

〔法〕R. 多代尔 著

化学键的量子理论

科学出版社

化学键的量子理论

〔法〕R. 多代尔 著

胡永寿 译

谢庆郊 校

科学出版社

1982

227P/11

内 容 简 介

本书介绍化学键的量子理论及其在结构化学、物理化学以及生物学等方面的应用。书中取材较新，内容简明扼要。全书分三章：第一章是基本概念，概括了有关的量子化学基础知识。第二章是计算方法，讨论了基本的计算技术，并提出容区理论的计算方法。第三章是应用，范围较为广泛，涉及量子理论在化学平衡、反应速率以及生物学、药理学等方面的应用，并探讨了生命的起源。

本书的主要对象是从事结构化学和物理化学的教学与科研人员，也可供一般化学工作者及中学理科教师参考。

R. Daudel

QUANTUM THEORY OF THE CHEMICAL BOND

D. Reidel, 1974

化学键的量子理论

〔法〕R. 多代尔 著

胡永寿 译

谢庆郊 校

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982年1月第一版 开本：787×1092 1/32

1982年1月第一次印刷 印张：4 1/2

印数：0001—8,000 字数：100,000

统一书号：13031·1783

本社书号：2424 13—4

定价：0.72 元

导 言

本书用波动力学的原理对化学键概念作适当的分析。书中题材的安排可使过去没有学过量子力学的读者也能理解所论述的主要内容。

书中主要包括三章。首先是基本概念的阐述。这一章回顾了 de Broglie 据以发展波动力学的原理要点，这样就能使化学专业的学生和大学一年级的学生同样都能阅读本书。此外，我们认为这一部分对于高等院校的教师也可能有所帮助，如果他们在教学中需要涉及量子化学某些方面的内容，而对这些内容又不够熟悉的话。甚至还可以说对中学自然科学教师也会有用处。最后，由于我们一直是这些概念在四分之一世纪时间中演变和发展的见证人，我们将从一个独特的观点来阐述某些概念，这种观点可能引起各方面化学家，甚至量子化学家的兴趣。

专门性较强的第二章综合评述了描述分子中电子的波函数的建立方法。这部分只有熟悉量子力学的某些计算法则的读者才能充分领会。

另一方面，我们尽了很大努力来写第三章，以求偶尔才涉及第二章中谈到的专门技巧。这样，就使没有学过第二章的人也有可能看懂第三章。化学键量子理论的某些具体应用都放在最后这一章。

为了从多方面证明量子理论的广泛价值，我们将应用该理论来讨论反应机理问题和与生物化学、生物学、药物学等学科有关的课题，以及与工业化学有关的问题。

目 录

导言	iv
第一章 基本概念	1
1.1 引言	1
1.2 波动力学	3
1. de Broglie 波和微粒	4
2. 波动方程	6
3. 定态	8
4. 波动力学原理	12
1.3 单电子体系;氢原子和氢分子离子	13
1. Bohr 理论对氢原子的解释	13
2. 波动力学对氢原子的解释	16
3. 氢分子离子	20
4. 单电子体系能量的本质	24
1.4 双电子体系;氢原子和氢分子	25
1. 体系的波动力学	25
2. 氢原子	28
3. 容区 (Loge) 概念的初次引入	29
4. 氢分子	30
1.5 多电子原子;容区的概念;最可能的构型	33
1. 电子自旋和 Pauli 原理	33
2. 容区的概念	37
3. 原子中最可能的电子构型	39
1.6 化学键的概念	40
1. 化学键的发展简史;相邻核的定义	40
2. 原子实容区和键容区	42

• i •

3. 某些双原子分子的微分密度	43
4. 饱和分子;分子体系的加和性质;异构化能量	45
5. 共价键;配位键	48
6. 缺电子分子;多电子分子;定域键和离域键	51
1.7 立体化学基础	53
1. 单键和孤对电子的概念	53
1.8 分子间的作用力	54
1. 电子体系的能量和超分子的概念	54
2. 分子间远程作用力	57
3. 分子间近程作用力	60
第二章 计算技术述评	62
2.1 独立电子模型;轨道的非恒定概念	62
1. 独立电子模型中电子的非独立性	62
2. 轨道概念的非恒定性	66
3. 自旋轨道概念和 Pauli 原理应用的结果	72
4. 交换能的非恒定性;最定域轨道的定义	73
2.2 独立电子模型的改进和推广	74
1. 变分法;屏蔽效应概念和自洽场概念	74
2. 组态相互作用	77
3. 分子轨道和原子轨道线性组合近似法	78
4. 容区理论的技术基础	80
2.3 假设电子可以定域时波函数的计算方法;容区函数,原子实函数,键函数	80
1. 容区函数	80
2. 原子实函数的近似表示式	82
3. 定域键容区的表示法	83
4. 孤对电子容区的表示法	84
5. 离域键容区的表示法; σ 键与 π 键的分离	84
6. 经验和半经验的近似方法	86
第三章 应用	90

3.1 分子图方法和离域键结构	90
1. 静态指数	90
2. 共轭烃的分子图	93
3. 其它共轭分子的分子图;取代基和杂原子的定位效应	96
4. 石墨和金属键	98
3.2 化学平衡;生物学和药理学方面的应用	98
1. 共轭分子处于电子基态时的碱度	100
2. 共轭分子处于第一电子激发态时的碱度	103
3. 地球上生命的起源;物种的进化	105
4. 分子结构和药理活性	110
3.3 反应速度;新反应的理论预测;在癌症病原学 方面的应用	115
1. 过渡态理论	115
2. 在基态起反应的分子;热反应	116
3. 光化学反应	118
4. 量子化学对化学致癌学研究的贡献	120
结束语 从认识论看化学键的量子理论	123
1. 量子理论的认识论	123
2. 化学键的认识论	126
参考文献	130
内容索引	134

第一章 基 本 概 念

1.1 引 言

波动力学诞生^[1]后,仅仅过了三年,就被应用于化学键的研究^[2a,b].因此,我试图在本书中报道其后四十年来数学物理渗透到化学领域的进程中所取得的一些主要成果.我们认为,首先展望一下这种结合在认识论方面的某些情况是有益的.

如同在数学物理的其它各领域中一样,可以看到,一个概念的起源是应用唯理论和技术唯物论两者密切结合的产物^[3].理论家与在研究开始阶段只是在定性和直觉的水平上进行操作的实验家之间继续不断交换意见,直到数学概念的集合对从实验得来的具有定量结构的概念的集合产生影响为止.我们在以后将更详细地研究这样的联系是如何建立的.

按照 Bridgman^[4]的观点,物理和化学的概念同样都日益趋向于所谓的操作化.

为了求得物体的长度,我们必须进行一些物理的操作.当测量长度的操作被确定后,长度的概念才能建立,这就是说,长度的概念不多于也不少于测量长度的操作整体.一般而言,概念无非就是操作的整体:概念与其相应的操作是同意义的.

化学键的长度这个概念不就是如此吗?哪一个化学家能够自称“看到”了这种长度?而且,严格地说,对一个数值来讲,如果没有一组最后导出该数值的操作,这一数值又怎么能最

1) 方括号内数字指书末参考文献的编号.

后被确定呢？我们要指出，处在应用唯理论与技术唯物论结合点上的这样一个数值，具有同时是真的和实的二重意义。它的真实性产生于物理化学家所作的具体操作，以及导致同一数值的许多不同的途径。这如同以下的情况：电子衍射和微波波谱这样两系列迥然不同的操作，在实验误差范围内得出了相同的数值。而真实性还产生于这样的事实，当人们求解正被讨论的分子的波动方程时，又再一次得到了相同的数值。在这里，人们应用的是一系列纯推理的操作，而且只依靠铅笔和纸来帮助他们的短暂的记忆。产生这些相同数值的奇迹，即使这样反复强调也不算过分。正是这些相同的数值给予科学家以成熟的科学方法所特有的可靠感。操作学使真的与实的归结于一个统一体——数值。Pythagoras 在发现真实性具有数值与谐和的二象性时，对这点必曾有过预感。事实上，应用唯理论与技术唯物论汇集一处时，唯一不容怀疑的结合点就是数值，如果一种理论为了计算某一个量而引出一系列的操作，其结果与实验操作最后测定到的为同一数值，这一理论从定义上来说算是正确的。理论和实验的结合，正是由理论家和实验工作者试图得到相同数值所作的努力来体现。对理论上的概念进行仔细考察，很快即可看出，它们是属于独特的一类。人们应该记住，在产生这种概念的一系列操作中，第一步就是把完整的分子同方程——波动方程联系起来。波动力学的原理提出了精确的法则，据此，即可顺利地实现这种联系。波动方程的解是一个函数，即完全波函数，它使我们能够计算各种特殊量，而这些量是不能用其它方法来加以确定的。作为本书第一章主要内容的基本概念，将围绕取决于分子内全部电子的完全波函数来安排。遗憾的是，除了非常简单的分子外，还没有可供实用的方法来求出精确的波函数。基于这一理由，化学键的量子理论利用了许多近似解的方法。另

外,还存在着这一明显的事实,即有些概念是借助于近似波函数才获得定义的,而当波函数愈来愈精确时,它们也就逐渐趋向于消失。例如,分子中的电荷分布、键级和自由价就是这样的概念。显然,这些概念都是技术性的而不是物理性的,是以认识为基础而不是以物理的真实性为基础,这些,我们将在本书第二章中遇到。

在构成波函数的各种方法中,最常用的是以轨道作为基底来发展成为波函数。以后将要看到,这一方法在很大程度上相似于用一个坐标系中的诸分量来表示一个向量。可以转动轨道的基底以使各轨道组成波函数的表达式有所改变,而近似波函数则不变。这就类似于坐标轴的转动导致向量分量的改变。说也奇怪,有些概念之所以获得定义,是依赖于波函数轨道基底的选择。交换能就属于这种类型。人们意识到,这样的概念必然是没有物理意义的,它们决不会与可测定的量相符合,却常使物理词汇中充斥各种危险的表达方式,后者对未经长期艰苦的磨练而获得免疫性的头脑会引起很多错误的想法。当这类模棱两可的概念一旦出现时,我们就要唤起人们对它们的注意,因为使人感觉不到一个概念背后的物理意义,与使人相信在一个概念背后隐藏着某种实际并不存在的意义同样都是不能容忍的。

1.2 波动力学

差异是值得研究的,因为它们产生最美好的协调,一切都是由斗争形成的。(…)人们不了解差异是怎样得到协调的;对抗力之间的协调,就象弓和弦的相反张力那样。

上面是纪元前五世纪, Ephesus 的 Heraclitus 写下的话。波动力学把世界看成是处于不连续的和连续的协调中,例如微粒和波,确定的和不确定的。为了照顾对这种观点不熟

悉的读者,下面综述这个理论结构所依据的各主要概念.

1. de Broglie 波和微粒

人们对光的研究很快地揭露出它的二象性,即连续的和
不连续的.按 Descartes 的几何光学理论,每一束光是与一束
直线(射线)相联系,因此几何光学理论认为光是连续的.
Isaac Newton 认为每一个发光体就象一个光子发生器,光子
具有非常微小的重量,它们是被有力地射入空间的. Isaac
Newton 把他的力学原理应用到这不连续现象上,成功地解释
了光的反射和折射.但干涉条纹和衍射效应的发现迫使
Fresnel 把光看作是沿着射线方向传播的横波.

如果光是横波的结构,那就又回到了光是连续的,但是这
样就可以使 Fresnel 弄清楚为什么在光叠加的地方会出现黑
暗的区域.最后,为了解释光电效应的实验结果,导致 Einstein
恢复了光的微粒学说,同时又保留了它的波动性.按照 Einstein
的理论,一种单色的辐射呈现为具有一定特性的波动流体,这
种特征就是某一频率 ν ,而能量则集中在称为光子的质点粒
子中.

与此同时,Planck 提出这样的假设,辐射和物质之间的
能量交换,只能以一种微小的特殊的量来进行,那就是量
子.量子的能量 W 与波状媒介物的频率 ν 成正比.这样的假
设能够从理论上导出黑体辐射的频率分布.联系能量 W 和频
率 ν 的系数 h 就以 Planck 的名字来命名. Planck 的假设很
自然地使 Einstein 将波动导引的光子的能量表示为

$$W = h\nu$$

这个关系式使 Einstein 能够定量地解释光电效应的基本
定律. Fresnel 的波动理论把沿 x 轴传播的所有光线表示为
波函数

$$\Psi(x, t) = a \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right)$$

式中 λ 表示波长。

根据 Fresnel 的理论, 上述等式的复数表示式为

$$\Psi(x, t) = a \exp \left[2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right]$$

而且, 光的强度与振幅的平方 a^2 成正比, 也就是与波函数 Ψ 的模数的平方成正比。根据 Einstein 的假设, 把能量看成为相同粒子的集合, 光的强度应与这些粒子的体积密度成正比。因此, 光子的体积密度必然正比于 a^2 或者是 $|\Psi|^2$ 。

1923 年, de Broglie 认为波-粒二象性不只是光子所独有, 而且可以说, 每个粒子都能与一种波相联系。他明确地预料到电子也有波动性。1927 年, Davisson 和 Germer 由实验证实了电子束能产生衍射条纹, 正如光束产生衍射条纹一样, 因而从实验方面证实了 de Broglie 的预料是正确的。早在 1924 年, de Broglie 就规定了各种波动和粒子之间的明确联系。他特别指出, 为使质量为 m , 运动速度为 v 的粒子的经典运动轨道在几何光学近似范围内符合于和它相联系的波动, 相应的波长应由下列关系式决定

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

这就是 de Broglie 关系式。在 Davisson 和 Germer 的实验中, 用上述关系式计算电子运动的波长, 能够定量地说明观察到的衍射条纹的结构。到此为止, 我们只是谈到了光线束与波的联系, 也就是大量光子与波的联系。在研究化学键时, 波函数总是描述非常少量的光子。因此, 就必须仔细地考虑, 随着光子数目的减少, 其相应的波所表示的意义。当光子的数目很大时, 波函数的模数的平方 $|\Psi(M, t)|^2$ 代表在时间 t

和点 M 处粒子的体积密度。当波函数只是描述一个电子的运动状态时，对于这种极端情况，显然， $|\Psi(M, t)|^2$ 就不能代表在点 M 处单位体积内电子的数目，因为，除了在电子碰巧出现的点外，其它地方出现电子的数目统统都是零。稍加思考，就可以得出这样的看法，只有用几率才能把波动和粒子联系起来。因此，可假设在时间 t 点 M 周围的体积 $d\nu$ 中发现电子的几率是 dp ，并且用下式来表示

$$dp = |\Psi(M, t)|^2 d\nu$$

它的意思是

$$\frac{dp}{d\nu} = |\Psi(M, t)|^2$$

代表几率密度，当粒子的数目增大时，几率密度就变为一般的密度，亦即根据大量粒子的统计规律，或然性就成为必然性了。

2. 波动方程

显而易见，沿 x 轴传播的波

$$\Psi = a \exp \left[2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right]$$

是服从下列方程

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \nu^{-2}\lambda^{-2} \frac{d^2\Psi}{dt^2}$$

按照一般的经典光学来看，光波可以表示为

$$\Psi(M, t) = a(M) \exp \{ 2\pi i [\nu t - \varphi(M)] \}$$

它服从 d'Alembert 方程

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = \nu^{-2}\lambda^{-2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2}$$

上面的方程可以写成较简洁的形式¹⁾

$$\nabla^2 \Psi = v^{-2} \lambda^{-2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2}$$

由于

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = 2\pi i v \Psi$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 v^2 \Psi$$

把后式代入 d'Alembert 方程, 得出

$$\nabla^2 \Psi = -\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\right) \Psi \quad (1.1)$$

现在假定, 波函数 Ψ 与一个电子的运动状态相联系, 而电子的总能量 E 可以分为势能 $F(M)$ 和动能 $\frac{mv^2}{2}$, 亦即

$$E = F(M) + \frac{1}{2} mv^2$$

但是, 因为

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

总能量表示式可写成

$$E = F(M) + \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

1) 符号 ∇ (nabla) 是 Laplace 算符, 是二阶偏微商的加和

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(为了简便起见, 还用 ∇ 代替通常的 Δ)

于是有

$$\lambda^{-2} = \frac{2m}{\hbar^2} [E - F(M)]$$

把上式代入(1.1)式

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} [E - F(M)] \Psi$$

或

$$-\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\right) \nabla^2 \Psi + F(M) \Psi = E \Psi$$

这就是通常所说的 Schrödinger 方程。方程的解给出波函数 $\Psi(M, t)$ 的具体形式，它代表波在空间和时间方面的分布情况。这样一来，就可以计算在任何瞬间，在空间的任何选定区域内发现粒子的几率。

3. 定态

让我们扼要地复习一下前面所遇到的基本概念。我们把一个频率为 ν 的波与一个能量为 E 的粒子联系起来，这就是

$$E = h\nu$$

在点 M 处和时间 t 时，能写出

$$\Psi(M, t) = a(M) \exp 2\pi i \nu t$$

[说明一点， $\exp 2\pi i \varphi(M)$ 这个量通常可并入 $a(M)$ 项中.]

当波函数是描述一个质量为 m 且由于与外界相互作用而具有势能 $F(M)$ 的粒子时，这个波函数服从方程

$$-\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}\right) \nabla^2 \Psi + F(M) \Psi = E \Psi$$

在时间 t ，体积元 $d\nu$ 中发现粒子的几率 dp 的表示式是

$$dp = |\Psi(M, t)|^2 d\nu$$

这就是

$$\frac{dp}{dv} = |\Psi(M, t)|^2$$

称为几率密度的原因。从本质上讲，波具有或然性，所以叫做几率波。据众所周知的指数函数的性质，有

$$|\Psi(M, t)|^2 = |a(M)|^2$$

根据此式，在体积元 dv 中发现粒子的几率与时间无关。因此，这样的波所描述的是一种稳定的状态，即不随时间而改变的状态，这种状态称为定态。还要注意到，因为粒子总是要在空间某个地方出现，所以空间各个体积元 dv 所对应的几率 dp 的总和必须代表必然性，即必须等于 100 % 或者是 1。这就是说

$$\int_{\text{空间}} dp = \int_{\text{空间}} |\Psi(M, t)|^2 dv = 1$$

即波函数 $\Psi(M, t)$ 是归一化的。另外，我们还要指出，如令

$$H = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\nabla^2 + F$$

则 Schrödinger 方程变成

$$H\Psi = E\Psi$$

此式清楚地表明，算符 H 作用在函数 Ψ 上的结果，等于函数被一个常数即粒子的能量 E 简单地相乘。函数 Ψ 称为算符 H 的本征函数，而能量 E 就是相应的本征值。现在把这些概念应用到一个质量为 m 的粒子的运动上，这粒子的运动被限制在一条直线上长度为 l 的一段距离内(图 1)。

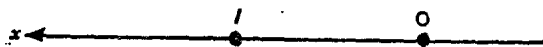


图 1

我们选择直线作为 x 轴, 并令线段 l 的一端处在原点. 为了阻止粒子离开 $(0, l)$ 这一区间, 假定粒子是受着这样的作用, 在 $(0, l)$ 区间内势能为常量, 而在 $(0, l)$ 区间以外则排斥力变为无穷大. 这样, 波动方程可简化为

$$-\left(\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\frac{d^2\Psi}{dx^2} + F(x)\Psi = E\Psi$$

在 $(0, l)$ 区间内, x 取任何数时, 函数 $F(x) = \text{常量}$, 在 $(0, l)$ 区间外, x 取任何数时, 函数 $F(x) = \infty$. 现在来求这个方程适合于开区间 $(0, l)$ 的解. 在 $(0, l)$ 区间内, 可以不考虑势能的其它常数值, 而定义 $F(x) = 0$ 适合于开区间 $(0, l)$ 的所有 x 值. 这样, 当粒子在 $(0, l)$ 区间内运动时, 就得到

$$-\left(\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

式中

$$\Psi = a(x) \exp 2\pi i \nu t$$

从而又有

$$-\left(\frac{h^2}{8\pi^2m}\right)\frac{d^2a}{dx^2} = E a \quad (1.2)$$

按上式解得

$$a = k \sin(Ax + B) \quad (1.3)$$

A 和 B 的计算是容易的

$$\frac{d^2a}{dx^2} = -A^2a$$

代入(1.2)式, 得到

$$\frac{h^2A^2}{8\pi^2m} = E$$

现在来讨论方程在 $x \rightarrow 0$ 时的表现. 先写出