

《量子化学基础》

绪论

Introduction

樊建芬



苏州大学

SUZHOU UNIVERSITY





◆ What is Quantum Chemistry?

量子化学是量子力学应用于化学形成的学科。

从量子力学的观点看，化学变化是由原子核和电子组成的体系的各种稳定或亚稳态之间的相互转换。

Quantum Chemistry applies quantum mechanics to solve problems in chemistry.

◆ Open A Door to Molecular Science





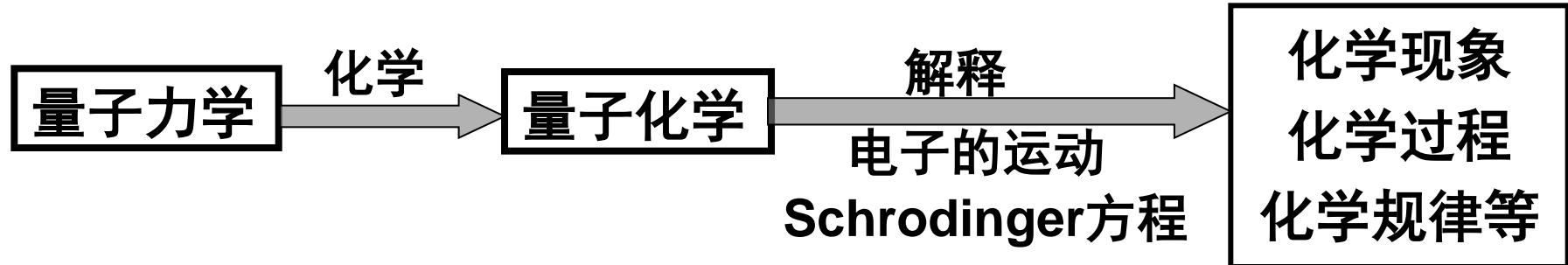
Contents

- 一、量子化学的发展概况和现状 ►
- 二、量子化学的重要应用 ►
- 三、课程内容 ►
- 四、参考书目 ►



一、量子化学的发展概况和现状

History and Status of Quantum Chemistry



1926年，Schrödinger提出了描述微观粒子运动规律的“波动方程”，即**Schrödinger方程**，标志着现代量子时代的到来，这是二十世纪物理学中最伟大的成就之一。

量子化学就是通过求解体系的“**波动方程**”得到**电子及核的运动特征**，用以阐明各种谱图、反应规律、分子稳定性和反应活性等化学现象的一门学科。



时隔一年，Heitler-London成功应用量子力学方法处理H₂分子体系，这一重要的里程碑有力地说明了量子力学可以用来研究真正的化学体系，这标志着量子化学这一学科的诞生。

Ø. Burrau, H₂⁺

当时，我国以王守竟为代表的中国量子物理研究也是处于国际先进层次的。他在1927和1928年，先后发表了三篇关于原子分子量子力学理论计算方面的论文。第二篇论文工作（利用变分方法计算出两个氢原子的结合能）与Heitler—London的工作相关且在同时期，也算相当时髦了，他是当时最早处于“量子力学”前沿的中国科学家。



量子化学存在两种流派

——价键理论(VBT)和分子轨道理论(MOT)。

价键理论 (VBT)

价键理论是Heitler-London应用量子力学方法处理H₂分子基础上发展起来的现代化学键理论。其核心是电子两两配对形成定域的化学键。该流派的代表是Pauling，他的《化学键本质》阐述了价键理论的基本思想。由于价键理论与传统化学键理论相吻合，易为化学家接受，一开始就得到迅速发展，但由于选用非正交的原子轨道为基函数，导致计算中出现“N!”困难，曾一度停滞不前。90年代末，随着计算机技术的突破，价键理论进入复兴期。目前，国内外有一部分量子化学家正致力于这一理论的发展。



相比之下，分子轨道理论的发展远比价键理论迅速。

分子轨道理论（MOT） 主要由Slater、Hund、Hückel、
Mulliken等建立。

其核心思想是分子轨道由原子轨道线性组合而成，允许**电子离域**在整个分子中运动，而不是在特定的键上。特别是**Hückel**提出在MO方法中引入某些近似，使计算大为简化，也使处理体系从H₂扩大至有机共轭分子。

50年代计算机的出现，为量子化学的应用提供了有力的客观条件，分子轨道理论因易于程序化而蓬勃发展起来，出现了**各种半经验MO、从头计算、微扰理论、组态相互作用、密度泛函理论等**。



例：甲烷

价轨道 { C: 2s, 2p_x 2p_y 2p_z
H: 1s (4个)

8个
离域
MO

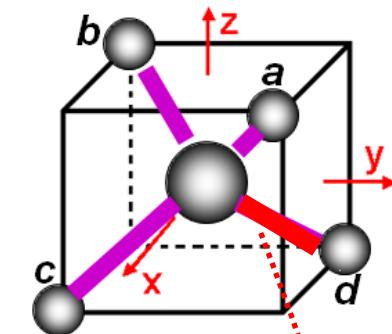
$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = c_1 \phi_{2s}^C + c_2 (\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb} + \phi_{1s}^{Hc} + \phi_{1s}^{Hd}) \\ \Psi_2 = c_3 \phi_{2p_y}^C + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} - \phi_{1s}^{Hb} - \phi_{1s}^{Hc} + \phi_{1s}^{Hd}) \\ \Psi_3 = c_3 \phi_{2p_z}^C + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} + \phi_{1s}^{Hb} - \phi_{1s}^{Hc} - \phi_{1s}^{Hd}) \\ \Psi_4 = c_3 \phi_{2p_x}^C + c_4 (\phi_{1s}^{Ha} - \phi_{1s}^{Hb} + \phi_{1s}^{Hc} - \phi_{1s}^{Hd}) \end{array} \right.$$

MOT

8个
定域
MO

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{C-Ha} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{Ha} \\ \Psi_{C-Hb} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{Hb} \\ \Psi_{C-Hc} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{Hc} \\ \Psi_{C-Hd} = c'_1 (\phi_{2s}^C + \phi_{2p_x}^C + \phi_{2p_y}^C + \phi_{2p_z}^C) + c'_2 \phi_{1s}^{Hd} \end{array} \right.$$

VBT



8个价电子的
运动状态？



二十世纪以来，量子化学计算领域的发展主要体现在分子轨道理论方面，其蓬勃发展，归结于：

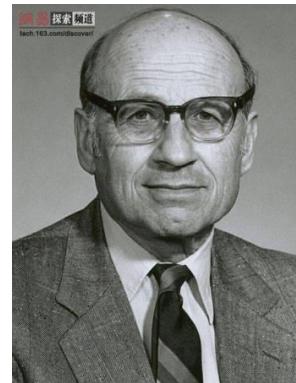
- (1) 经历了大量（物理化学、有机化学、无机化学等）实验数据的考验。
- (2) 计算机的高速发展，使得求解复杂体系的 Schrödinger 方程成为可能。
- (3) 分子轨道理论的不断完善。

至今，量子化学已经经历了近100年的发展历程，这期间无数的化学家、物理学家、数学家对这一学科的发展作出了杰出的贡献。从1901年以来，诺贝尔奖中与量子化学相关的奖项数目仅次于生物化学，从中足以看出这一学科的蓬勃发展史，量子化学计算在化学的各个分支都得到了富有成果的应用，足以说明量子化学在整个化学领域中举足轻重的地位。



1998及2013年度诺贝尔化学奖分别授予了量子化学以及分子模拟领域的杰出贡献者，这预示着计算化学对科学研究带来了前所未有的冲击。

1998年诺贝尔化学奖



Walter Kohn



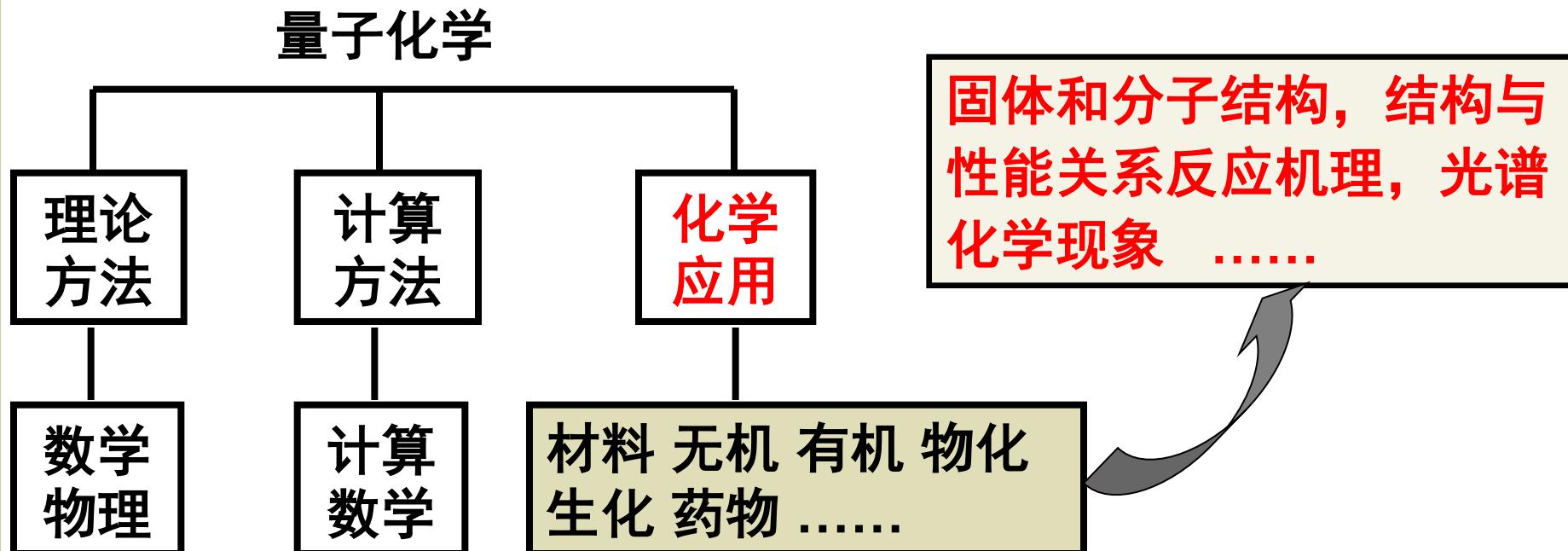
John A. Pople

获奖理由：瓦尔特·科恩提出的密度泛函理论和约翰·波普尔提出的波函数方法对化学作出了巨大的贡献。

1998年的诺贝尔化学奖颁给对计算化学有卓越贡献的Walter Kohn和John Pople，标志着科学界对计算化学领域的一大肯定，也显示了计算化学在现当今化学研究中的重要性。



量子化学作为一门分支学科，包括理论和计算方法的研究、对化学现象的剖析等。





二、量子化学的重要应用

Application of Quantum Chemistry

目前，量子力学的概念和方法已经渗透到化学各个分支领域，形成了众多的交叉学科，如量子有机、量子无机、量子药物、量子炸药等。

(1) 在化学科学研究中的作用

①阐明化学现象、规律和概念的本质。

如：化合 \longleftrightarrow 化学键 \longleftrightarrow 轨道作用。

②提供理论框架，归纳丰富的化学资料。

如：杂化轨道理论、分子轨道理论、配位场理论。



③化学过程和作用机理的定量微观描述。

如：有机反应机理、催化反应机理，过渡态理论。

④为谱学实验结果的解析提供理论依据。

如：光电子能谱、电子光谱、振动光谱、核磁波谱等的解析。

⑤阐明物质性能与其微观结构的关系。

如：电磁性、反应性、稳定性、药理性、爆炸性等与结构关系。

总结规律 → 分子设计和材料设计。

⑥补充实验不能测定或难于测准的数据。

如：过渡态、寿命短的中间体、星际分子等各种性质。



总之，量子化学概念是化学家藉以进行思维的工具，思想交流的基本语言。

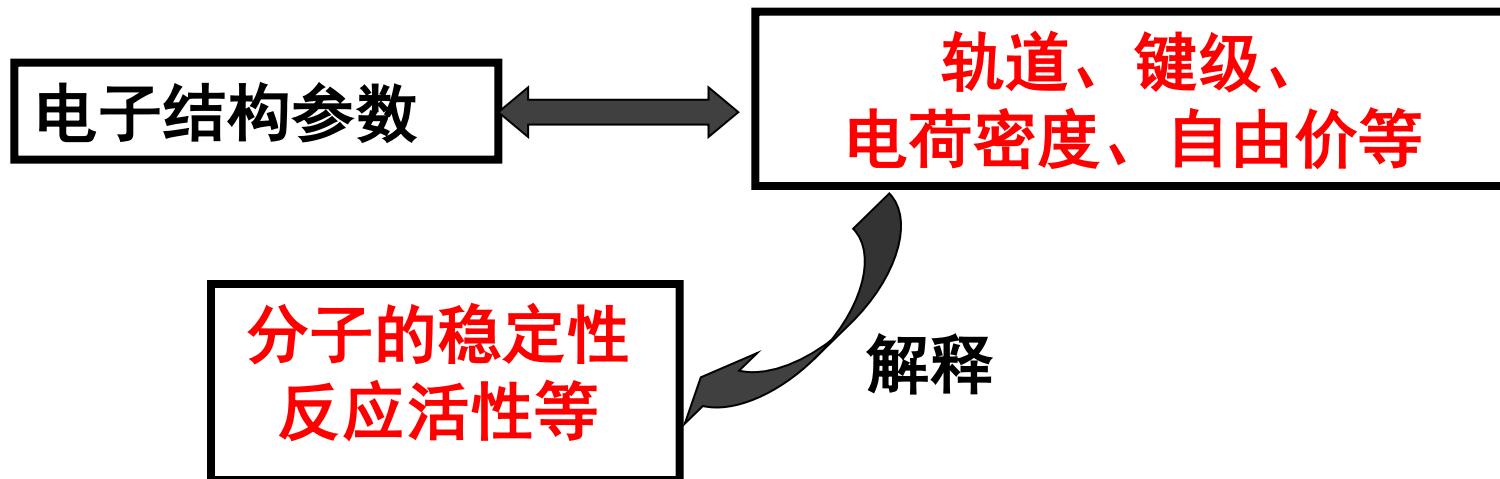
现在人们已达成共识：实验、计算、理论是认识世界的科学的研究的三大组成部分。

随着计算机的高速发展，在不久的将来，可以用计算代替部分的实验，在一定范围内实现分子和材料的理论设计，通过量子化学计算来进行分子设计和材料设计已经是逐步成为可望也将可及的现实了。



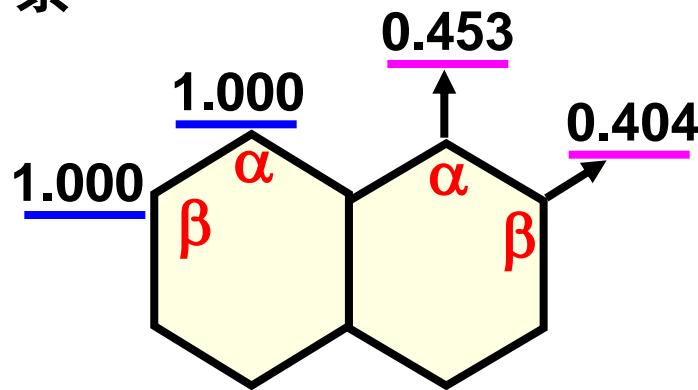
(2) 量子化学应用举例

借助于各种量子化学计算方法，可以获得各类分子的多种电子结构参数。





例1：萘



电荷密度: $\alpha = \beta$ 位

前沿电荷密度: $\alpha > \beta$ 位

自由价: $\alpha > \beta$ 位

α 位的前沿电荷密度

$$= 2 \times (0.425)^2 = 0.361$$

$$\Psi_{HOMO} = 0.425(\underline{\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8}) \\ + 0.263(\underline{\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7})$$

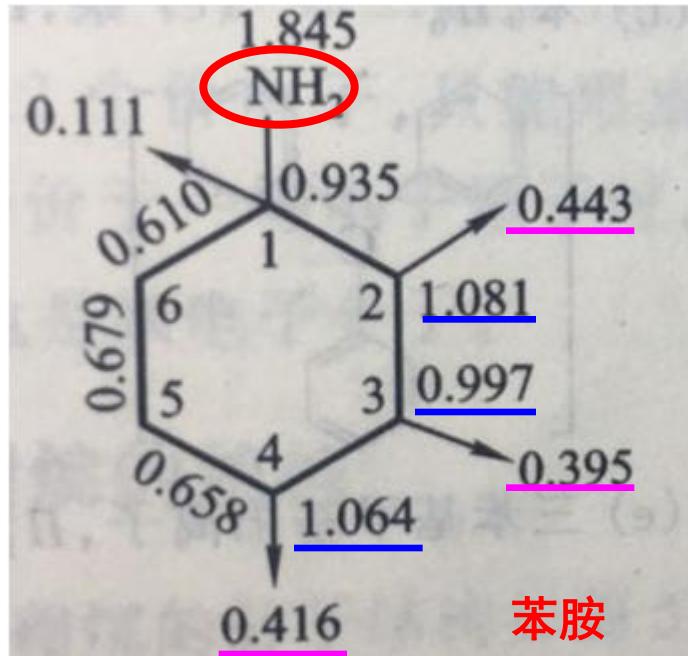
β 位的前沿电荷密度

$$= 2 \times (0.263)^2 = 0.138$$

萘亲核、亲电和自由基反应都易发生在 α 位。



例2：苯胺



电荷密度: 邻位(1.081) > 对位(1.064) > 间位(0.997)

与亲电基团NO₂⁺反应, 优先得到2-, 4-及6-硝化产物。

-NH₂
邻对位基团

自由价: 邻位(0.443) > 对位(0.416) > 间位(0.395)



三、课程内容

第1章 简单体系的薛定谔方程及其解

第2章 算符代数和量子力学基础

第3章 对易子

第4章 角动量

第5章 氢原子及类氢离子

第6章 量子力学中的近似方法

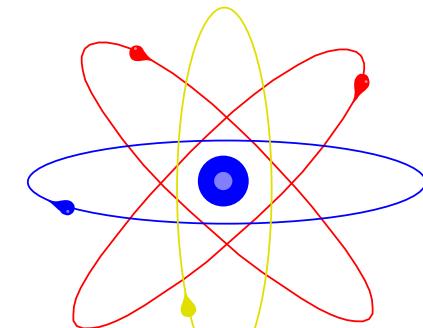
第7章 电子自旋和泡利原理

第8章 多电子体系波函数

第9章 Hartree-Fock 近似和从头计算法

第10章 密度泛函理论简介

第11章 量子化学计算相关软件





四、参考书目

- [1] 黄明宝, 《量子化学教程》, 科学出版社。
- [2] 陈光巨等, 《量子化学》, 华东理工大学出版社。
- [3] 陈念陔等, 《量子化学理论基础》, 哈尔滨工业出版社。
- [4] 夏少武等, 《量子化学基础》, 科学出版社。
- [5] I. N. Levine, 《Quantum Chemistry》,
Prentice Hall, Upper Saddle River.
- [6] 徐光宪, 量子化学: 基本原理和从头计算法, 科学出版社。



Thank you for your attention!

