

# 《量子化学基础》

Foundation of Quantum Chemistry

樊建芬



苏州大学

SUZHOU UNIVERSITY





## 樊建芬 物理化学研究所

■ Office: 独墅湖校区701栋1307室

■ E-Mail: [lzhx.sz@163.com](mailto:lzhx.sz@163.com) 111111

■ 教材: 陈光巨、黄元河, 《量子化学》, 华东理工大学出版社。

■ 学时: 36 hour

■ 本科生考核: 平时、期中(开卷)、期末(闭卷)  
30%、 20%、 50% (初步)

平时成绩包括: 考勤、上课情况、课外作业、课堂汇报  
及期末量化计算作业。

■ 研究生考核: 平时、期末(开卷)  
40%、 60%

平时成绩包括考勤、上课情况、量化计算大作业。



在电子层次，  
解Schro ödinger方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

**量子力学(QM)**  
Quantum Mechanics

**分子模拟(MS)**

Molecular Simulation

在原子（或者原子组）层次，  
可计算庞大与复杂分子

$$F = ma$$

起源于 1970,  
基于经典力学

**分子的力场(FF)**  
(Force Field)

从头计算(ab initio)  
半经验分子轨道计算  
(semi-empirical MO)  
**密度泛函(DFT)**  
Desity Function Theory  
微扰理论计算, ect.

**能量极小(EM)**  
Energy Minimization

**分子动力学(MD)**  
Molecular Dynamics

**Monte Carlo (MC)**

**布朗动力学(BD) , ect.**  
Brownian Dynamics





# 绪论

## Introduction

樊建芬



苏州大学

SOOCHOW 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 

History and status of Quantum Chemistry

二、量子化学的重要应用 

Application of Quantum Chemistry

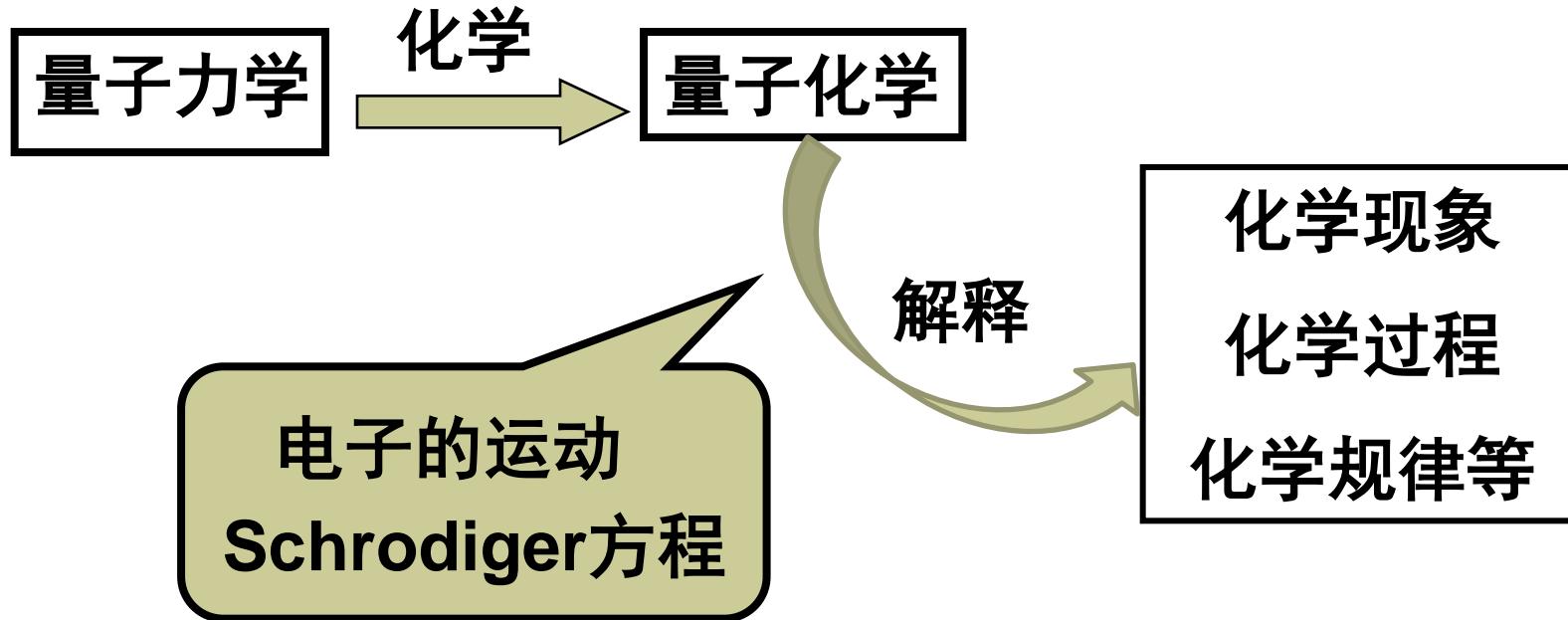
三、课程内容安排 

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H<sub>2</sub>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。

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)是Heitler-London应用量子力学方法处理H<sub>2</sub>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 $H_2$ 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。



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。**

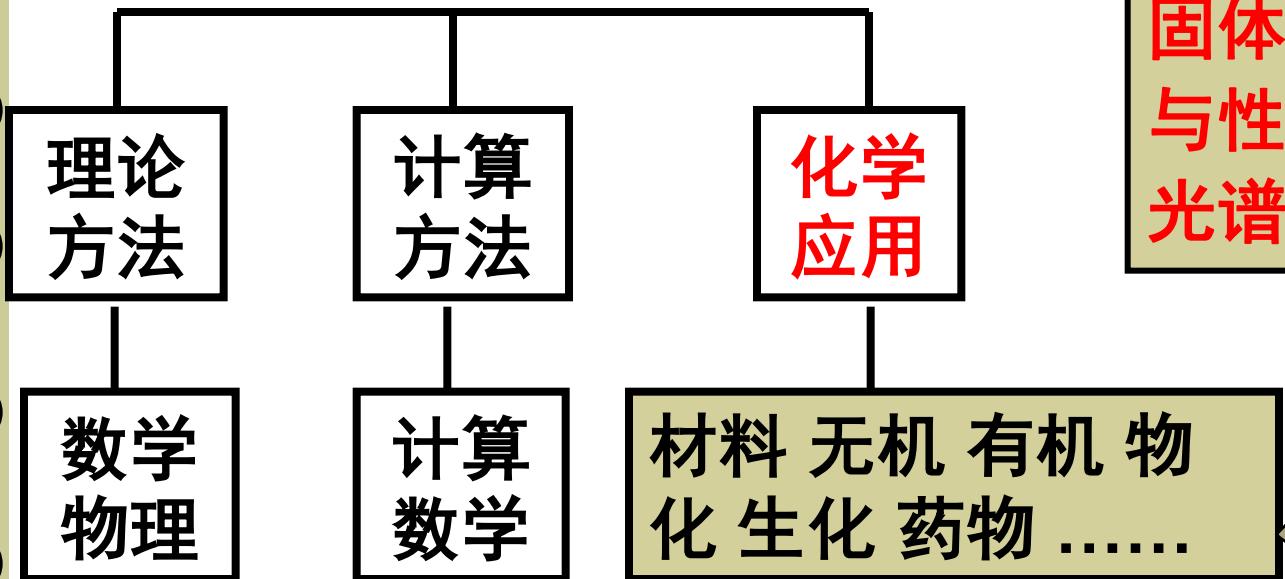


至今，量子化学已经经历了90多年的发展历程，这期间无数的化学家、物理学家、数学家对这一学科的发展作出了杰出的贡献。从1901年以来，**诺贝尔奖中与量子化学相关的奖项数目仅次于生物化学**，从中足以看出这一学科的蓬勃发展史，量子化学计算在化学的各个分支都得到了富有成果的应用，足以说明量子化学在整个化学领域中举足轻重的地位。

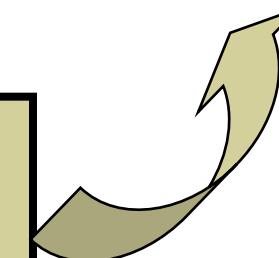


量子化学作为一门分支学科，包括理论和计算方法的研究、对化学现象的剖析等。

## 量子化学



固体和分子结构，结构与性能关系  
反应机理，光谱化学现象 .....





## 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  
等的各种性质。



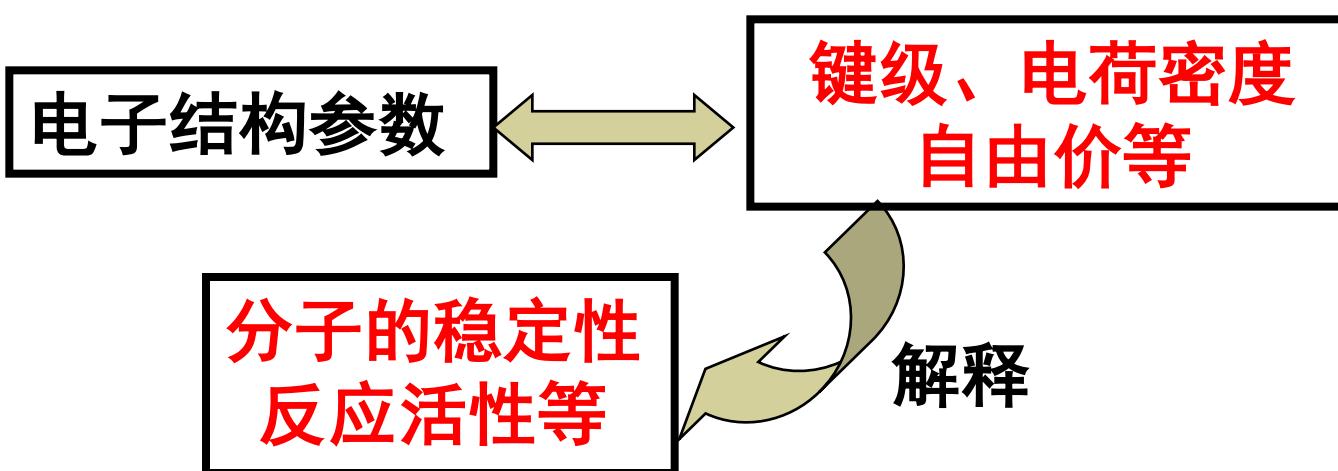
总之，量子化学概念是化学家藉以进行思维的工具，思想交流的基本语言。现在人们已达成共识：**实验、计算、理论**是认识世界的**科学的研究的三大组成部分**，随着计算机的高速发展，在不久的将来，可以用计算代替部分的实验，在一定范围内实现分子和材料的理论设计，**通过量子化学计算来进行分子设计和材料设计**已经是逐步成为可望也将可及的现实了。



## 2、量子化学应用举例

### (1) 有机化学方面

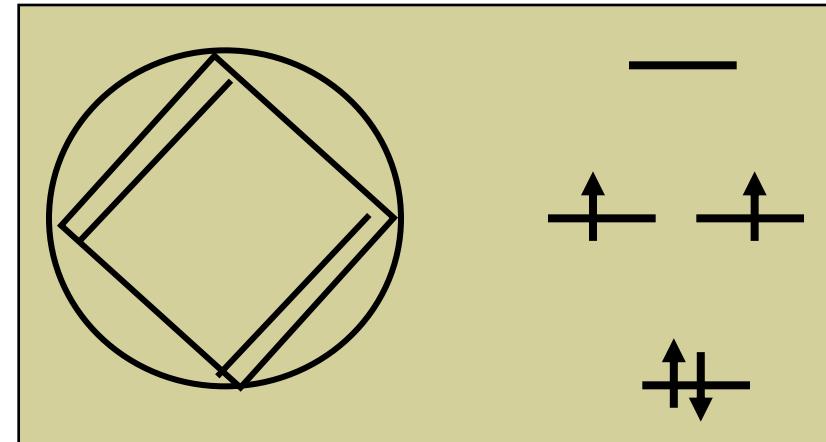
量子有机是量子化学中发展最快的一个分支，借助于各种量子化学计算方法，可以获得有机分子的许多电子结构参数。





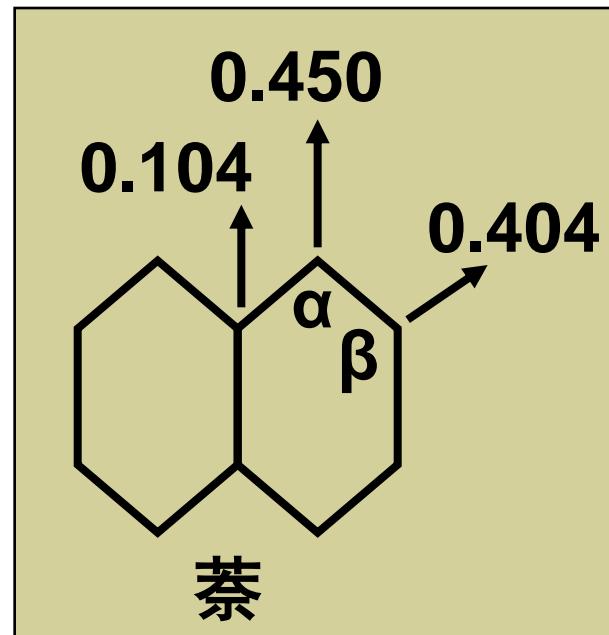
例1：环丁二烯单体不稳定。

4个 $\pi$ 电子，  
双自由基分子，  
不稳定。

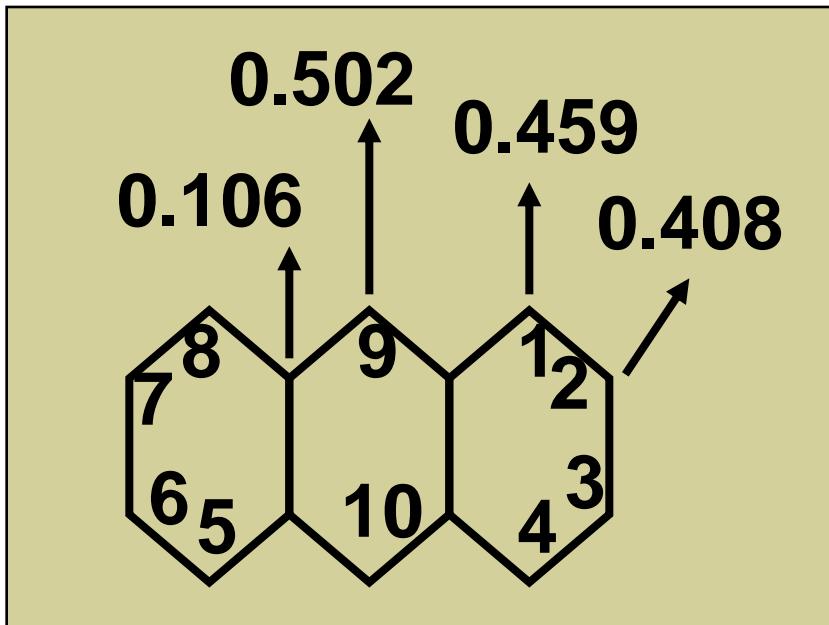


例2：萘、蒽分子中各位置的相  
对反应活性。

反应活性:  $\alpha > \beta >$  桥C.



自由价



自由价

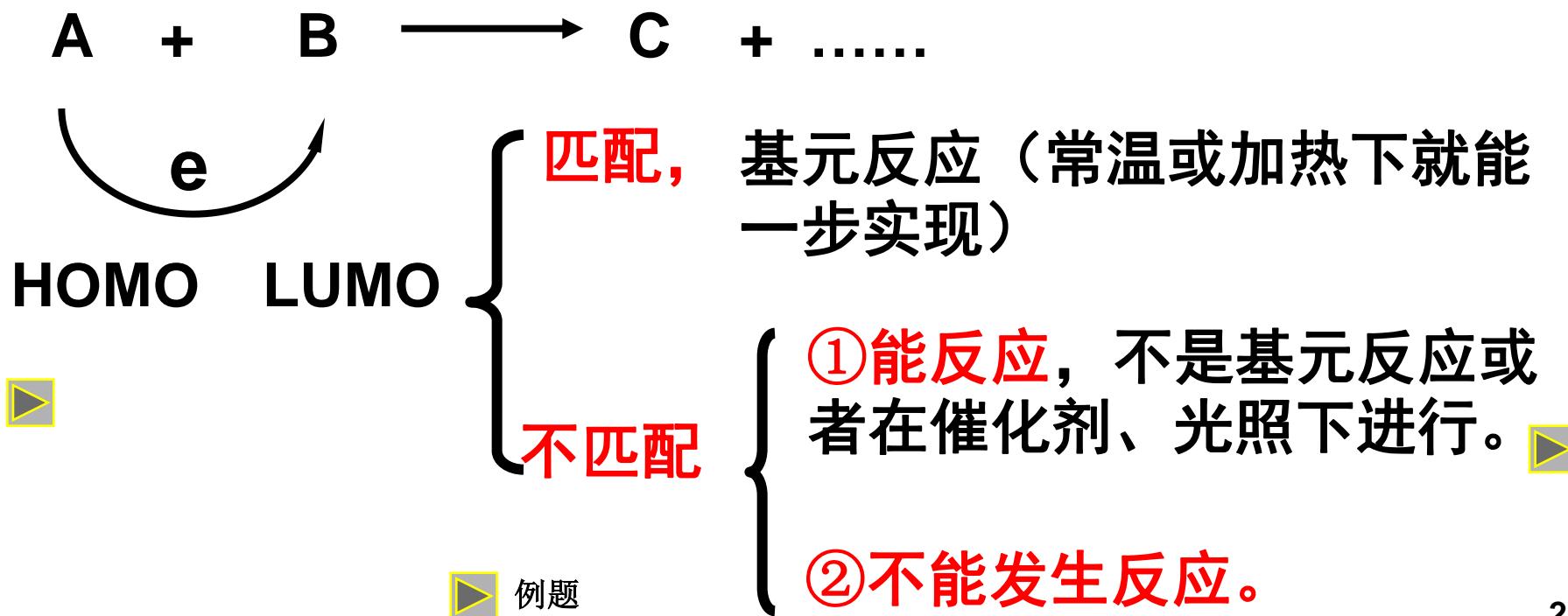
蒽：亲电、亲核、自由基反应均易发生在9,10位。

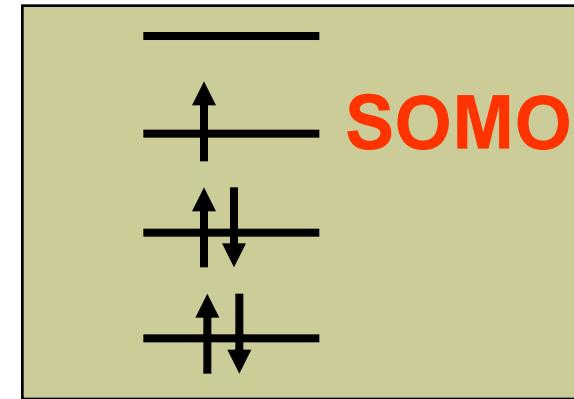
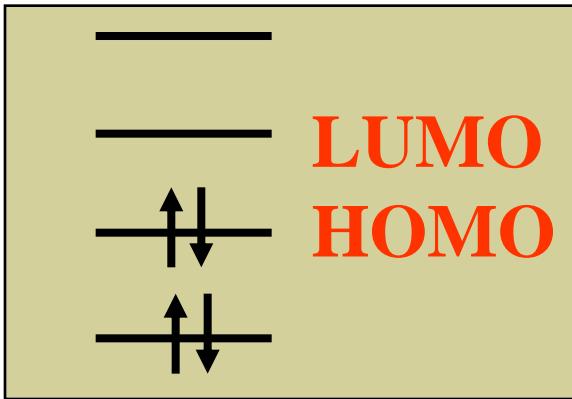
反应活性：  $9,10 > 1,4,5,8 > 2,3,6,7$



## (2) 双分子反应机理研究

当两个分子接近并发生反应时，电子肯定从一个分子流向另一个分子，这其中对反应过程起重要作用的是前线轨道。



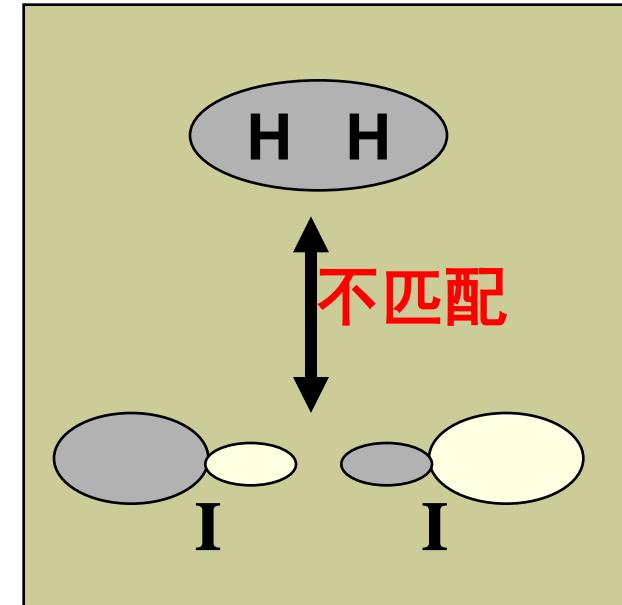
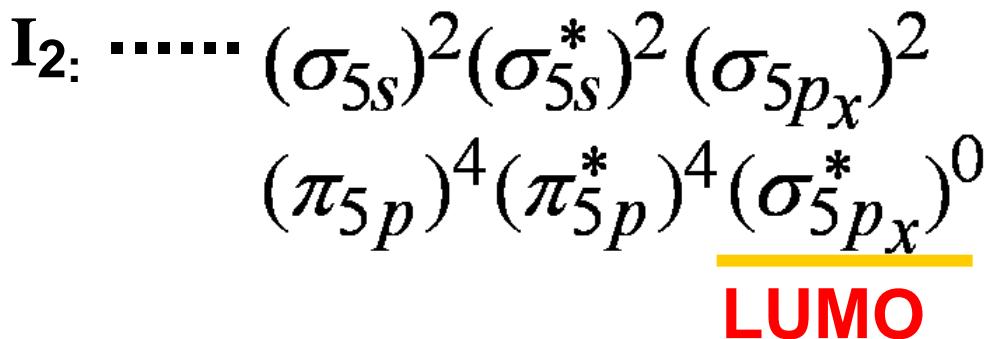
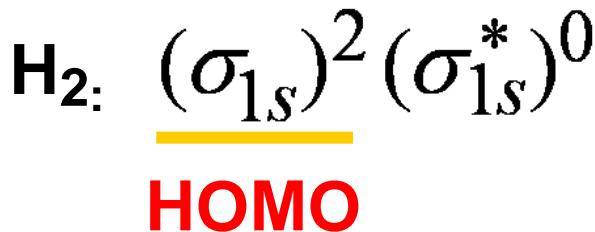


**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital  
给出电子

**LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital  
接受电子

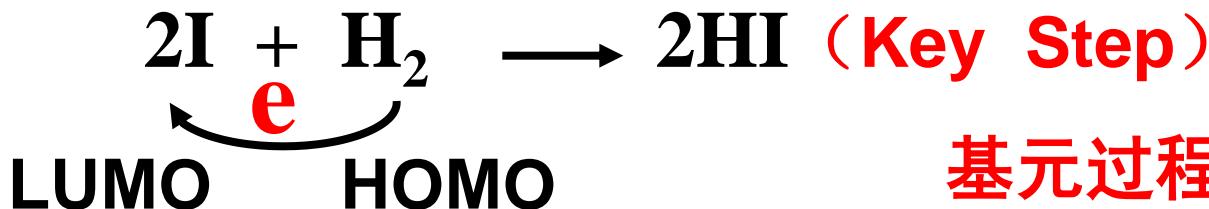
**SOMO:** Semi-Occupied Molecular Orbital  
给出或接受电子







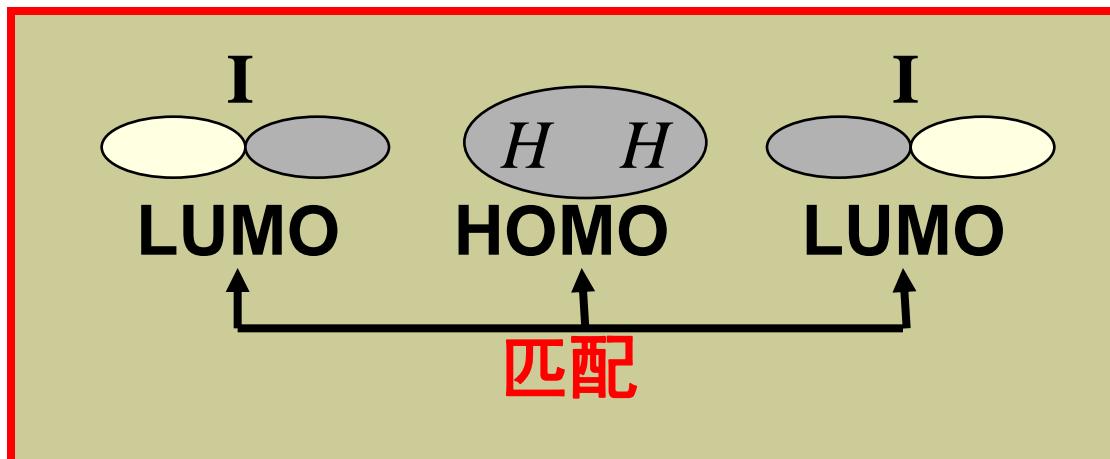
事实上：



基元过程

I: ...  $(5s)^2(5p)^5$

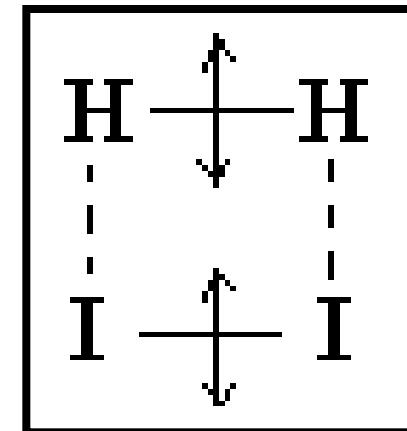
5p为SOMO轨道,可接受外来电子



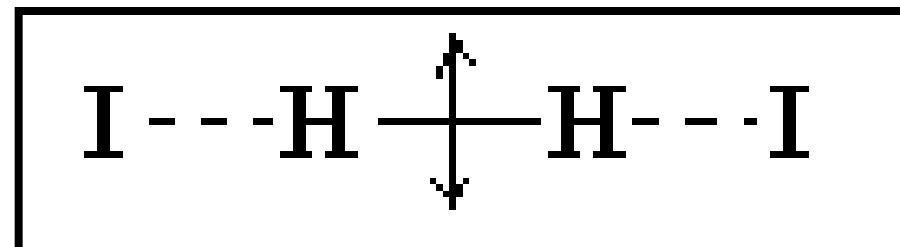


注：在画分子轨道作用图时，要注意**轨道在空间的相对位置**，这要根据反应的过程来设计。

如上例中， $H_2 + I_2$  反应可设计成上下放置关系：



而 $2I + H_2$  反应可设计成水平关系：





### 三、课程内容安排

第1章 算符代数和  
量子力学基本原理

第2章 简单体系的Schrodinger方程及其解

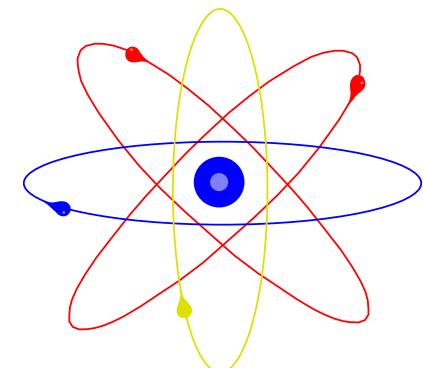
第3章 量子力学中的两种近似方法——变分法和微扰法

第4章 多电子原子结构

第6章 双原子分子结构

第7章 多原子分子结构

第8章 计算化学简介



"How do you multiply MDCXII and LVI on this thing?"



## 四、参考书目

- [1] 陈光巨等, 《量子化学》, 华东理工大学出版社, 2008.
- [2] 唐敖庆, 《量子化学》, 科学出版社, 1982年。
- [3] I. N. Levine, 《Quantum Chemistry》, 4th Edition, 1991。宁世光等译, 《量子化学》, 人民教育出版社, 1980年。
- [4] 曹阳, 《量子化学引论》, 人民教育出版社, 1980年。
- [5] 刘若庄等, 《量子化学基础》, 科学出版社, 1983年。
- [6] 封继康编 《基础量子化学原理》, 高等教育出版社, 1987年。

