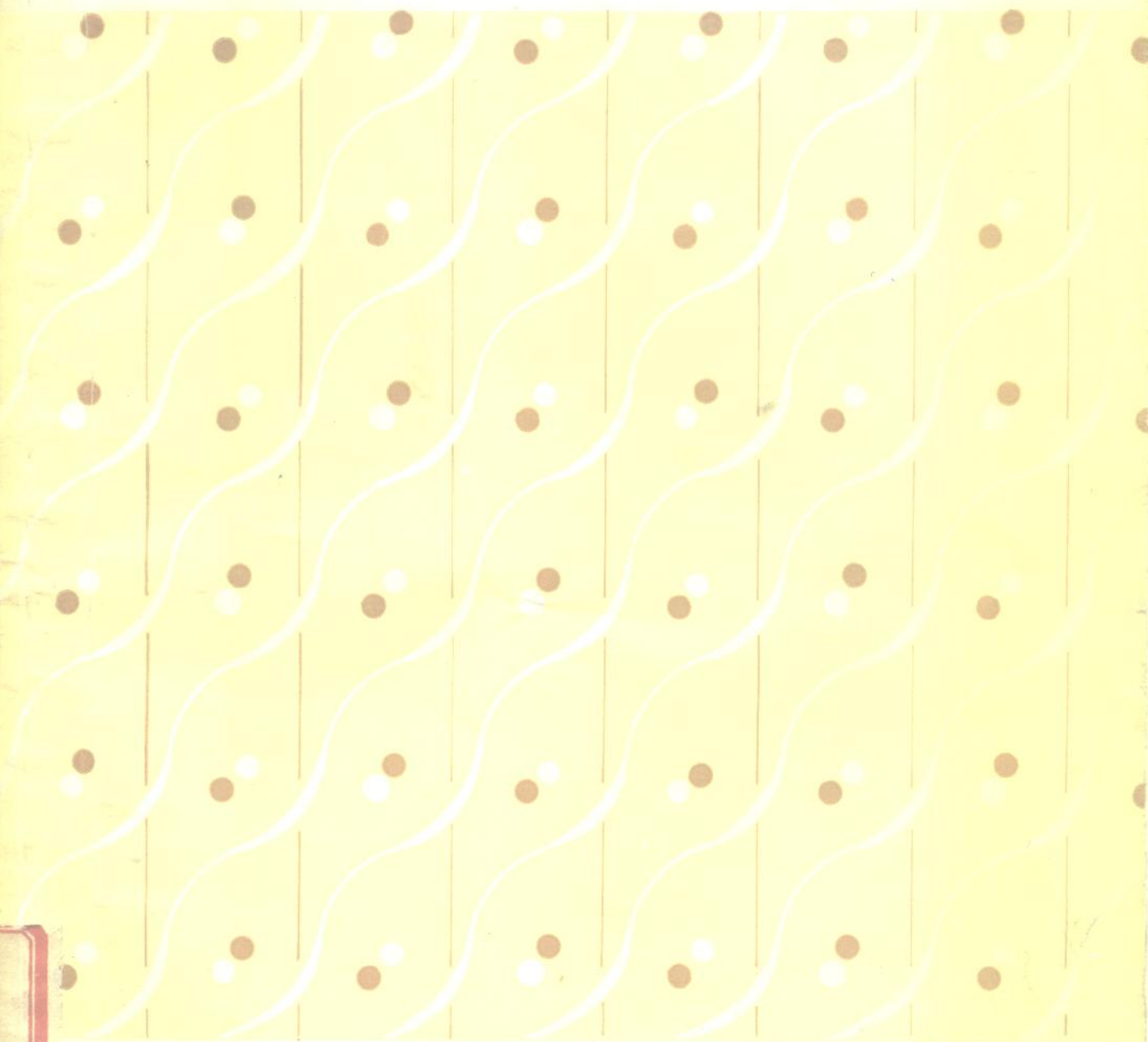


量子化学译文集



上海科学技术文献出版社

量子化学译文集

上海科学技术情报研究所 上海有机化学研究所
上海冶金研究所 上海化工学院

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
江苏宜兴县南漕印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 10 字数: 248,000
1981年1月第1版 1981年1月第1次印刷
印数: 1—3,250

书号: 13192·21 定价: 1.25 元

《科技新书目》182-135

序 言

量子化学是现代化学中的一门基础学科,是应用量子力学研究化学问题的科学。它是研究分子层次的物质结构的,对化学、生物学的发展以及新材料、新药物等的探索都有指导意义。

1913年波尔发表的著名的“论原子和分子的组成”及1922年发表的“原子结构和元素的周期性”论是量子化学指路碑石之一。1926年薛定谔提出了名为“波动力学”的新理论,对量子化学的发展起了关键性作用。1927年海特勒(Heitler)和伦敦(London)在研究氢分子时,首次鲜明地将化学键和量子力学结合起来。在这以后数年中量子化学有了重要的发展。1928年斯莱特(Slater)提出了量子轨道的概念。1931年休克尔(Hückel)发表了 π 电子MO理论(即分子轨道理论),同年鲍林(Pauling)发表了杂化轨道理论。马利肯(Mulliken)又发展了分子轨道理论。从四十年代后半期到五十年代初期,人们已经用量子化学定量地说明有机化合物的反应机理。1947~1949年库尔森(Coulson)和朗格脱-希金斯(Longuet-Higgins)等人把MO(分子轨道理论)应用到共轭有机化合物并获得显著成功。直到1951年卢瑟恩(Roothaan)确定了自洽场-分子轨道(SCF-MO法),亦称哈特里-福克-卢瑟恩法(Hartree-Fock-Roothaan法)。在此基础上,1953年帕里斯-帕尔和波柏尔(Pariser-Parr和Pople)仿效HMO法,建立了半经验的自洽场分子轨道(SCF-MO)法(即P-P-P法)。1955年谢尔第一个发表了全电子计算工作,1965年波柏尔等人发表了关于考虑整个原子价电子的全略微分重叠法(CNDO)和间略微分重叠法(INDO),并广泛应用在化学反应和分子间相互作用方面的研究。同年,伍德沃德(Woodward)和霍夫曼(Hoffman)发表了立体选择定律,解决了化学历史中从未解决的问题。1965年斯莱特(Slater)提出将固体理论思想应用于分子计算,到1968年才取得计算结果。现在 X_α 法获得广泛的应用,特别用于原子簇计算时,结果极好。

随着电子计算机的迅速发展,量子化学获得了惊人的普及。MO分子轨道计算已跨入了非经验的分子轨道(MO)法即从头计算法。近年来,理论在量子化学中的应用有了新的进展。量子化学最近发展的趋向是:(1)由小分子计算趋向大分子计算。(2)计算精确度的提高。(3)从已知分子的计算逐渐趋向未知分子的计算。在各种量子化学计算方法中以从头计算法和 X_α 法发展最快。

本译文集内容包括:介绍国外量子化学发展动向;报道1973年7月、1976年4月分别在法国和美国召开的第一次、第二次国际量子化学会议的情况,还特别选译了R. S. 马利肯在1966年获得诺贝尔化学奖时的演讲,作者预言:“由于大型电子计算机的出现,计算化学家的时代即将到来”。在各种量子化学计算方法里,我们重点选译了自洽场(SCF)- X_α -散射波法及其在分子问题中的应用,以及分子散射理论、量子化学中的拓扑矩阵和氢键的分子轨道研究。近年来,量子化学的应用将渗透到各个领域。本译文集选译了陶瓷材料理论分子工程,药物设计中的分子轨道理论等。在本译文集的后半部分,侧重地介绍量子化学的一些基本理论和概念,内容包括薛定谔波动方程式、化学键、化学反应、分子和光的相互作用

等。本集可供从事这方面工作的有关人员参考。

本译文集由有机所、冶金所、硅酸盐所、药物所、复旦大学、上海化工学院、上海铁道学院、上海科学技术情报研究所等单位的有关同志共同编译,在出版过程中还得到陈念贻、嵇汝运、汪祖模、潘家来等同志的大力支持,在此表示感谢。

由于水平有限,错误与缺点在所难免,至希读者指正。

上海科学技术情报研究所

1980. 1

目 录

1. 第一次国际量子化学会议1~3
2. 量子化学和国际会议4~8
3. 量子化学的最近动向9~12
4. 光谱、分子轨道和化学键13~25
5. 自洽场(SCF)-X_α-散射波方法及其在分子问题中的应
用26~44
6. 药物设计中的分子轨道理论45~59
7. 陶瓷材料理论分子工程60~82
8. 量子化学中的拓扑矩阵83~107
9. 分子散射的理论途径108~119
10. 氢键的分子轨道研究 IX 电子分布分析120~126
11. 薛定谔波动方程式127~132
12. 化学键133~138
13. 化学反应139~144
14. 分子和光的相互作用145~150
15. 今后的展望151~156

第一次国际量子化学会议

福井 谦一

第一次国际量子化学会议于1973年7月4日至10日,在法国地中海沿岸、靠近意大利国境的蒙通(Menton)市召开。

关于量子化学的国际集会,从第一次的萨尼贝尔(Sanibel)岛讨论会至今,已举行了多次定期的会议,而国际量子化学会议是由国际量子分子科学学会举办的,这回还是第一次,现已规定今后每三年召开一次。

国际量子分子科学学会是以法国为基地的、由会员选举产生的一定数量(70岁以下的会员不得超过25名)的会员组成的团体,基本上,每年夏天在蒙通,偶尔也有在其他国家,碰头,并召开夏季讨论会。1970年夏季讨论会后,参加此会的华沙的科托斯(Kotos)教授给国际量子分子科学学会会长道顿尔(Dandel)教授送去一份书函,建议能够使分散在许多不同专业领域活动着的量子化学者们,聚集在一起,每次在不同的国家,由该学会举办召开不同与以前小规模讨论会的一般性的国际会议。科托斯教授提出此建议后,1971年夏,在蒙通举行的第6次学会集会上,他的建议被提案通过,并且从会员中选出12名为组织委员,在当地委员的积极努力下,终于召开了第一次国际量子化学会议。

因为1973年恰好是波动力学创始者德·布罗格利(de Broglie)1923年在法国学士院发表“波动和量子”论文后的第50年,为了纪念,所以把1973年定为第一次会议的举办年。由于是第一次参加,在开幕前无从知道学会规模究竟有多大,直至会议开始后,才知道是一个有39个国家380多名人员参加的规模相当大的学会。其中,欧洲各国代表占的比例最大:法国就有117名,数第一名、西德是26名、英国17名、西班牙15名、比利时14名、荷兰13名、意大利11名,占总人数的70%。欧洲之外的其他国家:美国69名、加拿大17名、亚洲9名、中近东9名、非洲8名、中南美5名。

日本出席会议的是:茶水大学的细矢治夫、大阪市立大学的西本吉助、东京大学药学部的伊藤道也、熊本大学的山口裕之以及笔者,共五人。此外,还有从加拿大艾伯塔(Alberta)大学来的藤永茂和从美国罗彻斯特大学(Rochester)来的诸熊奎治先生(日本人)。

除了主办者道顿尔,普尔曼夫妇外,还有马利肯(Mulliken)、洛丁(Löwdin)、帕尔(Parr)、波柏尔(Pople)、斯莱特(Slater)、范弗拉克、威尔逊、卡普勒斯(Karplus)、鲍安斯(Pauncz)、康特基(Kontecky)、西蒙纳塔(Simonetta)、海尔勃克纳(Heilbronner)、萨利姆(Salem)和西纳诺格鲁(Sinanoglu)先生等,这几位先生在日本也相当有名。

蒙通市特意为第一次国际量子化学会议开放了市会议厅——“欧洲大厦”。

会上发表的文件基本上全是英语(175件)、极少数法语(26件)、偶尔也用德语(1件)。

在5~10日五天中,每天上午九时~十二时,共开了五次专题讨论会,内容是:1. 量子化学的方法,2. 分子的电子状态和构造,3. 化学反应性的一般理论,4. 分子激励状态的发生和转变,5. 环境对分子行为的影响。五次会上,共进行了十二次讲演。第1专题由

斯莱特、达微德逊 (Davidson) 和科托斯先生讲演; 第2专题由波柏尔和普尔曼先生讲演; 第3专题由卡普勒斯和福井先生讲演; 第4专题由乔脱纳 (Jortner) 和海尔布伦纳 (Heilbronner) 先生讲演; 第5专题由白金汗 (Buckingham)、西纳诺格鲁和诸熊先生讲演。围绕这些专题, 还提了一些问题, 作了一些说明并发表了一些补充演说。五、六、九、十日这四天的下午3时至7时, 分四个会场举行了一般性的演讲会, 每次讲演时间为十五分钟左右, 四天中共计进行了190次讲演。如果允许主观分类的话, 这190次讲演大致可这样分: 40次左右是关于量子化学的方法和电子计算机应用方面的; 20次左右是属于原子以及分子分光学方面的 (其中8次是关于NMR的); 45次左右是属于电子状态和无机、有机、配位化合物性质方面的; 30次左右是关于化学反应、碰撞、化学平衡、触媒等和量子化学应用于工业方面的; 15次左右是关于激励和缓和、光化学反应以及质量光谱方面的; 15次是关于分子间力以及溶媒、晶格等环境效果方面的; 3次是关于液体固体的量子化学和物理学之间的关系方面的。

为量子力学的实用化作出巨大贡献的斯莱特先生, 从自己的实践经验出发, 介绍了量子力学的发展历史; 达微德逊先生主要阐述了由自然轨道引起的分子的电子行为; 科托斯先生介绍了分子间力的精确的计算结果; 波柏尔先生介绍了分子的各种构造的能量的非经验性计算结果; 普尔曼先生介绍了复杂的多肽及核酸的分子构造理论性决定法; 卡普勒斯先生介绍了利用碰撞论的方法求反应速度的方法; 笔者介绍了化学反应路上的电荷以及自旋和反应路的有利条件; 乔脱纳记述了激励状态和缓和现象的量子力学; 海尔布伦纳先生发表了有机分子的光电子谱理论及详细的计算结果; 白金汗先生一般性地介绍了分子环境对于分子构造与各种性质的影响; 西纳诺格鲁先生介绍了溶液系的自由能量的量子化学的计算方法; 诸熊教授说明了利用在激励状态中的分子间相互作用的能量的电子空穴势法进行的计算结果。

这些讲演内容不久将以单行本的形式, 由黎德尔 (Reidel) 负责出版, 将能满足广大研究者的需要。从整体来看, 应该以新理论的手法和非经验性计算为重点。

如果这些一般性的讲演按发表者所属国别来分, 则美国占绝对的优势——共有48篇。接下来是法国32篇、西德14篇。英国、加拿大和苏联各10篇; 西班牙9篇; 荷兰6篇。日本、波兰和比利时各5篇, 其他国家共36篇。

就会议来说, 开会的环境、会场设备、经营以及其他组织工作等是比较令人满意的。但是使人感到遗憾的是: 一般讲演与特别讲演相比 (特别讲演时间比较充裕), 由于受严格的时间限制, 几乎没有讨论的时间。另外, 也没准备预讲稿, 只是个别讲演者自己准备了一些讲义分发, 甚至连特别讲演都是除了题目以外, 其他内容事先都不让到会者知道。这些是会议准备工作中比较欠缺的。

在7月4日的开幕式和10日的闭幕式上公式议事使用的基本上全是法语。开幕式的组织形式完全按照会议干事道顿尔教授的独特意见进行的。富有教授味的演技丰富的致词完全围绕纪念以德·布罗格利事迹为中心的波动力学诞辰50周年, 致词调子定得很高。致词后, 随着近代音乐的伴奏, 是独人芭蕾舞登场。此芭蕾舞速度特征如电子自旋, 最后演员以“ Ψ ”型的姿势结束, 而灯光把其影子映到墙上与事先写在墙上的

$$S\Psi = \frac{h}{2\pi} \Psi$$

中的一个“ Ψ ”重叠,这是相当有趣的一幕。在各教授的致词中,各国语言混杂在一起,其中流畅的日语特别引起会场的注意。

星期日,全部会员分成三个班到近郊去参观旅行,饱赏了富有法国南方特征的景致。另有一夜,全体会员在一名叫卡斯特勒(Castellar)的山间小村里,一边跳民族舞蹈一边聚餐,给我留下了深刻的印象。

最后一天上午进行了表彰式,授与发明 X_α 法的约翰森(Johnson)麻省理工学院(MIT)教授国际量子分子科学学会 1973 年度奖,并有蒙通市市长帕尔美洛(Palmero)先生致词。

蒙通(Menton)是世界有名的疗养地,从尼斯出发经过蒙的加罗坐车约一小时左右就可到了,是一座名胜古迹丰富,风景优美,以美丽的海和独特的景色闻名的法国南部山上的美丽城市。第一次国际量子化学会议可以说是在充满欧洲传统气氛下进行并圆满结束的,在此谨向法国组织委员的努力表示感谢和敬意。第二次国际会议将在美国召开,我们期待着将能按美国作风进行,并且相信肯定会安排得很愉快的。道顿尔教授在致开幕词时提议,第三次会议在日本召开。我作为第一次会议的组织委员中的一份子也希望这种国际会议每次都能在不同的国家召开,那将发挥各个不同举办国的特点,并可参考其他国家的经验。

译自《化学と工业》Vol. 26, No. 10, p. 506 (1973)

译者: 陈慧龄

量子化学和国际会议

福井 谦一

一、化学中的量子化学

不用说,在涉及整个化学领域的学会中,规模最大、最正规的,要数隔年召开一次的“国际理论化学和应用化学联合会(IUPAC)会议”了。明年,此会将在日本召开。笔者曾以特邀讲演者的身份,出席了两次(1971年在波士顿召开的第二十三届会议和1975年在耶路撒冷召开的第二十五届会议)。此处,我想介绍一下量子化学在这两次会议中所占的地位。

在1971年会议上,“有机化学”和“高分子化学”各进行了13~14次讨论会及五次联合讨论会。“有机化学”会议的第一专题是:“量子力学在有机化学方面的应用。”迪尤尔(Dewar)教授、笔者和霍夫曼(Hoffmann)教授被选为主讲演者,共进行了九次演讲。为了配合此专题,在一般性的讲演中,也安排了“理论和量子力学的应用”这一内容,共进行了十二次讲演^[1]。

1975年的会议内容由有机化学、物理化学、医学化学和应用化学四个部分组成。笔者负责有机化学中的“用于有机分子新理论的洞察”,这部分还包括“在有机合成中的计算机和构造决定”,那由尉帕克(Wipke)教授等负责。物理化学那部分,威尔逊(Wilson)教授作了“量子化学五十年”的专题讲演,并进行了专题讨论。普尔曼(Pullman)教授、伯恩斯坦(Bernstein)教授和塞勒姆(Salem)教授等也作了讲演。此外,还有许多分子结构、分光学和分子力学等方面的与量子化学、理论化学有关的一般性讲演^[2]。

从以上情况可以看出,理论化学与化学的各领域都有关系,目前,许多国际会议中都不得不设立了有关部门。笔者根据日美两国签订的“交换著名科学家计划”中交换化学家这一条,曾于1973年9月起,化了两个月的时间,访问了美国各地十八个大学的化学系,遇到了一百九十位左右有机、无机和物理化学者们,使我了解到美国大学的化学实验者们是如何注意最新的量子化学并与理论化学者取得联系的。另外,给了我一个很大的启发,即:必须在有机、无机反应、生化学反应、光反应、触媒以及错体分子束、半导体、离子金属反应、质量分析、核磁共振谱(NMR)和荧光光谱等等领域中使用新的理论方法^[3]。

二、量子化学国际会议

关于量子化学的定期国际集会有:夏季在乌布萨拉(upsala)和冬季在森尼维尔(Sunnyvale)进行的两个讨论会(北大的大野公男教授经常出席)、戈尔登(Golden)理论化学会议(东大的长仓三郎教授经常参加)以及蒙通(Menton)讨论会等。但是,世界各国的量子化学者们聚集在一起象这样大规模的会议,从国际量子化学会议开始召开以来,还非常之少。国际量子化学会议每三年开一次,第一次是1973年7月在法国蒙通市召开的,有39

个国家约四百左右人参加^[4]。

为纪念波动力学创始者德·布罗格利(de Broglie)在法国学士院发表“波动和量子”论文五十周年而召开的第一次国际量子会议,完全是按欧洲的传统有规律地进行的,而且与富有古城味的历史悠久的南部法国风景相结合,造成一种独特的气氛,使会议十分成功。会议的一部分讲演,已以单行本的形式出版了^[5]。

三、新奥尔良会议的特征和意义

第二次国际量子化学会议于1976年4月19日至24日在美国路易安娜州的新奥尔良市召开^[6]。也许是世界性经济情况的缘故吧,这次会议的参加人数反而没有第一次会议多,登记者为22个国家,但总人数不到300名,其中主持国美国就占了190名左右,此外,加拿大27名、法国20名、德国12名等等。日本除了大阪市大学的西本吉助教授、茶水女子大学的细矢治夫教授和笔者以外,还增加了住在国外的诸熊奎治教授、梅山秀明教授、铃木冲教授和高畑勇次教授。这次参加会议的日本比较熟悉的人士有:巴德(Bader)、克利斯托弗森(Christoffersen)、道顿尔(Daudel)、弗罗斯特(Frost)、霍尔(Hall)、哈特曼(Hartmann)、赫希巴克(Herschbach)、赫希菲尔德(Hirschfelder)、霍克(Houk)、卡普勒斯(Karplus)、科托斯(Kotos)、康特基(Kontecky)、洛丁(Löwdin)、麦克威涅(McWeeny)、马利肯(Mulliken)、奥尔诺(Ohrn)、帕尔(Parr)、佩耶立姆霍夫(Peyerimhoff)、波柏尔(Pople)、普尔曼(Pullman)、伦顿堡(Ruedenberg)、塞勒姆(Salem)、舒莱伊(Schleyer)、斯科拉科(Serocco)、范弗拉克(van Vleck)等。

这次,美国方面的执行委员长是(北卡路那 North Calouna)大学的柏尔教授,现场委员长是路易安娜州立大学的波利策(Politzer)教授。

新奥尔良(New Orleans)市位于离密西西比河口170公里远的地方,是美国第二大贸易港口,它是1718年根据那时的城市创建者法国人的意思,以奥尔良(Orlean)君主的名字起名的。它的三面被密西西比河和两个湖包围,处于低湿三角洲地带。因为,在1803年归于美国以前,该城市一直受法国和西班牙统治,所以,它是美国唯一的以法国殖民地的名字遗留下来的地区。目前为至,该城市的一部分地方还使用西班牙语。

国际量子化学会议在离法国区很近的该市最大的旅馆进行。旅馆的诸设备是很完善的,会场原来是两个很大的舞厅。

十九日是登记和招待会,二十日~二十四日上午开了五个专题讨论会,下午和晚上是一般性的讲演会和座谈会。

招待会在法国区中心布尔帮街的下院议员林德(Lindy)博格(Bogg)女士的私宅里进行。这是一个1800年左右建立的风雅家庭,花园池中养有日本金鱼,暮色朦胧的花园一角传来一阵阵幽静的爵士音乐(新奥尔良是爵士音乐的发源地),主人用干酪和葡萄酒款待200名左右的客人,招待会就在这种独特的气氛中进行。

二十一日晚上,全体人员租了一艘名叫“总统号”的汽船,在河中航行了三个小时,欣赏了密西西比河的夜景。那一夜,除了鸡尾酒、爵士音乐和跳舞等娱乐外,还使许多人得到了相互认识的机会,这是学会的一大收获。

二十二日下午,大家又一起坐汽车访问了密西西比河上流一些古老的农家,使人回忆起

十九世纪初开发农园的情景。在这些农家中,专门安排着一些向导,这些农家已成了人们游览的场所。因为正碰上春季诸圣节的开幕日,所以二十三日晚上没有安排会议,大家又一同到街上观光去了。只见法国区到处是穿着十九世纪初服装的妇女们乘着花车的队伍、胸前挂着缎带乘着马车的当地有声望的人士们的队伍、吹奏乐团队、小女孩们的队列以及挺着胸骑在马上仪仗队在游行。被称为“克利奥尔种”的初期法国移民的子孙至今在当地还很有势力,在这种节日中,“克利奥尔种”还占着主要地位。

如同上面所介绍的那样,这回与第一次国际化学会议不同,这次会议完全是在轻松愉快及美国派头十足的气氛中进行的。

四、会议内容——量子化学的现状

如果分析一下新奥尔良会议的内容,基本上就能够知道目前世界上是如何重视和关心量子化学的。

这次会议形式是每个讨论会由两部分组成,一部分是主席用十五分钟时间作序论性或概括性、补充性讲演,另一部分是各有三名特邀讲演者,每人用四十分钟时间(其中十分钟是讨论或补充说明)进行讲演。

第一个专题讨论会题目是“量子化学的基础”,由主席伦顿堡主持会议。会上,特邀者麦克威涅讲了电子相关的最新研究结果;道顿尔阐述了化学结合所保持的各种侧面;奥尔诺(Ohrn)介绍了不使用波动函数的量子力学方法。

第二个专题讨论会题目是“分子散射”,赫希菲尔德当主席,会上,赫希巴赫讲了分子束化学;W. 米勒(Miller)讲了半经验的碰撞论;R. 莱文(Levine)讲了化学反应性和化学选择性。

第三个专题讨论会题目是“量子有机化学及更深一步的量子化学”,普尔曼教授主持会议。会上,霍尔讲了大分子的计算方法;普尔曼夫人讲了溶剂效果的量子化学;克利斯托弗森讲了量子药理学。

第四个专题讨论会题目是“热以及光化学过程中的势面、转变状态和中间体”,卡普勒斯当主席。会上,皮尔·英霍夫(Peyer Imhoff)女士讲了基底以及激发状态的势面;塞勒姆讲了有机化学中的转变状态和反应机构;施莱耶(Schleyer)讲了正离子分子的构造和能量。

最后一个专题讨论会题目是“表面的量子化学和催化”,笔者被选为主席。会上库脱基(Koutecky)介绍了表面量子化学的方法;J. R. 施里弗(Schrieffer)阐述了化学吸附作用中的结合本性;约翰逊(Johnson)介绍了分子群和催化活性^[7]。

一般性讲演分八个会议进行,共计一百四十二次。每次讲演包括提问约为十二分钟时间。会议主席分别是:弗罗斯特、科托斯、巴德(Bader)、宾盖尔(Bingel)、马尔德(Mulder)、亚历山德鲁夫(Alexandrov)、西本、伯顿(Burton)这八位教授。

另外还举行了两次壁报会议,每次一小时。会上,有11人同时进行宣讲。一小时中有三批人进行了演讲。两次壁报会议的发言稿有六十五篇。这种壁报会议形式与一般性的、没有充分时间的讲演会相比,因为讲演者能在自己位置上有效地利用黑板、布告牌以及听者用的10~20把椅子,又能在比较自由的气氛中进行说明、与提问者进行充分的交流,所以很受

大家欢迎。

一般性讲演和壁报发言稿加在一起, 共计 207 篇。如果允许带有主观意见进行分类的话, 这 207 篇稿子可大致分为: 关于量子化学的基础、方法、计算法等为 40 篇左右(其中关于电子相关的较多); 关于原子以及分子分光学的约 25 篇(包括关于核磁共振谱 NMR 的); 关于无机、有机、配位化合物的电子状态、构造、性质的约 49 篇; 关于化学反应、碰撞、反应路、化学平衡、催化物和量子化学应用的约 53 篇; 关于激励和缓和、光化学过程的约 8 篇; 关于分子间力、溶媒效果、液体和固体等约有 29 篇。从整个内容来看, 最引人注目的是: 有利于量子化学新方法的展开方面、反应和碰撞及激励等动的行为方面、相互作用系的分子环境方面和从理论和应用上对分子性质进行说明等方面。

壁报会议最近已不少见, 但是在这次学会上还是第一次尝试。在此, 笔者想介绍一下这种会议的活跃场面。

在壁报会议上, 你能够看到象洛丁那样的专家在用讲解的形式, 说明行列代数法; 而有些权威教授则先让学生作专题说明, 自己再进行补充说明; 还有些德高望重的教授, 如马利肯和范弗拉克教授等, 则正在走访各个小组, 并且热心地听他们的演说; 弗罗斯特教授(西北大学退休教授)正用满意的眼光欣赏着自己的学生在发表演说; 有人则一上来就问: “马利肯先生, 您对 $\times \times \times$ 问题是否精通?” 如果回答: “不太懂。”则这人便会说: “是吗? 那么, 我来作一下说明, 好吗?” 然后便作了补充说明。总之, 壁报会议给人的感觉是几个小型的讨论会能同时进行, 其有效性已被证实。这种会议形式将供给今后的国际学会作参考。

五、对我们最有关系的量子化学

在新奥尔良学会上, 因为专家们比较集中, 所以发表了大量的高度理论性方面的研究论文。而且, 不仅仅限于此, 还发表了不少一般化学者很感兴趣的研究论文, 下面作一些介绍。

佩恩西尔瓦尼(Pennsylvania)州立大学的 J. P. 洛(Lowe)教授使用最低空白轨道(LUMO)的符号关系论述了进入这个轨道的电子稳定性, 把它与电子亲和力数值的大小相结合。他把这种稳定性理论称作 QMOT (Qualitative Mol. Orb. Theory 的简称, 即定性分子轨道理论)。这样就把《化学和工业》杂志上曾连载的“用图来考虑量子化学”^[9]的思想表达法和轨道法统一起来, 而且只要有分子的形状和最低空白轨道图就行了。杜邦(Du pont)的戈登(M. D. Gordon)先生在与发表了螺旋共轭理论而出名的西门斯(Simmons)和福永两博士合著的文章中, 使用最高被占轨道(HOMO)和最低空白轨道相互作用的观点, 证明了螺二环壬四烯(Spirobicyclononatetraene)的二量化速度比三烯和二烯的二量化速度快 200 倍。

路易斯安娜州立大学的霍克(Houk)教授用最高被占轨道-最低空白轨道相互作用法, 详细地研究了各种环式附加反应的迁移状态, 出色地说明了定向性、选择性等反应性细节问题。

坎塞斯大学的 R·E·克利斯托弗逊教授在关于量子药理学的特邀讲演中指出, 虽然在化学构造和药理活性关系中有许多复杂因素, 但是量子化学的考察特别是限界电子分布对其解释仍是有用的。关于 LSD 等色胺诱导体的幻觉作用和最高被占轨道之间的关系森特-乔

尔吉 (Szent-Györgyi) 等早就指出过了。巴黎大学的塞勒姆在一次特邀讲演中也曾指出过最高被占轨道-最低空白轨道相互作用在有机反应机构中的重要性。

麻省理工学院的约翰逊 (K. H. Johnson) 在关于催化活性和金属束的电子状态特邀讲演中, 论述了费密准位附近限界轨道群的重要性。乍一看, 固体触媒的理论等很难与量子化学相结合, 实际上, 现在, 这个距离已越来越短了。

认为量子化学是一门很玄的学问的时代已过去了。近年来, 对量子化学的实用性已有所认识, 这主要是正确使用轨道概念的方法得到发展的缘故。最近, 美国在化学会志论文内容记述方面, 很多都是使用轨道概念论的。如果把十年前的美国化学会志 (JACS) 与目前情况作一比较的话, 会发现明显的差别, 可以预料, 这种倾向将越来越明显。

量子化学就是这样不知不觉地深入到化学的广大领域中去的。那种令人头昏的庞大的计算全由专家们负责, 而切身问题的解释及研究计划是量子化学的主题。美国早就开始给量子化学者们研究公害问题的研究费了, 但日本还行不通。举一个比较现实的问题为例吧! 如果把空气中的氧能通过但氮不能通过的薄膜的原理和构造作为分子间相互作用的问题从理论上研究的话, 结果是怎样的呢? 在新奥尔良学会上发表了从理论上研究氢是否能进入金属束的结果, 明确了如果把只有氧能通过的薄膜装在发动机等上的话, 氮氧化物的问题及不完全燃烧的问题就能解决了。这方面的实验性研究也已开始了。

六、三年后的量子化学——京都会议

虽然, 到国外去旅行总是一件麻烦的事, 但是第二次新奥尔良会议仍有许多著名学者及后起之秀来参加, 所以这次会议仍可称是一次盛会。

由于大家的一致要求, 第三次会议将于 1979 年 10 月 29 日到 11 月 3 日在京都召开。4 月 24 日下午的第二次国际会议闭幕式上, 普尔曼会长要我正式提出第三次会议在日本召开的要求。会议期中, 我已听到许多人讲希望能在日本开一次会。鉴于时势关系, 我看会议的准备工作的确费很大的劲。我们衷心希望能得到大家的支持和援助, 并热烈欢迎各位积极参加。

参 考 文 献

- [1] 所有的特邀讲演稿都收集在 XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem (IUPAC), Butterworths, London, 上。
- [2] 全部特邀讲演都登载在 Israel J. Chem, 14(1975) 上。
- [3] 福井谦一, 日本学术振兴学术月报, 26, 678(1974)。
- [4] 福井谦一, 化学と工业, 26, 620(1973)。
- [5] R. Daudel, B. Pullman, Proc. 1st Intern. Congr. Quant. Chem., Menton 1973, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht (1974)。
- [6] 福井谦一, 化学と工业, 昭和 51 年 6 月号报告。
- [7] 特邀讲演和主席讲演以单行本形式最近由 Reidel 出版。
- [8] 关于讲演内容, 福井谦一, 分子科学研究会サーキュラー No. 17(1976) 里有报告。
- [9] 参考福井谦一, 化学と工业: 连载讲座 '用画来考虑的量子化学' 昭和 51 年 4~11 月号。

译自: 《化学》Vol. 31, No. 7, (1976)

译者: 陈慧龄

量子化学的最近动向

西本吉助

一、量子化学的发展概况

1927年海特勒(Heitler)和伦敦(London)^[1]在德意志物理学会杂志《物理学》中发表了“带电中性原子相互作用和无极性化学结合的量子力学研究”一文,首先用量子论的观点阐明了共价结合的本质,至今已整整50年了。1916年,比较熟知初等化学的路易斯(Lewis)^[2]发表了共价结合的观点。说起五十年,好象已是很久以前的事,但是,量子力学的观点在化学上的广泛渗透,还是比较近期的事情。现在年龄在四十二、三岁以上的人以前学习化学主要是学习经典的共价结合、离子结合、配位结合等,所以常听他们说波动函数与化学联系不起来。但是,现在单电子波动函数的原子轨道和分子轨道已出现在高校化学教科书中,看来量子论的观点是能够被当代的学生接受的。

众所周知,在1920年,使理论化学工作者所震惊的海特勒-伦敦理论也由于在大分子应用中遇到了非常复杂的问题,因此再也没有引起人们的重视,而以原子轨道的观点发展到分子中的分子轨道理论成了量子化学的主体。最近量子化学之所以惊人地得以普及,其中人们对它重要性的认识是一原因,但主要的是电子计算机的迅速发展。二十年前,用手摇计算机计算需化一个月时间,现在用电子计算机一秒钟之内即可完成。1959年,在美国的科罗拉多(コロラド)大学举行的分子量子力学学会^[3]上,已故的大量子化学家库尔森(Coulson)发表了很悲观的演说,即世界上所有的纸都用上还不能计算出Fe原子精确波动函数。现在这种说法已成为古话了。如果采用现代大型计算机IBM 370,或者日本M系列型计算机的话,即使计算十亿位积分也是不难的。从高速度发展的电子计算机性能来看,也许将来对相当大的分子也容易计算了。

现把现代的量子化学概述如下:

1. 分子轨道(MO)理论的发展

库尔森(Coulson)和朗格脱-希金斯(Longuet-Higgins)等人在1947~1949年间把海特勒(Heitler-London)理论诞生后不久建立的分子轨道法应用在共轭二重结合系有机化合物上获得了成功。他们省去了复杂的积分计算,采用由实验数据来决定参数,故称之为经验的分子轨道法(即休克尔分子轨道HMO法,发展的休克尔分子轨道EHMO法等)。直到1951年卢瑟恩(Roothaan)^[4]确定了自洽场-分子轨道(SCF-MO)法(亦称哈特里-福克-卢瑟恩法,或者HF法),在此基础上,1953年帕里斯-帕尔和波柏尔(Pariser-Parr和Pople)仿效休克尔分子轨道(HMO)法,巧妙地引用了实验数据,发明了半经验的自洽场-分子轨道(SCF-MO法)和帕里斯-帕尔和波柏尔(P-P-P)法。这个理论近似于 π -电子法,但在1965年波柏尔等人发表了关于考虑整个原子价电子的半经验自洽场-分子轨道(SCF-MO)法的全略微分重叠(CNDO)法和间略微分重叠(INDO)法,并广泛地应用在研究化学反应和分子间

相互作用方面。理论当然也是一个方面,另外应尽可能向排除经验的参数方向发展。实际上,随着电子计算机的迅速进步,分子轨道计算已跨入了非经验的分子轨道法(即从头计算分子轨道法)时代。应用高斯(Gaussian)型原子轨道的从头计算分子轨道法的计算效率是相当好的。例如,我们研究室计算本征值时,求SCF-MO所需时间是用全略微分重叠(CNDO)法计算时的2倍,在北大的大野研究室开发的程序JAMOL,目前看来要化费相当多的计算时间。但是,它对于吡咯、吡啶等电子状态的计算,已获得了用半经验法所得不到的新情报,这一点已引起了兴趣。总之,如果计算时间相差不多的话,显然从头计算法要比半经验法好。作者在1976年4月出席了美国新奥尔良(New Orleans)举行的第二次国际量子化学会议,亲眼看到了从头计算分子轨道(MO)法的广泛普及情景,我深感日本这方面工作的落后。但是,1976年9月在小谷、大野两教授的努力下,在日本北海道举行了理论化学王子国际讨论会(题目是理论和分子电子结构从头计算法),以克莱门蒂(Clementi)为首的许多外国人参加了这次讨论会,这对于日本量子化学是非常好的促进。

2. 新的理论

由于分子轨道(MO)法原来就是近似单电子法,因此对于分子间相互作用等重要的电子相关(即电子是相互排斥的,它在同一时刻、同一场所存在的几率是极小的)问题,还必须另作考虑。早就有配位间的相互作用法作为这方面的研究方法,但是在场量子论中应用的种种技术方法[如格林函数法,运动方程式法,与时间有关的哈特里-福克(Hartree-Fock)法等]是容易获得相互作用的物理描像,这将可能成为量子化学的支柱之一。只要解出包含时间在内的薛定谔(Schrödinger)方程式,化学上的所有问题就都可以解决了。然而,因为这是不可能的,所以许多人在辛勤地工作着。不少人想利用电子计算机的超能力(表示比人计算数值的能力强得多的意思),求解薛定谔方程式的数值。为此,又出现发展凯利(Kelly)法的振动论,斯莱特-约翰逊(Slater-Johnson)的自洽场- X_α (SCF- X_α)法等。另外,也有人试图用李代数建立更加统一的分子轨道(MO)理论。

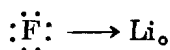
3. 应用

在分子轨道(MO)法应用中出现了被称为划时代的立体特异反应的分子轨道(MO)理论,该理论是在伍德沃特-霍夫曼(Woodward-Hoffmann)原则的基础上提出来的,至今已有12年了。理论当然是一个方面,但更重要的是定性的研究应该不断地向定量研究方面发展。现在,对分子间相互作用和化学反应的电位曲面进行了计算并着手对于引起化学反应的推动力、化学反应的配向性和立体选择性等的非经验研究。这种研究,如果没有一定的理论依据,那末就没有说服力。然而,在电子计算机内有绘图器,那就很方便了。它可把数字绘成图。当看到电子计算机内绘图器画出清晰的电位等高线图时,自然而然地会感到好象被引入了化学世界中。

样样都想写,然而什么都写不具体,只是根据欣奇利夫(Hinchliffe)和多布森(Dobson)^[6]的评论,选择了引入注目的绘图部分分析了一下化学结合的状态。

二、波动函数的化学解释

在古典的化学结合论中,一直认为LiF的结合是典型的离子结合。但是,以LiF分子而存在这一事实已被证实一般按常识考虑这种分子的结合形式该是配位结合即



用分子轨道理论来考虑,大致有以下这样的变化:

1. 球状 Li^+ 和 F^- 离子

↓引起极化

2. 变形的 Li^+ 和 F^- 离子

↓共价结合(或配位结合)

3. LiF 分子

根据路易斯(Lewis)共价结合的理论,原子价电子应为二个原子中共有的质点。在量子论的化学结合论中它就是云。它在空间中充分而广泛地存在,这是众所周知的。从物理观点来说,电子云是一种几率的分布,而在化学上则把它称为一种电子密度的分布,这样较容易理解。当画出 LiF 的电子密度分布 $P(xyz)$ 和各离子 Li^+ 、 F^- 的电子密度分布(当然是球状) $P_0(xyz)$ 之差,即 $\Delta P = P - P_0$ 。一眼就可以看出 Li^+ 和 F^- 形成配合结合的状态,即在它的空间中原子价电子偏向何方。 LiF 的 ΔP 如图 1 所示。

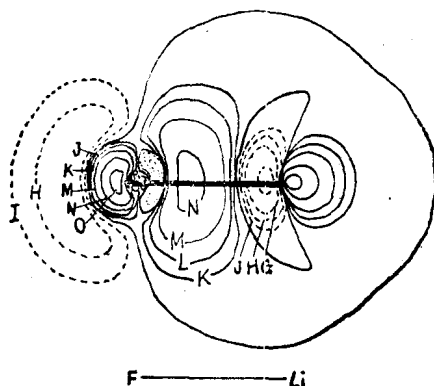


图 1 用从头计算分子轨道(MO)法计算 LiF 的 ΔP
实线 $\Delta P > 0$, 虚线 $\Delta P < 0$, 等高线是从 0.1 电子/ $\text{\AA}^3$ 引出

由图可以看出,原子价电子总的是从 F 流向 Li , 而堆积于 Li 和 F 之间, 形成配位结合。但是, 奇妙的现象是 F^- 和 Li^+ 在靠近原子核的地方, 在结合区域的一边电子密度分布反而减少, 而在相反的一边电子密度分布则增加。也就是引起了如下的极化:



这一点暗示了 σ 型配位结合是不稳定的。实际上, 只取 π 型原子价电子来画出 ΔP 图时, 其结果如图 2 所示。 LiF 的结合是 π 型配位结合, 这是重要的。这样一来, 在古典化学结合论中不能认识的问题, 通过用分子轨道(MO)计算可以不断地搞清楚。

综上所述, 量子化学一方面是以统一理论为目标而发展, 另一方面, 它的成就在于能通过电子计算机的绘图, 具体地画出图案, 通过人的视觉来思考, 从而令人感兴趣。

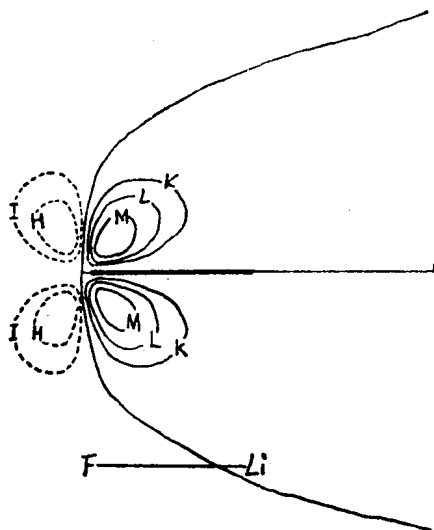


图2 LiF 分子的 π -电子的 ΔP 等高线与图1 相同

参 考 文 献

- [1] W. Heitler, F. London, Z. Physik, 44, 455(1927).
- [2] G. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 38, 762(1916).
- [3] C.A. Coulson, Rev. Modern Phys., 32, 170(1960).
- [4] C. C. J. Roothaan, ibid., 23, 69(1951).
- [5] R. B. Woodward, R. Hoffmann, 87, 395, 2046, 2511, 4388(1965).
- [6] A. Hinchliffe, J. C. Dobson, Chem. Soc. Rev., 5, 79(1976).

译自《化学》，No. 5, p. 346~348 (1977)

译者：孙先良 校者：林琼珠