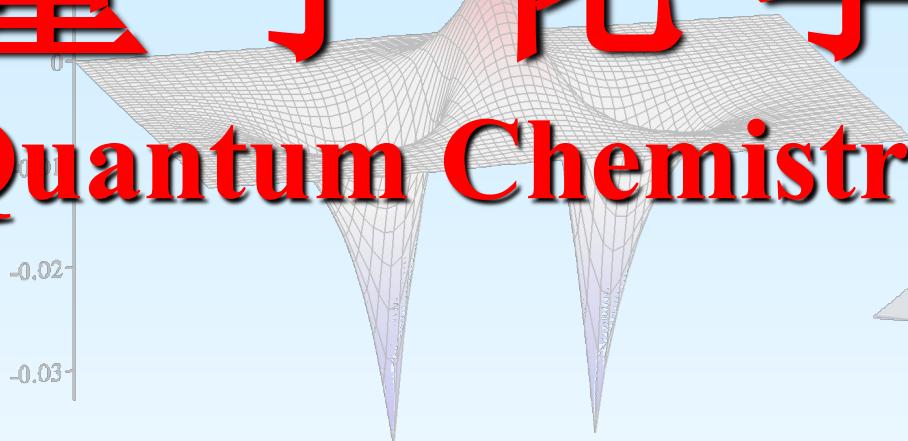
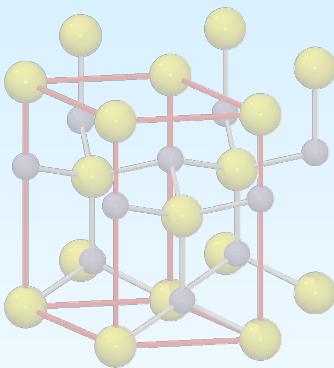


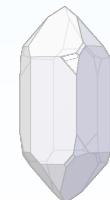
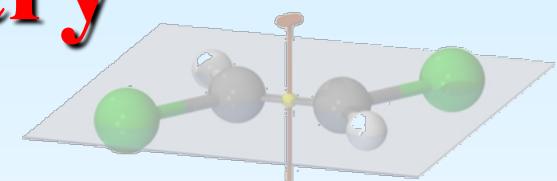
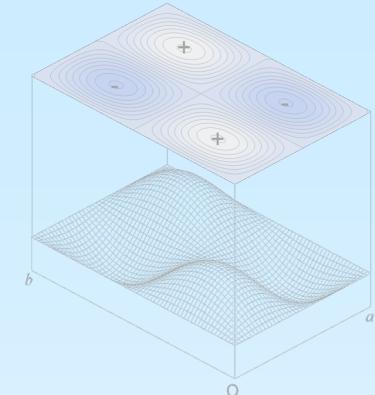
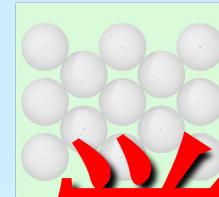
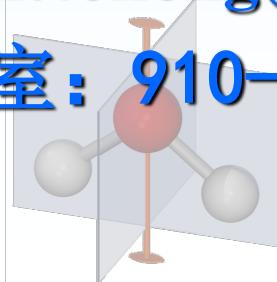
# 量子化学

## Quantum Chemistry



程 涛

- Tel: 0512-65883431
- Email: [tcheng@suda.edu.cn](mailto:tcheng@suda.edu.cn)
- 办公室: 910-3515



考勤+作业: 20%

期中: 30%

期末: 50%

# 绪 论

- 一、量子化学研究的主要内容
- 二、量子化学发展历史与Nobel奖
- 三、量子化学计算软件
- 四、量子化学的应用
- 五、学习要求
- 六、参考书

# 一、量子化学研究的主要内容

## ◆分子结构

通过计算不同分子结构的体系能量，量子化学方法可以找到分子势能面上的最低点，从而确定分子在某一电子态的稳定构型。

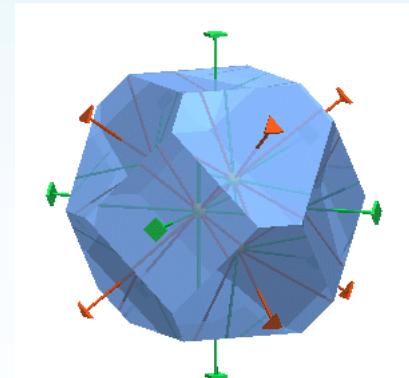
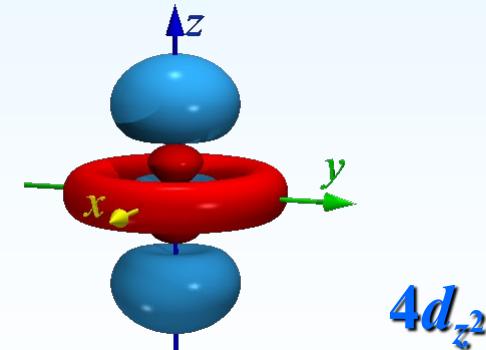
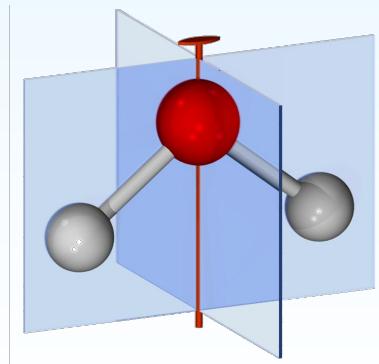
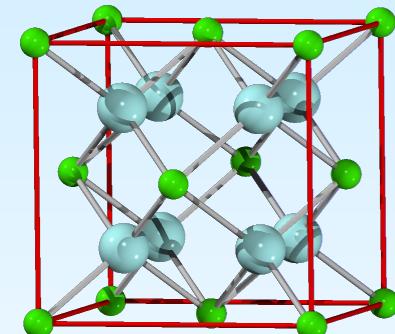
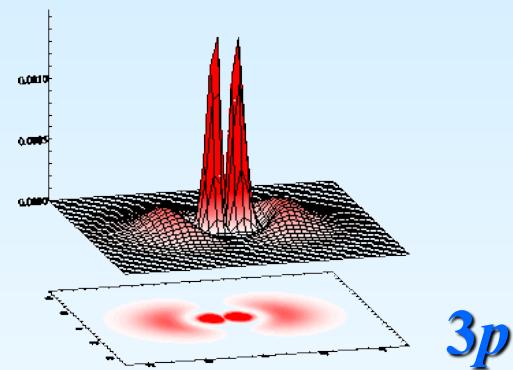
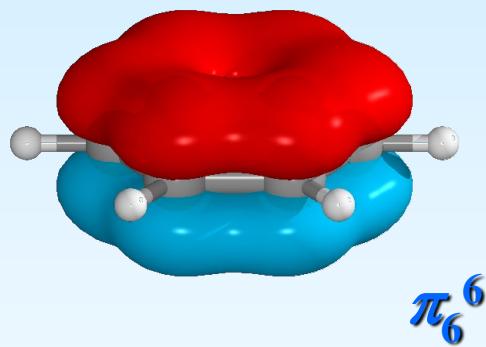
## ◆化学反应

化学反应的过程可以看做分子体系在势能面上滑动的过程，通过量子化学的计算，可以找到势能面上的“驻点”：处于最低点的反应物和产物以及处于鞍点的过渡态，对比所有可能的反应途径极其相对应的反应活化能，可以找到最有可能的反应途径。由于化学反应的计算涉及分子体系电子态的激发、电子转移等过程，因而在计算方法上与基态分子结构有很大不同，且是目前较有挑战性的研究领域之一。

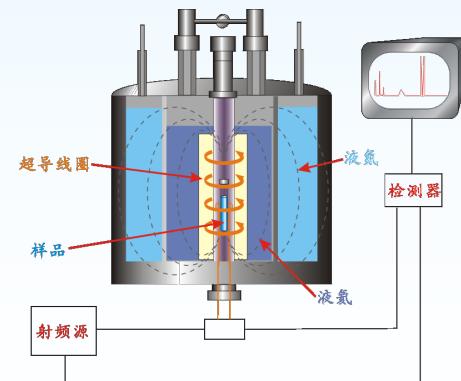
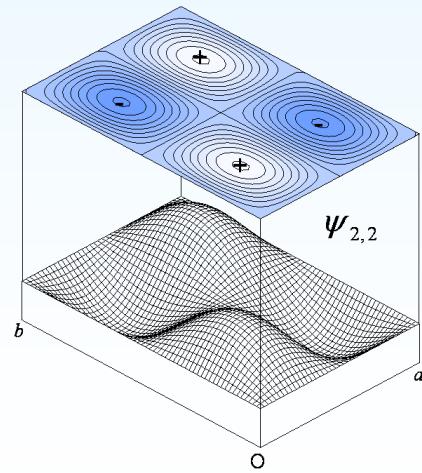
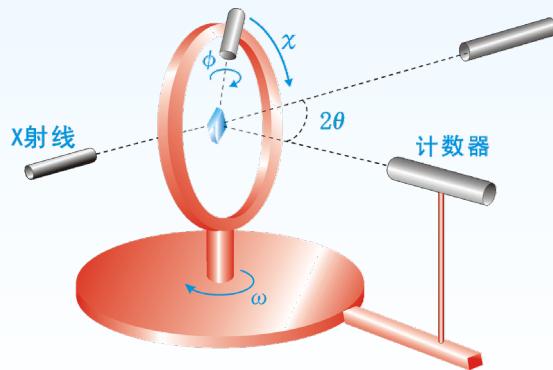
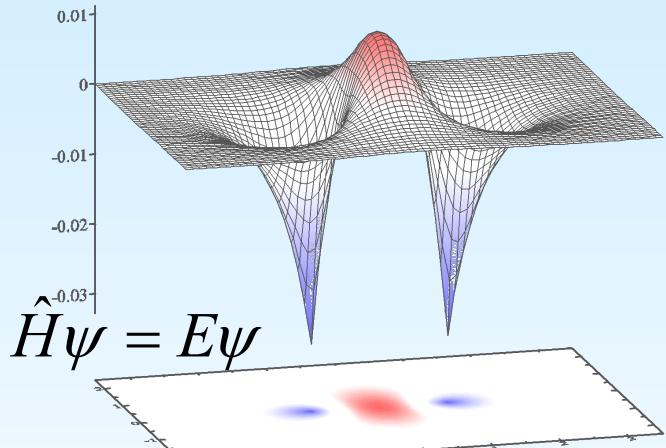
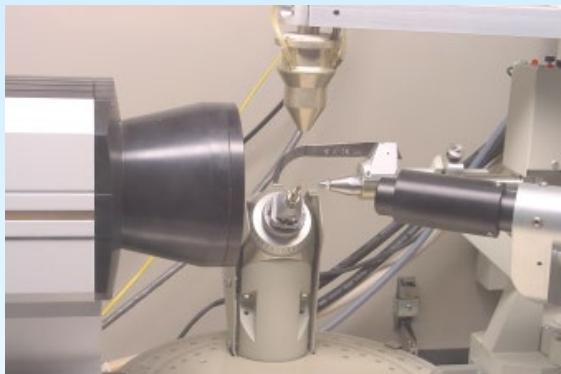
## ◆分子性质

量子化学计算可以获得分子体系的电子波函数，通过这些电子波函数可以求算偶极矩、极化率等分子性质的计算，但是由于数学方法的局限，量子化学计算方法只能从逼近真实的分子体系能量，是一种近似计算，改进量子化学计算方法以获得质量更好的电子波函数也是量子化学家目前面临的挑战之一。

- 研究对象：原子、分子和晶体的微观结构、运动规律以及结构和性质之间关系。



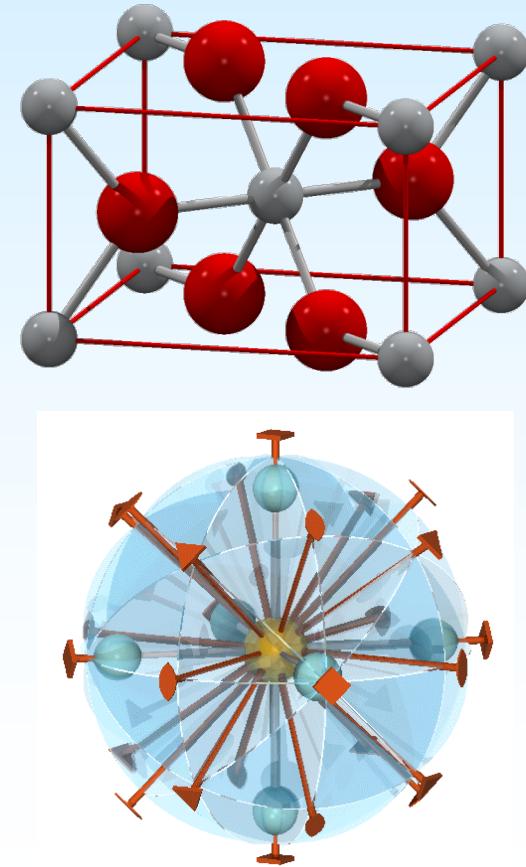
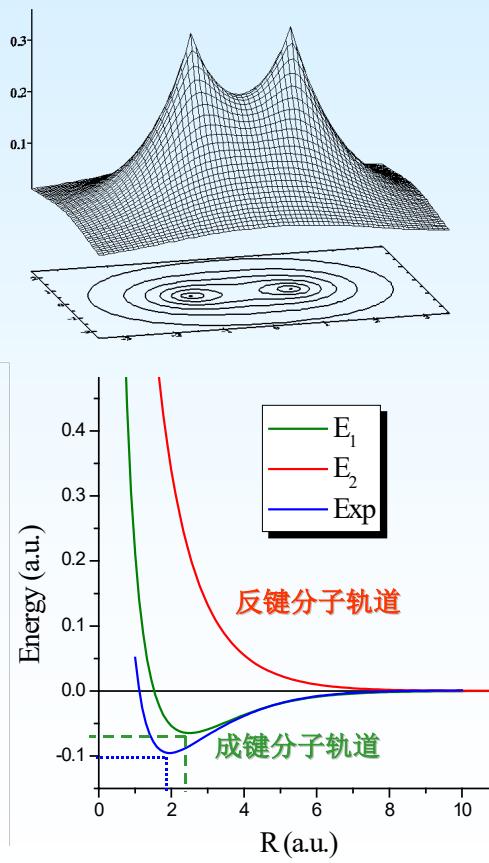
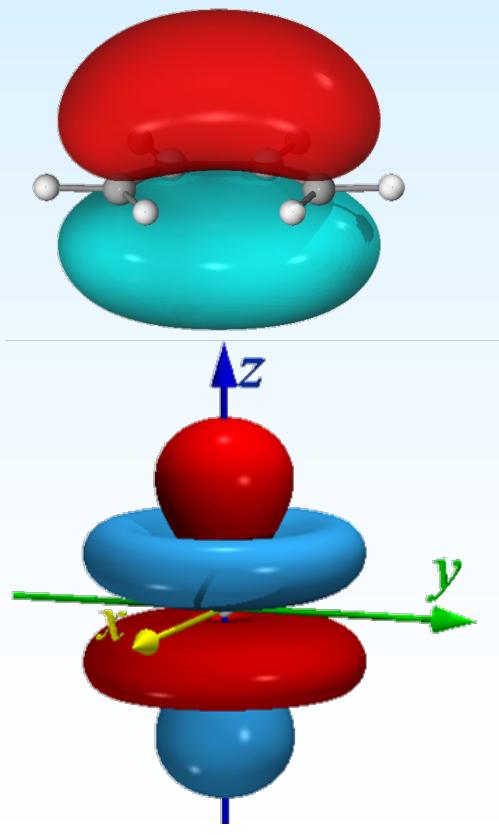
- 理论基础—量子力学
- 技术基础—现代分析测试仪器



## • 核心内容

电子结构——描述电子运动状态的波函数

空间结构——分子和晶体在空间的排布



- **本课程主要学习内容**

- **《结构化学基础》**

周公度、段连运编著，第5版

1. 量子力学基础知识
2. 原子的结构和性质
3. 共价键和双原子分子的结构化学
4. 多原子分子的结构和性质
5. 金属的结构和性质

- **《Density Functional Theory: A Practical Introduction》**

David S. Sholl , Janice A. Steckel

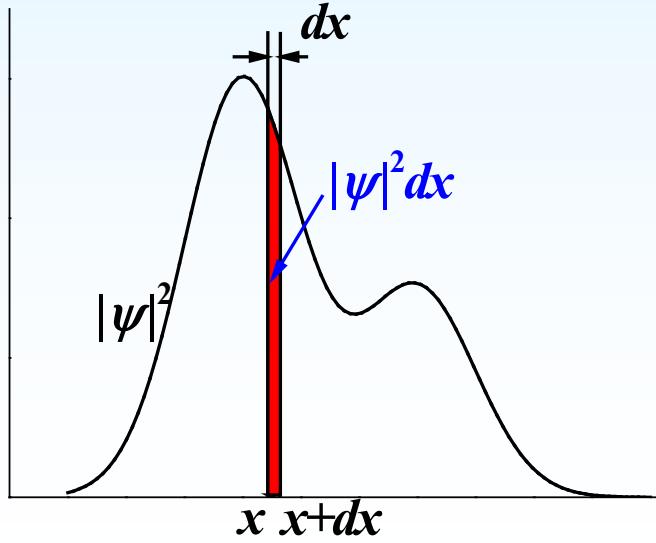
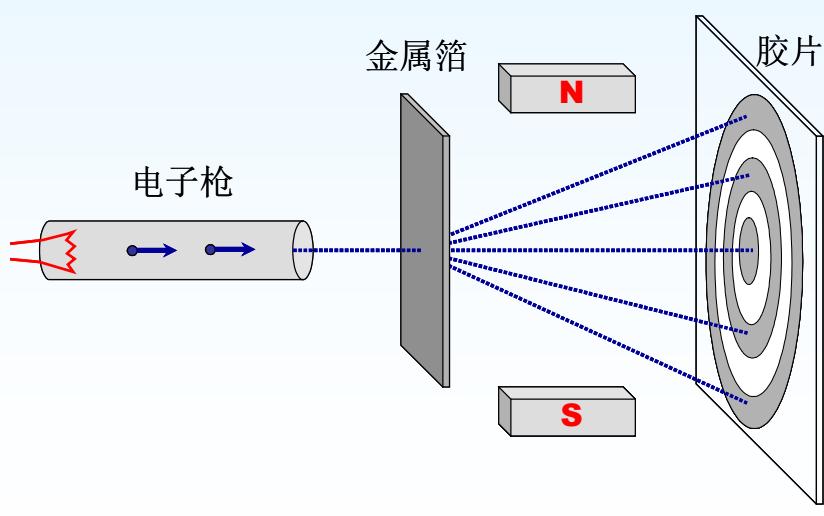
1. What Is Density Functional Theory?
2. DFT Calculations for Simple Solids
3. Nuts and Bolts of DFT
4. Ab Initio Molecular Dynamics

# Part I 量子力学基础

结构化学的理论基础，微观粒子的运动规律、本质

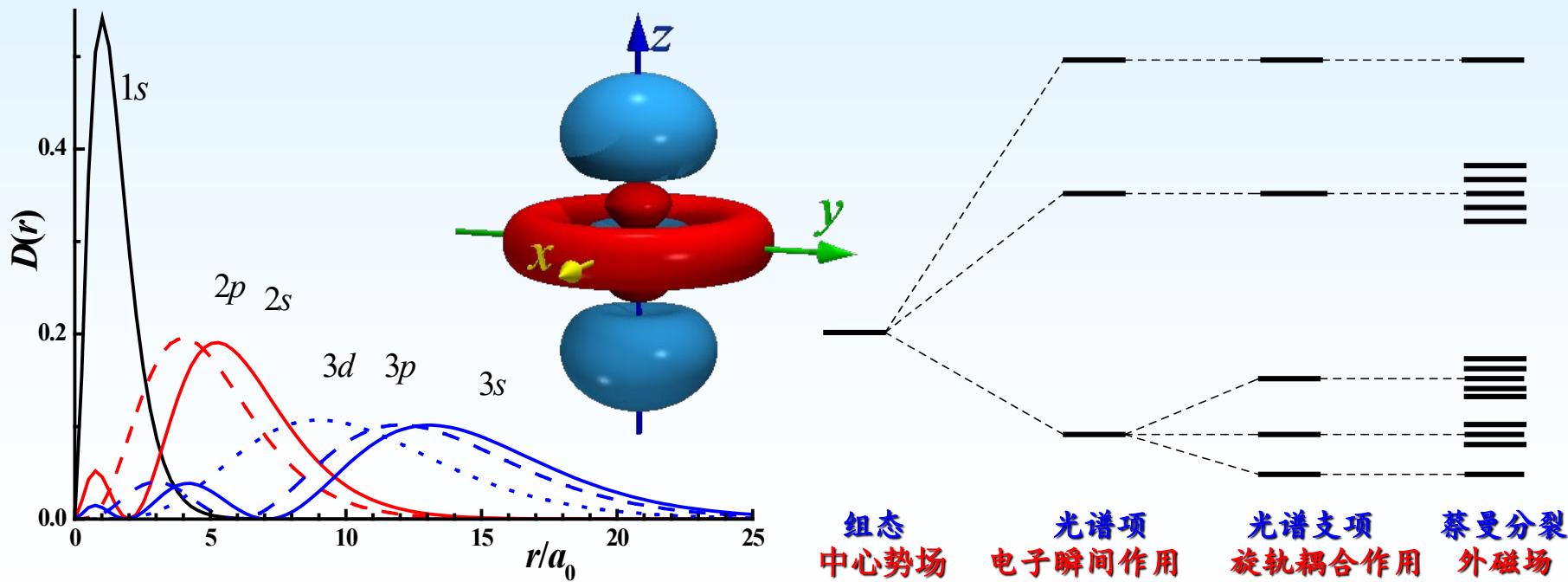
- I. 微观粒子的运动特征
- II. 量子力学基本假设
- III. 量子力学的简单运用

量子力学基本概念  
量子力学的理论体系  
量子力学一般应用方法



## Part II 原子结构 研究原子的电子结构和性质

- I. 单电子原子的结构 薛定谔方程精确解
- II. 多电子原子结构 近似解
- III. 原子光谱 多电子原子状态



## Part III 分子结构

I. 共价键本质

II. 双原子分子结构

III. HMO

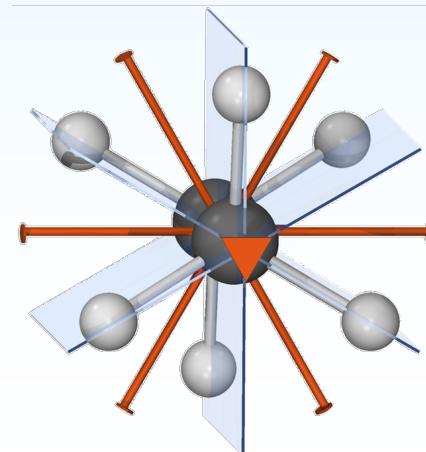
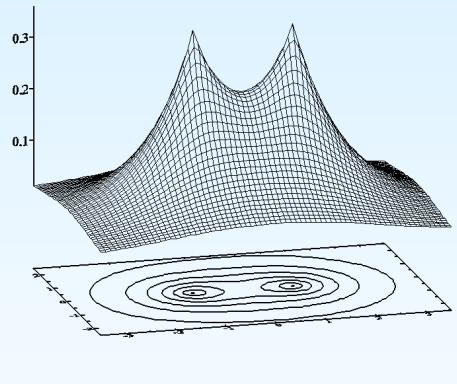
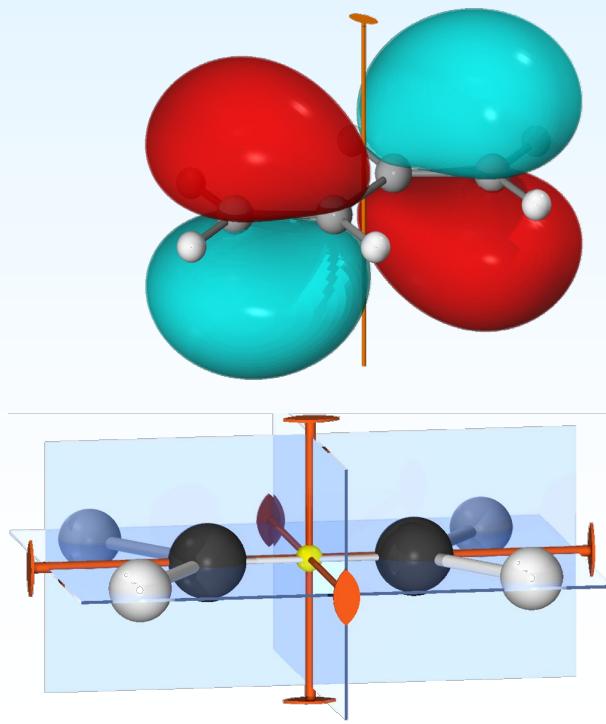
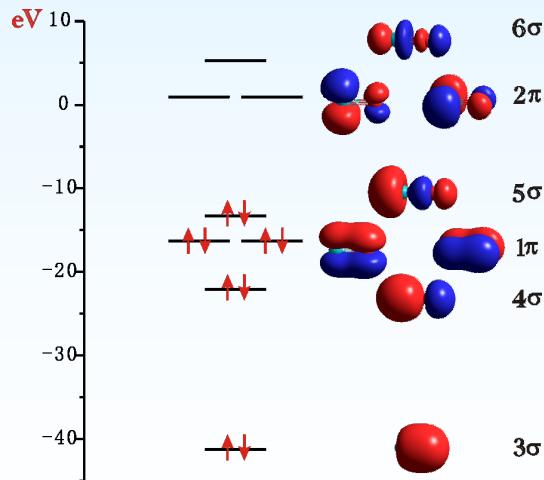
IV. 分子对称性

分子体系量子化学方法

分子轨道理论

量子化学入门

群论及应用



## Part IV 金属结构

- I. 金属一般性质
- II. 金属单质
- III. 合金

固体能带理论  
金属单质的结构和性质  
合金的结构和性质

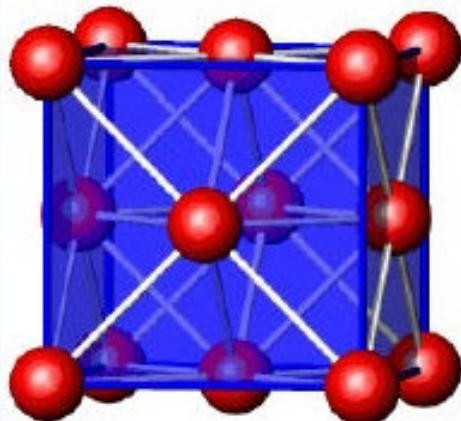
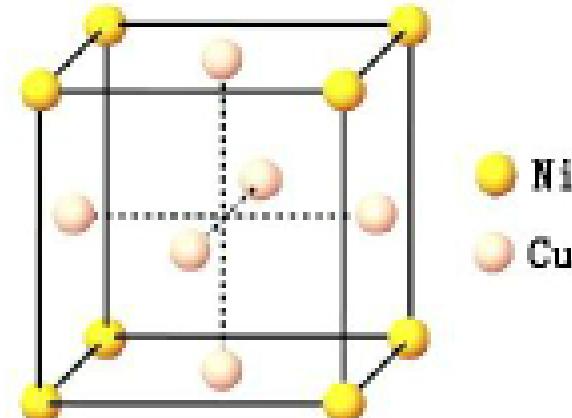


图1. Cu族元素的单位晶胞原子分布



# **Part V 密度泛函理论 (Density Functional Theory)**

**I. What is DFT**

**II. Calculations for simple solids**

**III. Nuts and bolts of DFT calculations**

**IV. Ab Initio Molecular Dynamics**

# 量子化学相关学科

- 量子力学基础 ➤ 量子力学
- 原子结构 ➤ 原子物理
- 分子对称性 ➤ 群论
- 晶体结构 ➤ 晶体学

## 二、量子化学发展历史与Nobel奖

### 1. 量子力学(QM—Quantum Mechanics)



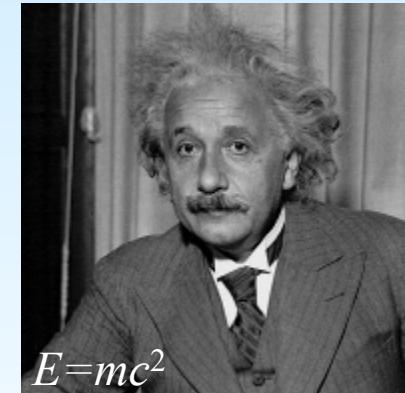
$$E=h\nu$$

**普朗克**(1858-1947, Max Karl Ernst Ludwig Planck)

因发现能量子(量子理论)获1918年Nobel物理奖

**爱因斯坦**(1879-1955, Albert Einstein)

因在数学物理方面的成就,特别是发现了光电效应规律, 获1921 年Nobel物理奖



$$E=mc^2$$

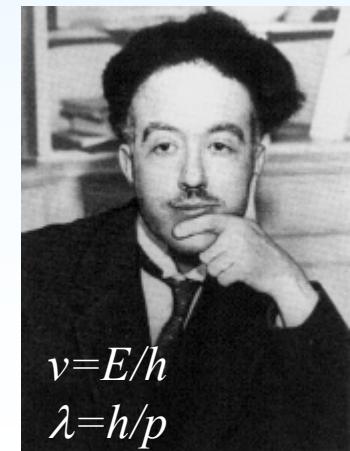
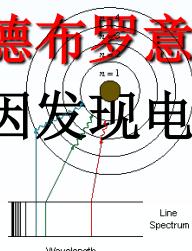


**尼尔斯·玻尔**(1885-1962, Niels Henrik David Bohr)

因原子结构和原子辐射的研究,获1922年Nobel物理奖

**德布罗意**(1892-1987, Louis Victor De Broglie)

因发现电子的波动性, 获1929年Nobel物理奖



$$\nu=E/h$$

$$\lambda=h/p$$

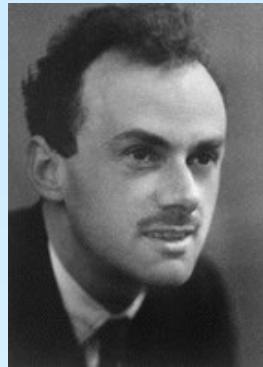
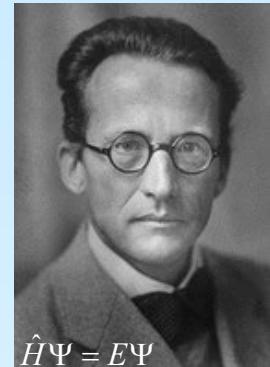


$$\Delta p \Delta q \sim h$$

**海森伯**(1901-1976,Werner Heisenberg)  
因创立量子力学和应用该理论发现氢的同位素1932年获Nobel物理奖

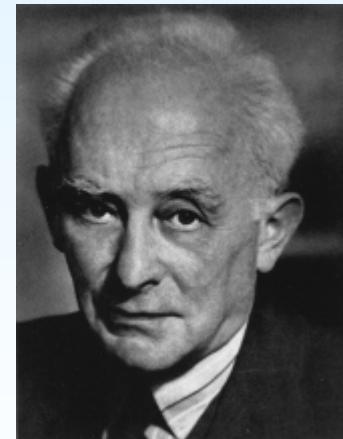
**薛定谔**(1887-1961, Erwin Schrödinger)  
发现原子理论的有效新形式波动力学

**狄拉克**(1902-1984,Paul Advien Maurice Dirac)  $i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \left( \frac{1}{i} \alpha \cdot \nabla + \beta m \right) \psi(x,t)$   
相对论性的波动力学方程  
1933年获Nobel物理奖



**泡利**(1900-1958, Wolfgang Pauli)  
发现Pauli不相容原理,1945年获Nobel物理奖

**波恩**(1882-1970, Max Born)  
量子力学基础研究,特别是波函数的统计解释,1954年获Nobel物理奖



**以上均获Nobel物理奖**

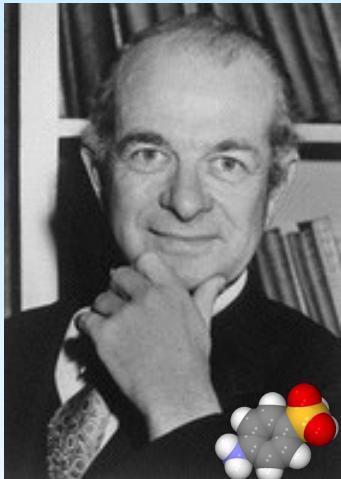
# 1927年Solvay会议



I. Langmuir, M. Planck, M. Curie, H.A. Lorentz, A. Einstein, P. Langevin, C.E. Guye, C.T.R. Wilson, O.W. Richardson.  
P. Debye, M. Knudsen, W.L. Bragg, H.A. Kramers, P.A.M. Dirac, A.H. Compton, L.V. de Broglie, M. Born, N. Bohr.  
A. Piccard, E. Henriot, P. Ehrenfest, E. Herzen, T. De Donder, E. Schrödinger, E. Verschaffelt, W. Pauli, W. Heisenberg, R. H. Fowler, L. Brillouin.

爱因斯坦	光量子假说	26岁(1905年)
玻尔	原子结构模型	28岁(1913年)
德布罗意	电子波动性	31岁(1923年)
海森堡	创立量子力学	24岁(1925年)
泡利	泡利不相容原理	24岁(1924年)
狄拉克	相对论量子力学	25岁(1927年)
乌仑贝克	电子自旋假设	25岁(1925年)
古兹米特	电子自旋假设	23岁(1925年)
薛定谔	波动量子力学	39岁(1926年)
波恩	波函数的概率解释	45岁(1927年)

## 2. 量子化学(QC — Quantum Chemistry)

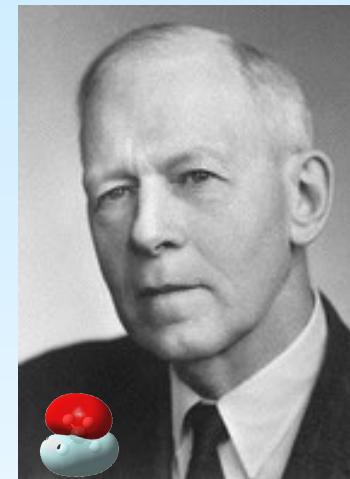


**鲍林**(1901-1994, Linus Carl Pauling)

因对化学键本质的研究并用以阐明复杂物质的结构,**1954年Nobel化学奖**, 1962年Nobel和平奖

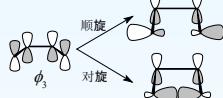
**马利肯**(1896-1986, Robert Sanderson Mulliken)

因在分子化学键和电子结构方面的奠基性工作—分子轨道理论, **1966年获Nobel化学奖**



**福井谦一**(1918-1998, Fukui Kenichi)

前沿轨道理论

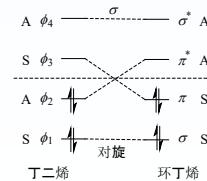


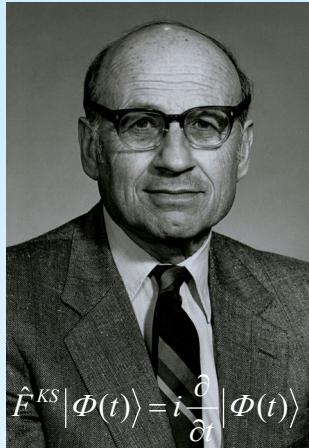
**霍夫曼**(1937-, Roald Hoffmann)

分子轨道对称守恒原理

Good theoretical models provide guidance for experimental researchers and save them time. Fukui's and Hoffmann's theories are **milestones** in the development of our understanding of the course of chemical reactions.

**1981年获Nobel化学奖**





$$\hat{F}^{KS} |\Phi(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle$$

科恩(1923-, Walter Kohn)  
因发展密度泛函理论

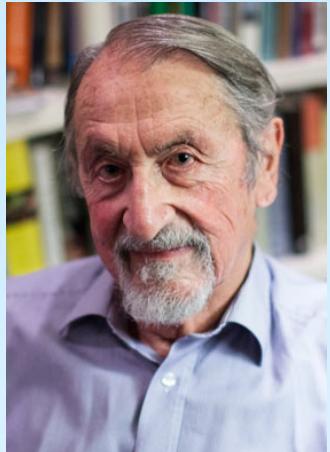
1998年Nobel化学奖

DFT方法是当今最为常用的量子化学方法之一。它比基于波函数的一些现代方法更简单，所以可用于大分子计算。目前，可以用来处理几百个原子的体系。**DFT已引起量子化学的第二次革命，没有Kohn的先驱性工作这是决不可能的。**



波普尔(1925-2004 John Anthony Pople)  
因发展量子化学的计算方法

30年前，量子化学的努力被许多化学家嘲笑为无用的事情，影响很小。当今已完全不同了，毫无疑问，人们已认识到了量子化学的用处和巨大威力。这种突破是最近一二十年化学中最主要的发展之一。在这些做出突破贡献的众多科学家中，Pople是最重要和起决定性作用的代表。Pople已成为大师级创造者，**他使化学家采用量子化学方法连同他们的实验仪器作为日常工具成为可能。**



Martin Karplus(1930-)



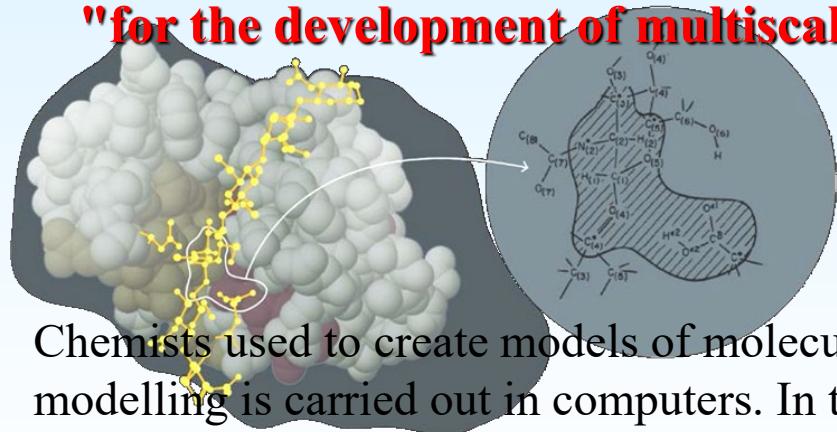
Michael Levitt (1947-)



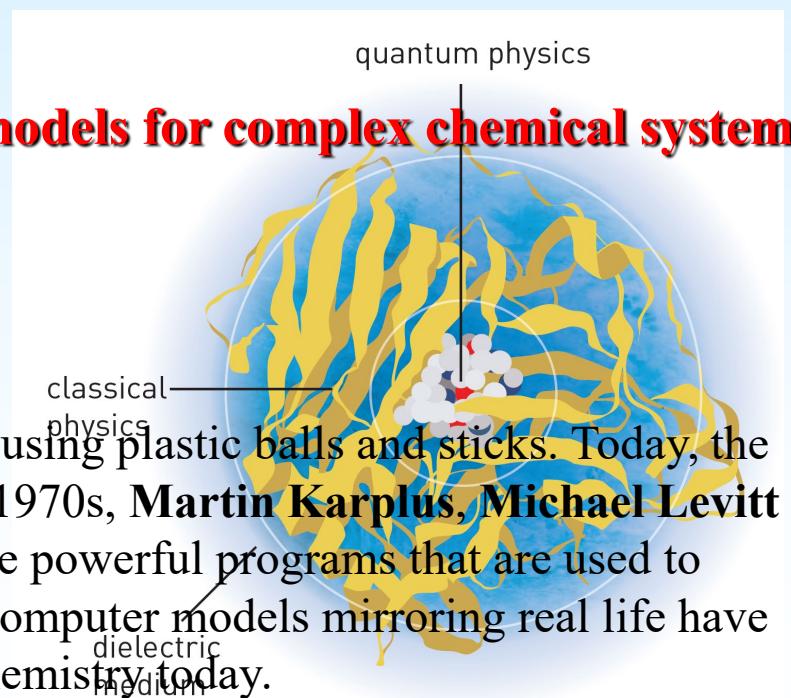
Arieh Warshel (1940-)

2013年Nobel化学奖

"for the development of multiscale models for complex chemical systems"

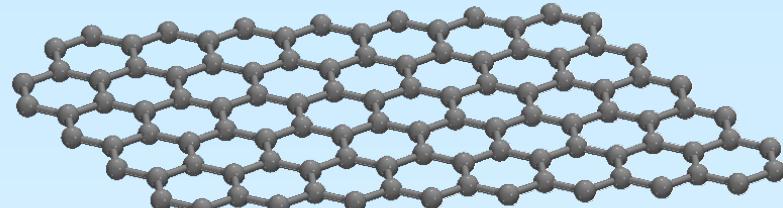


Chemists used to create models of molecules using plastic balls and sticks. Today, the modelling is carried out in computers. In the 1970s, **Martin Karplus**, **Michael Levitt** and **Arieh Warshel** laid the foundation for the powerful programs that are used to understand and predict chemical processes. Computer models mirroring real life have become crucial for most advances made in chemistry today.



# 2010年Nobel 物理奖

在石墨烯材料方面的卓越研究



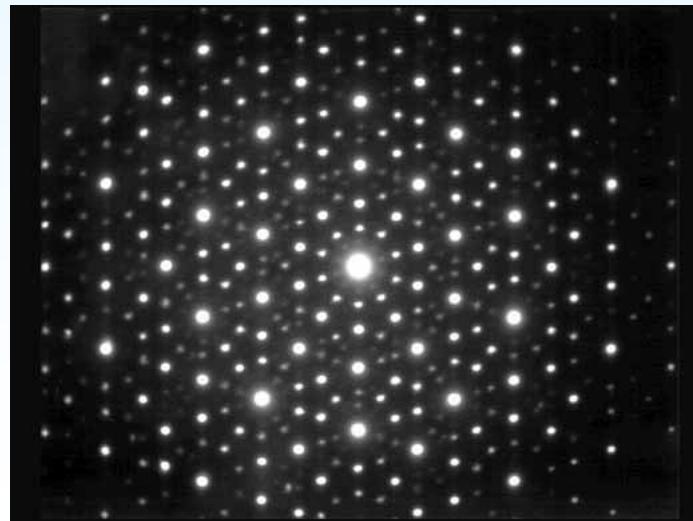
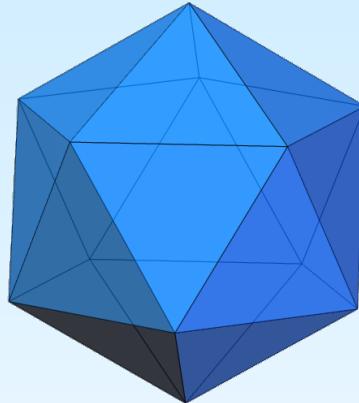
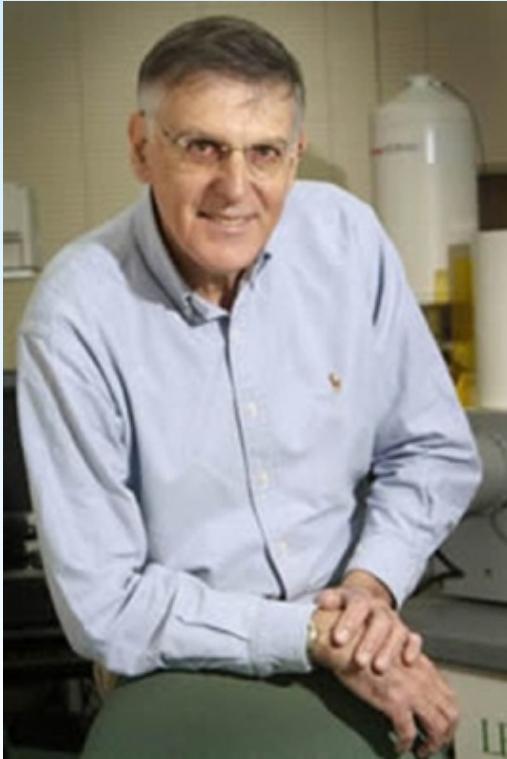
安德烈·海姆  
Andre Geim 1958-



康斯坦丁·诺沃肖洛夫  
Konstantin Novoselov 1974-

# 2011年Nobel 化学奖

发现准晶体



丹尼尔·谢克特曼

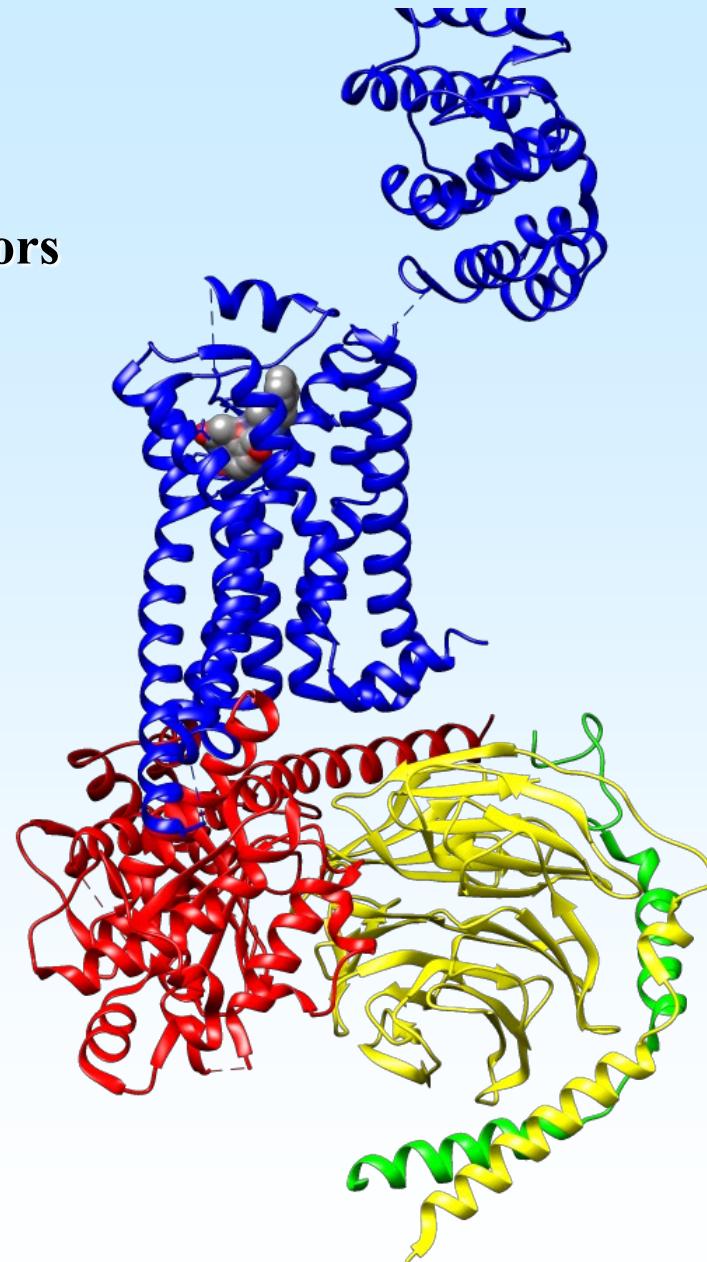
Daniel Shechtman 1941-

# 2012年Nobel 化学奖

for studies of G-protein-coupled receptors



莱夫科维茨(1943-, Robert J. Lefkowitz)  
克比尔卡(1955-, Brian K. Kobilka)



### 三、量子化学计算软件

**Gaussian**:量子化学领域最著名和应用最广泛的软件之一，由量子化学家约翰波普的实验室开发，可以应用从头计算方法、半经验计算方法等进行分子能量和结构；过渡态能量和结构；化学键及反应能量；分子轨道；偶极矩；多极矩；红外光谱和拉曼光谱，核磁共振，极化率和超极化率，热力学性质，反应路径等分子相关计算。可以运行在Windows、Linux、Unix 操作系统中运行，目前最新版本为 Gaussian 09。

**Materials Studio:** 是ACCELRYS 公司专门为材料科学领域研究者所涉及的一款可运行在PC上的模拟软件。他可以帮助你解决当今化学、材料工业中的一系列重要问题。支持Windows98、NT、Unix以及Linux等多种操作平台的Materials Studio使化学及材料科学的研究者们能更方便的建立三维分子模型，深入的分析有机、无机晶体、无定形材料以及聚合物。

**VASP:** 使用赝势和平面波基组，进行第一性原理分子动力学计算的软件包。VASP中的方法基于有限温度下的局域密度近似（用自由能作为变量）以及对每一MD步骤用有效矩阵对角方案和有效Pulay混合求解瞬时电子基态。这些技术可以避免原始的Car-Parrinello方法存在的一切问题，而后者是基于电子、离子运动方程同时积分的方法。离子和电子的相互作用超缓Vanderbilt赝势 (US-PP) 或投影扩充波 (PAW) 方法描述。两种技术都可以相当程度地减少过渡金属或第一行元素的每个原子所必需的平面波数量。

## 四、量子化学的应用

- 在离子液体中的应用

离子液体主要是指由有机正离子和无机负离子或者有机负离子构成的，在室温或者接近室温的温度下呈液态的盐类。离子液体具有很多独特的理化性质，具有良好的溶解性和热稳定性，其溶解性可与大多数的化合物混溶，几乎没有蒸汽压，具有较宽的电化学窗口。将离子液体作为反应介质，同时还可以起到催化的作用。

采用量子化学从头算方法对离子液体的阳离子和阴离子进行全优化计算，可以得到阳离子和阴离子的平衡几何构型和净电荷，进而通过阳离子环上的电子数来判断其阳离子是否具有芳香性。还可以通过计算得出其LUMO轨道上的π键分子轨道。通过计算得出的电荷分布可算出其烷基链对其结构的影响。还可以解释水以及氢键对离子液体性质的影响。



- 在材料化学中的应用

水泥一直以来是建筑业的必备品，而量子力学的计算可以解决很多水泥凝固之后一些不良的性质，解决了很多实际问题。钙矾石是市场上水泥主要产物之一，对混凝土起着粘结的作用。而通过量子化学计算发现，大部分金属在其化合物内的键级基本一致，通过计算键级改变其内部结构来增加凝胶强度。

随着量子化学方法的不断完善，同时由于电子计算机的飞速发展和普及，量子化学在材料科学中的应用范围将不断得到拓展，将为材料科学的发展提供一条非常有意义的途径。

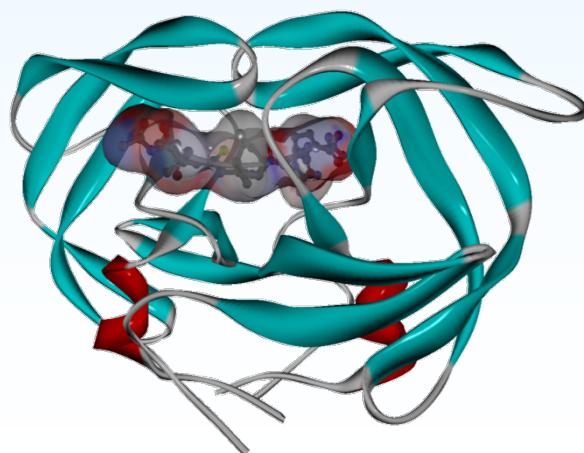
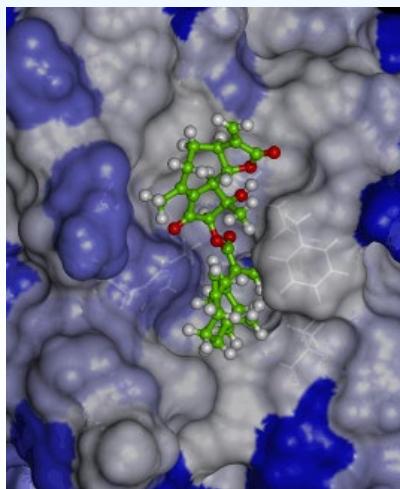
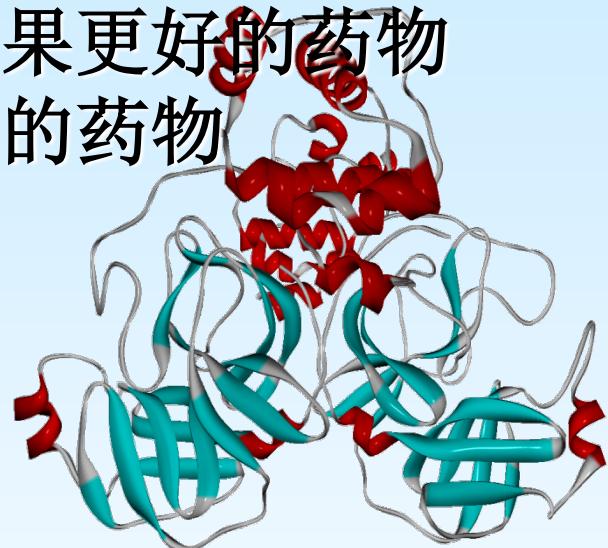
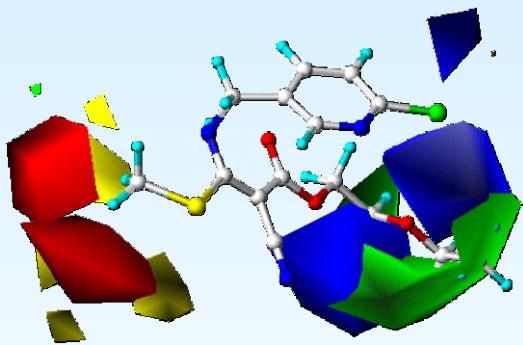
- 在电化学中的应用

锂离子电池因为具有电容量大、工作电压高、循环寿命长、安全可靠、无记忆效应、重量轻等优点，被人们称之为“最有前途的化学电源”，被广泛应用于便携式电器等小型设备，并已开始向电动汽车、军用潜水艇、飞机、航空等领域发展。

锂离子电池的发展强烈地依赖于相关材料的性能，量子化学可以应用于锂离子电池电极材料平均插锂电压的预测、锂的嵌入一脱嵌机理研究、锂离子电池正极材料的研究以及其它物理化学性质的理论计算中。

- 在药物上的应用

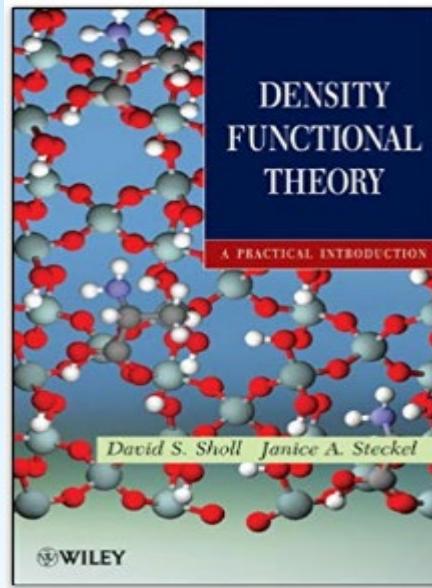
没有受体—根据已有的设计效果更好的药物  
找到受体—根据结构设计可能的药物



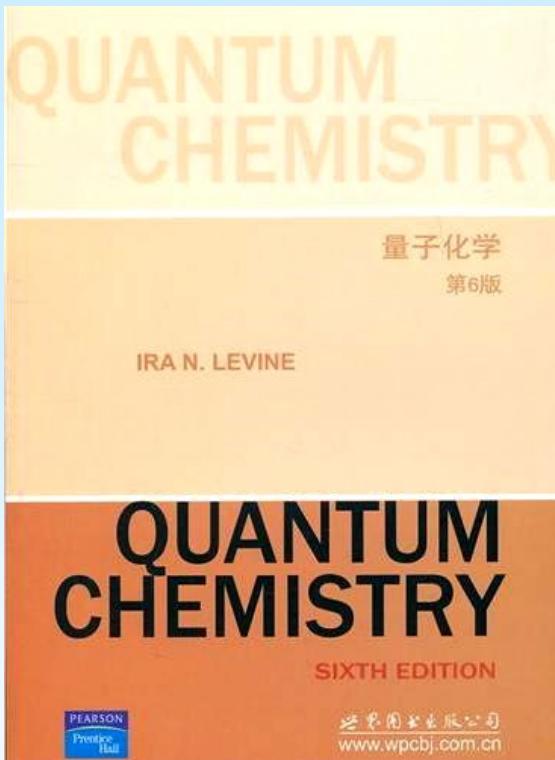
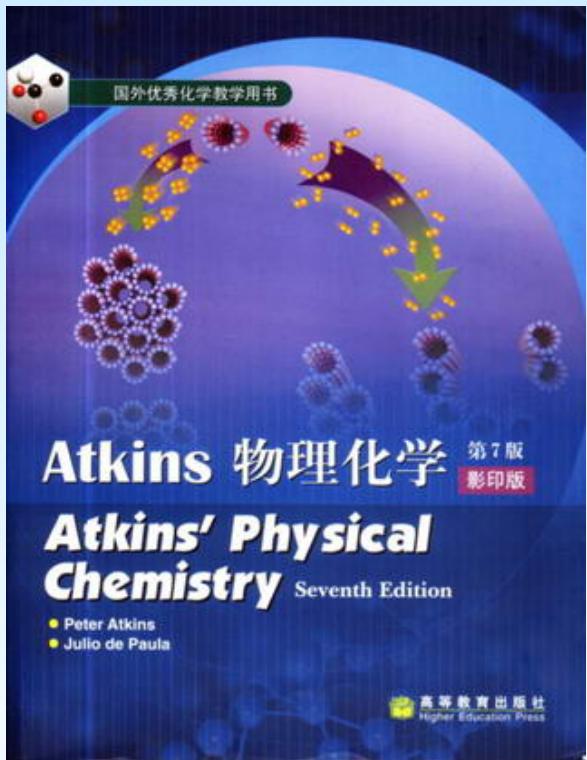
## 五、学习要求

- 考试、成绩构成

# 六、参考书



1. 周公度,段连运《结构化学基础》第5版, 北京大学出版社, 2017
2. David S. Sholl, Janice A. Steckel 《 Density Functional Theory: A Practical Introduction》 , Wiley-Interscience出版社, 2009



3. P.W. Atkins *Physical Chemistry 7th ed. Part 2*,  
Oxford University Press, 2002 高等教育出版社 2006
4. Ira N. Levine *Quantum Chemistry 6th ed.* Prentice Hall; 2008  
世界图书出版公司 2011