

量子化学的现状

李前树* 王荣顺**

[摘要] 本文在对量子化学建立 60 年来的历史发展进行简要评述的同时,按照基础量子化学研究和应用量子化学研究两个方面,重点地介绍了量子化学研究的主要内容和发展现状。并就化学研究的重要目的——分子设计与量子化学的关系,以及量子化学与其它学科,特别是化学的其它分支学科之间的关系,讨论了量子化学在当代科学和高技术发展中的作用和意义。在此基础上,展望了量子化学在最近的将来的发展趋势,提出了我国量子化学研究发展方向的粗浅看法。

量子化学是应用量子力学的基本原理和方法,讨论分子问题的化学分支学科。它既有量子理论提供的理论基础和方法,也有合成化学和结构化学提供的实验基础,其中,各种谱学的实验数据,可以直接与量子化学计算结果相比较,这使它从 1927 年 Heitler-London 用量子力学方法处理 H_2 分子问题而开创了量子化学学科的 60 多年中,获得了迅速发展,并且给化学的各个分支学科以深刻的影响。首先,量子化学中提出的一系列概念和思想,改变了化学家的语汇和思考方法。现在,诸如轨道、电子云、 δ 键、 π 键、杂化和共振以及电子跃迁等,几乎出现在每一本化学书中,成为现代化学的基本语汇。其次,量子化学方法可以对分子的电子运动性质计算得足够精确,以致于能用于校准或弥补某些实验数据的不足。第三,量子化学奠定了现代谱学的理论基础,无论是光谱、磁共振谱、能谱,不结合量子化学计算结果,很难对其谱线进行系统的分析。同时,精确的计算还能预示尚未发现的谱线。第四,量子化学方法可以逐类系统地研究分子的化学性质,建立结构和性质之间的联系规律,从而预言一些新的化学事实。这使合成化学、结构化学和量子化学更紧密地相互联系、相互促进,加速了分子设计研究的进程。而作为量子化学本身的发展,基本上可以分为基础研究和应用研究两大方面进行讨论。

一、基础研究

基础研究的核心是多体理论方法。原则上,量子力学的理论和方法也能处理分子问题。但是分子是多中心体系,计算将更为复杂,因而需要对量子力学的理论和方法加以改造和发展,建立与之适应的各种近似方法,即所谓量子化学中的多体理论。

多体理论中的三种化学键理论(价键理论、分子轨道理论和配位场理论)是重要的内容。Heitler-London 方法处理 H_2 分子,实际上就奠定了价键理论的基础。由于它的理论图象与经典的局域化学键概念相接近,使之从一开始就得到迅速地发展,在三种理论中占了统治地位。其中 Pauling 的共振论,对价键理论的发展作出了重要的贡献。这个理论实质上,是一种以各种可能经典结构式对应的波函数的线性组合,作为变分函数的图形处理方法,它对现代有机化

* 吉林大学理化所教授

** 东北师范大学副校长、教授

学的发展产生了巨大的影响。但是由于价键理论在计算上的困难,50年代后,其统治地位逐渐被分子轨道理论所取代。到了70年代,由于它与图形理论进一步结合,使其发展有回升的趋势,特别是计算机的发展,已经使利用价键理论对分子进行严格计算成为可能。

分子轨道理论是 Hund 和 Mulliken 等人在 1928 年提出的,是认为电子在整个分子离域运动的化学键理论。1931 年 Hückel 提出了简单分子轨道理论(HMO 理论),用于讨论共轭分子,得到芳香环烃稳定性的 $4r+2$ 规则和芳环取代反应的定位规则。50 年代, Fukui 提出了前线分子轨道理论,简化了理论处理。特别是 60 年代出现的光电子能谱技术,证实了分子轨道理论的结果,赋予分子轨道以确定的物理意义。加之,分子轨道法计算简单,使它的发展很快,逐渐压倒了价键理论而成为占据统治地位的化学键理论。同时,计算机的迅速发展,使 50 年代建立起来的 Hartree-Fock-Roothaan 方程得到广泛应用,成为当代量子化学计算方法的主流。

配位场理论是由 Bethe 和 Van Vleck 在 1929 年提出的晶体场理论发展而成。主要用于讨论配位化合物或晶体的光谱,解释其电磁性质。晶体场理论主要处理晶体中一个离子的核外电子,在受到具有点群对称性的晶体场的静电作用时产生的光谱,并且建立了它与自由离子核外电子受到球对称力场作用时谱项的关系。后来将这种方法用于讨论配位化合物分子,同时引入分子轨道概念,进一步考虑中央离子和配位体轨道之间的重迭,发展成现代的配位场理论。

60 年来,三种化学键理论都在不断发展,它们有各自的应用范围和特点,并且相互补充。

密度矩阵理论,虽然在量子力学刚建立后不久就被提出,但是,直到 50 年代中期之后,才得到较大的发展。它既是量子力学,又是量子化学的一种多体理论。该理论是用多电子体系波函数和它的相应共轭空间的波函数,构造出密度矩阵。并且利用通常的力学量算符只是单粒子和双粒子的全对称算符这一性质,得到对力学量的平均值计算,实际上只需要由密度矩阵收缩而来的一阶和二阶约化密度矩阵。于是,人们试图避开波函数,而直接去寻求体系的一阶和二阶约化密度矩阵所满足的方程,以期简化计算。虽然其方程不难建立,但是边界条件不象 Schrodinger 方程那样明确。边界条件问题,或者说,保证解出的约化密度矩阵确是从体系的 N 个粒子波函数,构造出的密度矩阵收缩而来的问题,即所谓的 N 表示问题,就成为当前研究的主要内容。不过,作为一种理论方法,即使是从 N 个粒子波函数构造的密度矩阵出发,也还是有一定理论意义和实际意义的。

密度泛函理论是当前人们研究得较多的另一种多体理论。密度泛函实际上是密度矩阵的对角元。与密度矩阵理论一样,它也是旨在利用一阶和二阶密度泛函的求解,去替代体系波函数的求解。并且,也遇到影响边界条件确定的 N 表示问题,以及求得的密度泛函是否与体系势能相对应的 V 表示问题。此外,动能泛函的表述形式,仍然是值得继续探讨的课题。

碰撞理论是处理粒子之间相互作用动态问题的多体理论。它与分子激发和化学反应研究有密切关系。在量子力学建立的早期,就有处理弹性碰撞问题的分波法。60 年代, Schwinger-Lippmann 用 Green 算符法,建立包括弹性,非弹性和反应碰撞的一整套用积分方程表述的形式理论,给出了各种截面的理论公式。由于人们对积分方程的研究和应用远不及微分方程,按实际计算的需要,也建立了以微分方程形式表述的紧耦合方程。70 年代,碰撞问题的散射矩阵方法得到发展,成为处理碰撞问题的重要理论方法。同时,具有更高概括性和简洁性的散射算符理论,在形式上发展得更加完善。但是,这些理论在处理具体的反应体系时,仍然存在着一一些困难。

量子力学中处理多体问题的其它方法,例如传播子理论、多级微扰理论、二次量子化方法等等,也都用于量子化学中。特别是群论、代数、图论、几何等数学工具日趋广泛的应用,不仅简化了多体理论的处理方法,也使理论的表述形式更深刻地揭示理论的内涵,使计算标准化。这也是当代多体理论发展的一个趋势。

基础研究的另一个重要组成部分是计算方法。主要是结合计算机的应用而建立的对多中心体系的计算方法。其中分子轨道理论起着主导作用。除上述提到的 HMO 方法外,大多是基于 Hartree-Fock-Roothaan 方程的计算。早期是对该方程的计算进行某些简化而建立的半经验方法,如 60 年代 Hoffmam 建立的 EHMO 法,其后 Pople 等人建立的 CNDO 法、INDO 法和 MINDO 法等,此外还有 Slater 等人建立的 $X\alpha$ 方法。70 年代以后越来越向精确化计算方向发展。70 年代发展起来的 *ab initio* 方法,就是从非相对论的 Schrödinger 方程,采用 Born-Oppenheimer 近似和单电子轨道近似下的严格计算。并且可以对这三个近似引入的误差进行相应的校正。其中单电子轨道近似引入的误差最大,与此相应的相关能的计算,也是人们关注的课题。当前,主要是采用多 Slater 行列式波函数的组态相互作用方法(CI 方法)去计算。现在,基于价键理论和配位场理论的计算方法和程序已经建立起来,但是应用还不广泛。为了使用分子轨道法计算出的离域分子轨道,具有经典化学键的定域性质,现在可以利用已经建立起的 Boys 定域化和 Ruedenberg 定域化等方法,得到定域分子轨道。

60 年代末, Puley 实现了计算机自动优化几何构型的所谓 Puley 梯度法,克服了过去人工优化的复杂性和多参数循环优化结果不准确的问题。同时,若对一个反应体系输入的是始态坐标,最后得到的是稳定的终态坐标,则将它们与中间的各个计算过程得到的能量和几何构型参量联结起来,就得到了该反应势能面上的从始态到终态的一条可能途径。现在, *ab initio* 方法和 Puley 梯度法相结合的计算,已经越来越多。

当前计算方法发展的趋势是向高精度计算发展,通常考虑相关能的计算方法,即 Post-Hartree-Fock 计算方法,越来越引起人们的重视。除上述 CI 方法外,还有多级微扰方法和耦合簇展开方法。但是 CI 方法存在着计算复杂、收敛速度慢,甚至有时所选用的组态可能不是有决定意义的主要组态,从而产生对计算结果修正不大的问题。多级微扰方法,存在着利用变分法保证计算结果的上限,但是计算结果的大小有不自洽的矛盾。同时,对高级微扰,计算也过于复杂。而耦合簇展开方法能够选择出重要的组态,并且只要选择到二级激发态,实际上已经把四级和八级激发中的重要组成部分选择进去,并且可以利用图解方法简化计算。它的明显优点是计算结果自洽,并且具有变换不变性。而对 CI 方法,只有考虑了全部组态才有变换不变性。这种方法的发展,已成为明显的趋势。

上述的计算方法,都是计算分子的静态性质。势能面的计算本质上也是静态性质的计算。70 年代以来,对于反应问题的系统计算程序已经出现。其中碰撞理论的紧耦合方程方法和散射矩阵方法,是最重要的动态反应计算方法,给出了相应的截面和速率常数等。但是,当前应用远不如静态性质计算的普遍。

二、应用研究

量子化学的应用研究,是指利用量子化学的基础理论去解决其它学科和科学技术中的一些理论问题。当前,随着科学向纵深发展,很多学科已经发展到要求从分子水平进行理论的探

讨,这就常常需要引用量子化学方法。使量子化学向这些学科渗透,从而形成一些边缘或交叉学科。同时,当代高技术的发展,迫切需要一些具有特殊性能的新材料。例如超导材料、激光材料、磁性材料、有机导电材料等。这些新材料的合成,首先要在深刻了解材料的分子结构与特定性质的关系基础上,按照对特定性质的要求,设计出组成这种材料的分子结构。进而再利用分子反应性能的知识,寻找合适的合成反应途径,并且对这个反应进行动力学分析,找出实验条件,才去进行合成实验。因此,应用研究的核心是分子和固体的结构研究和反应性能研究。而研究范围涉及生物分子、药物分子、大分子和表面等。

分子结构的研究,包括对稳定分子、不稳定分子以及分子的激发态的研究,主要是利用上述的三种化学键理论,计算分子的几何构型和电子构型信息。这些结果不仅可以和结构化学等实验数据相比较,更重要的是为深刻阐明实验结果,总结结构和性质之间关系的规律,进而抽象出一些新概念去指导新化学物的合成。近年来对 π 电子络合物,多层夹心化合物和多面体原子簇化合物的量子化学研究,就是具体的例子。事实上,对于有机分子和无机分子的分子结构的研究,已经分别构成了量子有机化学和量子无机化学的主要内容。值得注意的是Hoffmann在70年代用8年时间对金属原子簇化合物片断进行EHMO计算,总结出分子片的同瓣对应概念,架起了有机化学和无机化学的桥梁,从而使有机化学和原子簇化学中的对应分子的合成和反应机理,可以互相借鉴,统一解释。

关于反应性能的研究,30年代就出现了Eyring的化学反应的绝对反应速率理论。60年代Hoffmann又通过对一些反应体系始态和终态分子的EHMO计算,与Woodward一起提出了著名的分子轨道对称性守恒原理,成功地解释了一类周环反应的选择定则。用Fukui的前线分子轨道理论,也可以得到同一结论。它与芳香烃取代反应的定位规则一样,都是用分子的静态性质研究分子动态性质的成功例子。随着计算机的发展,越来越多地进行直接的分子反应动力学的研究,计算势能面、反应截面和反应速率常数。刘博文利用ab initio和CI方法计算的 H_3 势能面,已达到化学精度。但是对其它较大的分子体系的势能面的精确计算,仍然很困难。70年代,Fukui的内禀反应坐标理论,给出了直接求解反应途径的方法,比较方便地得到体系的过渡态和反应能垒。

从应用研究的具体科学领域来说,表面和催化机理的量子化学研究是一个重要的方面。对表面的结构、缺陷、吸附及催化机理的研究日益增多,主要是计算晶体表面及其分子吸附的情况,常采用原子簇模型。当然,原子簇模型的不同选择会影响计算的结果。催化反应的动力学计算也已经开始。量子化学与表面和催化理论的相互渗透,现已发展成量子表面化学和量子催化理论。生物大分子和药物大分子的结构与功能的量子化学研究,是应用研究的一个活跃领域。由于这些分子中电子数很大,目前难以用ab initio方法进行计算,通常采用一些简化的半经验方法进行计算。例如,对于各个结构单元进行严格计算,各单元之间的相互作用进行近似计算,或引入结构参数,用其它计算方法辅助完成。此外,将量子化学方法与统计力学方法,或者与随机模拟方法相结合,对这类大分子的计算也已经出现。虽然这些计算还相当粗糙,但是对揭示生命现象、生理、药理和病理过程都有一定的意义,特别是致癌和抗癌物质的量子化学研究,已经是人们熟悉的研究课题。用量子化学方法研究生物化学和药物化学,导致了量子生物化学和量子药物化学的建立。新材料的量子化学研究是人们极为关注的应用研究领域。对具有重复结构单元的分子构成的材料,除用具有周期性边界条件的晶体从头算方法外,

常用重复单元的分子轨道去模拟大分子的“能带”,建立结构与性能的关系,力图设计出性能更好的一维导体材料,有机半导体,导体和超导材料,有机磁性材料、有机激光材料和有机发光材料,为新材料开发提供理论依据。实际应用研究的领域远比上述的三方面广泛,几乎用于分子水平研究的各个方面。例如分子器件的开发研究,就有赖于量子化学的研究结果。

三、今后几年发展趋势的猜测

量子化学在当代已广泛地渗透到其它学科,促进了其它学科的发展的同时,也将会遇到一些新问题。实际需要将对量子化学方法提出更高的要求,反过来又促进量子化学理论基础和应用研究的发展,可以期望,量子化学在今后仍然会得到持续的发展。

在基础理论研究中,各种多体理论都会有不同程度的发展。三种化学键理论的发展将会出现相互影响、相互渗透、兼容并蓄的局面。特别是利用群论方法,可望将价键理论和分子轨道理论在形式上统一起来。密度矩阵理论和密度泛函理论也将得到发展,甚至可以期望有所突破。由于传播子理论在处理电子跃迁中,特别是在讨论与时间有关的物理现象上,例如半衰期和速率问题等,有较多的优势,将会得到更大的发展。分子动力学理论也将会向实用化方向发展。在这些进展中,数学方法的改进将起着重要作用。可以期望,几何方法将会在基础研究中发挥越来越大的作用,甚至会导致一些突破。此外,其它量子力学多体理论方法的移植,也将促进基础量子化学研究的发展。与多体理论的发展相比,计算方法的研究将会有有一个更大的发展。一方面,基础理论的研究成果,将会使已有的计算方法得以简化,另一方面,计算机科学的发展,特别是超级计算机的使用,将诱使人们建立更为繁杂和精确的计算方法,编制更为庞大的计算程序。可以期望,价键理论、配位场理论、密度矩阵理论和密度泛函理论的计算方法,以及格林函数计算方法的标准化,都将会使化学性质和动力学的计算方法更为完善和普遍化。这意味着,在电子计算机日益发展的基础上发展起来的研究计算方法和计算程序的计算量子化学,随着超级计算机的使用,在今后将会有重大的发展。在提高计算精度和扩大计算范围上有所突破。对高精度计算,将会在更广泛的使用 Puley 梯度法和 *ab initio* 方法相结合的计算方法基础上,更多地采用 Post-Hartree-Fock 计算。其目的不仅在于说明实验结果,而且力图能校准实验结果,更精确地预测一些未知分子的结构和性能,为分子设计提供更坚实的基础。在应用研究中,谱学将成为一个重要的领域。分子反应动力学的研究,将会与分子结构的研究有相同的地位。大分子的计算,主要是生物、药物和高聚物大分子的计算,仍然是主要的应用研究领域。对于这些分子的庞大的电子体系,单纯的 *ab initio* 方法计算是不太可能的,因此,要发展一些相应的半经验方法,以及在量子化学方法的基础上与其它方法,例如统计力学方法、分子力学方法、化学模式法及 Monte Carlo 方法相结合的方法,使之能够在一定的计算条件下,计算更大的分子体系。可以期望,以计算量子化学为基础的应用研究将会有有一个迅速的进展。

我国的量子化学研究,经过建国后 40 年的努力,已经有了相当的基础,特别是在基础理论研究工作中,取得了一系列的成果,其中很大一部分已经达到和接近国际先进水平,甚至处于国际领先地位。相当一部分科研人员具有较高的物理和数学基础素养和科研能力,可望在基础理论研究中,特别是在理论方法的研究和计算机程序的编制中,取得更大成就。但是在应用研究中,基于我国计算机的实际水平,目前还难以在计算精度和计算体系的大小上赶上世界水

平。而应结合我国的计算条件,致力于化合物的结构和性质关系的规律性研究,力图提出新概念、新思想,总结出新规律,为学科的发展和高新技术的开发服务。

PRESENT SITUATION OF QUANTUM CHEMISTRY

Li Qianshu

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University)

Wang Rongshun

(Department of Chemistry, Northeast Normal University)

Abstract

This paper is a rough review of the 60-year historical development of quantum chemistry since its establishment, while the principal contents and present situation of quantum chemistry research is stated from both its theoretical and applied aspects. Considering the relationship between quantum chemistry and molecular design, which is the important aim of chemistry research, and relationship of quantum chemistry with other branches of science, especially other branches of chemistry, the role and significance of quantum chemistry in developing the modern sciences and high technologies are discussed. Based on the review and discussions, an attempt is made to predict the development tendency of quantum chemistry in the near future. And according to the development level of quantum chemistry and the practical demand in flourishing national economy in China, outline of ideas concerning the development direction of quantum chemistry research is also described, which will give full play to the research potentiality of quantum chemistry and will fit in with the needs of the construction of four modernizations in China.