

有机化学分子轨道理论

M. J. S. 杜瓦 著

科学出版社

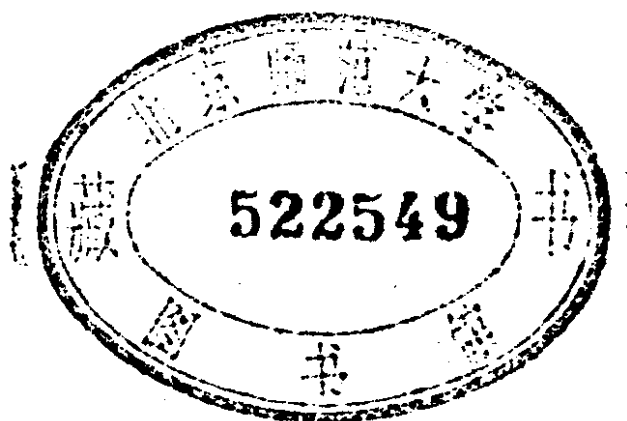
221/60/17

有机化学分子轨道理论

M. J. S. 杜瓦 著

戴树珊 刘有德 译

江 元 生 校



科学出版社

1977

内 容 简 介

本书介绍了分子轨道理论的方法及其在有机化学中的应用,它是这个领域中的一本专著。内容分五个部分:第一部分是量子力学基础与近似方法;第二部分是原子与简单分子结构;第三部分是自洽场分子轨道法与微扰分子轨道法;第四部分是用分子轨道理论讨论共轭分子的结构与化学反应之间的联系;第五部分是概述,包括 σ 电子的分子轨道计算的现状和前景。

本书可供有机化学与物理化学等方面的研究人员和高等院校师生阅读参考。

M. J. S. Dewar

THE MOLECULAR ORBITAL THEORY OF ORGANIC CHEMISTRY

McGraw-Hill, 1969

有机化学分子轨道理论

M. J. S. 杜瓦 著

戴树珊 刘有德 译

江 元 生 校

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

1977年5月第一版 开本: 787×1092 1/32

1977年5月第一次印刷 印张: 19

印数: 0001—7,350 字数: 434,000

统一书号: 19031·548

本社书号: 806·13-4

定 价: 1.95 元

译者的话

近年来, 分子轨道理论应用于有机化学这一领域的发展很快, 它已成为有机化学工作者思考问题、进行科学研究的有力工具; 在化学文献和教科书中日益增多地应用分子轨道理论解释反应活性、光谱、波谱等实验结果, 和预测新反应的机理. 因此广大有机化学工作者感到有深入掌握这个理论的必要. 本书的译出就是为了适应这一需要.

本书系统地介绍了分子轨道的微扰方法和自洽场方法. 由于作者所做的研究工作偏重于和化学实践的联系, 所以半经验自洽场方法的内容着重于考虑分子的基态性质; 对于激发态以及自洽场方面其他人的工作则较少涉及.

对于化学反应的处理, 基本上是以微扰法和自洽场法平行地进行讨论, 并比较它们各自的优缺点. 在最后一章中还展望了包括 σ 电子在内的分子轨道计算的前景, 认为这是最有希望的一个发展方向. 全书所讨论对象的重点是放在有机共轭分子上, 但对于原子和简单分子的讨论也颇有特色, 取材较新. 书中有些公式的推导略嫌繁琐, 但对于物理图象的叙述则较为清晰, 这对于我们了解问题的实质很有启发.

作者沿用了量子化学中习用的“共振能”、“共振积分”等术语, 但这并不意味着他赞同“共振论”, 相反, 杜瓦对“共振论”的批评是十分尖锐的.

在翻译的过程中, 对原书的个别语句和比喻作了删节, 但仍希望读者批判地学习参考, 作到洋为中用.

原书写错和印错的地方较多, 译文中作了改正; 有些改正

的地方还注明了原书是怎样写的。由于我们的水平所限，译文中不当之处在所难免，望读者指正。

1975 年 7 月

目 录

第一章 量子力学原理	1
1.1 引言.....	1
1.2 基本问题.....	2
1.3 量子理论的形式体系.....	3
1.4 简并性、同时测量及对易律	8
1.5 一维简谐振子	13
1.6 表象; Schrödinger 表象	16
1.7 Schrödinger 方程及其解.....	22
习题.....	26
第二章 Schrödinger 方程的精确解和近似解	28
2.1 氢原子的 Schrödinger 方程	28
2.2 实波函数与复波函数	36
2.3 多粒子体系	37
2.4 Hartree 自洽场(SCF)法.....	38
2.5 轨道近似	43
2.6 变分法	44
2.7 矩阵表象	51
2.8 微扰理论	57
2.9 初始的 Pauli 原理	63
2.10 电子自旋.....	64
2.11 分子对称性.....	65
2.12 Pauli 原理的普遍形式; Slater 行列式	66
2.13 Hartree-Fock 法	69
2.14 闭壳层分子.....	79
2.15 Slater-Zener 轨道	80

2.16	Roothaan 法	83
2.17	基集合函数的选择; LCAO 近似	88
2.18	轨道能与电离势; Koopman 定理	91
	习题	92
第三章 半经验 LCAO MO 法		94
3.1	引言; Roothaan 法的物理解释	94
3.2	积分的 Mulliken 近似	98
3.3	Pople 法	101
3.4	Pople 法的详细分析	104
3.5	Goeppert-Mayer-Sklar 势	110
3.6	电荷密度与键级	113
3.7	Hückel (HMO) 法	114
3.8	改进 Hückel 法的尝试	122
3.9	键级的物理意义	125
3.10	组态相互作用	127
3.11	Pariser-Parr 和 Ruedenberg 法	131
	习题	132
第四章 原子和简单分子		134
4.1	原子的轨道图象	134
4.2	矢量模型和 Hund 规则	137
4.3	氢分子	142
4.4	HHe ⁺ ; 极性键和配价键	149
4.5	He ₂ 体系; 电子对在成键中的作用	151
4.6	双中心共价键; 电负性和 Pauling 规则	151
4.7	轨道对称性	153
4.8	Li ₂ ; 实近似	154
4.9	由第二周期元素所构成的其它双原子分子; σ 和 π 轨道 及轨道杂化	158
4.10	甲烷; 激发、杂化和定域轨道	168
4.11	石蜡系; 定域键模型	175

4.12	定域键原理	178
4.13	杂化与几何构型	179
4.14	双键和三键	182
4.15	杂化效应和电负性对化学键性质的影响	184
4.16	键的离解能	188
	习题	189
第五章 共轭烃和芳烃		191
5.1	引言; Hückel 近似	191
5.2	共轭烃的 Hückel 处理	193
5.3	利用 Pople 法对共轭烃作 SCF MO 处理	196
5.4	共轭烃	212
5.5	经典多烯	216
5.6	共振能; 苯型和非苯型烃与芳性	219
5.7	Hückel 规则	221
5.8	键级和键长关系的效能	226
5.9	偶极矩	226
5.10	共轭体系中键的定域作用	227
5.11	奇共轭体系	229
5.12	共轭烃半经验 SCF MO 处理的范围和限度	234
	习题	236
第六章 微扰分子轨道理论		239
6.1	把微扰理论应用于化学问题	239
6.2	微扰分子轨道法的基本原理	241
6.3	分子内微扰	243
6.4	交替烃; 成对定理	249
6.5	交替烃的电荷密度与键级	253
6.6	分子间微扰	256
6.7	偶交替烃体系的结合	261
6.8	经典环多烯	263
6.9	非经典体系	264

6.10	奇交替烃的结合	266
6.11	非键分子轨道系数的计算	268
6.12	偶交替烃的芳性	271
6.13	偶非交替烃的芳性	275
6.14	奇交替烃	278
6.15	奇非交替烃	281
6.16	LCMO 法; 非键分子轨道系数	285
6.17	非 Kekulé 烃	291
6.18	经典结构的作用; 共振论	297
6.19	自洽场分子轨道理论中的成对定理	302
6.20	HMO 法的可靠性	306
	习题	307
第七章 开壳层体系: 相关及组态相互作用		311
7.1	引言	311
7.2	开壳层体系的 SCF MO 处理	313
7.3	Pople 法对于共轭烃自由基的应用	317
7.4	S ² 问题	319
7.5	偶交替烃体系的开壳层 SCF 处理; 水平相关和交替 轨道法	336
7.6	自由基生成热	341
7.7	电离势与电子亲合势; Koopman 定理	342
7.8	自由基的 PMO 处理	347
	习题	348
第八章 共轭烃的化学性质		350
8.1	引言	350
8.2	基本原理	350
8.3	反应速率和反应热; Bell-Evans-Polanyi (BEP) 原理	355
8.4	化学反应类型	360
8.5	等共轭反应	364
8.6	OE 反应; 烃的加质子作用	367

8.7	OE 反应; 芳族取代	370
8.8	芳族取代的选择性效应	376
8.9	OE 反应; 其它各种例子	377
8.10	EO 反应; 包含正碳离子的酸-碱平衡	378
8.11	EO 反应; 烷基卤和酯的溶剂分解	379
8.12	脂族取代; 亲核性和从 S_N1 机理到 S_N2 机理的过渡	382
8.13	过渡态的 PMO 处理	390
8.14	EO^- 反应; 烃的脱质子作用	391
8.15	EE 反应; Diels-Alder 反应	394
8.16	EE 反应; Cope 重排	402
8.17	EE 反应; 环烯的热开环反应; Hückel 和反 Hückel 体系	404
8.18	EE 反应; 电环化反应的另一描述	411
8.19	EE 反应; Evans 规则和电环化反应的某些附加例子	417
8.20	EE 反应; 协同环加成	421
8.21	EE 反应; 协同消去反应	426
8.22	OO 反应; 电环化的开环和闭环	429
8.23	三中心键; π 络合物	434
8.24	含有 π 络合物中间体的反应; πA 和 πR 反应	439
8.25	决定 π 络合物稳定性的因素	441
8.26	π 络合物的分子轨道计算	449
8.27	反应活性的种种标准	450
	习题	453
第九章	含杂原子的共轭体系	459
9.1	引言	459
9.2	Pople SCF MO 处理中的杂原子参量	460
9.3	Pople 法应用于含氮或氧的化合物; 电负性与 σ 极化	468
9.4	电荷分布与偶极矩	475
9.5	杂共轭分子的化学活性	479
9.6	杂共轭体系的 PMO 处理	483
9.7	偶体系的共振能	484

9.8	奇交替烃自由基与离子	487
9.9	偶体系中的键级和电荷密度	495
9.10	奇体系中的键级和电荷密度	502
9.11	共轭分子中三价氮的立体化学	505
9.12	取代基	509
9.13	取代基的分类	511
9.14	一些特殊取代基; 硝基和羧基	522
9.15	诱导效应与场效应; Hammett 方程	523
9.16	间接电子移动效应	529
9.17	杂电环化反应	531
9.18	过渡态中的互共轭作用	532
9.19	d 原子轨道在 π 体系中的作用	534
9.20	对于 C, N 和 O 以外原子的 SCF MO 计算的参量选择	542
	习题	544
第十章	包括 σ 电子的计算	548
10.1	引言	548
10.2	推广的 Hückel 法	549
10.3	对 Hartree-Fock 处理的近似	551
10.4	基于 Pople 近似的半经验 SCF MO 法	552
10.5	参量的选择	557
10.6	烃的原子化热	570
10.7	价层法与 π 近似的比较; Hückel 近似的可靠性	576
10.8	偶极矩; 未共享电子对	576
10.9	总结	582
10.10	补遗(校注)	583
	习题	583
内容索引		585
人名索引		593

第一章

量子力学原理

1.1 引言

在经典力学中,我们用个别粒子的坐标 q_i 和动量 p_i 来定义一个粒子体系. 体系的任何可测量性质,是由力学变量来表示的,它是坐标 q_i 和 p_i 的函数. 如果在某个瞬间知道了所有这些坐标, 我们就能预言体系在这一瞬间以及在整个未来中它的全部可测量性质.

然而,这个方法不能应用于原子及分子体系. Heisenberg 测不准原理告诉我们, 人们不可能同时准确地测定原子及分子中诸粒子的坐标及动量. 如果我们不能测得经典力学中定义这样的体系所必须的坐标 q_i 和 p_i , 显然就不能运用经典力学来研究体系的性质. 为了适应这种情况, 设计一个全新的数学方法, 即量子力学来解决这个问题, 就成为必要的了. 本章中, 我们在考察这个新¹⁾学科的基本原理时, 部分地着眼于建立本书今后所要用到的术语及符号, 部分地着眼于使读者熟悉以量子理论为基础的哲理. 在标准著作中, 通常不包含这部分材料, 然而缺少了它, 量子力学则将成为枯燥无味的数学练习了.

这里的论述, 是依照 Dirac^(6) 2) 的方法, 他所用的符号及术语, 已被广泛采用, 凡对此领域有兴趣者, 都必须加以熟悉.

1) 说它相当新, 亦许更为切当.

2) 标明号数的参考文献见于各章末尾.

1.2 基本问题

图 1.1 表示一个简单的假想实验, 它将说明量子理论的全部要义. 在此图中, 我们让一束与垂直方向成 θ 角的平面偏振光, 通过起偏振器, 使垂直偏振光透过. 检偏振器测出通过起偏振器光的百分数.

在经典物理学中, 光被当作一种波动形式, 入射光由波函数 ψ 来描写, ψ 可以用垂直偏振分量 ψ_v 及水平偏振分量 ψ_h 的组合来表示

$$\psi = \psi_v \cos \theta + \psi_h \sin \theta \quad (1.1)$$

穿透光束的强度, 由垂直偏振分量的平方来给出; 因此, 穿透光束的强度 I 是以入射光束强度 (I_0) 给出

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (1.2)$$

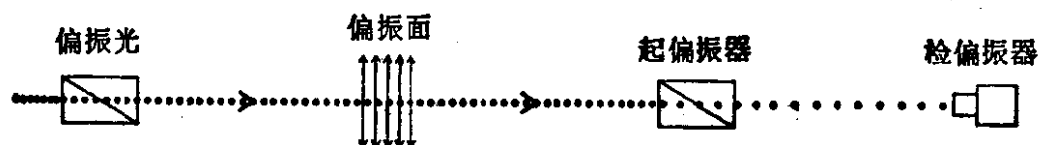


图 1.1 说明量子力学原理的实验

在量子理论中, 一束光是被当作一个旋转着的粒子 (光子) 流来对待的, 一束偏振光就是由全部朝着一个方向旋转着的粒子所组成. 如果偏振面是垂直的, 则每个光子都会无变化地通过起偏振器; 如果偏振面是水平的, 则每一个光子都将受到阻止. 在我们的实验 (图 1.1) 中, 具有中介情况的偏振, 某些光子通过了分解器, 而另一些光子则被阻止. 对于这个现象我们所能给予的唯一解释是, 每个光子有一确定的机会通过起偏振器, 其几率是 $\cos^2 \theta$. 但还有需要作进一步考虑之点. 任何通过了起偏振器的光, 都是垂直偏振的. 因此, 我们的实验改变了光的性质, 使与垂直方向成 θ 角的偏振面成为

垂直的。起偏振器实际上要求每一个入射光子决定它是要作垂直偏振还是作水平偏振。若光子以与垂直方向成 θ 角而偏振着，则任一光子对起偏振器回答“垂直”而让其通过的几率是 $\cos^2 \theta$ 。

这一实验所表明情况，在有关原子体系的所有测量中都会发生。其要点如下：

1. 任何这样的测量，均导致得到一组分立的可能结果中的某一个。在偏振光实验中，对起偏振器问题的答案只有两个——垂直或水平。在一般情况下，有无穷多个可能的结果——但是，对于一个给定的测量，其结果仍只限于这个集合中的某一个。
2. 体系可以是这样的，一个给定的测量，得到一确定的结果。如在偏振光实验中，我们确知，若入射光是垂直偏振的，则每一入射光子都将通过起偏振器；若入射光是水平偏振的，则每一入射光子都将被阻止。
3. 如果体系是处于某个中介状态，则测量将得到许可结果中的任何一个；但若实验重复多次，就会发现测得某个给定结果的几率是确定的。

我们的基本问题是，创建与这些条件相符合的一个形式体系，然后建立某种程序以计算任何给定实验的可能结果，以及计算某个给定测量得到任一特定结果的几率。

1.3 量子理论的形式体系

一个给定的体系，可以处在许多个（通常是无限个）态中的任何一个。我们可以用一种恰当的数学形式来描述它的条件。由于在现阶段，我们不拟局限于任何一种特定形式的表示式，为了用这个（到目前仍未确定的）表示式以描述体系的可能态，我们引入专门术语及符号。依照 Dirac 的书^[6]，我们

把称作右矢的东西, 用符号 $|\rangle$ 来表示. 如果需要区别出特定的右矢, 则可将右矢标记上一个或几个 a_i , 即 $|a_1 a_2 \cdots a_n\rangle$.

体系的任何可测量性质, 是用力学算符来标记的. 一个算符, 就是隐含有某种数学运算的符号; $\sqrt{\quad}$ 与 $\partial/\partial x$ 乃是简单的典型算符. 当然, 到目前我们还不能把算符表示成任何明晰的形式, 因为算符是要作用到右矢上——而右矢仍未定义.

当力学算符 α 作用于一个右矢, 它就把该右矢转换成另一右矢

$$\alpha|a\rangle = |b\rangle \quad (1.3)$$

在一些特殊情况下, 新右矢仅只是原右矢的倍数

$$\alpha|i\rangle = A_i|i\rangle \quad (1.4)$$

式中 A_i 是一个代数数. 在此情形中, $|i\rangle$ 被称为 α 的本征右矢, 具有本征值 A_i .

我们知道, 给定的测量只能得到许多不连续的可能值中之一. 现在假设这些不连续的数值, 就是相应的力学算符 α 的本征值. 体系相应的态, 自然是以相应右矢的符号来标记. 由于这里同方程 (1.1) 及 (1.2) 的某种类似, 从而指引我们进一步假设体系的任意态 $|m\rangle$, 可以由 α 的本征右矢线性组合来表示

$$|m\rangle = \sum_i a_{mi} |i\rangle \quad (1.5)$$

此处 a_{mi} 是代数数, 可能是复数. 再由同经典物理学的类比, 我们假设若体系由 $|m\rangle$ 来表示, 测定 α 得到结果为 A_i 的几率 P_i , 是由本征右矢 $|i\rangle$ 的系数 a_{mi} 的平方来给出——或由 a_{mi} 平方的绝对值来给出, 因为 a_{mi} 可能是复数; 即

$$P_i = \bar{a}_{mi} a_{mi} \quad (1.6)$$

式中 $\bar{a}_{mi}$ 是 a_{mi} 的复共轭.

现在有三点需要注意. 第一, 方程 (1.5) 与 (1.6) 只有当

本征右矢 $|i\rangle$ 全都线性无关时才能应用, 因此若右矢 $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$ 只相差一个数值因子, 结果

$$|j\rangle = q|i\rangle \quad (1.7)$$

于是不可能 在组合 $a_{mi}|i\rangle + a_{mj}|j\rangle$ 和其它的等同组合如 $(a_{mi} + qa_{mj})|i\rangle$ 之间作出区别. 这意味着一个力学算符的本征右矢, 当以常数相乘时, 其实质不变. 换言之, 若 $|i\rangle$ 是 α 的本征右矢, 具有本征值 A_i , 则 $|i\rangle$ 的任意倍数 $q|i\rangle$ 也同样如此. 于是

$$\alpha(q|i\rangle) = A_{mi}(q|i\rangle) \quad (1.8)$$

显然, 上式只有当

$$\alpha(q|i\rangle) = q\alpha|i\rangle \quad (1.9)$$

时才能成立. 故算符 α 必与代数数 q 为可对易, 这意味着 α 必须是个线性算符¹⁾.

这就导致了第二点. 为了应用方程(1.5)与(1.6), 必须以某种方式来确定右矢的标度. 第三点是相似的, 我们需要以某种方式来确定方程(1.5)中的系数 a_{mi} . 在矢量分析中也有相似的问题. 若把右矢当作某种广义矢量, 则方程(1.5)表示一个任意右矢, 是通过这个矢量沿着 α 的本征右矢方向的诸分量来表示的. 为此, 本征右矢必须归一化到单位长度.

矢量 A 的长度 A , 是由 A 与其自身的标量积开平方而给出. 一般情况下, A 的分量可以是复量

$$A^2 = \bar{A} \cdot A \quad (1.10)$$

式中 $\bar{A}$ 是 A 的复共轭²⁾. 我们需要用同矢量分析上相类似的

1) 一个算符若服从分配律 则称它为线性算符. 服从分配律的算符它有 $\alpha(|i\rangle + |j\rangle) = \alpha|i\rangle + \alpha|j\rangle$. 这样的算符与代数数可对易. 不是所有的算符都是线性的, 如开平方根的算符 $\sqrt{\quad}$ 就是一个非线性算符, $\sqrt{a+b} \neq \sqrt{a} + \sqrt{b}$.

2) 按矩阵表示, 这两类矢量还有进一步的差别. 一个矢量就是一行或一列矩阵. 若 A 是行矩阵, 则 $\bar{A}$ 为列矩阵, 方程(1.10)将 A^2 表作 $\bar{A}$ 乘以 A 的(标量)矩阵积.

程序来确定右矢的“长度”。为此,引进表示式的互补集合,称为左矢,以符号 $\langle |$ 来表示。每个右矢 $|a\rangle$ 有其相应的左矢 $\langle \bar{a}|$;如横线符号所示,左矢中的任何数,都是右矢中数的复共轭。现在我们假定:

1. 任意左矢 $\langle \bar{a}|$ 与任意右矢 $|b\rangle$ 的积是个代数数(标量)。这个积写作全括号 $\langle \bar{a}|b\rangle$ 来表示;故对括号的组成部分,采用术语左矢及右矢来称谓。
2. 若左矢 $\langle \bar{i}|$,它对应于某力学算符 α 的本征右矢 $|i\rangle$,且若 $|j\rangle$ 是 α 的另一本征右矢,则

$$\langle \bar{i}|j\rangle=0 \quad (1.11)$$

于是,力学算符的本征左矢与本征右矢形成一个正交体系,它类似于矢量的正交集。照此类推,给定本征右矢 $|i\rangle$ 的“长度”,就是标量积 $\langle \bar{i}|i\rangle$ 开平方根。若长度等于1,则这个左矢与右矢被称为已归一化的。从现在起除去另作声明者外,我们将一概假定力学算符的所有本征左矢及本征右矢都是归一化了的。若左矢 $\langle \bar{a}|$ 或右矢 $|a\rangle$ 不是归一化的,我们可以用 $\langle \bar{a}|a\rangle^{-1/2}$ 与之相乘,以使其归一化。

方程(1.5)中的系数 a_{mi} ,可通过类似于 Fourier 分析的程序来求得。考虑右矢 $|m\rangle$ 同 α 的一个本征左矢 $\langle \bar{i}|$ 的积

$$\langle \bar{i}|m\rangle=\langle \bar{i}|(\sum_j a_{mj}|j\rangle)=a_{mi}\langle \bar{i}|i\rangle=a_{mi} \quad (1.12)$$

(因为本征右矢 $|j\rangle$ 与本征左矢 $\langle \bar{i}|$ 正交,除 $i=j$ 外 $\langle \bar{i}|j\rangle=0$)。

进一步有用的结果是从方程(1.6)得出的。相应于右矢 $|m\rangle$ [方程(1.5)]的左矢 $\langle \bar{m}|$,可通过 α 的本征左矢来展开

$$\langle \bar{m}|=\sum_i \bar{a}_{mi}\langle \bar{i}| \quad (1.13)$$

考虑函数 $\langle \bar{m}|\alpha|m\rangle$ 。用方程(1.5)与(1.13)以及 α 是线性算符这一事实