

高等学校教学参考书

量子化学引论

曹 阳 编

人民教育出版社

量子化学引论
曹阳编

人
人
社

41.14

高等学校教学参考书

量子化学引论

曹 阳 编

人民教育出版社

内 容 提 要

本书内容共分十五章,即绪论,经典力学概述,量子理论的实验基础,量子力学的基本理论,量子力学的简单应用,质点在有心力场中的运动,近似方法,电子自旋和保里原理,多电子原子,群论,双原子分子的电子结构,多原子分子的电子结构,共轭分子的电子结构,配位场理论和分子光谱的原理。

本书系综合大学化学系量子化学教学参考用书,可供化学系教师、研究生和化学专业高年级学生学习参考。也可供其它各类高等院校对量子化学有兴趣的师生学习参考。

高等学校教学参考书

量 子 化 学 引 论

曹 阳 编

人 民 教 育 出 版 社 出 版

新华书店上海发行所发行

上海中华印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 32 2/8 字数 740,000

1980年1月第1版 1980年10月第1次印刷

印数 1—10,000

书号 13012·0420 定价 2.35 元

序

近年来,化学学科正处于从描述性向推理性,从定性向定量,从宏观状态的研究向微观结构理论研究的急剧变革之中。除掉社会生产力和大量化学实践发展的本身迫切需要这种变革外,量子化学的飞速发展也在这方面起到了促进作用。因此,要适应现代化学的发展趋势,量子化学的普及和提高就显得十分重要。

本书是作者为理科大学化学系各专业的高年级学生和研究生写的一本教学参考书(当然也可作为生物、医药等各有关专业的研究生和教师的教学参考书)。书中除涉及量子力学一些基本原理以外,主要介绍了研究原子、分子的电子结构的理论方法以及这些方法的发展和应用的情况。为了照顾到初学者的需要,书中结合内容介绍了一些必要的数学预备知识。另外在公式的推导和例题的演算方面都比较详细,并附有较多的例题和习题。因此本书既适合初学量子化学者之用,又可作为准备在量子化学方面进一步深造的一本入门书。

唐敖庆

1979.10于长春

编 者 的 话

本书是为理科大学化学系专业的高年级学生和研究生编写的一本教学参考书,也可供化学系教师和其他院校需要学习量子化学的同志参考。

作为一本高年级的量子化学教学参考书,在内容上既要着重基础知识的叙述,使学生具有比较扎实的理论基础,又要有一定的深度,能反映目前量子化学学科的发展和成就。由于量子化学运用数学、物理的概念较多,有些内容比较抽象,费解。因此,在叙述的方法上还必须顾及读者的可接受性。为此本书在安排上采取了由浅入深,由表及里,循序渐进,不断提高的方法:

第一章介绍量子化学的概貌和它在化学各领域中的一些应用。第二章到第四章属于量子力学的基础知识部分,其中第二章、第三章除为学习量子力学基本理论打下一定的基础以外,还企图沟通读者学过的结构化学中一些内容的作用。第五章和第六章是量子力学的一些简单应用,其结果不仅在以后的讨论中经常要应用,同时还想解决一些经常遇到的问题。例如:为什么5个d轨道不是 d_{+2} , d_{+1} , d_0 , d_{-1} , d_{-2} 而是 d_{zz} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} ? 后者是怎样得到的?第七章主要讲述近似方法,其中不仅详细阐明了变分法和微扰法的原理,而且列举比较多的例子。第八章是电子自旋和保里原理,先从实验事实出发引出电子自旋,然后加以理论上的解释,并对保里原理进行了较为详尽的阐述。第九章是多电子原子,整章以哈崔-福克方法贯穿始终,其中介绍了一些近代原子结构的计算方法,还包括库仑积分和交换积分的计算。第十章群论,由于它本身的重要性而自成系统,同时也为以后各章应用群论作了必要的准备。从第十一章到第十四章属于分子量子力学部分,这是化学家们所最感兴趣的部分,其中对双原子分子,多原子分子,共轭分子和络合物的电子结构等作了比较详尽的探讨。除讨论了目前常用的方法如: HMO, EHMO 法等以外还对近年来比较流行的波普尔法 (CNDO, IDNDO, NDDO) 和唐敖庆教授的图象理论等都进行了介绍。第十五章分子光谱的原理是从量子力学的观点出发对分子光谱进行了解释,在论述中还应用了群论。

为了便于那些没有过多时间系统学习有关数学和物理知识的同志,能够迅速掌握量子化学的要领而不致无所适从,本书在编写中除推导公式务求详细以外,还将所需要的数学和物理知识采用整章或放在有关章节中加以介绍。例如第二章经典力学概述和第十章群论就是为全书各章作必要的物理和数学的准备而专章编写的。第四章中的算符、矢量、函数级数展开式等,第五章中的二阶线性常微分方程,第七章的行列式,联立线性方程等知识则是为解决该章中论述问题的需要而编入的(当然也为以后各章应用这些数学工具创造了条件)。如果读者对于上述数理内容已经比较熟悉,学习时这些章节自可略去。

除上述一些数学和物理的基础知识以外,书中还比较详细的介绍了联属勒让德函数,联属拉盖尔函数和厄尔米特函数等特殊函数,以及 $1/r_{ij}$ 的球坐标展开式的导出和汤马斯-费米原子统计处理法,以供需要进一步钻研量子化学的同志参考。但是在教学时如果时数不够、或对

初学量子化学的同志,则可将这些内容略去不读。这样做并不会影响对全书的阅读。

为了使读者能够深刻领会书中所论述的原理和方法,本书各个章节都穿插了较多的例题和习题。同时为使读者学得的知识能与当代有关领域发展的水平尽快地衔接起来,因此在各章末尾,除附有参考书目外,还附有一些重要的参考文献(在有关内容处将标明文献的序号)。

本书初稿完成后,曾将其中大部分内容,在江苏师范学院及苏南有关高等院校的部分教师中进行讲授。又在1979年11月全国师范院校量子化学学习讨论会上讲授过。并在此基础上加以修改定稿。

初稿完成后,承蒙吉林大学校长唐敖庆教授在百忙中为本书撰写序言,并对本书的编写提出了极其宝贵的意见。还请吉林大学理论化学研究所孙家钟教授审阅了部分章节。人民教育出版社对于本书的完成曾多方督促鼓励,本书编辑是蒋栋成同志,在此编者一并致以衷心的感谢。

限于本人的业务水平和编写时间的匆促,书中的错误和缺点在所难免,请读者批评指正。

江苏师范学院 曹 阳

1979年12月

目 录

第一章 绪论	1
一、量子化学的发展概况和现状	1
二、量子化学在一些方面的应用	3
1. 有机化学上的应用	3
2. 分子轨道对称性守恒在双分子反应和催化上的应用	8
3. 固氮化学上的应用	11
4. 生物化学上的应用	14
第二章 经典力学概述	16
一、保守体系	16
二、拉格朗日(Lagrange)和哈密顿(Hamilton)运动方程	18
1. 广义坐标	19
2. 拉格朗日函数和拉格朗日方程式	19
3. 哈密顿函数和哈密顿方程	21
三、相对坐标和质量中心的运动	23
四、经典力学的基本假定	24
第三章 量子理论的实验基础	26
一、能量子的发现	26
1. 黑体辐射和瑞利-琴斯(Rayleigh-Jeans)公式	26
2. 普朗克(Planck)的量子论——能量子的提出	28
二、光电效应和光子的提出	30
三、氢原子光谱和波尔理论	32
第四章 量子力学的基本理论	37
一、数学预备知识	37
1. 算符	37
2. 复数	40
3. 矢量	41
4. 概率函数和平均值	44
5. 函数的级数展开式	44
二、薛定谔方程	49
1. 测不准原理	49
2. 物质波	50
3. 薛定谔(Schrödinger)方程	52
三、量子力学的基本假定	53
1. 假定 I	53
2. 假定 II	57
3. 假定 III	59
4. 假定 IV	63
四、基本假定的一些重要推论	65
1. 厄米(Hermitian)算符的本征值是实数	66

2. 厄米算符的本征函数的正交归一性	66
3. 力学量取各个可能值(本征值)的概率	68
4. 力学量可以同时测量的条件(公共本征函数问题)	69
5. 包含时间的薛定谔方程	70
第五章 量子力学的简单应用	75
一、二阶线性常微分方程	75
1. 常系数二阶线性齐次常微分方程	75
2. 二阶线性齐次常微分方程的级数求解法	76
二、一维空间中的自由质点	77
1. 自由质点的能量	77
2. 自由质点的波函数	78
三、在一维势箱中运动的质点	78
四、在三维势箱中运动的质点	81
五、一维谐振子	83
1. 谐振子的薛定谔方程及其解	83
2. 谐振子波函数的性质	87
3. 厄尔米特多项式的性质	88
第六章 质点在有心力场中的运动	92
一、角动量	92
1. 角动量的算符	92
2. 角动量的性质——对易规则	93
3. 角动量的本征值和本征函数	94
4. 用阶梯算符法求角动量的本征值	102
二、联属勒让德函数	106
1. 勒让德函数和联属勒让德函数	106
2. 联属勒让德函数的循环公式	108
3. 联属勒让德函数的正交性和归一化	110
三、质点在有心力场中的运动	112
四、宇称性	114
五、两个质点的刚性转子	117
1. 将两个质点的问题化为一个质点的问题	117
2. 两个质点的刚性转子	119
六、氢原子和类氢离子	121
1. 类氢离子径向方程的求解	121
2. 类氢离子的波函数	126
3. 氢原子轨道的图形表示	134
4. 联属拉盖尔多项式	136
第七章 近似方法	144
一、变分法	144
1. 变分法的原理	144
2. 变分法的扩展	148
二、行列式	149
1. 行列式的定义	149
2. 子行列式和余因子	150
3. 行列式的性质	150
4. 联立线性方程	153

三、线性变分函数	156
四、非简并态的微扰理论	160
1. 引言	160
2. 非简并态的微扰理论	162
3. 用一级微扰理论处理氦原子的基态	167
4. $1/r_{ij}$ 的展开式	172
五、简并态的微扰理论	173
1. 简并态不能应用非简并态微扰理论的原因	173
2. 简并态的微扰理论	174
3. 久期方程的简化	177
4. 氢原子的史塔克效应	180
5. 氦原子的第一激发态	182
六、变分法和微扰法的比较	189
1. 变分法对氦原子基态的处理	189
2. 变分法和微扰法对氦原子基态处理的比较	191
3. 变分法和微扰法的比较	192
第八章 电子自旋和保里原理	195
一、电子自旋	195
1. 电子自旋的实验根据	195
2. 电子自旋的假说	196
二、保里(Pauli)原理	199
1. 全同粒子	199
2. 对称函数和反对称函数	200
3. 从非对称函数构成对称和反对称函数	201
4. 保里原理	202
三、氦原子	203
1. 氦原子基态的完全波函数	208
2. 氦原子激发态的完全波函数	204
四、斯莱脱行列式	206
五、锂原子	209
1. 锂原子基态的一级微扰处理(不考虑自旋和保里原理)	209
2. 用一级微扰理论求锂原子的基态能量	210
3. 锂原子基态的变分处理	212
六、用阶梯算符法求 S_z 和 S_y 作用在 α 和 β 上的结果	213
第九章 多电子原子	216
一、多电子原子的近似处理	216
1. 多电子原子中的相互作用的分类	216
2. 交换能	217
3. 有心力场近似	218
4. 哈崔-福克(Hartree-Fock)自洽场(S. C. F)法	219
5. 汤马斯-费米(Thomas-Fermi)的原子统计处理法	230
二、多电子原子中的角动量和多重态理论	233
1. 两个角动量的耦合	233
2. 多电子原子中的角动量	237
3. 多重态理论	240
4. 简单多重态的能量计算	244
三、自旋-轨道的相互作用	250

四、在外磁场中的原子	252
第十章 群论	257
一、矩阵	257
1. 线性变换和矩阵	257
2. 矩阵的运算	259
3. 几种特殊形式的矩阵	261
二、群的定义和性质	263
1. 群的定义	263
2. 群的例子	263
3. 子群	265
4. 类	265
5. 同构和同态	266
6. 群的直接乘积	267
7. 特征标	267
三、分子对称性和对称群	267
1. 对称元素和对称操作	267
2. 点群	269
四、群表示理论	275
1. 群的表示	275
2. 群的不可约表示	276
3. 广义正交定理和有关不可约表示的五个重要规则	279
4. 特征标表	284
五、群论和量子化学	285
1. 波函数可作为不可约表示的基	285
2. 对称性匹配函数	290
3. 久期方程的简化	296
第十一章 双原子分子的电子结构	304
一、氢分子离子 H_2^+	304
1. H_2^+ 的薛定谔方程及其解	304
2. 波恩-奥本汉 (Born-Oppenheimer) 近似	307
3. H_2^+ 基态的近似处理	310
4. H_2^+ 激发态的分子轨道	318
二、双原子分子的电子结构	319
1. 分子轨道的能量次序和相关图	319
2. 同核双原子分子的电子组态	322
3. 分子的电子谱项	324
4. 氢分子的分子轨道法(M.O)处理	325
三、异核双原子分子的分子轨道法处理	327
四、双原子分子的价键理论	330
1. 海特勒-伦敦(Heitler-London)对 H_2 的处理	330
2. 双原子分子的价键(V.B)理论	333
3. 双原子分子的价键理论和分子轨道理论比较	336
五、双原子分子的自洽场波函数	338
1. 闭壳层体系的能量表示式	338
2. 分子轨道的哈崔-福克方程和罗申方程	341
第十二章 多原子分子的电子结构	348
一、多原子分子的简单分子轨道理论	348

1. CO_2 分子	348
2. NO_2 分子	350
3. H_2O_2 分子	351
4. B_2H_6	353
二、对多原子分子的自洽场分子轨道处理	354
1. 基函数和多中心积分	355
2. 自洽场分子轨道近似方法理论	358
3. 对水分子的自洽场分子轨道处理	360
4. 对甲烷分子的自洽场处理	363
5. 自洽场分子轨道理论在测定分子几何构型等方面的应用	364
三、多原子分子的价键理论	366
1. 建立正则共价结构波函数的方法——卢麦(Rumer)规则	366
2. 杂化轨道理论	369
3. 多原子分子价键理论和分子轨道法的比较	374
第十三章 共轭分子的电子结构	378
一、休克尔(Hückel)分子轨道(HMO)理论	378
1. 简单理论提出的必要性	378
2. 休克尔分子轨道法	379
3. 群论在休克尔分子轨道法中的应用	386
二、电荷密度, 偶极矩, 键级, 自由价和分子图	392
1. 电荷密度	392
2. 偶极矩	393
3. 键级	396
4. 自由价和分子图	399
三、分子轨道的图形理论	404
1. 本征多项式及分子图形	404
2. 分子轨道图形理论的基本定理及其应用	407
四、分子轨道对称守恒原理	414
1. 国际上三个学派理论的概述	414
2. 分子轨道对称守恒原理的新发展	416
第十四章 配位场理论	421
一、晶体场理论	421
1. 能级和谱项的分裂	422
2. 中心离子(或原子)能级的计算	425
3. 弱场理论	430
4. 强场理论	436
5. 能级图	440
6. 八面体络合物中的尧翰-泰勒效应	441
二、分子轨道理论	442
1. 根据原子轨道所属的不可约表示来造出络合物的分子轨道	442
2. 八面体络合物的成键图	446
3. 分子轨道能量的计算	447
三、配位场理论的应用和发展	448
1. 解释络合物的电子光谱	448
2. 说明络合物的磁性	451
3. 对络合物反应机理的研究	452
4. 配位场理论的发展概况	454

第十五章 分子光谱的原理	458
一、辐射理论	458
1. 与时间有关的微扰理论	458
2. 爱因斯坦吸收和发射系数	460
3. 跃迁矩	461
4. 偶极强度和振子强度	464
5. 辐射理论与实验测得的光谱强度之间的关系	466
6. 激发态的平均寿命	469
7. 有关爱因斯坦吸收系数, 偶极强度, 振子强度和平均寿命的计算实例	469
二、选择定则	470
1. 原子光谱的选择定则	470
2. 双原子分子的选择定则	473
三、分子的转动光谱, 振动光谱和振转光谱	475
1. 分子的转动光谱	475
2. 分子的振动光谱和振转光谱	478
3. 多原子分子的振动光谱	481
四、分子的电子光谱	486
五、多原子分子的电子光谱	488
1. 定域于键或基中的跃迁	488
2. 共轭分子电子光谱的自由电子模型	491
3. 芳香族化合物中的电子光谱	491
附录 I 一些物理常数	495
附录 II 能量转换表	495
附录 III 一些重要的积分公式	496
附录 IV c^k 和 α^k 的表格	496
附录 V 化学上重要对称群的特征标表	498

第一章 绪 论

一、量子化学的发展概况和现状

量子化学是用量子力学的原理,通过求解“波动方程”,得到原子及分子中电子运动、核运动以及它们的相互作用的微观图象,用以阐明各种谱图(光谱,波谱及电子能谱即 ESCA 等),总结基元反应的规律,预测分子的稳定性和反应活性的一门学科。它是在量子力学开始建立(1925~1926)后不久就诞生的。从 1927 年海特勒-伦敦(Heitler-London)⁽¹⁾首先用量子力学的方法讨论了氢分子的问题,为共价键理论奠定了基础以来,到目前已经整整五十年了⁽²⁾,在量子化学的最初发展的二十多年中,虽然也做了不少工作,例如,以有心力场法讨论了多电子原子的问题⁽³⁾,为解决原子核外电子的排布提供了理论基础,以价键理论(电子配对法)和分子轨道法对一些分子的能量的计算来阐明共价键的本质^{(4)~(6)},以爱林(H. Eyring)提出的过渡状态理论为出发点对一些简单反应的反应速度问题的研究⁽⁷⁾,以量子力学的方法阐明分子光谱中的选择定则和分子的电磁学性质^{(8)~(9)},以及对分子间的作用力(范德华引力和氢键)的计算等⁽¹⁰⁾,但是量子化学的方法毕竟还没有在化学中广泛加以应用。最近廿多年以来,特别是六十年代以来,由于人们生产实践活动提出了有关物质世界结构与性能关系的大量新课题,要求从理论上加以阐明和预测,同时由于电子计算机的发展,快速计算技术的普遍应用,使对复杂分子进行较严格的量子化学计算成为可能,因此量子化学得到了很快的发展。

由于分子包含多个核和电子,要精确求解其波动方程是不大可能的。为了使问题简化的第一个办法是把电子的运动和核的运动分开,可将核看作固定不动,着重研究电子运动(此即波恩-奥本汉 Born-Oppenheimer 近似,我们将在第十一章详细讨论),然后采用“轨道近似”方法,把多电子问题化简为求解一个或一组近似的单电子波动方程。这种方法最初仅用于原子物理,五十年代初才提出了分子的“自洽场(SCF)方程”⁽¹¹⁾,发展至今已成为量子化学中的一种系统理论,称为分子轨道理论。

根据计算方法的近似水平的不同,分子轨道理论有几种形式。最早期提出的简单分子轨道理论是起源于双原子分子带状光谱的早期研究工作,它已广泛地用来讨论分子结构的许多方面和各种分子性质。如电偶矩,吸收光谱,电磁共振和核磁共振等,其中开创的工作是由洪特(Hund),缪立根(Mulliken),里那-琼斯(Lennard-Jones)和斯莱脱(Slater)等人进行的。后来休克尔(E. Hückel)提出了一个简化的近似算法称为 HMO 法⁽¹²⁾,它主要运用于 π 电子体系即平面的共轭分子体系。这种方法的基本假定是认为 σ 键与 π 键电子是互相独立的,即 π 键电子是在 σ 键所形成的分子骨架中运动的。在计算处理中把一些积分值定为零,把另一些积分值都定作相等,这样就可使计算大大简化。HMO 法的主要价值在于它可以方便地用来按定性甚至半定量的方式概括化学现象。因此就有可能按照这个方法发展成为一个有机化学的普遍理论,它代表早期分子轨道法处理的一项重要进展。但是随着多原子分子中原子数目的增

多,计算工作量不断增大,所以如何简化算法一直是 HMO 法应用及推广的一个问题。当然对于个别类型的分子有人(例如柯尔逊 C. A. Coulson)提出过一般化的计算公式,但是直到最近,对 HMO 法中分子轨道系数及能量的计算,缺乏统一的处理办法,没有普遍的可用的计算公式。近年来我国量子化学家唐敖庆-江元生发展的分子图形理论可认为是对 HMO 法的又一个重要进展⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。当然对于一些精确的工作,仅用 HMO 法是不够的,那就必须采用一些更为精密的近似方法。更精确的计算是求解“自洽场”方程。当采用“原子轨道线性组合”(简写 LCAO)方法时,遇到的麻烦是多中心积分的计算,这种积分的数目与电子数的四次方成比例。一个由二十个原子组成的分子就可能包含一百个电子,所需计算的积分数是一亿个。这么大的计算量,只有用大型电子计算机来完成。六十年代这种“从头计算”(abinitio)方法只用来讨论一些小分子,而到七十年代初已用来计算一些由数十个原子组成包含几百个电子的分子⁽¹⁶⁾。LCAO 从头算法所费的计算时间较长,但它可给出能级,总能量,几何构型及电子密度较为协调的计算结果和实验结果比较符合,下面列出一些用从头算法所得的内旋转势垒(千卡/摩)的结果。

表 1-1 一些中性分子的计算与实验所得的内旋转势垒(千卡/摩)

分 子	实 验 值	计算值(“从头计算”)
CH ₃ —CH ₃	2.93	3.3, 2.88
CH ₃ —NH ₂	1.98	2.02, 2.13
CH ₃ —O—CH ₃	2.72	2.98
CH ₃ —CH(CH ₃) ₂	3.9	3.88
CH ₃ —CHO	1.16	1.09
CH ₃ —NO	1.10	1.8, 1.05

另外一种介乎“从头算起”法和半经验法之间的方法叫做 X_α 方法,是对“自洽场”方程中的交换势能作某种近似而得来的。和原始的自洽场方程相比, X_α 方法在物理上具有一些优点,如满足维利定理,费米统计等;在数学上则无需计算多中心积分,因此计算时间大大缩短(仅为 LCAO 从头计算方法所需时间的百分之一)。就目前情况看,总能量和平衡构型结果均不如 LCAO 从头计算方法好。对一些小分子和共轭分子尤为显著。但对立体构型的对称分子,电离能的计算值和实验值比较一致,能级次序和电荷分布也较合理,是研究某些复杂体系(如原子簇化合物,催化剂及生物大分子)中电子运动的有力工具。

除掉上述二种方法以外,还有半经验的计算方法,它的基础是全部或部分省略多中心积分的计算,并用参数化的办法估算其它积分以协调计算结果主要是波普耳(J. A. Pople)等人在六十年代发展起来的⁽¹⁸⁾,通常在文献中看到的 CNDO, INDO, NDDO, PNDO, MINDO, MNDDO 等方法都属于这一类方法,这些方法在计算时可以大大节省时间。下面是用 CNDO 和 INDO 法求得的部分结果。

七十年代以来,波普耳等人还发展了各种大分子的计算方法^{(19)~(23)},目前这方面的工作是非常活跃的。

表 1-2 对一些 AB 型分子用 CNDO 与 INDO 法的计算结果

分子	平衡键长 (Å)			结 合 能 (eV)			电 离 势 (eV)		
	CNDO	INDO	实验	CNDO	INDO	实验	CNDO	INDO	实验
H ₂	0.746	0.746	0.742	5.37	5.37	4.75	20.82	20.82	15.426
N ₂	1.140	1.147	1.094	25.49	20.21	9.90	18.51	16.32	15.58
HF	1.000	1.006	0.917	6.77	6.30	6.11	21.14	19.96	15.37
CO	1.191	1.196	1.128	22.17	19.82	11.22	17.54	15.56	14.013

表 1-3 X₂AB 型分子的计算和实验几何构型

分 子	R _{AX} (Å)		R _{AB} (Å)		θ _{XAX}		θ _{XAB}	
	计算	实验	计算	实验	计算	实验	计算	实验
H ₂ CN	1.12		1.26		113.3°		123.3°	
H ₂ CO	1.12	1.1161	1.25	1.2078	115.0°	116.5°	122.5°	121.7°
F ₂ CN	1.33		1.28		108.6°		125.7°	
F ₂ CO	1.33	1.312	1.25	1.174	108.7°	108.0°	125.6°	126.0°

量子化学在它诞生以后的年代中, 就经受了大量分子光谱数据的考验, 实验结果表明了量子化学的正确和有效。近年来光电子能谱的出现更提供了许多新的数据, 进一步推动了量子化学的发展。

量子化学的概念和方法目前已渗透到化学的各个分支领域, 并得到了广泛的应用。在有机化学中, 轨道、能级及电子密度等概念代替了传统的价键和定域概念, 对分子稳定性, 反应活性及反应机理逐步作出系统解释, 成为有机化学工作者考虑问题, 指导科研不可缺少的思维工具。在无机化学中, 包含 d 轨道的分子轨道及配位场理论, 揭示了金属络合键, 缺电子键及富电子键的本质; 对半导体, 催化剂, 具有异常性质的无机化合物及亚稳定化合物的合成起着日益重要的指导作用。在生化领域中, 量子化学的应用也愈来愈广泛, 不仅用来对药物的病理作用进行讨论, 还用来探索致癌原因及生命的起源等。可以预计在未来的二、三十年或更长远年代中, 化学将进入“分子设计”时代, 量子化学也将越来越显示它的重要作用。

二、量子化学在一些方面的应用

从上面的简单介绍中已可看出, 量子化学已成为今日化学各个领域不可缺少的一个理论计算方法, 在这里我们仅就某些方面的应用举例说明。

1. 有机化学上的应用 (24)~(26)

量子有机是近年来量子化学中发展最快的一个分支, 到目前为止, 可以通过各种计算方法计算许多有机分子的键能(和键的离解能)键级, 电荷密度, 键长, 偶极矩, 分子构型, 分子内旋转的位垒, 反应的活性, 反应的途径等。下面我们选择一些有关内容作定性介绍。在本章节中我们着重在如何利用量子化学的结果。

(1) 分子图 分子轨道法是日前对有机分子进行量子化学处理的行之有效的好方法, 通常都总结在分子图中(如图 1-1)。

在下图中, 箭头所指的数字表示该原子的“自由价指数”或称“自由价”。

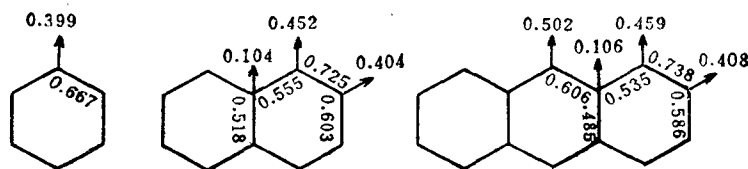


图 1-1 苯、萘、蒽的分子图

在经典的结构理论中, Thiele 曾提出剩余价概念, 即意味着原子在成键过程中尚未利用的那部分原子价。有时也称为自由价。但是在分子轨道中给予了新的内容, 它可以通过分子中的某个原子的最大可能的成键度 $N_{\text{最大}}$ (对于碳原子一般认为是 4.732) 减去该原子的总成键度而求得即自由价 F_r , 定义为

$$F_r = N_{\text{最大}} - N_r$$

其物理意义即表示在该原子上形成新键的可能。如果一个原子的自由价为零, 则表示在该原子上没有形成新键的可能。

从图 1-1 中可以看出苯的六个碳原子, 在进行反应时, 受攻击的情况完全相同。因为从分子轨道法算出的六个碳原子的自由价相同。在萘原子中则不同, α 碳原子最易发生反应形成新键。其次是 β 碳原子, 而两个桥碳原子最不易发生反应形成新键。在蒽分子中 9, 10 位置

是可能发生反应最敏感的地方。

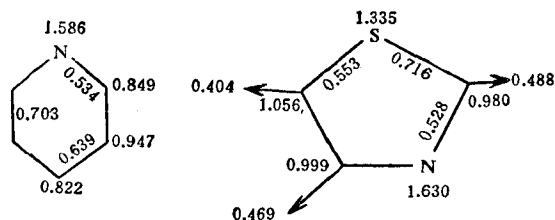
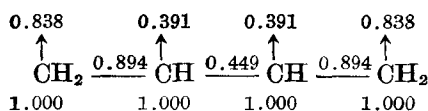


图 1-2 吡啶和噻唑的分子图

在图 1-1 中, 这个键上标明的数字表示 π 键键级, 它反映了 π 电子的行为, 键级数值愈大, 说明键愈稳定。除了 π 键键级以外, 当然还有反映 σ 电子的 σ 键键级。 π 键键级与 σ 键键级之和称为总键级。例如苯分子的六个碳—碳键的 π 键键级都是

0.667, σ 键键级都是 1.000, 因此总键级应为 1.667。图 1-2 是吡啶和噻唑的分子图。

在吡啶的分子图中, 没有标出自由价在碳, 氮原子附近所标明的数字是该原子的 π 电子密度, π 电子密度为 1.000 的碳原子则表示它是中性的, 因为假定芳香族中碳原子的电荷都是 1, 吡啶分子中 2, 3 位碳原子的 π 电子密度分别为 0.849 和 0.747, 如果用 1 分别减去这个数值, 就得到 2, 3 位碳原子的净电荷为 0.151 和 0.253。同样氮原子的电子密度为 1.586, 而净电荷密度则应记作 0.586。上述的自由价, π 键键级和 π 电子密度都表示芳香化合物和其他共轭化合物的某些重要特性。在噻唑的分子图中就集中了上面这些数值。下面是丁二烯的分子图。



利用分子图就可以粗略地估计分子中各个键的极性, 分子的偶极矩以及大致判断各个原子在反应中的化学活性大小。例如利用电荷密度(更严格地讲应该是利用前线轨道的电荷密度)可以判断离子型反应中各个原子的活性大小。同时若在自由基反应中, 则以自由价的大小

来判断反应主要应该发生在那些位置上, 当然不应忘记这种分子图仍然是一种近似的表达方式。

(2) 分子轨道对称守恒原理⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ 分子轨道对称守恒原理是量子化学的一个重大成就, 它是在 1965 年由美国的伍德沃德-霍夫曼 (R. B. Woodward-R. Hoffman) 首先提出的, 1970 年他们又写成“轨道对称守恒”一书。这个原理说明了分子轨道的对称性质对化学反应进行难易程度及产物构型的决定作用, 它使人们对反应动力学和反应机理的认识达到了一个新的阶段。下面我们以前分子反应, 丁二烯环化为例来讨论电环合反应。

所谓电环合反应就是直链共轭烯烃的两个顶端的碳原子以 σ 键的方式相联而形成环状分子的反应。此类反应有着明显的空间定向选择性。例如, 带有取代基 R 的丁二烯, 其顺式结构的分子在一般加热的条件下, 会发生顺旋而形成环状产物, 但是在光照的条件 (紫外线照射) 下, 却发生对旋而得到另一种环状的立体异构物, 如图 1-3 所示。

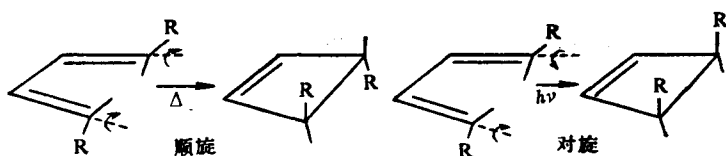


图 1-3 丁二烯衍生物在加热或光照条件下的电环合反应

但是对于诸如己三烯一类分子的电环化反应, 其结果恰好相反, 在加热条件下得到的不是顺旋产物而是对旋产物, 但是在光照条件下, 却得到顺旋产物。怎样从分子轨道理论来解释具有大 π 键的共轭多烯烃的这类反应的规律性呢?

为了从分子轨道的对称性来说明问题, 我们先就乙烯的分子轨道的对称性来进行讨论。在乙烯分子中存在着四个 σ C—H 键和一个 σ C—C 键, 除此以外, 还有二个垂直于分子所在平面的 p 轨道 (见图 1-4)。这二个 p 轨道可以组成 π 成键和 π^* 反键轨道 (从简单的分子轨道理论得知其如图 1-4 所示)。

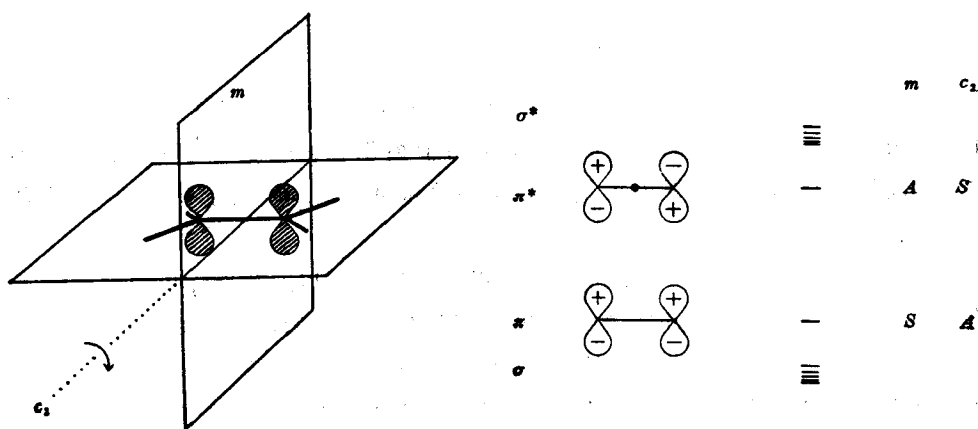


图 1-4 乙烯分子轨道和 π 与 π^* 轨道的对称性
A 为反对称, S 为对称, 水平线表示相对的轨道能量高低。