用。对于这些体系，目前只能将其宏观功能和分子事件进行简单的相关，这对功能和结构的研究仍然至关重要。

在化学上，可以从元素出发，由原子的轨道和能级构造出分子中的成键及晶体的能带。结晶化学研究原子的密堆积以及极性晶体的结构规律，但在对一些特殊形态的聚集体进行讨论时，需要从实验上提供更多的

结构参数和电荷分布规律。晶体和谱学化学家在这方面作了很大的贡献。原子、离子和范德华半径、电离能、亲和势、电负性、偶极矩、极化率等概念的建立，对结构和性质关系的研究提供了丰富的依据^[23]。

真实的固体体系中，诸如掺杂和缺陷引起的电子和空穴导电、色心的产生和荧光淬灭、位错和离子迁移动力学性质、高能激发过程等，对于光、电、热、磁性质等都有着十分重要的意义。当我们从简单的热活化过程平衡和欧姆定律之类的线性规律研究进入到光激发的高能态、瞬间诱导的非平衡及非线性过程的研究时，情况更为复杂。例如，彩色胶片中应用的光敏晶体就是控制缺陷模式，按所期望的形状生长晶体的晶体工程的结果。在分子工程学中考虑电子结构、晶体缺陷、晶粒间相结合的方式等不同层次结构和类型以及有关原理时，要求更加深入地了解其中给体和受体的作用、电子转移和能量传递等控制因素。为此，人们已经提出了类氢原子模型、激子、极化子、双极化子、孤子等多种载流子概念。这时，分子物理对于能量转换、固体物理对于电子工程，都有着很强的指导作用。为弥补目前理论的不足，人们更多地应用了现代化学和物理的技术，如用 X 射线衍射提供电子密度，用回旋共振研究费米面的形状和 k 空间的能带结构，用穆斯堡尔谱研究 s 电子密度、自旋有序等。

如果我们可以从简单的原子、分子、单胞等结构单元来了解功能体系的结构特征，则面对生物体系时将会碰到更复杂的作用机理和更玄妙的电子结构。借助于非生物的研究结果及模拟研究方法，结合分子结构和反应活性观点，人们对于生命体系中化学复制和分子进化等的本质有了更深刻的认识，从 20 世纪 80 年代的基因工程已发展到目前的蛋白质工程。但我们目前对蛋白质结构和功能仍知之不多，更深入的工作将由分子生物学家来完成。

在目前已有的科技成果的基础上，进一步建立更加严格的分子工程学虽非指日之事，但已具备了一定的有利条件。特别是 20 世纪 50 年代以来，化学家已积累了大量的化合物的结构和性质的资料，数学、物理及计算机信息处理技术的深入发展，提供了相当坚实的理论及计算基础。新的合成和制备技术，特别是超高温、超高压、超高真空、超高速、超高能、微重力、高纯度等极端条件的合成技术，各种新的光谱、波谱、能谱技术以及隧道显微镜、原子力显微镜等各种在分子水平上进行分析、表征和评估