

第四章 量子化学

量子化学是应用量子力学基本原理和方法讨论化学问题的化学分支学科。所谓的化学问题从静态看主要是结构与性能关系的探讨；从动态看主要涉及分子间的相互作用、相互碰撞与相互反应等。国际上，理论化学已发展成为二级学科从物理化学中分离出来，而量子化学则是理论化学的核心。量子化学就其内容可分为基础理论、计算方法和应用三大部分。三者之间相辅相成。其中计算方法是基础理论与实际应用之间的桥梁；基础理论只有通过应用才能获得生命力，验证其正确与否；而具体应用中又将遇到新问题，产生新思想，提出新理论。

一、量子化学发展的历史

1927年，W·H·海特勒(Heitler)和F·伦敦(London)开创性地把量子力学处理原子结构的方法应用于解决氢分子的结构问题，定量地阐释了两个中性原子形成化学键的原因，成功地开始了量子力学和化学的结合。这标志着—门新兴的化学分支学科——量子化学(亦称化学量子力学)的诞生。量子化学的创立，既是现代物理学实验方法和理论(量子力学原理)不断渗入化学领域的结果，也是经典化学向现代化学发展的历史必然。

量子化学的发展历史可分为两个阶段：1927年到50年代末为创建时期。其主要标志是三种化学键理论的建立和发展、分子间相互作用(包括分子间作用力和氢键)的量子化学研究。在三种化学键理论中，价键理论是由L·C·鲍林(Pauling, 1901—1994)在海特勒和伦敦的氢分子结构工作的基础上发展而成，其图象与经典原子价理论接近，先为化学家所接受。分子轨道理论是在1928年由R·S·马利肯(Mulliken, 1896—1986)等首先提出，1931年E·休克尔(Hückel, 1896—)提出的简单分子结构理论，对早期处理共轭分子体系起重要作用。分子轨道理论计算较简便，又得到光电子能谱实验的支持，使它在化学键理论中占主导地位。配位场理论由H·A·贝特(Bethe, 1906—)等在1929年提出，最先用于讨论过渡金属离子在晶体场中的能级分裂，后来又与分子轨道理论结合，发展成为现代配位场理论。(2)从60年代起，由于电子计算机的兴起使量子化学步入蓬勃发展的第二阶段，其主要标志是量子化学计算方法的研究，其中严格计算的从头计算方法、半经验计算的全略微重叠和间略微重叠等方法的出现扩大了量子化学应用的范围，提高了计算的精度。在先于计算机的第一发展阶段中，已经看到实验和半经验计算之间的定性符合。在第二阶段里，由于引入了快速计算机，从头计算的结果可以与实际半定量的符合。在20世纪结束以前，量子化学正处于第三阶段的开端，当我们理论上可以达到实验的精度时，计算和实验就成为科研中不可偏废、互为补充的重要手段。在量子化学发展历史上，计算方法的开发是至为重要的。