

## 二、价键法和分子轨道法

经典化学在 19 世纪已经完成了它的系统化和理论化，原子分子学说的建立、元素周期系和有机分子结构理论的形成就是其具体标志。但是对于如何认识化学键的本质问题却走进了死胡同。这是因为在原子分子层次上的化学变化都要涉及到电子运动，而电子的运动只服从描述微观粒子运动规律的量子力学，牛顿力学不适用。化学家跟当时的物理学家一样，也同样存在着换脑筋的问题。时光回到 1928 年，此时却有两个人，一个是 L·鲍林 (Pauling, 1901—1994)，另一是 R·S·马利肯，他们最先看到了用量子力学解决化学键本质的重要性，由于薛丁谔在 1926 年提出了薛丁谔方程，同年玻恩给出了波函数的几率诠释。1927 年海特勒和伦敦成功地把量子力学处理原子结构的方法用于解决氢分子的结构问题。鲍林提出了价键法 (VB)，R·S·马利肯提出分子轨道法 (MO)。从此开始了量子力学和化学结合的新时期。

马利肯 (Mulliken, Robert Sanderson, 1896—1986) 美国化学家，是美国麻省理工学院一位化学教授的儿子，他继承父志学习化学。1917 年在麻省理工学院毕业。接着又在芝加哥大学深造。1921 年获得哲学博士学位。他对化学的兴趣是在分子结构方面。到了 20 年代，随着量子力学的发展，分子内部的细微结构已不能用经典化学方法来描述，而必须用近代物理的数学手段来处理，这件事已经变得很清楚了。因此，马利肯从化学转到物理方面来。1926 年他是华盛顿广场大学物理学副教授。1928 年他回到芝加哥大学任教，从 1931 年起担任该校物理教授直到 1961 年退休。

马利肯与 F·洪特 (Hund) 一道发展了化学键的分子轨道理论，它基于这样的思想：分子中的电子在所有核产生的场中运动，孤立的原子轨道组成分子轨道，分子轨道延伸在分子中的两个或两个以上的原子上。他指出如何从该分子的光谱中得到这些轨道的相关能量。马利肯寻找分子轨道的方法是把原子轨道组合起来 (LCAO, 即原子轨道的线性组合)。他指出键能可由原子轨道的重叠量得到。

VB 理论和 MO 理论，两者的目标是共同的，都是研究共价键的形成和特征，探索化学键的本质，寻求分子结构的规律性；但在具体处理方法上却大相径庭。VB 理论的特色是将一对自旋相反的未成对电子形成共价键的观点作为构造分子中电子波函数的依据，并充分考虑电子的不可区别性；而 MO 理论并非以电子配对作为构造分子中电子波函数的前提，却十分强调分子的整体性，并且相当重视分子中的电子运动状况与在原子中的差异以及它们之间联系。虽然，VB 理论与 MO 理论几乎都在 20 年代前后一起创立，但 VB 理论先于 MO 理论发展起来，较早在化学中普及。究其原因，是 VB 理论的创立者们 (Slater, Pauling 等人)，一开始就力图将量子力学原理和化学的经验紧密结合，以量子力学理论去阐释经典化学结构理论所无法说明的一些问题，并且抽提出了如“杂化”、“共振”、“键”、“键”、“电负性”等一系列的新概念，并且这些概念又与化学家们熟知和习用的定域键概念是一致的。因此，VB 理论较易被化学家们所接受，较早受到重视并获得广泛的应用。可是随着化学实践不断发展，VB 理论对经典价键概念的明显继承性越来越束缚其自身的发展，尤其在解释共轭分子结构以及  $O_2$  的顺磁性等问题时，VB 理论遇到了严重困难。还有，因过分强调电子配对，致使构成的分子电子波函数不便于数学运算。故从 50 年代开始，VB 理论的地位就逐渐被 MO

理论所替代。

尽管 MO 理论跟 VB 理论几乎同时提出,但在 MO 理论里化学家们原先习惯用的价键概念不明显,并且在理论计算上也存在着一定的局限(如根据初期 MO 理论推算出的  $H_3$  分子反而比  $H_2$  稳定等),故在开始时并没有受到化学家们的关注。后来当 VB 理论遇到了严重困难,而 MO 理论提出的“分子轨道”等概念,在解决 VB 理论所难以解决的一系列问题中取得了非常显著的成效;并且 MO 理论中的数学计算可以程序化,适宜于用电子计算机来处理;更加重要的是 MO 理论能和化学经验进一步密切结合,以分子轨道法处理分子结构的结果跟分子光谱实验数据相吻合,尤其是近年来光电子能谱等丰富的实验成果,又进一步证实了 MO 理论基本观点及其结论的正确性。可见,在指导实验研究方面,MO 理论已比 VB 理论发挥更大的作用。总之,从 50 年代开始,MO 理论获得了广泛的承认,进入 70 年代以来,随着计算机技术及计算方法的不断突破,MO 理论的迅速发展更引人注目。当然,有关 VB 理论的计算最近也开始程序化了,这方面的进展也不容忽视。

总之,三种化学键理论(VB, MO, 配位场)建立较早,至今仍在不断发展、丰富和提高,它与结构化学和合成化学的发展紧密相联,互相促进。合成化学的研究提供了新型化合物的类型,丰富了化学键理论的内容;同时,化学键理论也指导和预言一些可能的化合物的合成;结构化学的测定则是理论和实验联系的桥梁。

其他化学分支学科也已使用量子化学概念方法和结论。例如分子轨道的概念已经得到普遍应用。绝对反应速度理论和分子轨道对称守恒原理,都是量子化学应用到化学反应动力学所得到的具体成果。