

第一章 趋向准确性的近似和 近似的准确性

在铁一般的道路上最好保留双轮马车

科兹玛·普鲁特科夫

第一节 十进位符号的意义

现代量子化学包括各式各样的分子的计算方法，通常这些方法分为三类：

1) 完全非经验的计算 (*ab initio*)。用这类方法处理分子时，包括体系的所有电子，而且从实验数据中所利用的仅仅是核间距（但也不总是这样）。

2) 半经验、半定量的计算。用这类方法处理分子时，仅仅考虑体系的价电子（有时不是所有价电子！），而且在计算过程中，某些积分被舍弃，其它积分用专门选择的一套参数来表达。这些参数的数值则是由实验数据来确定的。

3) 基于利用量子化学的基本概念、体系的对称性，以及近年常常使用拓扑学的定性分析方法。

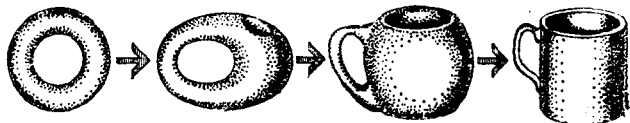


图 1



图 2

自然，对分子电子结构问题处理的所有三类方法均是彼此紧密相联和相互有关的。从化学键理论发展的现代阶段来看，其特征的一方面是广泛和日益增长地应用高效率的电子计算机，这对于各种重要化学体系的愈来愈完全的计算，创造了先决条件；其特征的另一面是创造了新的定性方法（在这个关系上可视为对老方法的修正），这导致了理论在思想上的进一步充实。

本节先介绍量子化学的若干方法和近似的简明特点。

（一）关于轨道的概念

在量子力学中，与体系的所有电子的空间坐标 (r_i) 和自旋变量 σ_i 有关的波函数描述了某微观客体（原子、分子）的电子状态：

$$\Psi(x_1, x_2 \cdots x_N)$$

这儿 x_i 是表示第 i 个电子的空间和自旋坐标的集合，即 $x_i = (r_i, \sigma_i)$ 。波函数本身包含有关量子力学体系状态信息的所有允许的实验核对，以及能够计算在波函数中发生任意变化时产生的可能结果的几率。例如波函数

$$|\Psi(x_1, x_2 \cdots x_N)|^2$$

的绝对值平方决定了同时在 $\vec{r}_1$ 找到具有自旋为 σ_1 的第 1 个微粒；在 r_2 找到具有自旋为 σ_2 的第 2 个微粒；……；在 r_N 找到自旋为 σ_N 的第 N 个微粒的几率。

严格说来，在多电子体系的场合，波函数仅可描述整个体系的状态（即整个原子或整个分子的状态），而不是个别电子的状态。因为电子之间有相当强的库仑斥力，所以不可能描述个别电子的状态。当我们写出某原子的电子组态（如氮原子为 $1s^2 2s^2 2p^3$ ），用电子的波函数来表征每个电子（用若干量子数来标记）时，我们就离开了严格的描述，此时我

们使用的近似称为单电子近似。而单电子波函数称为自旋-轨道。常常不明显考虑自旋的性质，而仅仅研究与 τ_i 有关的单电子波函数。这种函数称为轨道。如指的是原子体系，则这种函数称为原子轨道；假如单电子波函数是表征分子中的电子状态，则称为分子轨道 (MO)。在近代量子化学中，MO方法起着主导的作用。MO 方法的中心思想在于分子中的电子是按一定的 MO 分布，这与原子中电子按一定 AO 分布一样，即根据保里原理，而且一般是按 MO 能量增加的顺序填充电子。

通常，MO 是以进入体系的原子的原子轨道的线性组合来构成的 (JIKAO)，即其形式为：

$$\psi_i = \sum_{j=1} c_{ij} \varphi_j \quad (1)$$

式中 i 是分子轨道 ψ 的号码； j 是原子 φ 轨道的号码； c_{ij} 是在该 MO 中量度各个 AO 贡献的系数。

这种表达 MO 的方法是基于如下的假设：作为分子轨道一定组成的原子在分子中保持自己的个性。

而分子的全 N 个电子的波函数是以由 MO 构成的斯莱特行列式来表达的：

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = 1/\sqrt{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

(二) 什么是行列式

根据外貌, 行列式有似矩阵[●]。确实与矩阵一样, 行列式也具有由若干数字或函数(本场合是分子轨道)组成的阵列形式。但是与矩阵有区别, 行列式中若干数字或函数是通过进入其中的数值(数字或波函数)来表达的, 例如, 设 A 是二阶方阵:

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

方阵中 a, b, c, d 是数字或函数。

表式

$$ad - cb$$

称为对应 A 矩阵的二阶行列式。用记号标记则为:

$$\det A = \det \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - cb$$

常常用同一字母, 不同标码来标记 A 的矩阵元, 标码的第 1 个数字表示行的序号; 第 2 个数字表示列的序号,

$$\det A = \det \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}$$

假如矩阵 A 的阶数和相应行列式的阶数比 2 大时, 应如何处理? 此时, 为了计算这种行列式, 需用下列方法, 即取行列式的某行(或某列), 例如取第一行, 然后删除这行和第一列:

● 关于矩阵, 可参看上面已提及的, 由我编著的小册子《分子世界的对称性》(列宁格勒, 化学出版社, 1976)。

$$\det \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{N1} & a_{N2} & \dots & a_{NN} \end{vmatrix}$$

结果留下了较小阶数的行列式（这较小阶数的行列式称为位于删去行和列的交点处的元素的子式，本场合交点的元素是 a_{11} ），现以 M_1^1 来表示 a_{11} 元素的子式，符号的上标是消去行的序号，下标是消去列的序号。进一步，将元素 a_{11} 乘以对应于它的子式和表式 $(-1)^{1+1}$ （后一式子是决定正负号的因子，式中幂方数等于消去行和列序号数之和）：

$$(-1)^{1+1}a_{11}M_1^1 = a_{11}M_1^1$$

对第一行第二列的元素 a_{12} 作同样的运算，可得，

$$(-1)^{1+2}a_{12}M_2^1 = -a_{12}M_2^1$$

对第一行的所有元素重复这种运算，然后对所有值求和，则得：

$$a_{11}M_1^1 - a_{12}M_2^1 + a_{13}M_3^1 - \dots + (-1)^{1+N}a_{1N}M_N^1$$

得到的和称为行列式按第一行元素的展开。因此：

$$\det A = \sum_{j=1}^N (-1)^{1+j}a_{1j}M_j^1$$

假如子式的阶数仍然相当大，那么每个子式，用类似的方法，按任何一个行或列展开。为了简化计算，应选择带有最多零数字的行和列。

(三)重新排布电子

以行列式形式描述的分子的多电子波函数一定遵守反对称原理（保里原理）——量子力学的基本假设。根据这

个原理，N 电子波函数在任意二个电子交换空间和自旋坐标时应是反对称的（即波函数应改变符号）：

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N) &= \\ &= -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_N)\end{aligned}$$

表达式（2）恰好具有这个性质，因为任何一个行列式在交换二行（或二列）位置时，更换成相反的符号（自己检验二阶行列式₁）。由此可得，在每一个分子自旋轨道中不可能存在多于一个的电子，相应地在每一个分子轨道中不可能存在二个以上的电子（带有相反的自旋）。如情况相反，在行列式（2）中出现二个行相同，那么这种具有二个相同行（或列）的行列式总是等于零。而斯莱特行列式等于零意味着什么呢？这意味着 $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \equiv 0$ ，即体系不可能处在这样的状态。

由此可导出如下结论：在 MO 方法中分子的全波函数（N 个电子体系）是通过一电子函数，即分子自旋轨道来表现的，而分子自旋轨道又同样地是用原子的自旋轨道来表达的。往后我们将仅使用以原子轨道线性组合的 MO，而不明显考虑自旋变量，但在构成分子的全波函数时，要想到鲍里原理。

在1928年英国学者哈特里（D. Hartree）提出了得到轨道的方法，而在1929年 B. A. 福克院士扩充了哈崔过程，考虑了反对称原理，从而导出了一个更普遍的方程。

（四）罗汤方程

仿效 B. A. 福克方法，1951年美国物理学家 C. 罗汤导出了确定式（1）AO系数的非线性代数方程组

$$\sum_b (F_{ab} - \epsilon_k S_{ab}) c_{bk} = 0 \quad (3)$$

式中 F_{ab} 是表征由电子间相互作用，电子与核相互作用等所产生的能量贡献的数值（这个数值具有相当复杂的数学形式，因此在这儿，不列出其具体的表达式）； S_{ab} 是轨道的重迭积分； ε_k 是第 k 个 MO 的能量。

方程（3）称为久期方程，因为它好似描述行星久期运动的方程。

若将第 i 个 MO 按 AO 的展开系数表为列矩阵：

$$c_i = \begin{bmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{im} \end{bmatrix}$$

则方程（1）可简便地写为下列形式：

$$\psi_i = \Phi c_i$$

Φ 是由 AO 组成的行矩阵

$$\Phi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m)$$

如将列矩阵 c_i 集成 $m \times n$ 的矩阵 C ，则（1）式可改写为一个矩阵等式

$$\Psi = \Phi C$$

Ψ 是由 MO 组成的行矩阵

$$\Psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$$

同样，罗汤方程亦可写为如下的矩阵形式，

$$FC = SC\varepsilon \quad (4)$$

式中 F 是由元素 F_{ab} 组成的所谓福克矩阵； S 是重迭矩阵； ε 是这样一种矩阵，其对角元决定 MO 的能量，余下的非对角矩阵元等于零。

解罗汤方程需克服相当大的计算上的困难，而且计算的

难度是随着基底的扩大而增加。最近二十年内，为了能《按罗汤方程》计算分子，理论上已提出了很多巧妙的方法。但是方程（4）是很《固执》的。尽管许多研究者的左思右想和在计算技术上的显著进步，罗汤方法的实际应用依旧强烈地受到分子体系大小的限制。

（五）复杂性的简化

利用零微分重迭近似（HДП），可达到分子计算的相当简化。这个近似的本质在于，对分子的任意体积元 $d\tau$ ，不同原子轨道 φ_i 和 φ_j 的重迭假设等于零：

$$\varphi_i \varphi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$

于是，所有这种类型的重迭积分均变为零

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau = 0$$

而且使许多最难计算的积分消失。最初 HДП 近似是作为假设提出的，仅在以后才从理论上对这假设提出了根据和确定了它的应用范围。现在已出现了 HДП 方法的各种方案，这些方案广泛地应用在量子化学中。

（六）准确性的费用

由于引入了 HДП 近似后，可使计算大大地简化，所以理论家常常优先使用半经验的方法，此时从积分计算观点来看，是《麻烦》的大部分积分中，一部分被完全忽略，另一部分用经验确定的参数来表达（轨道电离势，电子亲合势等）。这时实验参数的适当校正可以补偿在罗汤方法的图式中因导入各种简化而引起的准确性损失。现时半经验计算方法依旧是关于化合物电子结构理论信息的基本来源之一。首先，半经验方法的普及与两种情况有关。

第一，非经验计算需要耗费大量机时，因之需要用许多

钱。根据法国学者 A. 维伊亚尔的报导，为了计算第一过渡系列元素的某原子所形成的 6 个原子的八面体络合物，需要计算（甚至在《收缩》基底的场合）约 10^7 个积分。理论家由此计算虽取得了收益，但却花费了约一百万法郎的代价。

第二，通常半经验方法较容易对化学家习惯的术语做直观的解释。

当然给予了这些方法的应有评价后，不应忘记这些方法的缺点，特别不要忘记这些方法的准确性缺乏严格、确定的标准。

根据英国学者 J. G. 霍尔的说法，每个理论家有自己相信的半经验方法，他们中间没有一个人会相信其它方法。

第二节 简单方法的复杂化

我们研究 MO 方法的一种最简单方案——休克尔分子轨道方法（略写为 MOX）。尽管休克尔方法简单（其实部分是表面的现象），今天它仍以自己的各种形式广泛地应用于理论化学。所以有必要再一次强调，绝对将计算方法分为好的和坏的是不可能的，因为方法的好坏完全依赖于体系是怎样的，它的性质是怎样的和以怎样的近似来研究的。在量子化学中（何止于这一种化学分支），重要的不仅在于接近计算的最大准确度，而且在于选择同所提的任务最相符的近似值本身。

这儿，引用法国数学家阿恩利·普安卡尔的名言是适当的，“关键不在于如何回答，关键在于如何提问”。

（一）休克尔方法

在 MOX 方法中，用某种“有效”矩阵 H 代替福克矩阵，

〔见方程(4)〕有效矩阵的矩阵元 H_{ki} 未给出明显的形式。

其次, 每个 $MO\psi_i$ 是由分子中的 N 个原子的价 AO 构成, 即以 $MO = \sum_{j=1}^N c_{ji} AO_j$ 的形式来描述。

在推导确定系数 c_{ji} 和轨道能 ϵ_i 的久期方程时, 经常也用到 H/HH 近似, 此时 MOX 方程采用下列形式:

$$\sum_{i=1}^{j=N} (H_{ki} - \epsilon_i \delta_{ki}) c_{ji} = 0 \quad (5)$$

$$(k = 1, 2, \dots, N)$$

式中

$$\delta_{ki} = \begin{cases} 0 & \text{假如 } k \neq i \\ 1 & \text{假如 } k = i \end{cases}$$

在久期行列式等于零的条件下方程 (5) 具有非平凡解:

$$\det \| H_{ki} - \epsilon_i \delta_{ki} \| =$$

$$= \begin{vmatrix} (H_{11} - \epsilon_1) & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & (H_{22} - \epsilon_2) & \cdots & H_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & (H_{NN} - \epsilon_N) \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

正如前面已经指出, 在 MOX 方法中, 矩阵元 H_{ki} 不是明确地被决定, 而是视为一些参数, 这些参数的数值是利用实验数据来确定的。

(二) 用矩阵形式表示的同一方程

利用矩阵符号方程 (5) 和 (6) 可表达为更致密的形式。于是, 用矩阵符号, 方程 (5) 具有下列形式:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{I}) \mathbf{c}_i = 0 \quad (7)$$

式中 $\mathbf{c}_i$ 是由 AO 前面的系数所组成的列矩阵； $\mathbf{H}$ 是由矩阵元 H_{ki} 组成的矩阵； $\mathbf{I}$ 是对角的单位矩阵。

同样，用矩阵符号，方程 (6) 可表述为：

$$\det |\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{I}| = 0 \quad (8)$$

(三) 考虑重迭

在按休克尔方法进行计算时，常常忽略了重迭积分。但也可以考虑它们，此时方程 (7) 和 (8) 的形式变得稍为复杂：

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0 \quad (9)$$

$$\det |\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S}| = 0$$

然而，考虑重迭积分后，一般，本质上不改进计算的结果。

(四) 简化的极限

我们再回到休克尔方法的最简单方案上来。上文我们还未提到这个方法的一个简化假设，即在方程 (6) 中的大部分矩阵元等于零，剩下的仅是对角矩阵元 H_{ii} 和 i 、 j 属于相邻化学键原子轨道的非对角矩阵元 H_{ij} ($i \neq j$)。前者称为库仑积分，用 α_i 标记；后者称为共振积分，用符号 β_{ij} 标记。

库仑积分 α_i 表示 AO φ_i 的特征，因之亦表示该 AO 所属原子的特征；此时 $\alpha < 0$ 。共振积分 β_{ij} 表征 AO φ_i 和 AO φ_j 的特征，对于有限的 R $\beta_{ij} < 0$ 。

在 MOX 方法中分子的总能等于轨道能量加和的二倍：

$$E_{\text{总}} = 2 \sum_{\mu} \varepsilon_{\mu} \quad (10)$$

(对被占的分子轨道进行求和)

系数 2 反映了这个事实：我们研究的分子是电子闭壳层的体系，即在每一个分子轨道中容纳了二个具有自旋相反的电子。

显然式 (10) 是不正确的，因为事实上，在单电子近似中总能不归结于轨道能之和，即

$$E_{\text{总}} \neq 2 \sum_i e_i$$

总能与轨道能之和有区别，因为总能还要加上电子间斥力的平均能数值。上述指出的 MOX 的缺点和不完备性，自然限制了此法对定量解释分子电子结构的应用，但对于定性结论，此法常常是十分适用的。

在研究共轭和芳香体系时，MOX 方法是最有效的。

(五) 共轭体系的特点

在分子中，共轭性以各种形式显示出来。形式上，互相更换单、双键的化合物属于共轭体系之列，例如丁二烯

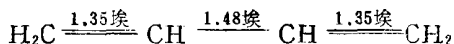
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 或苯：。通常，这些化合物具有许多特点，首先应提到的特点是它们具有高的热力学稳定性。

那么《高的》意味着什么？又同什么相比较呢？化学家们所说的共轭体系高的稳定性（安定性）是将它们同包含定域的，彼此不相互作用的双键的假想体系相比较的。例如《真实的》丁二烯分子中一个双键的氢合热低于乙烯的氢合热，而丁二烯的燃烧热低于具有孤立双键的假想体系的燃烧热，虽然数值不大，约为 14.7 千焦/摩尔。对于苯，相应的差值约为 155 千焦/摩尔。

共轭体系的第一个特点是与它们的能量有关，丁二烯和

苯的能量低于相应经典结构的能量。

共轭分子的第二个特点是它们倾向于接近单键和双键的长度。例如在乙烷中 $R_{C-C}=1.54$ 埃，在乙烯中 $R_{C=C}=1.34$ 埃，在丁二烯中原子间的距离为：



在苯中所有碳-碳键的长度均等于 1.397 埃

还可以指出共轭分子的其它特点，例如同乙烯比较，丁二烯在紫外区，其它多烯在长波区的最大吸收的位移，以及电离势的减少等。简言之，共轭体系的特性是由重键的相互作用所引起的。

但是，在第四章中我们将指出，远不是所有形式上为共轭的体系皆具有上述的全部性质，因此给‘共轭’概念下个明确的定义是相当困难的。

应该指出，在化学中，绝大多数的理论概念在一定程度上都是近似的，而每一次的逼近都要引用新概念，这些新概念的物理意义往往远未阐明。电负性、芳香性、共轭、杂化等都属于这类概念。实验化学家对这些概念赋予了许多经验内容，而理论化学家则借助某些模型，在一定程度上有说服力地解释了这些经验内容的各个不同方面。

（六）休克尔近似

最流行的一个模型是基于休克尔近似的不饱和分子的模型^①。在共轭体系中，由于存在与分子核骨架面一致的对称面，所以我们可把它的 MO 分为互相垂直的两组，即——组相对于上面所指平面对称的 (σ -MO)；另一组是反对称

① 休克尔近似（不要同休克尔的计算方法混为一谈）也称为 π -电子近似。

的 (π -MO)。由此就产生了与 σ 骨架分离开来研究 π 壳层的想法。换言之，在 π 电子近似中我们不是简单地研究价轨道，而是研究价 π 轨道。

此时在下述含义上， σ 骨架可视作维持不变，即 σ 骨架不极化，以及其相应的轨道能比 π 壳层的低。但正如非经验计算所表明的那样，与其说是 σ 骨架维持不变，还不如说是我们认为它是维持不变的。 σ 电子对于体系的能量给予了决定意义的贡献。此外， σ 电子对共轭体系的极化能力也给予了相当大的贡献。虽然如此，为了得到许多定性和半定量的结果， π 电子近似是十分适用的。但不要忘记，它是近似的！

第三节 不用计算机的计算

现在我们按休克尔方法和以休克尔近似来研究某些共轭烃的计算例子。

(一) 第一个例子：乙烯

在乙烯分子中存在二个 π 电子，这二个 π 电子在碳原子间形成一个 π 键。对应的 π -MO可表达为二个碳原子的 $2p_{\pi}$ -AO (φ_1 和 φ_2) 的线性组合：

$$\psi_i = c_{1i}\varphi_1 + c_{2i}\varphi_2$$

为了写久期方程式，应在乙烯分子中给C原子标号：



然后再组成行列式，在行列式中所有对角元等于 $(\alpha - \varepsilon)$ ，而位于第 i 行和第 j 列交点的非对角元，则根据第 i 个原子同第 j 个原子是否以化学键相联（单键或双键）取 β 或 0 值。据此，对于乙烯可写出下列久期方程式

$$\det \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

展开此行列式可得：

$$(\alpha - \varepsilon)^2 - \beta^2 = 0$$

这个方程具有二个根：

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

现在可以求系数 c_{11} 和 c_{21} 。在本例中方程 (7) 的形式为：

$$c_{11}(\alpha - \varepsilon_1) + c_{21}\beta = 0$$

先将 ε_1 代入上方程，然后再代入 ε_2 ，可得：

对于 ε_1 $c_{11} = c_{12} = c$ 和 $\psi_1 = c(\varphi_1 + \varphi_2)$

对于 ε_2 $c_{21} = -c_{22}$ 和 $\psi_2 = c(\varphi_1 - \varphi_2)$

如果再考虑归一化条件，则 $c = 1/\sqrt{2}$ 。

这样，我们就得到下列的乙烯 π -MO 和 π 轨道能的表式

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad \psi_1 = 1/\sqrt{2} (\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad \psi_2 = 1/\sqrt{2} (\varphi_1 - \varphi_2)$$

因为参数 α 和 β 是负值，所以分子轨道 ψ_1 比轨道 ψ_2 对应更低的能态： $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$

图 3 描绘了两个 MO 和它们的平方值，从此图可见，对于 MO ψ_1 ，其特点是在核之间有高的电子密度，但 φ_2 (和它的平方值) 在核之间的点却转变为零。因此 π -MO ψ_1 称为成键分子轨道 (CMO)，而 π -MO ψ_2 称为反键分子轨道 (ACMO)

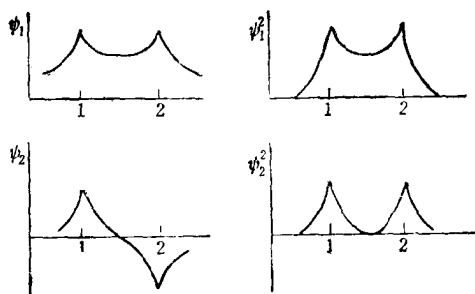
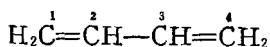


图 3

(二) 第二个例子：丁二烯

对于丁二烯分子



用休克尔分子轨道方法可导出下列久期方程：

$$\det \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

为了方便起见引入符号：

$$x \equiv \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

用此符号方程 (11) 的形式变为

$$\det \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$