

多学科学术讲座丛书

13

应 用 量 子 化 学

唐教庆 李前树 著

知 识 出 版 社

上 海

责任编辑：陈荣乐

多学科学术讲座丛书

13

应用量子化学

唐敖庆 李前树 著

知识出版社出版发行

(上海古北路 650 号)

(沪 版)

新华书店上海发行所经销 上海东方印刷厂印刷

开本 850×1156 毫米 1/32 印张 7.25 插页 4 字数 187,000

1987 年 12 月第 1 版 1987 年 12 月第 1 次印刷

印数：1-2,000

ISBN 7-5015-5240-1/O·29

定价：1.75 元



多学科学术讲座丛书

第 一 辑

- *1. 美学和中国美术史
朱光潜 黄药眠 常任侠
- *2. 陈云同志的经济思想
关梦觉
- *3. 广义变分原理
钱伟长
- *4. 光纤理论
叶培大
- *5. 语言信息和语言通信
马大猷
- *6. 我国社会经济和科技发展战略问题
钱伟长等
- *7. 谈《红楼梦》
张毕来
- 8. 中国文字学和训诂学
商承祚 陆宗达
- *9. 新闻艺术
徐铸成

有*者已出版

序 言

(第 二 辑)

中国民主同盟中央,在 1983 年暑期所举办的第一期“多学科学术讲座”的基础上,于 1984 年又举办了第二期“多学科学术讲座”。

中国民主同盟中央在 1984 年分两个阶段举办了“多学科学术讲座”。第一阶段在暑假中假北京师范大学校址举行,共有:费孝通的《社会调查》、陶大镛的《世界经济和当代经济思潮》、邓广铭的《宋史研究、宋代经济发展史》、唐敖庆的《应用量子化学》、林传鼎的《智力开发的心理学问题》、冯之浚的《现代化与科学学》、张远谋的《工业结晶》、管锦康的《审计学》、谈家桢等的《生物工程》,以及韩伯林的《世界桥梁发展史》。第二阶段将在 1984 年年底举行,主讲人有:常迥的《信息科学》、张文佑的《地质学》*、张胜瓊的《汽车排气的污染及其控制》等四讲。

1984 年的各讲稿,其中除《地质学》和《工业结晶》业已在其他出版社出版外,其余十讲稿将编入“多学科学术讲座丛书”第二

* 由张文佑教授主讲的《地质学》,原定 1984 年年底举行,但张文佑教授于 1985 年 2 月 11 日逝世,我们不胜哀悼,并停止《地质学》的讲座。

辑，它和第一辑一样，仍由知识出版社(沪)陆续出版。

这次讲座的主讲教授都是民盟盟员，象费孝通、陶大镛教授又都是民盟中央副主席。他们都是我国知名学者，他们毕生从事某一学科的教学和科研工作，他们在百忙中，不仅亲自上台讲授，并且写出了讲稿，提供广大读者参考学习之用。

1984年的讲座，除了继续为盟内和国内外知名学者提供讲台，讲授他们毕生从事的学术成就外，也结合我国四化建设，讲授了有关各种新技术、各种管理科学等内容，以满足各方面的要求。

民盟盟内有大量专家学者，为了更有效地动员起来，为响应党的号召投身四化建设，为建设社会主义精神文明和物质文明，将在以后几年内继续举办“多学科学术讲座”，其讲稿也将陆续在“多学科学术讲座丛书”中发表。

钱伟长

1984年10月31日于北京

前 言

本书包含两个部分：(一)量子无机化学，(二)量子有机化学。前者着重讨论了原子簇化合物的结构规则，亦即硼烷、杂硼烷、过渡金属羰基化合物与钼铁硫原子簇化合物的结构规则。后者着重讨论了处理共轭体系分子的二种重要的量子化学计算方法，即图论方法与差分方程方法，并应用这些方法，讨论了分子轨道对称性守恒原理与同系线性规律。

这些内容，是国内外学者近年来研究和讨论的活跃领域，也是我们十年来从事研究的课题。这里，我们只涉及一些与我们的讨论有关的国内外的学术动态，主要是介绍我们的研究成果。

1984年夏季，民盟中央在北京举办第二期“多学科学术讲座”，我被邀请作了十次报告。在讲课内容的基础上，经李前树同志整理加工，才编写成册。因此，我感谢民盟中央为我们写成此书创造了条件。由于写书时间比较仓促，如有不妥之处，敬请读者多加指正。

唐教庆

1985年2月8日

导 言

量子力学在 1924~1926 年间建立后不久, Heitler-London 就在 1927 年利用量子力学基本原理, 即 Schrödinger 方程去处理氢分子问题, 获得了很大的成功, 从而奠定了量子化学的基础。从那时至今的半个多世纪中, 量子化学的发展极为迅速, 它的研究范围也日趋广泛, 涉及到稳定与不稳定分子的电子构型、分子与分子间的相互作用, 相互碰撞及其相互反应等问题。现在, 它已经成为化学领域中的一个重要分支学科, 并且对其他学科产生了很大的影响。物理化学中, 量子化学的应用最为直接。并且它已渗透到其他化学分支学科中, 形成了量子无机化学、量子有机化学等等。同时, 它还与其他领域中的学科相结合, 形成一些边缘学科, 如量子生物化学, 量子药物化学等等。

就量子化学自身的科学研究而言, 基本上可以分为基础研究和应用研究两大类。基础研究主要是寻求量子化学中的自身规律, 建立量子化学中的多体方法(例如三种化学键理论, 即分子轨道理论、价键理论和配位场理论), 创建一些计算方法(例如 *HMO* 方法, *EHMO* 方法, *CNDO* 方法, $X\alpha$ 方法和 *Ab initio* 方法等)。应用研究则是利用量子化学的方法处理化学问题, 用量子化学的结果解释化学现象。用基础研究的成果对其他学科的直接应用, 将有着更为广阔的天地。

在应用量子化学研究中, 至今研究得最多的还是分子的静态性质, 即分子的结构性质。通常是用量子化学方法, 计算分子的几何形状与电子构型, 从而得到能级、结合能、电荷分布及其与之相

关的一些分子性质，并与实验化学的有关结果相互印证。进而对化学结构相似的各类化合物的性质进行规律性的总结，同时也为实验化学的新探索提供一定的理论基础。这使合成化学、结构化学与量子化学相互结合，相互促进，推动着化学科学的发展。当前，分子的动态性质的研究也相当活跃。通过对化学反应位能面，反应几率和反应速率的量子化学计算，再与实验结果相比较，使人们对化学反应的微观历程和产物分布的认识更加深入。这是当前化学研究中值得注意的方向。

本书作为量子化学的应用，主要是讨论对化学中最重要的两大分支——无机化学和有机化学的应用。在无机化学中，主要用于讨论其极为活跃的分支——原子簇化合物化学。即讨论典型的原子簇化合物，硼烷、杂硼烷、金属原子簇化合物和钼铁硫原子簇化合物的结构规则。在有机化学中，主要用于讨论在其中占有重要地位的共轭分子体系。首先讨论用简单分子轨道理论的图形方法和差分方程方法对其处理，然后将所得结果直接用于讨论共轭体系的同系物线性规律，并用图论方法，讨论周环反应的分子轨道对称性守恒原理。

目 录

前言

导言	i
----	---

第一编 量子无机化学	1
------------	---

第一章 硼烷的结构规则	2
-------------	---

§1. 三中心键和 Wade 规则	2
-------------------	---

§1.1 三中心键	2
-----------	---

§1.2 Wade 规则	4
--------------	---

§2. 拓扑结构规则	5
------------	---

§2.1 拓扑结构规则	5
-------------	---

§2.2 对多面体硼烷的应用	8
----------------	---

§2.3 与 Wade 规则的比较	14
-------------------	----

§3. 稠合型硼烷的结构规则	15
----------------	----

§3.1 拓扑结构规则	15
-------------	----

§3.2 对稠合型硼烷的应用	17
----------------	----

§4. 拓扑结构规则的理论分析	19
-----------------	----

§4.1 拓扑结构规则的意义	19
----------------	----

§4.2 对 F 值的量子化学计算	20
---------------------	----

§5. 拓扑结构规则的量子化学基础	21
-------------------	----

§5.1 骨架的作用	21
------------	----

§5.2 多面体硼骨架的量子化学计算	25
--------------------	----

§5.3 骨架-分子-配位体轨道能级相关图	26
-----------------------	----

第二章 杂硼烷的结构规则	33
--------------	----

§1. 碳硼烷及其他主族元素杂硼烷的结构规则	33
------------------------	----

§1.1 结构规则·····	33
§1.2 应用·····	37
§2. 碳硼烷的量子化学计算·····	38
§2.1 价成键轨道数·····	38
§2.2 前线轨道能量间隙·····	40
§2.3 原子化热·····	41
§2.4 分子轨道的对称性质·····	43
§3. 过渡金属元素杂硼烷的结构规则·····	48
§3.1 结构规则·····	48
§3.2 应用·····	50
第三章 过渡金属原子簇化合物的结构规则·····	56
§1. 十八电子数规则和 Lauher 的金属原子骨架计算·····	56
§1.1 十八电子数规则·····	56
§1.2 Lauher 的过渡金属原子簇骨架计算·····	58
§2. 结构规则·····	60
§2.1 $9n-L$ 结构规则·····	60
§2.2 $9n-F$ 结构规则和 $6n+7$ 结构规则·····	64
§2.3 应用·····	66
§3. 铂羰基原子簇化合物的计算·····	75
§3.1 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_{2n}^-$ 系列的 $EHMO$ 计算·····	75
§3.2 $[\text{Pt}_{5m+2}(\text{Pt}_{m-1})(\text{CO})_{5m+7}]^{4-}$ 骨架系列的 $EHMO$ 计算·····	80
第四章 钼铁硫原子簇化合物的结构规则·····	84
§1. 结构规则·····	85
§1.1 基本构型·····	85
§1.2 结构规则和金属间成键·····	90
§1.3 配位体的配位电子数·····	92
§1.4 结构与磁性·····	95
§2. $EHMO$ 量子化学计算·····	100
§2.1 模型分子的选用·····	100

§2.2 骨架的计算·····	103
§2.3 模型分子的计算·····	104
§3. 结构规则在元件合成中的应用·····	108
§3.1 对合成片状和单立方状构型分子的讨论·····	108
§3.2 对合成共点双立方状构型分子的讨论·····	110
第二编 量子有机化学·····	113
第一章 分子轨道图形方法·····	115
§1. <i>HMO</i> 理论·····	115
§1.1 <i>HMO</i> 理论的主要成就·····	115
§1.2 <i>HMO</i> 理论概要·····	118
§2. 分子轨道图形方法·····	121
§2.1 分子图和 $g_n(x)$ 函数·····	121
§2.2 断键定理·····	123
§2.3 对称性定理·····	128
§2.4 系数定理·····	134
§3. 含重复单元的共轭分子的量子化学计算·····	138
§3.1 特征多项式的一般表达式·····	138
§3.2 聚苯醚的能级·····	143
第二章 差分方程方法·····	147
§1. 应用差分方程方法的例子·····	147
§1.1 重复单元为单原子的体系·····	147
§1.2 重复单元为多原子的体系·····	152
§2. 对含重复单元共轭分子的一般处理·····	156
§2.1 一般处理方法·····	156
§2.2 聚苯醚的能级·····	163
§3. 环多聚多环烃共轭体系的量子化学计算·····	166
§3.1 差分方程方法和图形方法的联合使用·····	166
§3.2 重复单元为单环和双环的共轭体系·····	168
第三章 同系线性规律·····	172

第一编 量子无机化学

本编作为量子无机化学专题,主要讨论原子簇化合物化学,即讨论量子化学如何应用到原子簇化合物化学中去。

当前,原子簇化合物化学是无机化学中最为活跃的研究领域之一,特别是其中的合成化学和结构化学。这不仅是因为原子簇化合物在化学性质、结构和成键方式上都有自己的特性,而且它们还具有特殊的催化活性、生物活性和超导性能。通过对这些性质的研究,丰富了已知的化合物类型和化学键知识,并且在络合催化机理和非低温超导理论研究中起了重要作用。因而原子簇化学的研究,无论在理论上或实践上,都有重要的意义,不但引起了结构化学、量子化学和材料科学工作者的极大研究兴趣,而且越来越引起人们的重视。

近年来国内对原子簇化合物的合成和结构的研究也日趋活跃,特别是以生物固氮模型化合物——钼铁硫原子簇化合物为中心的合成和结构研究工作,已经有了一定的进展。在理论研究中,对原子簇化合物的结构规则,也进行了一些探讨^[1~7]。

在本编的各章中,将分别讨论硼烷、杂硼烷、金属原子簇化合物以及钼铁硫原子簇化合物的结构规则,并通过量子化学计算结果加以验证和解释。

第一章 硼烷的结构规则

自 1912 年 A. Stock 等人对硼烷进行了开创性的研究以来, 硼烷的合成及其性质的研究已成为化学研究中的一个重要领域。在五十年代, 由于卫星上天对高能燃料的需要, 作为高能燃料之一的硼烷, 它的研究也得到了发展, 合成了一系列的简单化合物。但是通过对这些化合物的结构性质测定, 确知它们的结构不同于碳烷, 并且在所有的硼烷中都存在着“缺电子”问题, 因而对它们的化学键性质, 长期没有得到解决。直到 1954 年, Lipscomb 及其学派在大量的结构测定和 *EHMO* 量子化学计算基础上, 提出了三中心键的新概念, 解释了低分子硼烷的结构, 对它的化学键的性质有了新的认识。随着各种多面体硼烷的相继合成, 七十年代初期, Wade 又提出了 $N+1$ 规则, 解释了封闭型、巢型和网型等多面体硼烷的结构。至今硼烷的合成工作仍在不断地进行, 又出现了一些稠合型多面体硼烷分子, 为了统一地对这些丰富多彩的硼烷结构进行解释, 我们提出了拓扑结构规则。本章将主要讨论拓扑结构规则及其量子化学基础^[4,5,10]。

§ 1. 三中心键和 Wade 规则

§1.1 三中心键

Lipscomb 等认为, 在硼烷分子中, 除了有通常的二中心二电子键外, 还存在着三中心二电子键^[8]。

对于最简单的硼烷 B_2H_6 , X 射线方法测定的结构如图 1.1

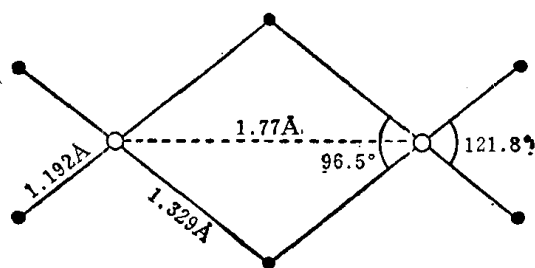


图 1.1 B_2H_6 的结构

所示。对末端的四个 B—H 键,可以认为是普通的二中心二电子键。它是由每一个硼原子用两个电子和两个轨道与两个氢原子形成的。此时,每一个硼原子还有一个电子和两个轨道,可以继续用来成键。显然,若将硼的成键轨道近似地看作 sp^3 杂化轨道,则余下的这两个轨道的平面垂直于 BH_2 基所在的平面。于是,当两个 BH_2 基之间如图 1.2 所示彼此相接近时,氢原子也位于含有四个余下轨道的平面上,相互作用而形成了二个 B—H—B 三中心二电子键。这二个键中的四个电子,由每一个氢原子和每一个 BH_2 基的一个电子所提供。从而 B_2H_6 的六个成键轨道容纳了 12 个价电子,解释了图 1.1 所示的结构。

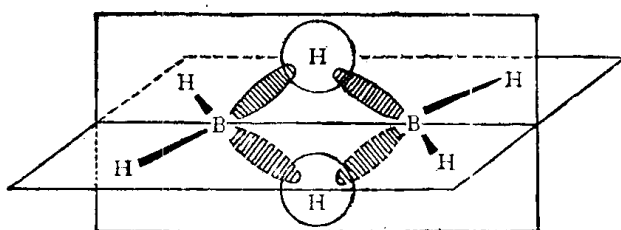
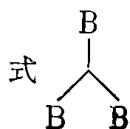


图 1.2 B—H—B 三中心键示意图

为了解释其他硼烷的结构,还需要再引入三中心二电子的闭



键和开式 B—B—B 键以及二中心二电子的 B—B 键,这样

就可以利用这五种键型去解释一大部分硼烷的结构。但是对解释一些封闭型硼烷的结构,却遇到了困难。

§1.2 Wade 规则

如果只考虑硼烷中硼原子所形成的多面体,则硼烷的几何构型都是建立在三角面多面体的基础上。对单多面体硼烷的 n 个硼原子,若它们恰好占据了 n 顶点多面体的全部顶点位置,则称之为封闭型;若它们占据 $n+1$ 个顶点多面体的 n 个顶点的位置,还空有一个顶点位置,则称之为巢型;若它们占据 $n+2$ 个顶点多面体的 n 个顶点的位置,还空有两个顶点的位置,则称之为网型。为了简便,在本书中将些硼烷的硼多面体及缺顶点多面体骨架,通称为多面体骨架。在这三类硼烷分子中,每一个硼原子上都有一个外向的氢原子与之相联。对于封闭型,它们带有二个负电荷,对于巢型和网型,还有数目不等的桥联氢原子和端联氢原子。它们的分子通式依次为 $B_nH_n^{2-}$, B_nH_{n+4} 和 B_nH_{n+6} 。在图 1.3 中,绘出了双五角锥构型所对应的封闭型 $B_7H_7^{2-}$, 巢型 B_6H_{10} 和网型 B_5H_{11} 的结构示意图作为例子。

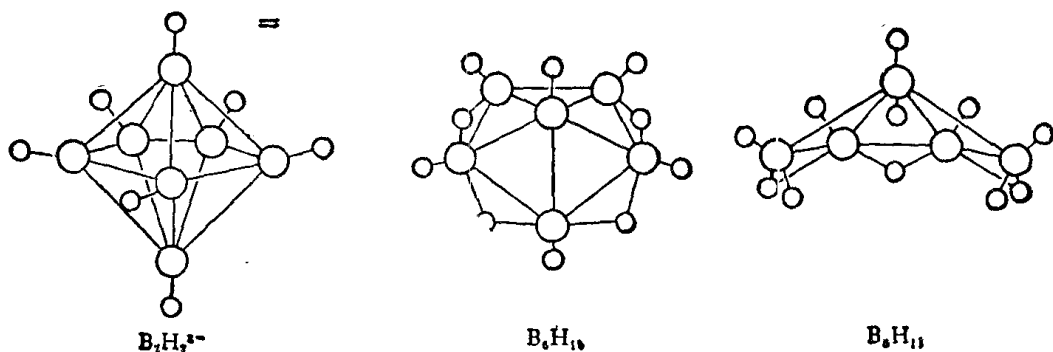


图 1.3 $B_7H_7^{2-}$, B_6H_{10} 和 B_5H_{11} 结构图

为了建立适用于这些分子的结构规则, Wade 把硼烷中的每一个硼原子和外向氢原子联系在一起,作为一个单元。考虑具有

n 个硼原子的分子中,生成 n 个 B—H 单元后的价电子数。由于每个 B 原子有三个价电子,除一个用于生成 B—H 单元外,还余二个价电子,同时,除外向氢与硼生成 B—H 单元而不再考虑外,其余每个氢与负电荷一样,都贡献一个价电子。那么,由封闭型、巢型和网型的分子通式,立即得到其价电子数依次为 $2n+2=2(n+1)$, $2n+4=2(n+2)$ 和 $2n+6=2(n+3)$ 。若将完整三角面多面体的顶点数记为 N ,则对应于这三类硼烷的完整多面体的 N 依次为 n , $n+1$ 和 $n+2$ 。于是由分子式的分析,不难得知,对这三类硼烷分子,在不考虑 B—H 单元后,价电子数都为 $2(N+1)$ 。从分子轨道理论观点,每一个成键分子轨道可以容纳二个电子。于是,在不考虑其中的 B—H 键情况下,可以推知无论对于封闭型,或者是巢型和网型,它们的价骨架成键轨道数都为

$$VBMO' = N + 1 \quad (1.1)$$

这便是著名的 Wade 规则^[9]。它可以用来解释这三类硼烷的结构,但是对于稠合型硼烷,特别是对于氢原子数少于硼原子数的硼烷分子,这个规则也遇到了困难。

§ 2. 拓扑结构规则

§2.1 拓扑结构规则

为了能够同时用于解释多面体硼烷和稠合型硼烷的结构,可以对多面体硼烷只考虑其硼骨架的几何构型,建立如下的拓扑结构规则^[4]:

若多面体硼烷的硼骨架结构为一完整的正三角面多面体,则称它为基础多面体。显然,它就是封闭型硼烷的骨架。对于巢型、网型等硼烷的缺顶点骨架,或者单帽、双帽等硼烷的加顶点骨架,可以看作是由它去掉一个、二个顶点,或者由它加上一个、二个顶点所构成,如图 1.4 所示。

若设多面体硼烷的硼原子数为 n ，构成它的相应基础多面体的面数为 f ，由这基础多面体构成该硼烷骨架，需加上或去掉的硼顶点数为 s ，则该硼烷的价成键分子轨道数为

$$BMO = 4n - F \quad (1.2)$$

其中

$$F = f + 3(s + 1) \quad (1.3)$$

这里 f 固定为基础多面体的面数，对硼骨架为正三角面多面体者， s 值取作零。对戴帽和缺顶点三角面多面体者， s 值分别取作正值和负值。

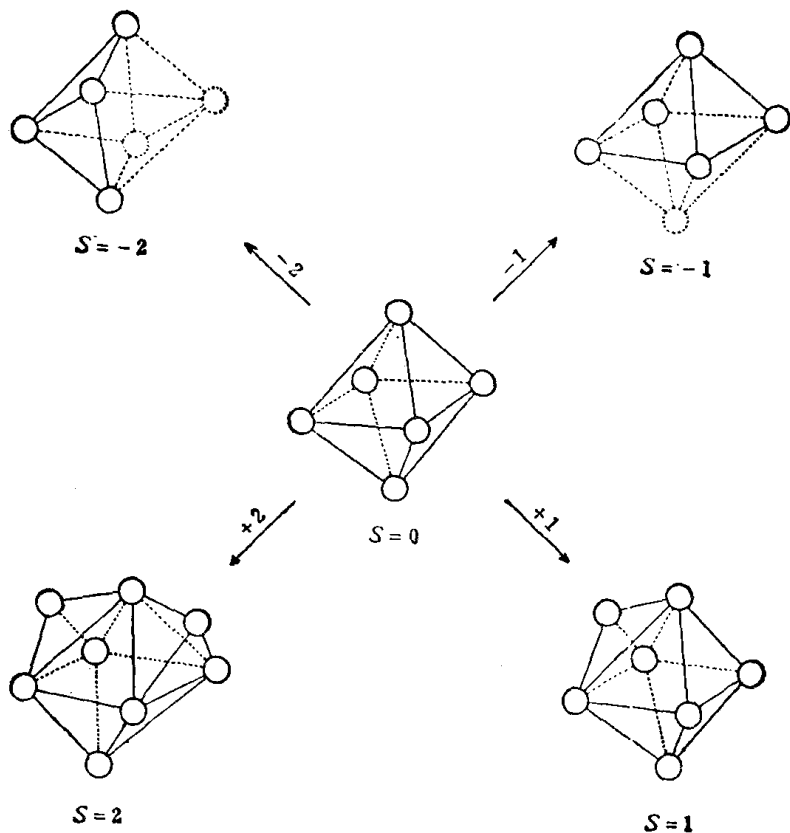


图 1.4 硼烷骨架之间的关系