

“泰山科技专著出版基金”顾问、
评审委员会、编辑委员会

顾 问	宋 木 文	伍 杰	苗 枫 林
评审委员会	(以姓氏笔画为序)		
	卢良恕	吴阶平	杨 乐
	罗沛霖	高景德	唐敖庆
	戴念慈		蔡景峰
编辑委员会			
主 任 委 员	杜秀明	石洪印	
副主任委员	梁 衡	邓慧方	王为珍
委 员	(以姓氏笔画为序)		
	邓慧方	王为珍	卢良恕
	刘韶明	吴阶平	杨 乐
	杜秀明	罗沛霖	林凤瑞
	高景德	梁 衡	梁柏龄
	戴念慈		蔡景峰

我们的希望（代序）

进行现代化建设必须依靠科学技术。作为科学技术载体的专著，正肩负着这一伟大的历史使命。科技专著面向社会，广泛传播科学技术知识，培养专业人才，推动科学技术进步，对促进我国现代化建设具有重大意义。它所产生的巨大社会效益和潜在的经济效益是难以估量的。

基于这种使命感，自 1988 年起，山东科学技术出版社设“泰山科技专著出版基金”，成立科技专著评审委员会，在国内广泛征求科技专著，每年补贴出版一批经评选的科技著作。这一创举已在社会上引起了很大反响。

但是，设基金补助科技专著出版毕竟是一件新生事物，也是出版事业的一项改革。它不仅需要在实践中不断总结经验，逐步予以完善；同时，也更需要社会上有关方面的大力扶植，以及学术界和广大读者的热情支持。

我们希望，通过这一工作，高水平的科技专著能够及早问世，充分显示它们的价值，发挥科学技术作为生产力的作用，不断推动社会主义现代化建设的发展。愿“基金”支持出版的著作如泰山一样，耸立于当代学术之林。

泰山科技专著评审委员会

1989 年 3 月

前 言

分子轨道理论已日益定量化, 计算精度日益提高。然而定量计算结果最后仍应用于定性地说明问题, 这才能深入地了解本质, 从而预言各种特点和趋势。在较精确的定量计算与定性地说明问题之间的半定量处理, 其中用到各种回归或经验参数拟合, 借以寻求计算结果与实验数据的关系或使计算结果与实验趋于一致, 常是揭示规律、说明本质的有效方法。这类方法在有机化学的电子结构和反应性的研究中用得很多。

笔者多年来从事上述领域的研究工作, 并在培养研究生的过程中结合自己的研究工作讲授《有机分子轨道理论》课。在这些工作中深切地体会到有正确的思考方法比什么都重要。因此在这本书中较多地结合笔者在研究工作中思考问题的心得, 其中涉及已发表的论文 31 篇以及待发表的论文多篇, 抛砖引玉, 祈求指正, 以期与读者在思考方法上得到共同提高。

本书得到美国 Boston 学院化学系潘毓刚教授、兰州大学化学系刘有成教授等的推荐, 使它获得“泰山科技专著出版基金”的首批资助; 又蒙西北师范大学化学系韦统师教授、贵州大学应用化学研究所陈尔淦副教授、贵州省化工研究所段成钢高级工程师提了许多建设性意见, 深表感谢。

陈志行

1989 年春于中山大学化学系

主要符号略语表

A	交替性算符的矩阵表示
a^H	氢原子的超精细分裂常数
C (不带下标)	系数矩阵
C (带一个下标)	系数列矢
C_2	二重对称轴, 旋转 $1/2$ 周的对称操作
C_3	三重对称轴, 旋转 $1/3$ 周的对称操作
C_n	n 重对称轴, 旋转 $1/n$ 周的对称操作
c (不带下标)	系数矩阵中的已占块
c (带下标)	轨道系数
D	密度矩阵. 对闭壳层分子 $D = P/2$
$d\tau$	体积元
E	能量, π 电子总能, 分子总能
$E^{(1)}, E^{(2)}$	一级、二级微扰能
E_A	单原子能量贡献
E_{AB}	双原子能量贡献
E_a	活化能
E^B	原位键能
E^C	芯排斥
E^J	Coulomb 积分能贡献
E^K	交换积分能贡献
E^R	共振积分能贡献
E^V	双原子能贡献中电子与芯间吸引能
$E^{\pi R}$	π 共振积分能贡献
F	Fock 矩阵, 方差比

$\hat{F}$	单电子算符
f	函数, 基函数, 原子轨道
$\hat{G}$	单电子算符中的电子排斥项
g	g 因子, 梯度
H	HMO 矩阵, 芯矩阵
$\hat{H}$	Hamilton 算符, 不包括电子排斥的 单电子算符
$\hat{H}^0$	未微扰算符
H'	微扰矩阵
$\hat{H}'$	微扰算符
$\hat{H}^c$	芯算符
h	HMO 矩阵对角元
I	单位矩阵
J	Coulomb 积分 (自洽场法)
K	交换积分
k	HMO 矩阵非对角元
l	长度 (一维势箱中的)
m	质量
N	电子总数
n	总数, 电子占有数
P	键级矩阵, 密度矩阵. $P = D^\alpha + D^\beta$
P (带两个下标)	键级, 键级矩阵元, 密度矩阵元
P^π	π 键级
Q	原子上的净电荷, 残差平方和, 反应的 放热量
Q (带两个下标)	Coulomb 积分 (价键理论)
q	电子布居 (电荷密度), 坐标
q^π	π 电子布居
R	键长, 气体常数

r	球极坐标系中的径向坐标, 对原点的距离
S	重叠积分, 重叠矩阵
T	动能, 热力学温度
t	时间
V	Schrödinger 方程中的位能
X	电负性, 质量加权坐标
x	以 β 为单位的分子轨道能量, 直角坐标
y	直角坐标
Z	芯电荷
z	直角坐标
α	Coulomb 积分 (HMO 法), GTO 轨道指数
β	共振积分, HMO 能量单位 (以碳碳芳键的 共振积分为标准)
β^0	成键参数 (CNDO 法)
γ	排斥积分 (CNDO 法)
δ (带两个下标)	Kronecker Delta
ϵ	轨道能量
ζ	STO 轨道指数
θ	球极坐标系中与极轴的夹角
Λ	由全部本征值为对角元构成的对角矩阵
λ	微扰参数
ρ	自旋布居 (自旋密度)
σ	镜面, 反映
σ_d	等分镜面
σ_h	水平镜面
σ_v	垂直镜面
φ	球极坐标系中绕极轴的旋转角
ψ	单电子波函数, 分子轨道
ω	ω 技巧中的常数

CNDO (complete neglect of differential overlap)	全略微分重叠法
DPE (deprotonation energy)	脱质子能
EHMO (extended Hückel molecular orbital)	推广的 Hückel 分子轨道法
ESR (electron spin resonance)	电子自旋共振
FMO (frontier molecular orbital)	前线分子轨道
GTO (Gaussian type orbital)	Gauss 型轨道
HMO (Hückel molecular orbital)	Hückel 分子轨道法
INDO (intermediate neglect of differential overlap)	间略微分重叠法
IRC (intrisic reaction coordinate)	内禀反应坐标
LCAO (linear combination of atomic orbitals)	原子轨道线性组合
MINDO (modified intermediate neglect of differential overlap)	改进间略微分重叠法
MNDO (modified neglect of diatomic overlap)	改进忽略双原子微分重叠法
MO (molecular orbital)	分子轨道
NQR (nuclear quadrupole resonance)	核四极共振
RHF (restricted Hartree-Fock)	限制的 Hartree-Fock 法
RMSD (root-mean-square deviation)	均方根偏差
RMSE (root-mean-square error)	均方根误差
SCF (self-consistent-field)	自洽场
SOMO (singly occupied molecular orbital)	单占分子轨道
STO (Slater type orbital)	Slater 型轨道
STO-3G	一种基集合, 见 § 1.15
UHF (unrestricted Hartree-Fock)	非限制的 Hartree-Fock 法

3-21G、4-31G、6-31G

基集合记号，见 § 1.15

文中带方括号的数字上标为参考文献号，见书末；带圆括号的数字上标是附录一中所列线性代数和量子力学中的一些概念的条号，对该概念不熟悉的读者可翻阅附录一。

目 录

第一章 分子轨道法	(1)
一、分子轨道理论的基本概念	(1)
§ 1.1 分子轨道理论概况	(1)
§ 1.2 原子轨道线性组合 (LCAO) 法	(4)
§ 1.3 单电子算符的矩阵表示	(6)
§ 1.4 分子轨道的对称性	(9)
二、轨道相互作用	(14)
§ 1.5 两个轨道间的相互作用	(14)
§ 1.6 多个轨道间的相互作用	(17)
§ 1.7 基团轨道法	(19)
§ 1.8 反键轨道和成键轨道的组合	(25)
三、HMO 法	(29)
§ 1.9 基本原理	(29)
§ 1.10 直链共轭多烯	(32)
§ 1.11 密度矩阵	(36)
§ 1.12 交替烃	(39)
§ 1.13 α 、 β 值及其改变	(44)
§ 1.14 采用可变参数的 HMO 法	(47)
四、自洽场分子轨道法	(48)
§ 1.15 Hartree-Fock 方程和 Roothaan 方程	(48)
§ 1.16 自洽场叠代和收敛问题	(53)
§ 1.17 半经验自洽场分子轨道法	(56)
五、综合应用 —— 一种含硫自由基的结构问题	(59)
§ 1.18 问题的提出	(59)

§ 1.19	二噻丁自由基正离子电子态的对称性	(60)
§ 1.20	超精细分裂常数所揭示的矛盾	(62)
§ 1.21	所谓二噻丁自由基正离子究竟是什么	(64)
第一章习题		(68)
第二章 电子结构与分子的性质		(73)
一、分子几何		(73)
§ 2.1	几何构型的表达	(73)
§ 2.2	标准几何模型	(77)
§ 2.3	几何优化	(79)
§ 2.4	各种分子轨道法几何优化效果的比较	(82)
§ 2.5	几何优化的一些典型应用例	(85)
二、电荷、极性和诱导效应		(88)
§ 2.6	电荷和偶极矩	(88)
§ 2.7	诱导效应的概念	(91)
§ 2.8	极性交替定律	(93)
§ 2.9	α -驱电子效应和 α -引电子效应	(96)
§ 2.10	甲基的诱导效应	(99)
§ 2.11	电荷对 CH 键长的影响	(102)
三、分子的能量和化学键		(106)
§ 2.12	各种分子轨道法中能量的表示方式	(106)
§ 2.13	单双原子能量贡献	(108)
§ 2.14	单原子能量贡献与电荷的关系	(110)
§ 2.15	双原子能量贡献的进一步分解	(112)
§ 2.16	化学键强度普遍衡量的问题	(116)
§ 2.17	由 MNDO 数据确定原位键能的经验方案	(119)
§ 2.18	原位键能与各种性质的相关	(121)
四、共轭效应		(125)
§ 2.19	衡量共轭和超共轭的量子化学方法	(125)
§ 2.20	SCF-MO 法中 π 体系的分离	(126)

§ 2.21	共轭及碳原子形式对 CC 键长的影响	(130)
§ 2.22	超共轭对 CH 键长的影响	(135)
§ 2.23	丁烯基正离子中的超共轭问题	(139)
§ 2.24	碳负离子中的氮超共轭	(141)
§ 2.25	共轭对构象的影响	(145)
五、	综合应用——气相酸性理论	(148)
§ 2.26	脱质子能与氢电荷的相关	(148)
§ 2.27	与氢相连的键强度对酸性的影响	(151)
§ 2.28	共轭对酸性的影响	(154)
六、	综合应用——碳正离子的稳定性	(158)
§ 2.29	电荷分散观点的困难	(158)
§ 2.30	碳原子形式与键强度及稳定性的关系	(161)
§ 2.31	稳定性的决定因素——共轭对键强度的影响	(162)
§ 2.32	诱导效应对碳正离子稳定性的影响	(164)
	第二章习题	(166)
第三章	反应性	(171)
一、	过渡态和反应途径	(171)
§ 3.1	过渡态和位能面	(171)
§ 3.2	Evans-Polanyi 公式和 Hammond 假设	(173)
§ 3.3	半经验价键法计算位能面	(175)
§ 3.4	过渡结构的计算	(179)
§ 3.5	反应途径和内禀反应坐标	(182)
§ 3.6	用内坐标表示的反应途径	(184)
二、	分子轨道相关图理论	(187)
§ 3.7	相关图和不相交规则	(187)
§ 3.8	三原子体系的几何构型	(188)
§ 3.9	周环反应的 HMO 模型	(193)
§ 3.10	分子轨道对称性守恒原理和相关图	(197)
§ 3.11	周环反应中不相交规则的违背	(200)

§ 3.12	同面异面环加成中分子轨道的对称性和简并性	(207)
§ 3.13	$[1,n]$ σ 迁移中分子轨道的对称性和偶然简并性	(210)
§ 3.14	$[1,n]$ σ 迁移的选择定则和相关图	(215)
三、	反应性的微扰理论	(219)
§ 3.15	轨道相互作用和前线轨道理论	(219)
§ 3.16	轨道系数的取代基效应	(223)
§ 3.17	前线轨道能量的取代基效应	(229)
§ 3.18	反应性的基本方程	(230)
§ 3.19	反应的微扰 HMO 模型	(235)
§ 3.20	丁二烯的转垒	(238)
§ 3.21	自由基置换反应	(239)
§ 3.22	环加成的对称性允许性	(241)
四、	综合应用——Diels-Alder 反应区域 选择性理论	(246)
§ 3.23	区域选择性的 FMO 理论	(246)
§ 3.24	两个 σ 键形成的非同步性	(248)
§ 3.25	包括一级微扰的区域选择性理论	(251)
§ 3.26	决定区域选择性的主要因素	(256)
§ 3.27	区域选择性预言与 π 键强度规律	(257)
第三章习题		(259)
附录		(263)
一、	线性代数和量子力学中的一些概念	(263)
二、	HMO 程序	(279)
三、	CNDO 程序	(286)
四、	MNDO 程序	(338)
五、	标准键长	(393)
六、	改进的 Davidson 变尺度法	(394)
七、	习题答案选录	(395)
参考文献		(399)

第一章 分子轨道法

一、分子轨道理论的基本概念

§ 1.1 分子轨道理论概况

量子化学的中心问题是用量子力学的方法来研究原子和分子的电子结构，从而进一步研究原子和分子的性质。

研究分子的电子结构的理论主要有三个，就是价键理论、分子轨道理论和配位场理论。配位场理论有广泛的应用，因而在量子化学中占有重要的地位，但其研究对象只是以金属原子为中心的分子，毕竟不是对任何分子的理论。价键理论和分子轨道理论都力图以一切分子为对象，采用近似的方法求解分子的 Schrödinger 方程⁽²⁵⁾，只是所用的方法不同，或者说是考虑问题的着眼点不同。个别的情况有可能殊途同归，两种方法得到同样的计算公式，但是一般来说是不同的方法，对电子结构的计算结果也或多或少地有差别。然而，在具体实现计算时，价键理论随着分子大小的增加所遇到的困难比分子轨道理论大得多。因此，几十年的量子化学发展史显示出价键理论发展缓慢，甚至停滞，而分子轨道理论却在迅速发展，而有繁花竞放之势。

分子是原子核和电子的整体。所有的核和电子都在不断地运动着。描述分子的 Schrödinger 方程理应包括电子和核的运动在内，其波函数就应该是电子和核的坐标的函数。普遍采用的简化处理是把原子核看成暂时不动，因而波函数中就只包括电子的坐标作为自变量。这种处理通常称为

Born-Oppenheimer 近似。采用这种近似的理由是明显的，因为核比电子重得多，从而电子比核运动得快得多。在足够短的时间内，原子核的运动还不太明显时，电子的运动已遍及分子中的各处。无疑，原子核位置的变动要影响到电子运动的规律，也就是影响到电子波函数。因此，原子核的相对位置或者说是分子的几何构型，包括键长、键角等，成为电子波函数中的参数，而分子的能量也就是这些参数的函数。

采用 Born-Oppenheimer 近似时，较为简单的做法是：只指定一个认为合理的几何来计算波函数和能量。为了避免指定几何的人为性，较为合理的做法是改变几何参数来计算分子总能量，直到获得总能量极小值对应的几何以作为代表。这种计算过程称为几何优化。几何优化的直接结果是计算出分子的几何构型。

分子轨道理论的基本近似方法是轨道近似⁽³¹⁾，即把分子中每个电子在空间的运动规律表为这电子的空间坐标的函数。这种函数称为单电子波函数或分子轨道。单电子波函数 ψ 符合于下列形式的微分方程，即本征值方程⁽¹⁵⁾：

$$\hat{F}\psi = \epsilon\psi \quad (1.1)$$

其中 $\hat{F}$ 是一种算符，称为单电子算符，而 ψ 就是单电子算符的本征函数⁽¹⁵⁾，对应的本征值 ϵ 称为分子轨道能量⁽¹⁵⁾。整个分子的电子波函数由单电子波函数通过适当的方式构成，分子的总能量也得以算出。

分子轨道法主要有两大类，即简单分子轨道法和自洽场(SCF)分子轨道法。

简单分子轨道法主要包括只处理 π 体系的 HMO 法和推广到处理全部价电子的 EHMO 法。这类方法的主要表征是不直接处理电子排斥，单电子算符中不含电子排斥项。这样的单电子算符习惯上记为 $\hat{H}$ ，分子轨道波函数和分子轨道能量就是

算符 $\hat{H}$ 的本征函数和本征值，而分子的电子总能就看成是各电子的分子轨道能量的总和。然而，电子间的排斥能是十分巨大的，它常比分子进行化学反应时的能量变化大两三个数量级，故不能简单地忽略掉而原封不动地计算其余能量。简单分子轨道法实际上是用经验的方法处理单电子算符，通过经验参数的调整以使计算结果在某些主要方面尽量地反映实际。

SCF 法也采用轨道近似，同样要引入单电子算符。这种单电子算符中含有电子排斥项，亦即反映了一个电子受其他电子的排斥。其他电子所起的排斥作用显然与其几率分布有关，亦即与波函数有关。因此，单电子算符中含有待求的未知函数。这样的问题须用叠代法求解。

SCF 法也可进一步大体分为两类，一类称为半经验 SCF 法，另一类是从头算法。如果把电子排斥中所含的项按照一定的规则只保留一部分最重要的而忽略掉其余部分，同时向单电子算符的其余部分引入适当的经验计算方法和经验参数，则称为半经验 SCF 法。若不作这些处理，则称为从头算法。半经验法的计算量比从头算省得多，所费计算时间常常小几个数量级。一般说来，忽略了一部分电子排斥而用经验参数来补偿，就难免有些勉强，因而会出现失败的例子：计算结果不合实际。但是半经验法仍然有它一定的价值，尤其是对较大的分子，用从头算难以实现时就常使用半经验法。甚至最简单的 HMO 法仍然能解决一些问题。何况从头算仍然是近似的，有时也会失败，只是在大多数情况下比半经验法可靠。

按照电子配对的不同情况，分子可分为闭壳层分子和开壳层分子⁽³³⁾两大类，在 SCF 法中的处理有所不同。开壳层 SCF 法稍复杂，通常的方法有两种，分别称为 UHF (Unrestricted Hartree-Fock) 和 RHF (Restricted Hartree-Fock) 法。前者用两组分子轨道分别描述 α 和 β 自旋的电子，其波函数和能量可以不同，而后者则不分 α 和 β

自旋而用统一的一组分子轨道。前者计算量较大,但结果较好。简单分子轨道法只能用 RHF 法。闭壳层分子的两种不同自旋的电子完全配对,故只能有一组分子轨道。

§ 1.2 原子轨道线性组合 (LCAO) 法

分子轨道通常表为原子轨道的线性组合。这种方法常缩写为 LCAO-MO 法。LCAO 是 Linear Combination of Atomic Orbitals(即原子轨道的线性组合)的缩写; MO 是 Molecular Orbital(分子轨道)的缩写。用于线性组合⁽¹¹⁾以构成分子轨道的函数集合通常称为基函数集合,也常简称基集合或基⁽²⁸⁾。

设采用 n 个原子轨道 $f_1, f_2, \dots, f_n$ 的集合为基。分子轨道 ψ 表示为:

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n \quad (1.2)$$

由 n 个原子轨道作线性组合,可得 n 个不同的分子轨道,分别记为 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, 它们都由同一个基构成,不同的只是其中的线性组合系数。对于不同的分子轨道,向线性组合系数引入第二个下标来区分:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= c_{11}f_1 + c_{21}f_2 + \dots + c_{n1}f_n \\ \psi_2 &= c_{12}f_1 + c_{22}f_2 + \dots + c_{n2}f_n \\ &\dots \\ \psi_n &= c_{1n}f_1 + c_{2n}f_2 + \dots + c_{nn}f_n \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

最简单的例子是 H_2 , 可取各氢原子的 $1s$ 轨道构成基函数集合。两个原子分别标以下标 1 和 2, 对应的原子轨道记为 $1s_1$ 和 $1s_2$ 。分子轨道为

$$\psi = c_1 1s_1 + c_2 1s_2$$

两个函数构成的基通过线性组合只能得到两个线性无关⁽¹²⁾的函数。由于两个氢原子是等同的, ψ 表为 $1s_1$ 和 $1s_2$ 的线性组合时应对两者平等,亦即线性组合系数的平方相等, $c_1^2 = c_2^2$ 。满

足这条件的系数有两种情况，即 $c_1 = c_2$ 和 $c_1 = -c_2$ ，分别对应于两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 ，对应的系数关系记为 $c_{11} = c_{21}$ 和 $c_{12} = -c_{22}$ 。具体的数值可由归一化条件⁽¹⁴⁾求得：

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi_1^2 d\tau = \int (c_{11} 1s_1 + c_{21} 1s_2)^2 d\tau \\ &= c_{11}^2 \int 1s_1^2 d\tau + c_{21}^2 \int 1s_2^2 d\tau + 2c_{11}c_{21} \int 1s_1 1s_2 d\tau \end{aligned}$$

$d\tau$ 是体积元，在直角坐标系中等于 $dx dy dz$ 。由于基函数都取归一化的，前两个积分就是1。后一个积分是原子轨道 $1s_1$ 和 $1s_2$ 间的重叠积分，记为 S ，则

$$c_{11}^2 + c_{21}^2 + 2c_{11}c_{21}S = 1$$

今 $c_{11} = c_{21}$ ，即有

$$c_{11} = c_{21} = (2 + 2S)^{-1/2}$$

同法可得

$$c_{12} = -c_{22} = (2 - 2S)^{-1/2}$$

本来开方时可取正或负号。但全体系数变号并不改变实质而仍代表同一分子轨道，故这里只取正号。于是两个分子轨道可表为

$$\psi_1 = (2 + 2S)^{-1/2}(1s_1 + 1s_2)$$

$$\psi_2 = (2 - 2S)^{-1/2}(1s_1 - 1s_2)$$

要完全确定这两个函数，还得把重叠积分算出。重叠积分的计算并不简单，因为牵涉到不同原点的两个坐标系。通常要把坐标变换成为一种所谓椭球坐标以兼顾电子和两个核的关系，这样才便于积分。具体的计算方法就不介绍了。作为粗略的近似，可以认为 S 比 1 小得多而从 $2 + 2S$ 或 $2 - 2S$ 中略去后一项，这样就可省去重叠积分的计算。这样的近似相当于采用正交归一基。此时有

$$\psi_1 = 2^{-1/2}(1s_1 + 1s_2)$$

$$\psi_2 = 2^{-1/2}(1s_1 - 1s_2)$$