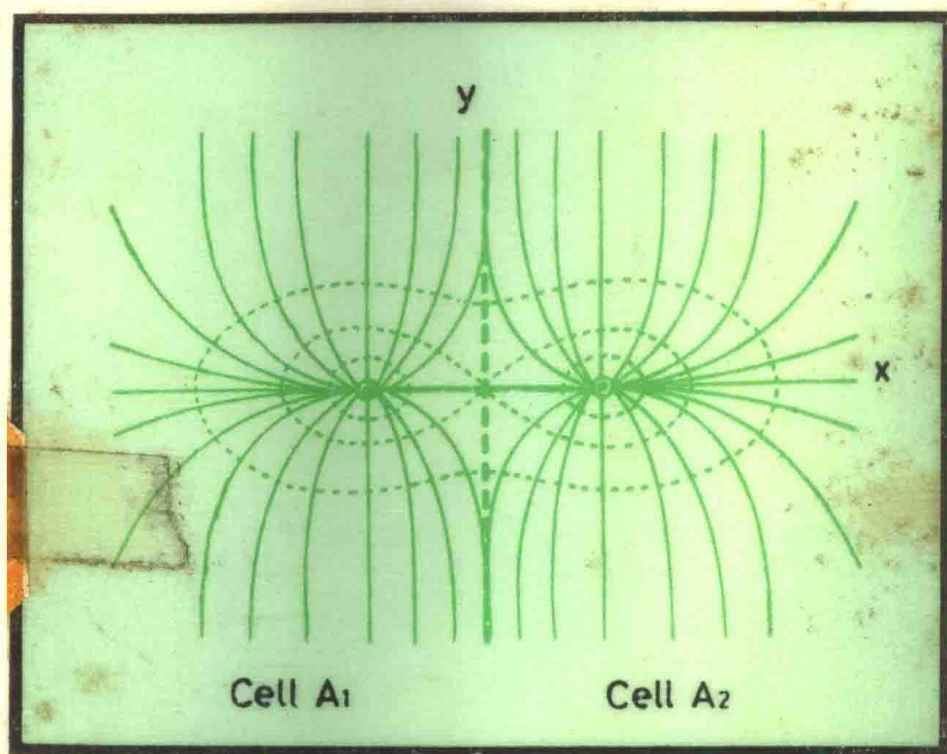


诺贝尔化学奖获得者 福井谦一 及其学派八十年代论文选

〔日〕福井谦一 等著
刘靖疆 译



诺贝尔化学奖获得者
福井谦一及其学派八十年代论文选

(11) 福井谦一 等著
刘靖疆 译

南开大学出版社

诺贝尔化学奖获得者
福井谦一及其学派八十年代论文选
福井谦一 等著
刘靖疆 译

南开大学出版社出版
(天津八里台南开大学校内)
新华书店天津发行所发行
天津牛家牌印刷厂印刷

1988年5月第1版 1988年5月第1次印刷
开本: 850×1168 1/32 印张: 6.625插页1
字数: 162千 印数: 1—2,000
ISBN7—310—00031—5/O·7 定价: 4.00元

序 言

一些由日本科学家和我本人撰写的论述量子化学的文章，已被一位中国专家译成汉语，并且累集成册，这是一件极大的快事。译者的这番努力将使优秀的中国青年学生能够通过本国语言使用这些论文。

几年来，对于中国科学家在理论化学方面的成就，我一直予以高度评价。我在1980年和1984年两次感受到访问中国的快乐，有机会参观了一些大专院校，并加深了对一些人的友情。每次访问，那些历史上的丰功伟绩、悠久的文化遗产以及美妙壮丽的自然风景，给我留下了深刻的印象。

谨向直接担负翻译重任的南开大学刘靖疆教授致以深深的感谢。

福井谦一

于日本京都

1985年11月27日

Preface

It is my great pleasure that a collection of papers on quantum chemistry written by a few Japanese scientists including myself has now been translated by a Specialist into Chinese in a form of a book. An effort as this will enable many young, excellent Chinese students to utilize these papers in their own language.

Since years, I have highly evaluated the achievement made by Chinese scientists in the field of theoretical chemistry. Also I already experienced the joy of visiting China twice, namely in 1980 and 1984, having the opportunity to see a number of institutes and universities and to deepen the friendship with many people. On the occasion of every visit, I was given a strong impression by the enormous historical, cultural thing inherited for a long time, as well as by the beautiful and magnificent landscape.

To professor Liu Jing-Jiang of 南开 University, who has directly engaged in such a laborious work of translation, I should like to pay my respects with deep appreciation.

November 27, 1985

Kyoto, Japan

Kenichi Fukui

主要作者简历

福井谦一

- 1982— 京都技术学院院长
- 1985— 京都基础化学研究院理事
- 1980— 美国国家科学院外籍院士
- 1970 国际量子分子科学研究会会员
- 1981 诺贝尔化学奖
- 1941 京都帝国大学工程学院科学学士
- 1948 京都大学哲学博士
- 1943—45 京都大学讲师
- 1945—51 京都大学副教授
- 1951—82 京都大学工学院教授

诸熊奎治

- 1976— 分子科学研究所教授
- 1985— 国际量子分子科学研究会会员
- 1957 京都大学工学院科学学士
- 1963 京都大学哲学博士
- 1962—66 京都大学助理研究员
- 1967—69 美国罗契斯特大学助教授
- 1969—71 美国罗契斯特大学副教授
- 1971—76 美国罗契斯特大学教授

藤本 博

- 1982— 京都大学分子工程部副教授
- 1963 京都大学工学院科学学士
- 1968 京都大学哲学博士
- 1968—82 京都大学助理研究员

Kenichi Fukui

- 1982- President, Kyoto Institute of Technology
- 1985- Member of Board, Institute for Fundamental Chemistry,
Kyoto
- 1980- Foreign Member, National Academy of Science, U.S. A.
- 1970- Member, International Academy of Quantum Molecular
Science
- 1981 Nobel Prize in Chemistry
- 1941 B.S. Faculty of Engineering, Kyoto Imperial University
- 1948 Ph.D. , Kyoto University
- 1943-45 Lecturer, Kyoto University
- 1945-51 Associate Professor, Kyoto University
- 1951-82 Professor, Faculty of Engineering, Kyoto University

Keiji Morokuma

- 1976- Professor, Institute for Molecular Science
- 1985- Member, International Academy of Quantum Molecular
Science
- 1957 B. S. , Faculty of Engineering, Kyoto University
- 1963 Ph.D., Kyoto University
- 1962-66 Research Associate, Kyoto University
- 1967-69 Assistant Professor, University of Rochester, U.S. A.
- 1969-71 Associate Professor, University of Rochester, U.S.A.
- 1971-76 Professor, University of Rochester, U.S.A.

Hiroshi Fujimoto

- 1982- Associate Professor, Division of Molecular Engineering
Kyoto University
- 1963 B.S. Faculty of Engineering, Kyoto University
- 1968 Ph.D., Kyoto University
- 1968-82 Research Associate, Kyoto University

译者前言

福井谦一教授是日本著名的量子化学家，曾因前线轨道理论而获得1981年诺贝尔化学奖。目前，HOMO、LUMO已成为化学家手中的通用工具，而常见于化学文献之中。

本论文选收集了福井学派八十年代以来的论文及综述性文章共九篇。介绍了该学派在四个方面的工作进展。第一方面是内禀反应坐标（IRC）理论，它是福井教授的又一创造性贡献。IRC以一条零动能的经典轨迹，明确地把反应物，过渡态及产物联系起来。第二方面是前线轨道理论的新发展——相互作用前线轨道。它对正则分子轨道的离域性及化学反应性能的定域性（基团性），二者之间的统一给出了很好的解释。第三方面是分子间相互作用的研究，包括弱相互作用及化学反应，SCF MO理论及CI理论。这些工作对分子间相互作用的本质提供了很有用的研究方法，并提供了一些典型结果。第四方面是化学反应势能面。在从头计算基础上的能量梯度法能很好地确定反应物、活化络合物及产物的几何构型。再借助IRC便可唯一确定它们之间的联系。故可判断一些猜测的活化络合物和反应路线的正确性。在一些文章中还对量子化学及某些分支作出了展望。

福井谦一曾经说过：“化学被认为是一门‘不实验看看就不明白的学科’。而量子化学则以其尽可能确切的道理弥补了这个欠缺，在使化学成为一门更透彻的、可预见的学科中起了作用。”可以看到，福井学派的工作本身也正在为此作出贡献。

承蒙福井谦一教授为本书写了序言。诸熊奎治教授和藤本博教授推荐了有关文章。诸熊奎治教授提供了主要作者简历。本书的出版一直得到刘若庄教授的关心和支持。序言特请译者的英语老师赵树莘先生译出，以示纪念。潘忠诚副教授参加了“化学反应途径——IRC近似”及“分子间相互作用的能量分解”二文的翻

译工作。另外，在南开大学出版社总编辑兼社长来新夏教授和编辑室主任、责任编辑王真副编审的关注和安排下，本书得以顺利出版。对上述各位的支持，译者表示衷心的感谢。

序言英文原稿中保留了原有的手书“南开”两个中文字，作为中日交流和友好的象征。

限于译者水平及时间仓促，会有错误及不当之处。敬希国内专家及读者指正。

刘靖疆

于南开园

目 录

序 言

主要作者简历

译者前言

化学反应途径——IRC近似 (1)

相互作用前线轨道 (20)

化学反应中分子活性区域的理论辨析 (26)

通过轨道的分子相互作用 (36)

反应中化学键形成和破坏的理论见解 (73)

分子间相互作用的能量分解 (91)

化学反应的势能特征 (123)

化学反应的势能面 (149)

关于化学反应的势能面

—— CH_3 和 SiH_3 的二聚,在气相原子簇中的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应和在过渡金属
络合物中CH的活化 (178)

化学反应途径——IRC近似

福井谦一

(KENICHI FUKUI)

Eyring^[1]的绝对速率理论，在本质上是与处于反应体系的“势能面”上的一个特定态，即“过渡态”的概念相联系的，它为研究化学反应提供了非常有用的理论工具。为了由理论上得到绝对速率，应包括如下步骤：

- (i) 计算出用原子坐标表示的势能函数；
- (ii) 得到过渡态、反应物以及生成物的点；
- (iii) 明确地确定出连接相应的稳定点和过渡态点的反应途径；
- (iv) 用合适的量子统计学近似，计算核沿反应路径重新排列的绝对速率。

现代从头计算的量子化学方法，可以在Born-Oppenheimer近似^[2]的基础上，计算具有固定核排列的分子系统总能量——绝热势 V 。我们用由 $3N$ 个笛卡儿坐标 $X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha (\alpha = 1, 2 \cdots N)$ 进行空间定位的， $3N$ 维构型空间中的一个点来表示由 N 个核组成的化学反应体系的核构型。势能函数 V 可用 $X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$ 表示，而且我们可以得到平衡点使其满足：

$$\frac{\partial V}{\partial X_\alpha} = \frac{\partial V}{\partial Y_\alpha} = \frac{\partial V}{\partial Z_\alpha} = 0, (\alpha = 1, 2 \cdots N)$$

计算能量梯度和确定平衡点的实际方法已有人提出^[3]。

在(i)与(ii)两个步骤的结果已经建成的基础上，现在讨论

的目标是(iii)与(iv)两个步骤。分子在彼此反应的同时伴有在平衡构型附近的振动,绕质心的整体转动以及所有自由度中的能量交换。分子的核构型更换是如此的多变,以致难以用一个简单的经典运动图像加以想象。另一方面,化学反应途径是一个具有来自经验观察所确定的基础的概念。如何将这种反应途径的经验概念与相适应的理论处理模型联系起来,是一件与化学有深切关系的事。为了确定反应途径,曾提过一些不同的近似[4-7]。在这里只讨论我们的“内禀反应坐标”或IRC近似。

IRC近似是以经典运动方程为基础的。方程写为:

$$\frac{d}{dt}(M_{\alpha}X_{\alpha}) = -\frac{\partial V}{\partial X_{\alpha}}, \quad \text{等。}$$

考虑核从给定点以无限小速度的运动。对于小的时间间隔,核的速度由下式给定:

$$M_{\alpha}X_{\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial X_{\alpha}}\tau + \text{常数}, \quad \text{等。}$$

因为根据假设,核以无限小速度开始运动,即在 $t=0$ 时, $X_{\alpha}=0$,故积分常数应为零。由这种增量变化引进“内禀运动”的概念。

由此我们便得联立方程组: [8]

$$\dots = \frac{M_{\alpha}dX_{\alpha}}{\frac{\partial V}{\partial X_{\alpha}}} = \frac{M_{\alpha}dY_{\alpha}}{\frac{\partial V}{\partial Y_{\alpha}}} = \frac{M_{\alpha}dZ_{\alpha}}{\frac{\partial V}{\partial Z_{\alpha}}} = \dots \quad (1)$$

如果我们采用“质量加权”笛卡儿坐标 x_i ($i=1,2,\dots,3N$), 其中

$$M_{\alpha}^{1/2}X_{\alpha} = x_{3\alpha-2}, \quad M_{\alpha}^{1/2}Y_{\alpha} = x_{3\alpha-1}, \quad M_{\alpha}^{1/2}Z_{\alpha} = x_{3\alpha}$$

方程组(1)变为:

$$\frac{dx_1}{\frac{\partial V}{\partial x_1}} = \frac{dx_2}{\frac{\partial V}{\partial x_2}} = \dots = \frac{dx_{3N}}{\frac{\partial V}{\partial x_{3N}}} \quad (2)$$

具有动能表达式:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{x}_i^2$$

这个公式的基本思想曾于1970年提出[9],而且这个从一个稳定平衡点到达一个过渡态点的方程的解被称作“内禀反应坐标(IRC)”[10]。方程(1)以及方程(2)可以称作“IRC方程”。它们被认为是确定反应途径的域的中心线的基本方程,因为IRC表示反应体系的无振动、无转动的运动途径。IRC方程除了IRC外还有无限多个解,这些解通常称作“亚-IRC集”(“meta-IRC's”)[11]。

IRC的性质

我们以 ds 表示质量加权笛卡尔构型空间中的无限小距离。如果以 $d\tau$ 表示方程(2)的每一侧,便有如下关系:

$$ds^2 = \sum_{i=1}^{3N} dx_i^2 = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)^2 d\tau^2 \quad *$$

它在一个亚-IRC (meta-IRC) 上成立。亦应注意到,对于亚-IRC关于参数 τ 存在着一个有用的关系式:

$$d\tau = \frac{ds}{\frac{dV}{ds}} \quad (3)$$

这是因为在一个亚-IRC上我们有:

$$dV = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial V}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)^2 d\tau$$

因此,我们可以将IRC方程表示成另一种简洁形式:

$$\frac{dx_i}{ds} = \frac{\frac{\partial V}{\partial x_i}}{\frac{dV}{ds}} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (4)$$

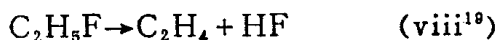
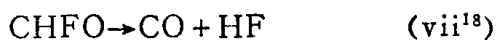
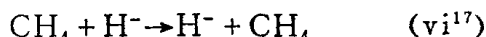
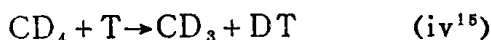
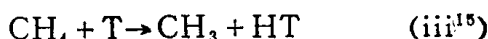
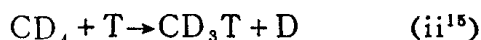
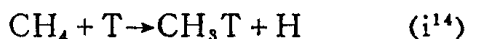
如果空间具有度规 $ds^2 = 2T dt^2$,则IRC表示的是势能梯度 dV/ds 成为极值的途径。[9,13]由这个意义上,从过渡态点下降的

* 原文中误印为 $\left(\frac{\partial V^2}{\partial x_i} \right) d\tau^2$ 。

IRC可以称作“最陡下降途径”。由方程(3)明显可见,如果在反应系统的几何参数上存在的对称性沿IRC守恒的话,则轨道对称性也沿IRC守恒[9,13]。

反应的各态历经图

方程(1)或(2)构成一微分方程组。如上所述,它们有无限多条曲线的解。如果我们从过渡态出发,通过数值梯度计算,沿IRC方程给定的方向依次连接相邻的一些点,便很容易得到与RC对应的特解。曾在一些文章里[14-19]研究过下面一些例子。在那里给出了反应分子的几何参数沿IRC的变化:



对化学反应描绘IRC的过程称作“反应的各态历经图”。[15]

这种IRC的计算可确定反应体系的能量和几何参数。沿IRC的能量变化给出势垒的形状。在此情况下,由势垒宽度可提供有关同位素效应的信息[15]。例如曾研究过甲烷-氟反应中的氘代效应[15]。在提取模式((iii)与(iv))中,在到达反应的过渡态之前势垒明显加宽,然而对于置换模式((i)与(ii)),甚至比提取情况更明显,则在过渡态之后发生。这些结果暗示,质量效应主要地与C—H伸展模式有关。在提取中此效应被将要形成的H—T键上的效应所降低,而在置换情况下要加上CH₃在反转中的效应。

沿IRC的几何参数一旦被确定,我们就可以讨论作用在原

子上并使它们移动的力^[14]。用将电子密度分为包括交换、离域和极化等项^[20]的方法，以分配势能梯度。通过这种处理，就可以用轨道相互作用^[21]来讨论对给定反应途径有利与不利的原因。例如，在甲烷-氟反应(i)的情况下，曾定量地指出过在甲烷中 $3a_1 \rightarrow 4a_1$ 局部激发组态有重要意义。^[14]

只要愿意，我们可以将 IRC 近似与特殊轨道相互作用^[8,21]——最高占有的分子轨道(HOMO)和最低未占有的分子轨道(LUMO)的相互作用——的研究结合起来，以期讨论反应途径的性质和那种反应的详细机制。对沿反应途径的每种几何构型，可以确认一种特殊轨道相互作用的重要性^[22-25]。最近的对每个反应物分子的一个“相互作用前线轨道”^[26]或“相互作用和杂化分子轨道”^[27]的直观的形象图的观察研究，有助于阐明化学反应的机制。一种能显示化学反应基本面貌的有生气的图像，将是一种有效的富于启发性的手段。

用内坐标的 IRC 方程

虽然在反应各态历经图中应用 $3N$ 笛卡儿坐标大致不会碰到重大困难，但它显然不适于讨论势能面，因为这些坐标包含移动和转动。于是，就应该从整个反应体系中减除移动和转动，使变量的数目减少到 $3N-6$ 。

研究一下任何一个足够用来唯一地描述反应体系的核排布的坐标集合。以 $q_1, q_2 \dots q_n (n = 3N - 6)$ 表示这些坐标，它们可用 $3N$ 个笛卡儿坐标 $X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$ 表示。于是得到下列关系式：

$$dq_i = \sum_{\alpha=1}^N \left(\frac{\partial q_i}{\partial X_\alpha} dX_\alpha + \frac{\partial q_i}{\partial Y_\alpha} dY_\alpha + \frac{\partial q_i}{\partial Z_\alpha} dZ_\alpha \right) \quad (i = 1, 2 \dots n) \quad (5)$$

依照Eckart^[28]我们加上如下六个关系式：

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} dX_{\alpha} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} dY_{\alpha} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} dZ_{\alpha} = 0$$

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} (Y_{\alpha} dZ_{\alpha} - Z_{\alpha} dY_{\alpha}) = \sum_{\alpha} M_{\alpha} (Z_{\alpha} dX_{\alpha} - X_{\alpha} dZ_{\alpha}) = - \sum_{\alpha} M_{\alpha} (X_{\alpha} dY_{\alpha} - Y_{\alpha} dX_{\alpha}) = 0 \quad (6)$$

这样就可保证一个总动量为零和总角动量为零的运动。注意，由方程(1)给出的增量满足方程(6)的关系^[8]。这样，我们便得到关于 $3N$ 个未知的 $dX_{\alpha}, dY_{\alpha}, dZ_{\alpha}$ 的 $3N$ 个线性联立的方程，由此我们得到：

$$dX_{\alpha} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial q_i} dq_i, \quad dY_{\alpha} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial q_i} dq_i$$

$$dZ_{\alpha} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial Z_{\alpha}}{\partial q_i} dq_i \quad (7)$$

将这些关系式放到动能公式中，便得到：

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^n a_{ij} \dot{p}_i \dot{p}_j \quad (8)$$

其中

$$a_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha} \left(\frac{\partial X_{\alpha}}{\partial q_i} \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial q_j} + \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial q_i} \frac{\partial Y_{\alpha}}{\partial q_j} + \frac{\partial Z_{\alpha}}{\partial q_i} \frac{\partial Z_{\alpha}}{\partial q_j} \right)$$

可以用内坐标 q_i 表示^[12]。实际上 a_{ij} 的直接计算并不是一件容易的工作。但是矩阵 (a_{ij}) 的逆，以 (a^{-1}_{ij}) 标示，可以很容易地从下式得到：

$$a^{-1}_{ij} = \sum_{\alpha=1}^N M_{\alpha}^{-1} \left(\frac{\partial q_i}{\partial X_{\alpha}} \frac{\partial q_j}{\partial X_{\alpha}} + \frac{\partial q_i}{\partial Y_{\alpha}} \frac{\partial q_j}{\partial Y_{\alpha}} + \frac{\partial q_i}{\partial Z_{\alpha}} \frac{\partial q_j}{\partial Z_{\alpha}} \right)$$

这是 (a_{ij}) 的逆矩阵元，其证明是由Wilson^[29]给出的。因此 a_{ij} 可通过 (a^{-1}_{ij}) 的逆矩阵得到。

我们可以按照与导出方程(1)同样的方法，导出具有内部运动的IRC方程：

$$\frac{\sum_{i=1}^n a_{1i} dq_i}{\frac{\partial V}{\partial q_1}} = \frac{\sum_{i=1}^n a_{2i} dq_i}{\frac{\partial V}{\partial q_2}} = \dots = \frac{\sum_{i=1}^n a_{ni} dq_i}{\frac{\partial V}{\partial q_n}} \quad (9)$$

或者换一种方式用 a^{-1}_{ii} 表示有:

$$\frac{dq_1}{\sum_{i=1}^n a^{-1}_{1i} \frac{\partial V}{\partial q_i}} = \frac{dq_2}{\sum_{i=1}^n a^{-1}_{2i} \frac{\partial V}{\partial q_i}} = \dots = \frac{dq_n}{\sum_{i=1}^n a^{-1}_{ni} \frac{\partial V}{\partial q_i}} \quad (10)$$

很容易证明, 由方程(9)给出的反应分子的几何的轨迹与由方程(1)得到的相符。

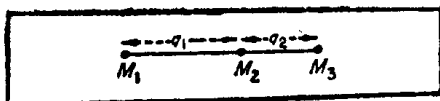
为了导出各种解析关系式, 下面描述一套最方便的内坐标。如果以 $R_{\alpha\beta}$ 表示两个核 α 和 β 之间的核间距离, 可以这样选取变数 $q_1, q_2, \dots, q_n$:

$$q_1 = R_{23}, \quad q_2 = R_{31}, \quad q_3 = R_{12}$$

$$q_{3r+m} = R_{m,3+r} \quad (r = 1, 2, \dots, N-3; \quad m = 1, 2, 3)$$

为了简便, 这套坐标称作“内 F 坐标”[12b]。如果采取内 F 坐标系, 则 (a^{-1}_{ii}) 的全部矩阵元便可很方便而且明晰地用 $q_1, q_2, \dots, q_n$ 表示出来[30]。

大概, 内 IRC 的最简单的例子是共直线的三原子反应。具有核排列位置:



的 IRC 方程是:

$$\frac{dq_1/dq_2}{dq_1/dq_2} = \frac{(M_2^{-1} + M_3^{-1}) \partial V / \partial q_1 - M_2^{-1} \partial V / \partial q_2}{-M_2^{-1} \partial V / \partial q_1 + (M_1^{-1} + M_2^{-1}) \partial V / \partial q_2}$$

它对应着具有常数 a_{11} 的动能表达式:

$$T = 2^{-1} (M_1 + M_2 + M_3)^{-1} \{ M_3 (M_1 + M_2) q_1^2 +$$