

高等院校教学参考书

# 量子有机化学导论

赖城明编著



高等教育出版社

高等学校教学参考书

# 量子有机化学导论

赖城明 编著

高等教育出版社

## 内 容 简 介

本书共九章，第一章介绍原子轨道和分子轨道；第二至第五章介绍了初等分子轨道理论及其应用，在这里对图论也作了简单介绍。第六至第九章分别介绍了群论基础知识及其应用，分子反应活性及分子轨道对称守恒原理，自由电子分子轨道理论以及作为定量计算基础的反对称分子轨道法、自洽场法和各种半经验近似，同时还介绍了从头计算法的初步概念。

本书取材广泛，内容较新，编写比较系统。适合作为学习“结构化学”、“基础量子化学”及“物理有机化学”的参考书。

本书可供高等学校有机化学专业的学生、研究生以及从事教学、科研的有关人员参考。

高等学校教学参考书  
**量子有机化学导论**

赖城明 编著

高等教育出版社 出版  
新华书店上海发行所发行  
祝桥新华印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 17.75 字数 428,000

1987年4月第1版 1987年10月第1次印刷

印数 00,001—2,950

书号 13010·01036 定价 3.60元

## 前 言

量子有机化学是应用量子力学的理论和方法来处理有机分子结构以及其结构与有机分子性能之间的关系的一门新兴学科，近年来发展极为迅速，其内容已逐渐成为从事有机化学教学和科研的教师以及科学工作者所不可缺少的基础理论知识了！

本书原系根据 1977 年 10 月教育部在武汉召开的全国综合性大学化学类教材编写会议上建议而编写的，可作为“结构化学”、“基础量子化学”以及“物理有机化学”课程的教学参考书，同时也考虑到有机类专业的学生、研究生以及一般从事有机化学工作的同志的需要，重点介绍量子有机化学中的一些基本原理和方法及其在有机化学中的应用（主要是介绍有机分子轨道理论及其在有机化学中的典型应用）。在编写时，笔者的主导思想则是侧重于介绍方法，并举例以说明某一方法的应用。

本书编写时，假定读者已有了初步的结构化学知识，因而在第一章中仅对最必需的量子力学知识作一简单回顾，重点是树立轨道及状态的概念。第二章至第五章介绍初等分子轨道理论(HMO, PMO, EHMO 等等)及其应用。这部分内容对一般从事有机化学的人来说，是比较容易接受，而且是较常应用的。鉴于图论方法能将 HMO 理论系统化并应用到复杂共轭体系，因而也作了一定介绍。第六章介绍群论基础知识及应用，因为它是量子有机化学的重要工具，也是每个现代的有机化学工作者应该有所了解的。第七章介绍关于分子反应活性以及分子轨道对称守恒原理的几种理论。第八章介绍自由电子分子轨道理论(FEMO)。笔者从多年教学实践中感觉到，由于此法直观、形象，简单而又可用

统一公式，作为一种半定量方法来解释共轭分子的性质，是很有用的。第九章则简单介绍作为定量计算基础的反对称分子轨道法(ASMO)、自洽场法(SCF)及其各种半经验近似，并简单介绍一下从头计算法(ab initio)的初步概念，以期使读者对较精确的分子轨道理论有一个大致的了解。

由于本书是作为学习量子有机化学的入门参考书，着重于基本原理的介绍和方法的典型应用，因而各章末只列出了主要参考书及少量文献而未详细列出原始文献。实际上，在所列参考书中均已罗列并汇总了这方面资料，因此已无必要再在本书中重复。鉴于本书任务及篇幅，数据的引用也仅限于能说明问题为止。

量子有机化学的领域极为广阔，本书的取材在很大程度上只是根据作者的初浅认识及兴趣，可能不很恰当。

本书初稿完成于1979年底，曾以讲义形式作为研究生“量子有机化学”课程的教材。这次是根据讲授两次以后，又重新改编的，但由于作者水平所限，错误及不当之处在所难免，敬希读者指正。

本书在编写过程中，汤定华副教授提供了许多部分的材料及笔记手稿，并与笔者进行过许多有益的讨论，可以说，本书的写成是和他的帮助分不开的。

本书的编写还得到高振衡教授的指导，亦得到王积涛教授的关怀。蒋栋成副教授又多次给我以鼓励，这些，对于本书的完成都起了积极的促进作用，特表示由衷的感谢。

赖城明

1983年元月

# 目 录

引 言 .....	1
第一章 原子轨道与分子轨道 .....	3
§ 1.1 薛定谔方程 .....	3
1.1-1 单粒子体系的薛定谔方程 .....	3
1.1-2 算符 .....	6
1.1-3 定态薛定谔方程的物理意义 .....	11
1.1-4 简例 1: 一维势箱中的电子 .....	12
1.1-5 简例 2: 圆周上运动的电子 .....	20
1.1-6 多粒子体系的薛定谔方程 .....	23
§ 1.2 原子轨道 .....	24
1.2-1 氢原子 .....	24
1.2-2 多电子原子及单电子近似 .....	31
1.2-3 自洽场方法 .....	35
§ 1.3 杂化轨道 .....	40
1.3-1 杂化 .....	40
1.3-2 杂化轨道的成键能力及键角 .....	42
1.3-3 几种常见的杂化轨道 .....	44
§ 1.4 分子轨道 .....	51
1.4-1 $H_2^+$ 结构 .....	52
1.4-2 变分法 .....	59
1.4-3 $H_2$ 分子 .....	60
第二章 共轭键的简单分子轨道理论 .....	70
§ 2.1 共轭体系和共轭效应 .....	71
2.1-1 共轭体系 .....	71
2.1-2 共轭效应 .....	72
§ 2.2 Hückel 分子轨道理论(HMO) .....	74
2.2-1 价键理论对共轭体系处理的某些特点 .....	74

2.2-2 HMO 法的一般原理 .....	76
§ 2.3 几个典型分子的 HMO 处理 .....	81
2.3-1 乙烯 .....	81
2.3-2 丁二烯 .....	84
2.3-3 直链多烯共轭体系 .....	93
2.3-4 苯 .....	96
2.3-5 轮烯共轭体系 .....	101
2.3-6 萘分子 .....	105
§ 2.4 杂原子分子的 HMO 处理 .....	109
2.4-1 吡啶 .....	109
2.4-2 一元取代苯 .....	113
2.4-3 杂原子参数的选取 .....	116
§ 2.5 HMO 法的图形理论 .....	121
2.5-1 直链与单环共轭体系的图形理论 .....	121
2.5-2 关于本征多项式 .....	126
2.5-3 用对称性化简 .....	133
2.5-4 分子轨道的确定 .....	139
§ 2.6 Wheland 近似 .....	144
<b>第三章 分子轨道与分子性质 .....</b>	<b>150</b>
§ 3.1 分子图 .....	150
3.1-1 电荷密度 .....	151
3.1-2 键序 .....	157
3.1-3 自由价 .....	163
3.1-4 分子图 .....	165
§ 3.2 共轭体系的稳定性、芳香性 .....	166
3.2-1 共轭能 .....	166
3.2-2 芳香性 .....	168
§ 3.3 共轭分子的偶极矩 .....	173
3.3-1 偶极矩 .....	173
3.3-2 超共轭 .....	178
§ 3.4 共轭分子的电子吸收光谱 .....	180
3.4-1 电子跃迁的基本类型 .....	181

3.4-2	光谱强度	183
3.4-3	$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	188
3.4-4	$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	194
3.4-5	取代基对电子光谱的影响	196
3.4-6	生色基与助色基	199
3.4-7	有机分子电子光谱的同系线性规律	203
§ 3.5	HMO 法的其它应用	205
3.5-1	芳香自由基顺磁共振谱的超精细结构	205
3.5-2	极谱半波电位	211
<b>第四章</b>	<b>摄动分子轨道理论(PMO)</b>	<b>215</b>
§ 4.1	交替烃与非交替烃	216
4.1-1	交替烃与非交替烃	216
4.1-2	交替烃的成对定理	217
§ 4.2	非键分子轨道理论(NBMO)	222
4.2-1	非键分子轨道系数	222
4.2-2	非键电荷密度	224
4.2-3	某些偶交替烃的非键分子轨道	226
§ 4.3	分子内摄动	228
4.3-1	一级近似	228
4.3-2	二级近似	232
4.3-3	极化率	233
§ 4.4	分子间摄动的碎片法	236
4.4-1	分子碎片建造法	237
§ 4.5	PMO 法的应用	239
4.5-1	芳烃的芳香性	240
4.5-2	电荷分布	243
4.5-3	激发能	246
4.5-4	杂原子及取代基对激发能的影响	250
§ 4.6	关于摄动的一般讨论	253
4.6-1	无简并的一级摄动近似	253
4.6-2	有简并的一级摄动近似	258
4.6-3	二级摄动近似	261

<b>第五章 简单 <math>\sigma</math> 键分子轨道理论</b> .....	264
§ 5.1 定域轨道与离域轨道 .....	266
5.1-1 $\sigma$ 键的相对独立性 .....	266
5.1-2 定域轨道与离域轨道 .....	269
§ 5.2 诱导效应与诱导效应指数 .....	272
§ 5.3 几种简单 $\sigma$ 键分子轨道理论 .....	275
5.3-1 HMO 近似 .....	276
5.3-2 双中心 LCAOMO 法 .....	282
5.3-3 LCBO 法及 LCGO 法 .....	283
§ 5.4 推广的 Hückel 近似(EHMO) .....	285
5.4-1 EHMO 法与 HMO 法的关系 .....	285
5.4-2 EHMO 法原理 .....	286
5.4-3 计算简例 .....	290
<b>第六章 分子的对称性及群论初步知识</b> .....	297
§ 6.1 分子的对称性 .....	297
6.1-1 对称动作与对称元素 .....	297
6.1-2 点群 .....	300
§ 6.2 群论基础知识 .....	302
6.2-1 群的定义 .....	303
6.2-2 子群,共轭类 .....	306
6.2-3 群的同构与同态,直积群 .....	308
§ 6.3 矩阵及群表示理论 .....	309
6.3-1 矩阵 .....	310
6.3-2 群表示理论 .....	323
§ 6.4 群论在量子有机化学中的应用 .....	339
6.4-1 波函数作为不可约表示的基 .....	339
6.4-2 投影算符与分子轨道 .....	342
6.4-3 矩阵元的计算 .....	357
6.4-4 杂化轨道与群表示 .....	360
6.4-5 组态与群表示 .....	365
<b>第七章 分子轨道与有机分子反应性能</b> .....	371
§ 7.1 关于反应的一般讨论 .....	371

§ 7.2 比较反应相对活性的几种理论 .....	374
7.2-1 静态摄动理论 .....	374
7.2-2 前线电子理论 .....	379
7.2-3 动态方法 .....	383
7.2-4 加成反应 .....	392
§ 7.3 统一摄动理论(GPT) .....	393
7.3-1 GP 方程 .....	394
7.3-2 电荷控制与轨道控制反应 .....	396
7.3-3 轨道电负性 .....	399
7.3-4 例: 亲核进攻 .....	401
§ 7.4 分子轨道对称守恒原理 .....	403
7.4-1 能量相关理论及分子轨道对称守恒原理 .....	404
7.4-2 前线分子轨道的相互作用图象 .....	413
7.4-3 芳香过渡态理论 .....	420
7.4-4 分子轨道对称守恒原理的图形理论 .....	423
<b>第八章 自由电子分子轨道理论(FEMO) .....</b>	<b>427</b>
§ 8.1 自由电子分子轨道理论的一般原理 .....	428
8.1-1 常数位能自由电子分子轨道理论 .....	428
8.1-2 非常数位能 .....	433
8.1-3 摄动方法 .....	437
§ 8.2 自由电子分子轨道与分子性质 .....	440
8.2-1 自由电子电荷分布 .....	440
8.2-2 FEMO 理论对共轭效应、芳香性的解释 .....	447
8.2-3 FEMO 理论与电子吸收光谱 .....	449
8.2-4 分子轨道对称守恒原理的自由电子模型 .....	457
§ 8.3 FEMO 的网络理论 .....	467
8.3-1 边界条件的选取 .....	468
8.3-2 自由电子本征向量及自由电子矩阵 .....	470
8.3-3 自由电子集居数及电荷价 .....	478
<b>第九章 半经验自洽场分子轨道理论 .....</b>	<b>483</b>
§ 9.1 反对称分子轨道理论(ASMO) .....	484
9.1-1 能量表示式 .....	484

9.1-2	基态闭壳层	491
9.1-3	激发态	493
9.1-4	离子态	495
9.1-5	LCAO-ASMO	495
9.1-6	简例	497
9.1-7	组态相互作用(CI)	506
§ 9.2	自洽场(SCF)方法	510
9.2-1	Hartree-Fock方程	511
9.2-2	Roothaan 方程	515
9.2-3	轨道能量及分子总能量	517
9.2-4	电离能与激发能	523
§ 9.3	半经验近似方法	528
9.3-1	积分的 Mulliken 近似	529
9.3-2	PPP 近似法	531
9.3-3	CNDO 近似法	539
9.3-4	ZDO 法的其它近似	551
§ 9.4	从头计算法(ab initio)简单概念	554

## 引 言

理论来源于实践，而理论的生命力则又在于能够正确地反映客观规律(在一定认识阶段的相对真理)，能够指导生产实践和科学实验，从而推动生产力的发展。事实上，在很早以前，有机化学家就已根据从大量有机化学实验和生产中累积的丰富知识和经验，提出了饱和碳原子的四面体构型，写出了有机分子的结构式，指出了单、双、叁键的差异，并建立了有关有机分子的结构理论，推动了有机化学的发展。当然，在那时的认识水平下，价键式中的短线所隐含的物理实质并不清楚。本世纪以来，尽管经典的电子理论曾给结构式赋予了电子对的概念，并能对若干有机化合物的结构与性能给予一定的解释，但由于这种解释是静止的、形而上学的，不能深入到事物的本质，因而也就不能更好地解释更广泛的有机结构问题。例如，这一理论仍不能很好地解释苯的结构就是例证。

近代的化学键理论是建立在量子力学基础之上的。由于量子力学比较正确地反映了微粒运动的波动性以及量子性这一特征，因而能够对原子及分子结构有较好的认识(在非相对论条件下)。1927年 Heitler 和 London 用量子力学方法处理氢分子的成功标志着人类认识微观分子世界的巨大飞跃，从而开始了近代化学结构理论的新纪元。这一成功使化学家相信，可以借助于量子力学的理论和方法来认识、解释，并进一步来指导化学实践。于是，分子轨道理论，价键理论便应运而生并取得很大成果。但是，由于分子体系的复杂性以及计算上的困难，在其后相当长的一段时间内，尽管也做过许多重要工作，但发展得并不迅速。在有机化学领域

内,三十年代初,Pauling 提出杂化轨道理论并发展为价键法(VB),以及 Hückel 提出了简单分子轨道法(HMO),在这以后的三十多年里,这些方法对共轭分子的应用占了相当大的比重,是当时有机分子结构的主要理论方法。

从计算的意义上说来,1951 年 Roothaan 方程的出现,从而将自洽场方法引进到分子结构计算中。在此基础上,各种半经验方法(如 PPP 法,CNDO 法)以及后来的从头计算法(ab initio)得以迅速发展。当然,这是和大型电子计算机的出现以及它的广泛应用分不开的。到今天,计算方法愈来愈精确,所能处理的体系也愈来愈复杂,作用也愈来愈大。

但是,并不是所有的有机化学家都真正认识到理论方法的重要性。就在不久以前,有的人还认为这只是量子化学家的事,如果建议他们去学一点量子力学知识的话,也觉得是多余的,对他们的合成或分析工作没有多少帮助,对教授有机化学课程也无多少裨益。“分子轨道对称守恒原理”发现后,已逐渐改变着这种局面,愈来愈多的有机化学家开始感觉到现代量子有机化学方法和所得到的结论在帮助他们认识、了解有机化学规律,以及考虑所选择的实验路线的合理性方面的意义,因而也有了愈来愈迫切的需要和感情。事实上,诸如象“轨道、状态、能级、对称性、分子图”之类的概念,已逐渐成为众多有机化学家的口头语了。

化学是一门实验性很强的科学,有关化学理论都是从实验的基础上发展起来的。我们学习理论的目的在于帮助人们更好地认识、解释众多的实验现象,并从更高的理论角度概括其中的必然规律,把它们系统化起来,从而能动地去指导实践并尽量少走弯路。理论只能指导实验决不能代替实验,反过来又为实验所丰富。这也正是笔者希望能有更多的有机化学家学习量子有机化学的原因所在。

# 第一章 原子轨道与分子轨道

量子化学是应用量子力学的理论和方法来处理化学中分子的结构以及结构与性能之间关系的一门新兴学科,因此,学习量子有机化学需要一定的量子力学基础知识。为了本书后面的应用,我们将首先对量子力学的基本方程——薛定谔方程(Schrödinger equation)作一最简单的回顾。

## § 1.1 薛定谔方程

在量子力学发展初期,薛定谔方程是作为近代量子力学体系的假设而提出来的,直到今天人们能够广泛应用它、承认它,这是因为迄今为止,用它处理过的相当大量的微观体系的问题中所得到的结论是正确的。就是说,薛定谔方程反映了微粒的运动规律(在非相对论性条件下),经得住实践的考验。当然,由于科学在不断发展,随着人们认识能力的提高,量子力学本身也在不断地补充、发展与深化之中。

### 1.1-1 单粒子体系的薛定谔方程

常态下的分子通常均具有稳定的结构,因而在一般的量子有机化学的研究中(特别是静态问题),人们的注意力首先是关于分子的稳定态结构问题。所谓稳定态,即体系能量具有恒定值,电子出现在空间的几率密度  $\psi^2(xyz)$  的分布不随时间而改变。对稳定态,我们可以用不含时间因子的波函数  $\psi(xyz)$  来描述它的状态。

对于研究原子及分子的稳定态而言,需要用到定态薛定谔方程。对于单粒子体系而言,它具有如下形式:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (1-1)$$

$$\text{或} \quad \nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (1-2)$$

式中,  $\nabla^2$  称拉普拉斯(Laplacian)算符,  $\hbar = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$  称普朗克(Planck)常数,  $m$  为运动质点质量,  $V$  为体系位能,  $E$  为体系总能量,  $\psi$  为体系的波函数, 也称状态函数。

有几点必须加以说明:

(1) 拉普拉斯算符  $\nabla^2$  (也写作  $\Delta$ ), 在不同坐标系中具体形式不同。例如, 在笛卡尔(Cartesian)坐标系中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1-3)$$

此时,  $\psi(xyz)$  为直角坐标  $x, y, z$  的函数。

在球坐标系中, 则

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1-4)$$

此时,  $\psi(r, \theta, \phi)$  是球坐标变量  $r, \theta, \phi$  的函数, 后者与直角坐标变量  $x, y, z$  的关系为

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi & (0 \leq r \leq \infty, 0 \leq \phi \leq 2\pi, 0 \leq \theta \leq \pi) \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

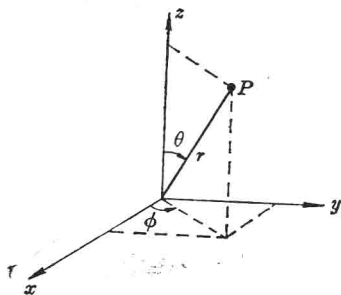


图 1-1 球坐标

(2) 在微观世界的许多公式中均呈现普朗克常数  $\hbar$ , 显然, 它表征了微观世界的特征。有时常用

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

此时, 方程式(1-1)成为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (1-1')$$

(3) 在分子的量子化学计算中, 经常用原子单位, 其定义如下:

1 个原子单位质量 =  $m$  = 电子质量 =  $9.1095 \times 10^{-28}\text{g} = 9.1095 \times 10^{-31}\text{kg}$

1 个原子单位电荷 =  $e$  = 电子电量 =  $4.803 \times 10^{-10}\text{esu} = 1.602 \times 10^{-19}\text{C}$

1 个原子单位长度 =  $a_0$  = 波尔 (Bohr) 原子半径 =  $\frac{\hbar^2}{4\pi^2me^2} = 0.529\text{\AA} = 5.29 \times 10^{-11}\text{m}$

1 个原子单位能量 =  $\frac{e^2}{a_0} = 2 \times 13.6 = 27.2\text{eV} = 4.357 \times 10^{-18}\text{J}$

采用原子单位后, 薛定谔方程成为

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (1-1'')$$

在本书中我们仍沿袭用  $\hbar$  及方程(1-1), 第九章用式(1-1'')。

(4) 能用定态薛定谔方程[式(1-1)]来描述电子的运动是基于一定的近似。即非相对论性近似; 不计及相对论的影响。Born-Oppenheimer 近似: 由于在原子分子体系中, 核比电子质量大得多, 电子的运动比核快得多, 因而作为近似, 在研究电子的运动时, 可以认为核自身的运动对前者影响不大, 因而可以忽略, 或者说, 把核与电子的运动分开来考虑。而在以后我们所讨论的整个原子轨道、分子轨道理论中, 还基于孤立电子近似。

(5) 在讨论与时间有关的过程中, 例如光吸收、辐射, 需要用到含时间的薛定谔方程, 此时  $\Psi(x, y, z, t)$  包含时间  $t$ , 且服从

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V\right)\Psi = \frac{-\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1-5)$$

但在本书范围内不涉及。

(6) 方程(1-1)可写作

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi \quad (1-6)$$

由于 $E$ 是体系的总能量，从而第一项 $\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\right)$ 形式上代表了动能的意义，但它是算符而不是一般的动能表示式，更正确地说，它是体系的动能算符。由此可见，在量子力学中，力学量是以算符形式出现。

为了对量子力学算符有一初步了解，下面，我们即对算符作一最粗浅的讨论。

### 1.1-2 算符

算符，以 $\hat{L}$ 表示，它是一种运算符号。试将算符作用在一个函数 $f$ 上，若满足

$$\hat{L}f = Lf \quad (L \text{ 为一数值}) \quad (1-7)$$

则称 $f$ 是算符 $\hat{L}$ 的本征函数， $L$ 是本征值。例如，若算符：

$$\hat{L} = \frac{d}{dx}, \quad f = e^{2x},$$

则 
$$\frac{d}{dx}(e^{2x}) = 2(e^{2x})$$

于是很清楚，函数 $f$ 是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数，而本征值为2。但是

$\sin(2x)$ 则不是 $\frac{d}{dx}$ 算符的本征函数，因为

$$\frac{d}{dx}\sin(2x) = 2\cos(2x)$$

它不满足式(1-7)的定义，但它却是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 算符的本征函数，本征值为 $(-4)$ 。这是因为