

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

目 录

引论：化学中的共振.....	1
第一章 方法和方法论.....	4
1.1 波函数和电子态.....	4
1.2 共价键中双电子的价键波函数.....	5
1.3 函数的混合：共振的定量描述.....	7
1.4 广义价键法.....	10
1.5 分子轨道法.....	12
1.6 组态相互作用和多组态 SCF 方法.....	15
1.7 SCF 计算中的基组.....	17
1.8 半经验方法：PCILO 法、推广的 Hückel 法和 $X\alpha$ 法.....	20
1.9 半经验方法：忽略微分重叠法.....	22
1.10 由光谱数据计算能量.....	24
1.11 激发态能量的计算.....	27
参考文献.....	29
第二章 势能面.....	33
2.1 势能面的一般形式.....	33
2.2 Arrhenius 速率定律：活化能和活化熵.....	39
2.3 过渡结构或过渡态：一般对称性质.....	41
2.4 反应坐标的不同类型.....	45
2.5 计算反应途径的梯度法和其它方法.....	48
2.6 最小运动原理.....	52
2.7 过渡态构型的取代基效应和空间效应.....	55
2.8 Hammond 假设.....	57
2.9 自由能关系.....	60

2.10 竞争途径和 Curtin-Hammett 原理	62
参考文献	66
第三章 活性种和重要的中间物的电子结构	71
3.1 双自由基和两性离子以及双自由基和两性离子的 四种态	72
3.2 亚甲基、环亚基和等电子分子	77
3.3 氧	81
3.4 扭转乙烯或“二亚甲基” $\dot{C}H_2-CH_2$ 和类似结 构	86
3.5 臭氧	90
3.6 三亚甲基 $\dot{C}H_2-CH_2-\dot{C}H_2$ 和类似结构	94
3.7 亚甲基乙烯 $\overset{\cdot\cdot}{C}H-CH=CH_2$	97
3.8 烯丙基自由基 $\dot{C}H_2-CH=CH_2$	99
3.9 环丁二烯	103
3.10 三亚甲基甲烷	106
参考文献	110
第四章 受轨道对称性控制的电子	115
4.1 相互逼近的两个氮原子	115
4.2 一个“禁阻”反应：两个乙烯分子的同面二聚反 应	117
4.3 一个“允许”反应：乙烯和丁二烯的 Diels-Alder 环 加成反应	124
4.4 轨道实际是如何相关的：自然相关	127
4.5 轨道对称性允许、禁阻和节面	130
4.6 允许性、禁阻性以及芳香和反芳香过渡态	133
4.7 金属原子对轨道对称性禁阻反应的影响	137
4.8 电子激发对轨道对称性控制反应的影响	140
4.9 无对称性的对称性控制反应	142
4.10 “最高对称性”下的轨道相关	147
参考文献	149

第五章	电子态的对称性控制.....	152
5.1	从轨道对称性相关到态对称性相关.....	152
5.2	Woodward-Hoffmann (周环) 反应的态相关图: 热 反应.....	157
5.3	Woodward-Hoffmann (周环) 反应的态相关图: 光 化学反应.....	159
5.4	位于四原子环状过渡态上方激发态极小的性质.....	162
5.5	从激发反应物直接通到基态产物的态相关图.....	166
5.6	与初级产物有关的态相关图的性质.....	170
5.7	真实交叉点附近的避免相交.....	173
5.8	模型过于简单造成的避免相交.....	176
5.9	对称性相同的态之间能相交吗?.....	182
5.10	Landau-Zener 定律.....	187
	参考文献.....	191
第六章	由反应物的性质预测反应途径.....	195
6.1	引言: 探索反应途径的“微扰法”.....	195
6.2	前线轨道理论.....	198
6.3	前线轨道相互作用控制的化学反应.....	202
6.4	酸和碱的硬度和软度.....	206
6.5	光化学反应中的前线轨道相互作用.....	210
6.6	轨道相互作用的其它类型: 给体-受体相互作用 和下层轨道的控制.....	212
6.7	弛豫性: 理论.....	216
6.8	弛豫性: 应用.....	219
6.9	根据包含与反应中心等价的分子片的晶体结构来 推测反应途径.....	224
6.10	“静态”反应能力指数.....	226
	参考文献.....	231
第七章	自旋规则: 电子交换的各种表现形式.....	235
7.1	交换: 分子轨道的和价键的概念.....	235

7.2 Hund 规则和为什么相同轨道组态的三重态比单重态能量低	238
7.3 违反 Hund 规则的情况和动态自旋极化	241
7.4 不同类型的自旋密度波	244
7.5 Heisenberg Hamilton 算符及其应用	248
7.6 自由基反应的基本处理方法	252
7.7 超交换	256
7.8 双核桥联络合物的铁磁性和反铁磁性	259
7.9 自旋-轨道耦合: 一般性质	263
7.10 自旋-轨道耦合: 细致效应	266
参考文献	268
第八章 溶剂性质和研究溶剂效应的各种模型	271
8.1 反应速率的溶剂效应: 以溶剂化作为反应坐标	271
8.2 吸收和发射光谱的溶剂效应	275
8.3 溶剂化造成的稳定性顺序的颠倒	279
8.4 溶剂化电子	282
8.5 溶剂化作用的连续介质理论: 虚拟电荷法	286
8.6 溶剂化作用的连续介质理论: 感应场法	290
8.7 按模型处理并采用分立溶剂分子的理论	293
8.8 按精确的量子力学处理并采用分立溶剂分子的理论	297
8.9 溶剂运动诱导的化学反应: 电子转移	301
8.10 紧缚离子对和溶剂润开离子对	305
参考文献	309
内容索引	313

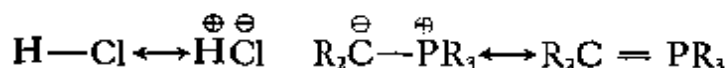
引论：化学中的共振

由 Pauling 和 Wheland^[1] 提出的共振是化学的核心概念。这种见解即分子“踌躇”于不同结构之间，它效仿所有这些结构的特性，并最终采取界于它们之间的一种结构，共振对于了解电子的行为是很重要的*。

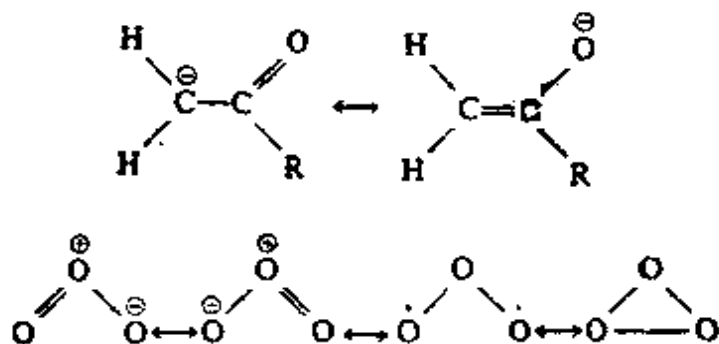
共振可以是涉及单键与双键交替分布形式之间的，如在熟知的苯分子中的情况：



它也可以是涉及共价键和离子键之间的竞争，如在氯化氢中或膦内鎓盐中的情况：



用共振可以解释一个净电荷实际上分配在几个原子上，就如在烯醇酯阴离子中的情况，这时还会发生不饱和位置的重新分布。有未配对的电子存在时，会出现多种可能形式的共振，如在臭氧中，可以同时存在未配对的双自由基结构和两性离子结构：



* 关于在有机化学中结构不确定性的历史叙述，可参看文献[2]。

(见 3.5 节)。

想要了解分子的化学性质，数清楚电子数是至关重要的要求。对于少数可能还不熟悉这种方法的读者，我们给出计算电子数的一些基本实例(表 I-1)。

表 I-1 一些简单基团的全同对称等电子表*

σ	π		
	0	1	2
0			
1			
2			
3			

* 这里的电子数指的是原子上易移动的电子(每个 σ 键都在中心原子很近的地方增加不易移动的 σ 电子)。原子上方的点号代表 π 电子,下方的代表 σ 电子。从左至右每进一列净电荷增加一个,而从第二行到第三行,第三行到第四行净电荷也增加一个。

在这种全同对称等电子表中,我们把不仅总电子数相同,而且 σ 和 π 电子数也分别相同的基团排列在一起。我们借助

σ 和 π 来识别每个电子所占据的原子轨道、杂化轨道和分子轨道的特性,以及它们的对称性,即关于这个原子周围的几个键所形成的局部平面而言, σ 是对称的, π 是反对称的(对于只有一个键的原子的情况,后面会谈到的)。很明显,这些对称性用于:

1. 区分总电子数相同的电子结构。

2. 使等电子概念更加精细,因为处于不同中心原子上、包含相同总电子数,并且 σ 和 π 电子数也相同的两个集团之间的化学相似性,一定会比有同样中心原子但 σ 和 π 电子数不同的两个集团之间的化学相似性要显著得多。

3. 基于反应中 σ 和 π 电子数的变化,建立基团之间的反应规则。

在 1.2 节和 1.3 节中,读者会看到如何将共振结构转换成更定量的描述。在第三章中将通过许多反应中间物,给出分子轨道理论、价键理论和共振论之间相互关系的详尽论述。

参 考 文 献

- [1] L. Pauling and G. W. Wheland, *J. Chem. phys.*, **1**, 362 (1933); L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960), p. 220.
- [2] C. A. Russell, "The History of Valence" (Leicester University Press, Leicester, UK, 1971), pp. 296 sqq.

第一章 方法和方法论

在过去的半个世纪(1930—1980)中,化学家们很难更改他们对分子中的电子所持的观点,他们或者按 G.N. Lewis 所提出的原则,把电子考虑成在化学键中配对,或者把它们看成完全离域地运动在整个分子上。在第一种情况下,价键波函数适合于描述电子对;在第二种情况下,则用分子轨道波函数来描述每一个电子。尽管价键法的重要性正在增长,但实际上,计算能量和化学性质所用的数值法绝大部分属于分子轨道理论。

1.1 波函数和电子态

实际上,迄今对有机和无机反应的所有研究工作都是在 Born-Oppenheimer⁽¹⁾ 近似下进行的。通常认为电子比核轻得多(质子质量至少是电子质量的 1836 倍),因此运动的速度比核快得多。当分子中的电子掠过整个核的全部空间时,核基本上保持静止不动。为了计算分子中所有电子的性质,除了对轻分子反应中的核-电子偶合进行精细研究外,通常的作法都是把核视为静止的。因而,对于每一种分子构型,都是在固定核坐标情况下来计算它的电子波函数和电子的定态,得到能量为 E_0 (或简化为 E) 的电子基态和能量为 E_1, E_2, E_3 等的电子激发态。

这些电子的能量可由固定核的波动方程得到,即

$$(V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e)\psi = E\psi \quad (1-1)$$

式中 V_{nn} , V_{ne} 和 V_{ee} 分别代表核与核之间、核与电子之间以

及电子与电子之间的 Coulomb 相互作用, T_e 代表电子的动能。

倘若我们对于不同的固定核构型重复同样的运算, 就可以得到一组新的能量 E'_0, E'_1, \dots 。对于一个给定的态, 这组能量 E, E', E'', \dots 就形成一个势能面(图 1-1)。由于势能面上每一点都对应于一个不同的核构型, 因此这个势能面实际上描绘了分子能量随核坐标变化的关系, 就可以把势能面所描述的势能理解为核经受的势能。在动态学含义上, 可认为分子在这个势能面上运动。

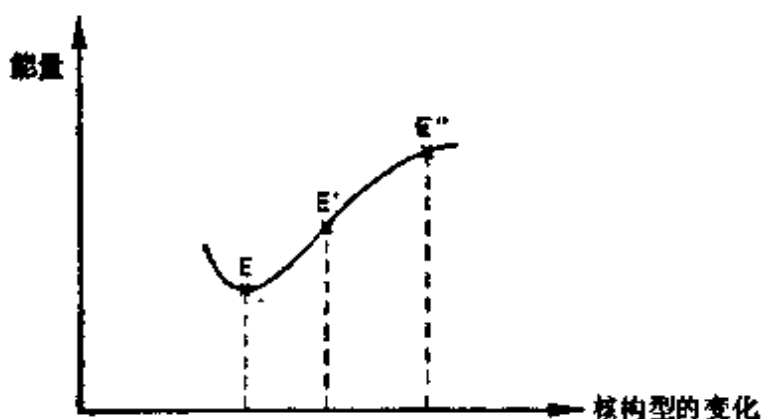


图 1-1 一个电子态的势能面

1.2 共价键中双电子的价键波函数

Heitler 和 London^[2]曾提出如下氢分子波函数

$$\begin{aligned} \psi^{\text{cov}} = & \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} [\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)] \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \end{aligned} \quad (1-2)$$

目前还没有比它更简单的。它表明, 当电子 1 在原子轨道 ϕ_A 上时, 电子 2 在原子轨道 ϕ_B 上, 或者倒过来。方程 (1-2) 中的 S 是两个原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 之间的重叠积分

$$S = \int \phi_A \phi_B d\tau \quad (1-3)$$

波函数的自旋部分 (α_1 代表电子 1 自旋向上; β_2 代表电子 2 自旋向下) 表明在单重态中电子是配对的。若这两个电子存在于同一个键中, 但具有不配对的平行自旋, 其波函数应当是三重激发的波函数

$${}^3\Psi = \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}} [\phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_B(1)\phi_A(2)] \\ \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2) \quad (1-4)$$

在图 1-2 中给出了相应的势能随核间距离 R 变化的曲线。

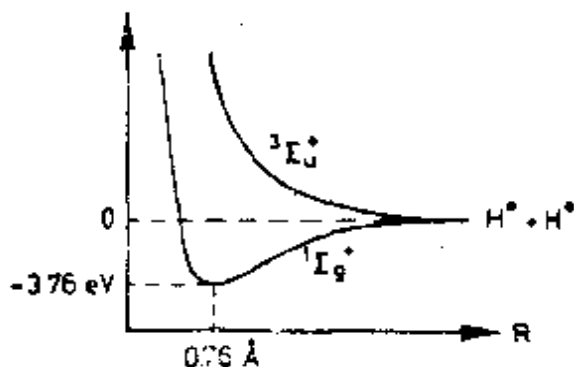


图 1-2 H_2 的单重基态和最低三重态的势能曲线, 采用指数严格为 1 的 $1s$ 轨道新组成的 Heitler-London 波函数

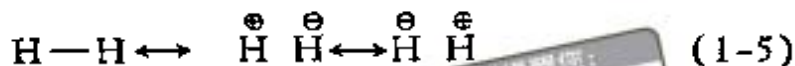
单重基态的波函数是典型的简单价键函数, 它有如下的性质: (1) 成键是共价的, 两个电子或者共同占据成键区, 或者在一给定时刻独自占据一个原子的区域; (2) 两个电子是比较充分“相关”的, 彼此分开; (3) 两个电子不会因同时受到一个核的吸引而跑到一起(原子间区除外)。然而, 当原子间距离很大, 分子分离成两个原子时, 这个函数可以恰当地给出最后导致的强度。

除电子在成键区互相回避外, 三重态的波函数也具备上述性质。在三重态, 两电子出现在成键区的几率比把这两个

原子简单地并排放在一起而不发生任何相互作用的情况下还要小。

1.3 函数的混合：共振的定量描述

同样可以将氢分子描述成共价结构和离子结构的共振混合



若把一个离子项

$$\begin{aligned} \psi^{\text{ionic}} = & \frac{1}{\sqrt{2 + 2S^2}} [\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)] \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) \end{aligned} \quad (1-6)$$

加到前面的共价项(1-2)上时,会使价键波函数得到改善。

$$\psi = \psi^{\text{cov}} + \lambda\psi^{\text{ionic}} \quad (1-7)$$

其中的混合系数由变分法确定,以保证电子总能量最佳。尽管这两个组分波函数(1-2)和(1-6)远非正交的^[3],用混合系数来表示这个键中共价性和离子性各自所占的百分数还是方便的(在平衡情况下为93%和7%)。

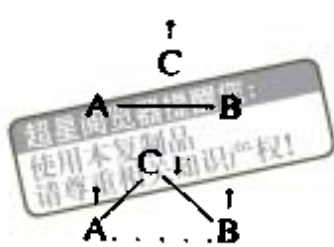

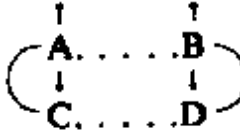
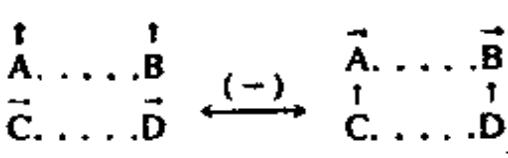
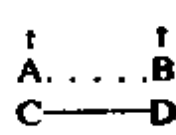
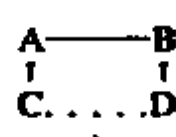
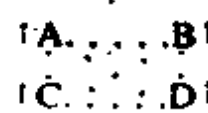
对于具有一系列共振结构 I, II, III 等的更复杂的体系来说将选择相应的函数 $\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}$ 等的线性组合作为波函数

$$\psi = \sum a_n \psi_n \quad (1-8)$$

其中 ψ_n 是“正则”价键结构的波函数¹⁾, 往往单个结构的这种波函数就是相当复杂的,它是原子轨道和自旋轨道的反对称化乘积^[4], 可以将它简化为 Slater 行列式的组合。表 1-1 给出最简单原子基团中包含二、三或四个原子基团的一些例子,共振结构列在旁边,其中符号 $|\phi_A\phi_B\phi_C|$ 是行列式的缩写

1) 对于给定原子轨道的体系,线性独立的波函数的数目只限于在所谓 Rumer 图上没有交叉线的那些结构(“正则”集)^[4]。

表 1.1 二、三和四个原子基团的价键波函数^a

A B (两中心, 两电子)		
一个单重态	$ \phi_A\bar{\phi}_B + \phi_B\bar{\phi}_A $ [同(1-2)]	A——B
一个三重态	$ \phi_A\bar{\phi}_B - \phi_B\bar{\phi}_A $ [同(1-4)]	$\bar{A} \dots \bar{B}$
A B C (三中心, 三电子)		
两个二重态	$ (\phi_A\bar{\phi}_B + \phi_B\bar{\phi}_A)\phi_C $ $ 2\phi_A\phi_B\bar{\phi}_C + (\phi_A\bar{\phi}_B - \phi_B\bar{\phi}_A)\phi_C $	
一个四重态	$ \phi_A\phi_B\phi_C $	
A B C D (四中心, 四个电子) 两个单重态		
	$ (\phi_A\bar{\phi}_B + \phi_B\bar{\phi}_A)(\phi_C\bar{\phi}_D + \phi_D\bar{\phi}_C) $	A——B C——D
	$ \phi_A\phi_B\bar{\phi}_C\bar{\phi}_D + \phi_B\bar{\phi}_C\bar{\phi}_D\phi_A\bar{\phi}_B - \frac{1}{2}(\phi_A\bar{\phi}_B - \phi_B\bar{\phi}_A)(\phi_C\bar{\phi}_D - \phi_D\bar{\phi}_C) $	
三个三重态 (我们写出 $S_z = 1$ 的一个分量)	$ \phi_A\phi_B(\phi_C\bar{\phi}_D - \phi_D\bar{\phi}_C) - \phi_C\phi_D(\phi_A\bar{\phi}_B - \phi_B\bar{\phi}_A) $	
	$ \phi_A\phi_B(\phi_C\bar{\phi}_D + \phi_D\bar{\phi}_C) $	
	$ \phi_C\phi_D(\phi_A\bar{\phi}_B + \phi_B\bar{\phi}_A) $	
一个五重态	$ \phi_A\phi_B\phi_C\phi_D $	

^a 虚线表示电子对之间的“三重态偶合”, 实线表示“单重态偶合”。

$$|\phi_A \phi_B \phi_C| \equiv \begin{vmatrix} \phi_A(1) \alpha(1) & \phi_B(1) \beta(1) & \phi_C(1) \alpha(1) \\ \phi_A(2) \alpha(2) & \phi_B(2) \beta(2) & \phi_C(2) \alpha(2) \\ \phi_A(3) \alpha(3) & \phi_B(3) \beta(3) & \phi_C(3) \alpha(3) \end{vmatrix} \quad (1-9)$$

在共振结构中,虚线代表两个平行自旋之间的三重态成键,而 $\uparrow A$, \bar{A} 和 $\downarrow A$ 分别表示具有 $S_x = \frac{1}{2}$, $S_x = 0$ 和 $S_x = -\frac{1}{2}$ 电子的原子。

在离子共振的情况下,电荷可以在两个中心之间来回运动,这时相应的函数显然存在两种可能的组合:

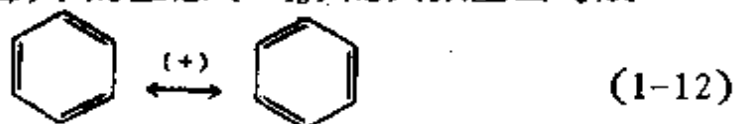
$$\overset{\oplus\oplus}{AB} \leftrightarrow \overset{\oplus\ominus}{AB} \begin{cases} \phi_A(1) \phi_A(2) \pm \phi_B(1) \phi_B(2) \text{ (空间部分)} \\ |\phi_A \phi_A| \pm |\phi_B \phi_B| \end{cases} \text{ 或} \quad (1-10)$$

对于 H_2 分子,在方程 (1-6) 中我们取了正组合,它本身有正确的空间对称性与共价的 Heitler-London 函数混合,组合函数 (1-7) 式的能量由变分法计算;久期方程给出两个根,较低的一个是改进后的基态,较高的一个是高能级的 $^1\Sigma_u^+$ 离子态,它的一级近似是正组合 (1-10)。(1-10) 的负组合是另一个高能级的离子态,即氢的最低激发单重态 ($^1\Sigma_u^+$) 的波函数。在箭号的上方标上适当的符号,用以区别“同相”共振(正组合)和“反相”共振(负组合)通常是很有用的:



反相共振也称为反共振(见 3.8 节)^[1]。 H_2 的“同相”和“反相”离子态表示在图 1-3 中。

在类似的意义上,苯的基态 ($^1A_{1g}$) 的共振应当写成



它对应于两个共振结构的正组合,负组合则描述的是最低的激发单重态 ($^1B_{2u}$)。

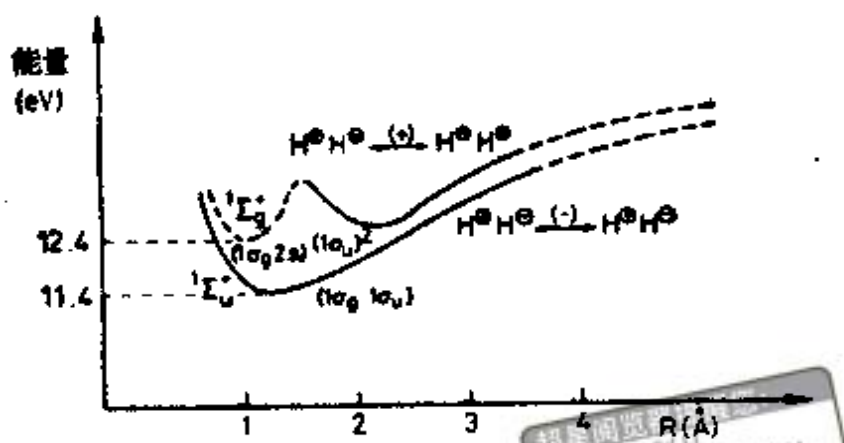


图 1-3 H_2 的两个最低单“离子”态^[6] (事实上, 解离的极限不是 H^+ 和 H^- , 因为 $H \cdot + H_2^+$ 有较低能量), H_2 基态平衡构型的能量是能量的零点

1.4 广义价键法

Goddard^[7-9] 曾对价键理论做了重要改进, 它使多电子体系易于处理²⁾而又保留了概念上的简单性。选择一定的电子对, 它们可以是共轭体系中容易移动的电子, 或者是在反应中形成那些即将断裂或即将生成键的电子。这些电子对可由一个普通的价键函数来描述

$$\Psi_{GVB} = (\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2))(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2) - |\chi_A\chi_B| + |\chi_B\chi_A| \quad (1-13)$$

[见 (1-2) 式和表 1-1 的第一行]。但是与 (1-2) 式不同, 在 (1-13) 式中, 轨道 χ_A 和 χ_B 并不刚好是原子轨道或杂化轨道; 它们要用自洽的方法解出来。按这样的方法, 发现广义价键 (GVB) 轨道基本上定域在一个原子上, 但部分地离域在其它原子上(图 1-14)。因此, 波函数 (1-13) 就是通常的共

- 1) 解离时, 两个两性离子态简化成原子对态, 其中一个原子被激发到 $2s$ 态。见文献[6]中 $^1\Sigma_g^+$ 态的双极小行为。
- 2) 关于常规的价键法, 及其在多电子体系中出现的复杂性, 见文献[10]。简化的价键法, 见文献[11]。

价波函数[(1-2)式]和离子波函数(1-6)的组合,也就在预料之中了。事实上,氢分子的 GVB 能量与最佳“共价加离子”函数[(1-7)式]所给出的能量相同。因而 Goddard 在保持波函数的简单“电子对”特性的同时,又引入了离子特性。

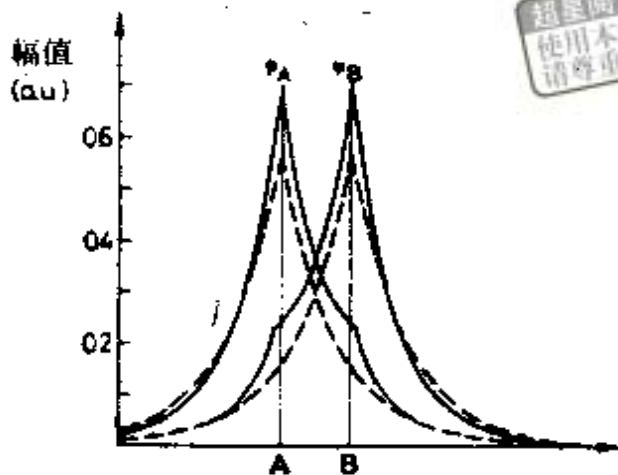
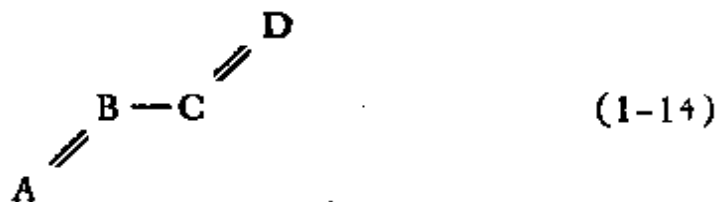


图 1-4 H_2 的广义价键轨道^[9]。虚线表示自由原子轨道

在较大体系中,内层电子和不起主要作用的电子,在原子和分子轨道中已经配成对(见 1.5 节)。所以,应当考虑的电子是那些存在配对可能性^[10]的所有其它电子。实际上,对于那些最常见的分子式中已经配对的中心来说,我们恰好能写出一个类似于(1-13)那样的函数反对称化乘积。这就是“理想配对”GVB 近似。例如,为了处理丁二烯的 π 电子



仅需考虑表 1-1 中列出的两个单重态函数中的第一个:

$$\psi_{GVB} = |(\chi_A \chi_B + \chi_B \chi_A)(\chi_C \chi_D + \chi_D \chi_C)| \quad (1-15)$$

它是相应于原子 A 和 B 以及原子 C 和 D 的“理想配对”。第二个单重态函数可在下一步作为附加的变分项而引入,同时引起能量的微小修正。

如果将丁二烯的 σ 电子也考虑在内, Goddard 的作法是把每一个 σ 键归于一个波函数,使这两个 σ 电子“相关”,如同 (1-2) 和 (1-13) 那样。那么总波函数就类似于 (1-15),但这是一个由 11 个象 $\chi_A \bar{\chi}_B + \chi_B \bar{\chi}_A$ 这样的相邻项组成的反对称化乘积 (9 个 σ 对和 2 个 π 对)。或者只选 π 电子相关并保持 σ 电子在分子轨道中配对。这时,波函数为

$$\Psi_{\text{GVB}} = |\sigma_1 \bar{\sigma}_1 \sigma_2 \bar{\sigma}_2 \cdots \sigma_9 \bar{\sigma}_9 (\chi_A \bar{\chi}_B + \chi_B \bar{\chi}_A) (\chi_C \bar{\chi}_D + \chi_D \bar{\chi}_C)| \quad (1-15a)$$

采用这种试探函数时,在最终的解中不能保证这 18 个配对的电子全都是 σ 电子,四个“相关”的电子都是 π 电子。如果轨道的可变性很大,就可能出现这种情况。的确,相关的 π 电子赢得的能量 (0.8 eV),超过了 CH σ 电子 (0.4 eV) 和 CC σ 电子 (0.25 eV)。

在有两个或更多个成键方案存在,而且其重要性相差不多时,如在烯丙基自由基或苯分子中,能说明有可能(并同时允许)⁽⁴⁾自旋配对的波函数,都必须考虑在内。

1.5 分子轨道法

分子轨道理论允许电子在整个分子上运动,而不是定域于特定的键上。这种离域轨道被电子对所占据,并具有特征的能量,它的值与分子的实验电离势相当接近。氢分子的分

子轨道波函数为

$$\Psi_{\text{MO}} = \frac{1}{2 + 2S} [(\phi_A + \phi_B)(1)(\phi_A + \phi_B)(2)] \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \quad (1-16)$$

式中的 S 已在 (1-3) 中定义。通常分子轨道波函数以行列式的形式给出,例如 H_2 分子为

$$\Psi_{MO} = |\sigma_g \sigma_g|, \quad \sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\phi_A + \phi_B) \quad (1-17)$$

或者对于更复杂的闭壳层体系,有

$$\Psi_{MO} = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \cdots \phi_n \bar{\phi}_n| \quad (1-18)$$

事实上,轨道组态 $\phi_1^2 \phi_2^2 \cdots \phi_n^2$ 足以确定该态的波函数,并讨论它的性质。

单电子轨道的最佳形式和最佳能量 ϵ_i 由著名的 Hartree-Fock “自洽场” (SCF) 方程给出,即

$$\mathcal{F} \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad \mathcal{F} = h + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (1-19)$$

这里的 Coulomb 算符 J_j 和交换算符 K_j 定义为

$$J_j(1) \psi_i(1) = \int \frac{\psi_j(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1)$$

$$K_j(1) \psi_i(1) = \int \frac{\psi_j(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \quad (1-20)$$

单电子算符 \mathcal{F} 包括电子的动能与核对电子的吸引势能合在一起的效应 h , ψ_i 中的一个电子与其它电子之间的平均 Coulomb 排斥项 $\sum 2J_j$, 同一个电子与所有自旋平行的其它电子之间的平均交换项 $-\sum K_j$. Roothaan^[12] 曾经指出可以用自洽方法求解 Hartree-Fock 方程,在这个方案中,通常将分子轨道展成原子轨道的线性组合 (LCAO 近似)。

由于所有电子都允许在整个分子空间内运动,所以当两个或更多个电子同时处在一个原子上时,这个分子轨道波函数在很大程度上具有离子特性。这个缺陷可以通过将限制波函数改变成非限制波函数的形式来补救,限制波函数 (1-17) 是自旋相反的电子占据相同轨道、非限制波函数是自旋不同^[13]的电子占据不同轨道。对于 H_2 分子,正确的非限制函数形式是

表 1-2 限制的单行列式波函数的能量

波函数	态	能量 ^a
$ \psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_n \bar{\psi}_n $	单重态	$2 \sum_{i=1}^n h_i + 2 \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$
$ \psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_n \bar{\psi}_n \psi_{n+1} $	二重态	同单重态 + $h_{n+1} + \sum_{j=1}^n (2J_{j,n+1} - K_{j,n+1})$
$ \psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_n \bar{\psi}_n \psi_{n+1} \psi_{n+2} $	三重态	同二重态 + $h_{n+2} + \sum_{j=1}^n (2J_{j,n+2} - K_{j,n+2})$
$ \psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_n \bar{\psi}_n \psi_{n+1} \psi_{n+2} \psi_{n+3} $	[单重态] ^b	+ $J_{n+1,n+2} - K_{n+1,n+2}$
	四重态	同三重态 + $h_{n+3} + \sum_{j=1}^n (2J_{j,n+3} - K_{j,n+3})$
	[双二重态] ^b	+ $J_{n+1,n+3} + J_{n+2,n+3} - K_{n+1,n+3} - K_{n+2,n+3}$

^a 在能量表达式中, h_j 是单电子算符 h (动能和核吸引能之和) 的期望值, 但 J_{ij} 和 K_{ij} 为双电子 Coulomb 积分和交换积分

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2$$

^b 有一个开壳层单重态

$$|\psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_n \bar{\psi}_n \psi_{n+1} \bar{\psi}_{n+2}| + |\psi_1 \bar{\psi}_1 \cdots \psi_n \bar{\psi}_n \psi_{n+2} \bar{\psi}_{n+1}|$$

它具有象这个三重态一样的外层电子组态 $\psi_{n+1}^1 \psi_{n+2}^1$ 在某些计算中, 单行列式三重态的计算结果, 并采用它的分子轨道来估算二行列式单态的能量可能是方便的, 把一个简单的修正项 + $2K_{n+1,n+2}$ 加到三重态能量上就可以做到这一点。类似地, 还可以得到双二重态的近似能量, 这个双二重态具有象四重态 ($\psi_{n+1}^1 \psi_{n+2}^1 \psi_{n+3}^1$) 一样的开壳层组态, 方法是在后者的能量加上修正项。



$$\Psi = |\sigma_g \bar{\sigma}_g'| + |\sigma_g' \bar{\sigma}_g| \quad (1-21)$$

这种类型的函数通常用于自由基，因为 α 和 β 自旋轨道的这种不同的特性考虑到了“交换”或“自旋”极化作用，这种极化是由不成对的自旋以及与这个不成对自旋平行的内层电子被轻微拉向它而引起的(7.3节)。对于闭壳层分子，使用(1-21)这样的波函数，可以通过改善电子相关，降低离子特性的比例，而给出恰当的离子与共价特性之比。确实，对于 H_2 分子而言，已知(1-21)的最佳形式与最佳“共价加离子”的函数(1-7)是一致的，也与 GVB 波函数(1-13)的最佳形式一致。它也可以给出分解成 $H\cdot + H\cdot$ 这种正确极限，但是限制行列式函数(1-17)则不能。

在实际计算中，象(1-21)这样的含有两个行列式函数的 SCF 方程是相当复杂的(见 1.6 节)，因此，常用的非限制波函数也只限于单行列式

$$\Psi_{\text{非限制}} = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \cdots \phi_n \bar{\phi}_n| \quad (1-22)$$

这种函数尽管使 Hartree-Fock 方程容易处理，但遗憾的是，它已不再恰好是总自旋的本征函数。它混入了一小部分自旋多重度与所考虑的态的自旋多重度不同的函数。例如，为单重态写出的(1-22)式却包含着某些三重态的特性。因而通常宁愿采用限制的函数，甚至用于计算开壳层自由基的能量。

表 1-2 给出了某些最简单的限制单行列式分子轨道波函数的能量，此波函数的一般形式为

$$\Psi_{\text{限制}} = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \cdots \phi_n \bar{\phi}_n \phi_{n+1} \phi_{n+2} \cdots| \quad (1-23)$$

即使对于这种波函数，正确的 Hartree-Fock 方程^[4]也相当复杂，有时引入较简化的方案(见 1.11 节)。

1.6 组态相互作用和多组态 SCF 方法

在 1.5 节中我们已经知道，将在同一分子轨道中自旋相

反的电子要配对的这个限制放宽, 会使单行列式分子轨道波函数的离子特性减少, 并使其能量降低. 因而对 H_2 分子来说, 函数 $|\sigma_g\bar{\sigma}_g| + |\sigma_g'\bar{\sigma}_g'|$ 是对 $|\sigma_g\bar{\sigma}_g|$ 的一种改进. 改进分子轨道波函数的另一种方法是注意到象 σ_g^* 这样的单组态函数, 肯定不会给出一个态的精确描述(虽然它是这个态的主要部分, 并可用于标记这个态)而提出来的. 正确的描述必须包含电子运动的瞬时相关, 而不是 Hartree-Fock 方程所提供的平均相关. 一个简单的做法, 尽管它的物理意义不十分明确, 是在这个波函数中混入小部分与激发态对应的组态. 也就是说, 原来的波函数是这个态的主要成分, 并用它来标记这个态. 这些组态称为激发组态, 这种方法叫做组态相互作用(CI)^[15]. 有关复杂的组态相互作用的近期综述, 见文献[16].

因此, 在氢分子的情况下, 对 (1-17) 改进后的简便波函数是

$$\Psi_{CI} = |\sigma_g\bar{\sigma}_g| + \lambda|\sigma_g^*\bar{\sigma}_g^*|, \quad \sigma_g^* = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\phi_A - \phi_B) \quad (1-24)$$

这里的 σ_g^* 是 H_2 的空的反键分子轨道, $|\sigma_g^*\bar{\sigma}_g^*|$ 是对应于分子双激发单重态的组态 σ_g^{*2} 的波函数. 单激发组态 $\sigma_g\sigma_g^*$, 由于对称性的原因而不能参加混合. 由于 Hartree-Fock 方程(1-19)可以提供一组必需的激发轨道, 尽管它们还不算太好, 那么组态相互作用计算就可以容易地“加进” Hartree-Fock SCF 计算了.

我们甚至还可以通过寻找最好的 (1-24) 形式的波函数, 来改进通常组态相互作用计算, 这里要对两个轨道 σ_g 和 σ_g^* 同时进行优化. 因而就可以用自洽的方法通过改变 λ , σ_g 及 σ_g^* 来优化总能量, 而不是象通常的方法仅变化 λ , 这样得到的多组态 SCF (MCSCF) 方程, 比普通的 SCF 方程更加复

杂^[17]。所有这些工作完成后, 容易发现最佳的 MCSCF 函数 (1-24) 与最佳的非限制函数 (1-21) (若写成 $\sigma'_g = \sigma_g + \sqrt{\lambda} \sigma_g^*$ 就可以看出), 与最佳的 GVB 函数 (1-13) 以及最佳的形式为 (1-7) 的“价键加离子”函数是相同的。对于较大的体系, 理论工作者常常只限于采用固定轨道的组态相互作用计算; 即使这样, 对能量的改进仍然是令人满意的, 特别是在有低能量的组态可以使用时, 更加如此。因此, 难怪近年来人们将很多精力放在发展快速的组态相互作用方法上^[18]。

1.7 SCF 计算中的基组

试图采用近似的分子轨道并无限制地改进这些轨道去求解精确的 SCF Hartree-Fock 方程, 以便得到越来越好的 SCF 能量, 这种计算方法称为从头计算法。如果在计算能量和其它性质方面出现缺点的话, 这里只能追究到波函数的优劣, 采取 SCF 简化形式的一些其它方法, 都称为半经验法 (见 1.8 和 1.9 节)。

在从头计算法中, 分子轨道展成原子轨道的线性组合 (LCAO), 因此, 在每个原子上选取那些“基”原子轨道对计算结果的好坏是至关重要的。一般而言, 基组越大而且越灵活, 能量就越低。这种灵活性特别体现在它要包括能够较好地描述靠近核的电子稍微收缩的轨道, 同时要有能够适当描述出离核的电子行为的弥散轨道 (这种弥散轨道对描述阴离子特别重要)。

最早采用的基组是 Slater 轨道^[19], 它与精确的类氢原子轨道不同, 没有径向节面

$$1s = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r}$$

$$2s = \sqrt{\frac{\zeta^3}{3\pi}} r e^{-\zeta r} \quad (1-25)$$

$$2p = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} r \cos\theta e^{-\zeta r}$$

等等。Slater 指数 ζ 的值可由 Slater 规则确定^[19]，或者由优化被研究体系的能量的需要来确定。

Boys^[20] 建议使用 Gauss 原子轨道以后，取得了很大进展。这就大大地简化了在分母中包含 r_{12} 的双电子积分的计算。基本的 Gauss 函数具有下述形式

$$\begin{aligned} 1s' &= \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_1 r^2} \\ 2s' &= \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_2 r^2} \quad (\text{空间部分与 } 1s' \text{ 相同}) \\ &\vdots \\ 2p'_z &= \left(\frac{128\alpha_3^3}{\pi^3}\right)^{1/4} r \cos\theta e^{-\alpha_3 r^2} \\ 3p'_z &= \left(\frac{128\alpha_4^3}{\pi^3}\right)^{1/4} r \cos\theta e^{-\alpha_4 r^2} \quad (\text{空间部分与 } 2p'_z \text{ 相同}) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (1-26)$$

如果数目足够多，这些 Gauss 函数首先可当作一组基轨道使用，称为基本函数，也可以将它们组成固定系数的线性组合来使用，称为收缩 Gauss 函数。

最早最广泛的一些基本 Gauss 轨道基组是由 Huzinaga^[21] 提供的。一个 (9s5p) 基组指的是带有指数 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_9$ 的 9 个 Gauss s 轨道和带有指数 $\alpha_{10}, \dots, \alpha_{14}$ 的 5 个 Gauss p 轨道，

1) 在文献 [22] 中有十分完整的原子的 Gauss 基组表。

足以给出体系满意的能量。这 5 个轨道和所有的 p 轨道具有相同的形式 [见 (1-26)], 所以也就没有必要指出我们研究的是 $1s, 2s, 3s, \dots$ 或 $2p, 3p, 4p, \dots$ 轨道了, 即使是第二或第三周期的原子也是如此。

Pople 及其合作者, 借助最小二乘法用基本 Gauss 轨道的组合来拟合 Slater 轨道, 建立了一些通用的收缩轨道体系。STO-3G 基组是用三个 Gauss 函数的线性组合, 逼近一个通常的 Slater 轨道^[23]。对于氢和碳来说, 这些组合分别是

$$\begin{aligned}
 \text{氢: } 1s_{(\zeta=1.24)} &= 0.1543s'_{(3.425)} + 0.5353s'_{(0.6229)} + 0.4446s'_{(0.1688)} \\
 \text{碳: } 1s_{(\zeta=5.67)} &= 0.1543s'_{(21.617)} + 0.5353s'_{(13.045)} + 0.4446s'_{(3.530)} \\
 2s_{(\zeta=1.72)} &= -0.09967s'_{(2.941)} + 0.3995s'_{(0.6833)} \\
 &\quad + 0.7001s'_{(0.2223)} \\
 2p_{(\zeta=1.72)} &= 0.1559p'_{(2.941)} + 0.6077p'_{(0.6833)} + 0.3920p'_{(0.2223)}
 \end{aligned}
 \tag{1-27}$$

其中 α 值作为下标写在 Gauss 轨道下面, 这种基组与所包括的 Gauss 函数的个数无关, 称为极小基组, 因为在分子中有多少被占据的原子轨道, Slater 轨道的总数就有多少。有一种改进的方法, 它对每个原子轨道选取两个 Slater 轨道, 即所谓的双 ζ 基组。然而, 即使每个 Slater 轨道仅用三个 Gauss 函数展开, 每个原子轨道也要有六个 Gauss 轨道, 结果 Gauss 函数的总和将是一个相当大的数。因此, 提出了分割价轨道基组, 用 4-31G 表示之, 也就是说, 对于内层轨道用极小收缩 4G 基组^[24], 对于价层轨道用双 ζ 基组。

3G 收缩基组表示这个轨道的“内部”, 单个 Gauss 函数表示它的“外部”。对于氢的 1S 轨道, 将有一个类似的 3G, 1G 对。在计算能量方面 4-31G 基组要比 STO-3G 基组有明显的改善。这是由于价层轨道有较大的易变性, 可以伸向相邻的原子, 适合于描述分子的形成过程, 因而在甲烷分子 (CH_4)

中

$$E(\text{STO-3G})^{[23]} = -39.7153 \text{ a.u.}^{1)}$$

$$E(4-31G)^{[24]} = -40.1395 \text{ a.u.} \quad (1-28)$$

$$E(\text{Hartree-Fock})^{[25]} = -40.2142 \text{ a.u.}$$

极化函数(如第二周期原子的 $3d$ 轨道)也可以加到基组中,但是一直不太了解它们的作用。

1.8 半经验方法: PCILO 法、推广的 Hückel 法和 X_α 法

对于较大体系,从头计算变得更难实现,曾经耗费很大精力去简化这种分子轨道方法,这类方法称为半经验法。这种方法不能保证象上述方法那样提供分子总能量的上限,但是,弥补这一点不足的是这方法采用的计算比较容易,从而使它们能广泛地应用于有机、无机和生物化学的研究中。与常规的 SCF 分子轨道法相比,可以在以下三个层次上进行简化:波函数、Hamilton 算符和积分的计算。

简化初始波函数

有一种简便的方法可以将 H_2 的分子轨道波函数(1-16)推广到更大的分子。不采用非定域分子轨道中配对电子的单行列波函数(1-17),而是让配对电子每一对都保留在每一个键上,每一对电子占据一个定域键轨道。这种波函数实际上可以通过变换 Ψ_{MO} 而获得,例如,要求电子在不同轨道之间的交换是最小的条件下进行变换^[26]。相应的定域轨道给出的电子密度与正确的离域轨道给出的相同,这种定域轨道集中在单键上,并在相邻键上有轻微的拖尾。在定域轨道的微扰组态相互作用法(PCILO)中^[27,28],一开始就选取类似的定域

1) 能量的原子单位。

“键轨道”，但采用近似表示式，并把电子成对地填入这些轨道，写出这些键轨道的反对称化行列式函数。于是在不同键轨道中的电子之间的相互作用（特别是由于电子进入相邻键的离域作用或这些电子之间可能存在的交换作用，这些作用是在严格函数的变换中得到的拖尾的一种反映，将包含在微扰展开式中。随着能量的改善，“激发”键轨道的一小部分混入了基态轨道，以便减少相互作用的数量级。当然，在那些键伸缩不太大的体系中这种展开式的收敛性是很好的。显然 PCILO 法主要是与近似的积分算法（1.9节）联用，但是也可以严格保留所有的分子积分按从头计算的方式来使用它。

简化 Hamilton 算符

Hückel 提出了处理共轭分子的一个极其简便的方法^[29]，Wolfsberg 和 Helmholtz 又把它应用到处理无机络合物^[30]，Hoffmann^[31]把这种方法推广到所有碳氢化合物，后来又进一步用到所有的有机和无机体系。用原子轨道 ϕ_i 之间的矩阵元来定义有效单电子 Hamilton 算符。对角矩阵元 H_{ii} 是由电离势或价态电离势而得出的¹⁾，但是非对角矩阵元 H_{ij} 要由 Wolfsberg-Helmholtz 公式给出

$$H_{ij} = 0.5K (H_{ii} + H_{jj})S_{ij} \quad (1-29)$$

其中 S_{ij} 是原子的重叠积分， k 值在 1.75 到 2.00 eV 之间任意选择。推广的 Hückel 法 (EHT) 尽管在计算几何构型或绝对能量方面差些，但在预见相对构象能和有利的反应途径方面都表现出惊人的效力。它的主要弱点在于完全忽略了电子的相互作用；事实上，这个理论完全没有双电子积分项，所以，它不能提供激发能。但就单电子项的效应在许多化学问题中

1) 一种方法是进行完全电荷迭代计算 $H_{ii} = H_{ii} + \alpha q_i$ (q_i 是 ϕ_i 上的电荷)直到自洽为止。

处于支配地位这一点来说，已经证实了这个方法是个很有效的工具。

如果在闭壳层的 Hartree-Fock 算符中

$$\mathcal{F} = h + \sum_{i=1}^n (2J_i - K_i) \quad (1-19)$$

把一个最难计算的交换部分，用一个与总密度 ρ 成比例的平均项代替可以得到一个更严格，但依然是近似的 Hamilton 算符

$$-\sum_{i=1}^n K_i \longrightarrow -\frac{9}{2} \alpha \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (1-30)$$

将(1-30)应用到某个分子轨道 ϕ_i ，并对它求平均，这是容易计算的。这就是所谓的 X_α 法^[32,33]，它与早期建立的 Thomas-Fermi 模型有密切关系。即使采用(1-30)给出的简化，用自洽方法去求解大分子的 X_α 法单电子方程还是相当困难的。为了得到简单的密度泛函，方便的方法是假定一个原子球，球的内部为一个球形势场，球外为恒定势场，原子球的大小作为一个附加参数[“松饼罐”(muffin-tin)近似]。这些众多的参数给这个方法带来了不足，然而，对于只有一个重原子的分子(X₂F₆，P₅Cl₅⁻)仍然是非常有用的，在这种情况下中心原子的球势能是起支配作用的项。

接着同样的思路，实质上是用模型势代替内壳层的“赝势”法^[34]，在研究重原子体系方面正处于积极发展中。

1.9 半经验方法：忽略微分重叠法^[35]

第三种简化 SCF 方程的方法是对某些分子积分采用近似计算。在这类近似方法中最流行的是在所有积分中将微分重叠忽略，即

$$\phi_A^*(1) \phi_B(1) = \delta_{AB} \quad (1-31)$$

(零微分重叠)因此有

$$\int \phi_A^*(1) \phi_B(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_C^*(2) \phi_D(2) d\tau_1 d\tau_2 = \delta_{AB} \delta_{CD} \gamma_{AC} \quad (1-32)$$

$$\gamma_{AC} = \int \phi_A^*(1) \phi_A(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_C^*(2) \phi_C(2) d\tau_1 d\tau_2$$

和

$$\int \phi_A^* \phi_B d\tau = \delta_{AB} \quad (1-33)$$

(所有重叠积分为零)。

这是 1953 年为了研究共轭分子, Pople 以及 Pariser 和 Parr^[56] 分别单独提出的。随后 Pople 和 Segal^[57] 将这种近似(被它的提出者废弃而采用从头计算法以前)发展成为简化的适合所有分子的 SCF 方法, 即全略微分重叠 (CNDO) 法。

在最流行的 CNDO/2 方案中, 此方法^[57]把双电子积分 γ_{AC} 和某些单电子积分(非对角元 h_{ij} , 对角元 H_{ii}) 一样, 都当作表征有关原子特性参数。例如 h_{AB} 的值是按它与 ϕ_A 和 ϕ_B 之间的真实重叠成比例来选取的。所以象在旧的 Hückel 理论中一样, 重叠实际上是在最后结果中引入的。类似地, 原子 A 的单中心贡献要涉及原子 A 的电离势和电子亲合势。这个方法的主要缺点可能是它忽略了显式重叠积分: 虽然这个缺陷在适合于共轭分子平衡构型的旧 Hückel 理论中危害不大, 但在涉及到键的形成和断裂的研究时, 就变成特殊重要。换言之, 静电相互作用(电荷之间的 Coulomb 排斥和吸引)似乎强调过份了。

尽管如此, 在改进参数的表示式及其数值方面还是做了很多努力, 最突出的是 Dewar 及其合作者^[58]提出的“改进的

中等忽略微分重叠” (MINDO) 法,此方法的最新版本称为 MINDO/3^[39]。与 CNDO 法有一点不同,它要准确地计算单中心交换积分,例如

$$\int \phi_A^*(1) \chi_A(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_A^*(2) \chi_A(2) d\tau_1 d\tau_2 \neq 0 \quad (1-34)$$

而按 (1-31) 式它要变成零。保留单中心交换积分最初是由 Dixon^[40] 提出的。此外,细心地选择参数可以给出与实验生成热极其一致的结果,这对于在反应途径的计算中精确地算出反应热焓是很有价值的。然而,这个方法也遭到了批评,这是因为它包含大量参数,以及它所依赖的数学结构似乎不能调节在不同环境中相似键之间的微小差异^[41]。

已经证明作为 MINDO 法前身的原来的“中等忽略微分重叠”法 (INDO)^[42] 对计算自由基是十分有用的,这是由于它包含 (1-34) 式,考虑了“自旋”和交换极化作用,并能正确地计算未配对电子的自旋密度。近年来,有一些与上述近似方法类似的半经验法^[43],其努力方向是更好地拟合从头计算的 Hartree-Fock 矩阵元。

1.10 由光谱数据计算能量

人们对于建立一种可以提供有关绝对能量、力常数乃至用于势能面计算的势能形式的光谱数据资料是很感兴趣的。1929 年 London^[44] 对于三个氢原子 A, B 和 C 的体系,提出一个经验的势能函数

$$\begin{aligned} E(r_1, r_2, r_3) = & Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} \\ & - (J_{AB}^2 + J_{BC}^2 + J_{CA}^2 - J_{AB}J_{CA} \\ & - J_{BC}J_{CA} - J_{AB}J_{BC})^{1/2} \end{aligned} \quad (1-35)$$

这是忽略了原子间的重叠,由价键法得到的关于三个氢原子二重基态的结果,在 (1-35) 中, Q 是价键 Coulomb 积分, J

是价键交换积分的负值^{[45]1)}。由于 $Q + J$ 是 H_2 的基态 $^1\Sigma_g^+$ 的能量，而 $Q - J$ 为在相同近似下 H_2 的激发态 $^3\Sigma_g^+$ 的能量^[45]，正如 Eyring 和 Michael Polanyi^[46] 以及 Sato^[47] 所论述的，由 H_2 的这两个态的实验势能曲线的知识可以给出 H_2 的势能。曾经使用的所谓 LEPS (London, Eyring, Polanyi 和 Sato) 势能是采用 John Polanyi 及其合作者提出的一种推广的形式^{[48] 2)}

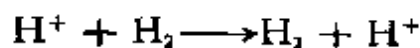
$$E(r_1, r_2, r_3) = \frac{Q_{AB}}{1+a} + \frac{Q_{BC}}{1+b} + \frac{Q_{CA}}{1+c} - \left[\frac{J_{AB}^2}{(1+a)^2} + \frac{J_{BC}^2}{(1+b)^2} + \frac{J_{CA}^2}{(1+c)^2} - \frac{J_{AB}J_{BC}}{(1+a)(1+b)} - \frac{J_{BC}J_{CA}}{(1+b)(1+c)} - \frac{J_{AB}J_{CA}}{(1+a)(1+c)} \right]^{1/2} \quad (1-36)$$

这里 a, b 和 c 是可调变量，它们可以选为零也可以是给定的值，从而得到一系列类似的势能面。这在动态学研究中是有用的。

分子内双原子法^[50,51] 建立在类似原理的基础上。它是修改的价键理论，这是把总能量表示成所有可能双原子片的能量之和(每一片都包含单个原子的能量及其相互作用能)减去那些在双原子片能量和中重复记入的原子能量之和

$$H_{total} = \sum_P \sum_{Q>P} H_{PQ} - (N-2) \sum_P H_P \quad (1-37)$$

因而 H_2O 分子的总能量可以用 OH 的基态 ($X^2\pi$) 和第一激发态 ($A^2\pi$) 以及 H_2 的 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^3\Sigma_g^+$ 态的能量与氧原子 ($^3P, ^1D$) 和氢原子的能量一起来表示的^[50]。对于研究



1) 波函数见表 1-1。

2) 另一种方法见文献 [49]。

反应有重要作用的 H_2^+ 分子来说, 我们需要知道^[50,51] H_2 的基态能量和 H_2^+ 的两个最低态(基态 $^2\Sigma_g^+$, 第一激发态 $^2\Sigma_u^+$) 的能量. 当然, 这些双原子势能曲线, 在该理论用到的所有核间距内必须都是已知的. 包含或不包含原子间重叠这个理论都可以使用.

力场法采用由红外和 Raman 数据得到的实验力常数去计算由键长的伸缩和键角的变形而引起的能量变化^[52-54]. 同时非键的排斥作用可以与确凿实验数据拟合的 Lennard-Jones 或 Buckingham 型势能近似求得. 例如, 至关重要的氢-氢和碳-碳非键相互作用曲线, 可以通过拟合己烷晶体的实验升华热和环己烷环上甲基实验构象能得到(轴式甲基优于平伏甲基 7.1—7.9 kJ/mol). H—H 势能为

$$H_{\text{H-H}}(\text{kJ/mole}) = -0.460 \left(\frac{3.0}{r}\right)^6 + 1.797 \exp\left(\frac{-r}{0.221}\right)$$

非键的

(1-38)*

对应于 van der Waals 半径为 1.5 Å, 除了包含大量的数值常数(真正的参数)以外, 这方法的困难是在势能面上势能形式不再是二次的区域上, 不能说明键的断裂和形成. 即使在可靠性最好的构象计算中, 当有特殊的非加和效应(轨道相互作用)存在时也会产生误差. 当然, 对于包括很多原子的体系, 其它方法更加难以处理, 这时力场法就成了最基本的手段.

总之, 稳定的三原子分子的纯解析形式的势能, 可通过下述方法来建立^[55], 即拟合该分子平衡态的光谱数据以及用某些类似于分子内双原子的方法去拟合各种双原子和单原子分解产物的光谱数据.

* 半径 r 以 Å 为单位——译者注.

1.11 激发态能量的计算¹⁾

理论上, 激发态能量可以直接通过把变分定理应用到适当的态上来计算。确实存在这样的自洽场方程, 并且原则上对 (1-23) 型的限制波函数可以求解^[44]。无论是借助于总激发函数的自旋对称性(例如, 单重基态和三重激发态), 还是借助于激发轨道的空间对称性(例如, 具有不同空间对称性的单重基态和单重激发态), 只要保证与基态函数正交, 这种自洽场方程就容易处理。但是, 如果激发态和基态有相同的自旋-空间对称性情况解起来就相当复杂, 因为必须用某种方法使激发态与基态正交。此外, 这种计算只得到基态波函数, 即二者中能量较低的一个。

事实上, 即使不存在正交问题, SCF 方程也相当难解。因为分子的开壳层部分的电子所受的势能与闭壳层部分的电子所受到的势能不能稍微不同。例如, 在三重态中

$$\Psi = |\phi_1\phi_2 \cdots \phi_n\bar{\phi}_n\phi_{n+1}\phi_{n+2}| \quad (1-39)$$

象 ϕ_n 这样的轨道感受到一个来自两个开壳层轨道 ϕ_{n+1} 和 ϕ_{n+2} 的平均场 $J - \frac{1}{2}k$ [见 (1-20)] 的作用(因为开壳层的两个电子每个都与 ϕ_n 中的两个电子之一自旋平行)。另一方面, 象 ϕ_{n+1} 这样的开壳层轨道感受到来自其它开壳层轨道的场 $J - k$ 的作用。因此 Nesbet^[57] 能很自然地提出一个单一“折衷”的 Hartree-Fock Hamilton 算符, 在这种情况下, 它相当接近地模拟了大量电子对的正确相互作用

$$\mathcal{H} = H + \sum_{i=1}^n (2J_i - K_i) + \left(J_{n+1} - \frac{1}{2} K_{n+1} \right)$$

1) 有关的评述见文献 [56]。

$$+ \left(J_{n+2} - \frac{1}{2} K_{n+2} \right) \quad (1-40)$$

[与(1-19)比较]

经常需要研究一系列激发态的能量，而且把它们当作组态相互作用计算(1.6节)的逐次解来求出这些能量则更加方便(如今它比直接用 SCF 计算来逼近这些能量更精确)。于是，每一个态就成为建立在基态轨道上的激发组态的线性组合，但它存在明显不足，因为对于每一个态，这些轨道都应该进行适当地重排。然而，用这种方法只得到了激发态能量的一级近似(上限)。例如，表 1-3 给出了一个最简单的组态相互作用矩阵的对角元和非对角元。这个矩阵包含从闭壳层最高占据分子轨道中激发电子，而得到的三个单重组态。假如轨道是用不同的计算方法得到的，例如，从三重态(1-39)的限制开壳层计算中得到的，则就要对非对角矩阵元进行修正[借助(1-40)和表 1-2 的角注 *b*]。此外，实际的数值可能有

表 1-3 通过由 ϕ 到 ϕ_{n+1} 的激发得到的三个单重态的 3×3 组态相互作用矩阵^{a, b}

$^1(\dots\phi_n^2)$	$^1(\dots\phi_n\phi_{n+1})$	$^1(\dots\phi_{n+1}^2)$
0	0	$K_{n,n+1}$
0	$h_{n+1} - h_n + \sum_j^{n-1} [(2J_{j,n+1} - 2J_{j,n}) - (K_{j,n+1} - K_{j,n})] + J_{n,n+1} - J_{n,n} + K_{n,n+1}$	$\sqrt{2}(L_{n+1,n} - L_{n,n+1})$
$K_{n,n+1}$	$\sqrt{2}(L_{n+1,n} - L_{n,n+1})$	$2(h_{n+1} - h_n) + 2 \sum_j^{n-1} [(2J_{j,n+1} - 2J_{j,n}) - (K_{j,n+1} - K_{j,n})] + J_{n+1,n+1} - J_{n,n}$

^a 所有轨道都是 Hamilton (1-19) 的解。基组态的能量为 0。

^b 在矩阵中 $L_{n+1,n}$ 是“杂化”积分 $\int \phi_{n+1}(1)\phi_{n+1}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{n+1}(2)\phi_n(2) d\tau_1 d\tau_2$ 。积分 J 和 K 已在表 1-2 中定义。

很大区别。假如我们的目的是为了精确地描述一个态,例如,开壳层 ($^1\psi_n\psi_{n+1}$) 单重态它们肯定比较好。

在某些情况下,如果把注意力集中在一对态上,采用居于这两个态^[50]的正确的 Hartree-Fock Hamilton 算符与 Nesbet 型 Hartree-Fock Hamilton 算符之间的一个 Hamilton 算符可能是适宜的。这等价于虚构一个介于这两个态之间的一个中间态。它的部分占据数介于所讨论的两个态^[59]之间。

参 考 文 献

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
- [2] W. Heitler and F. London, *Z. Physik*, **44**, 455 (1927).
- [3] J. Braunstein and W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **23**, 174, 176 (1955); H. Shull, *J. Appl. Phys. (Suppl.)* **33**, 290 (1962); I. Shavitt, personal communication to the author.
- [4] L. Pauling and E. B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics", (McGraw-Hill, New York, 1935), pp. 374 sqq.
- [5] G. Levin and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1649 (1975).
- [6] R. S. Mulliken and W. C. Ermler, "Diatomic Molecules" (Academic, New York, 1977), Sections IIIB and VG; W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3228 (1969).
- [7] W. A. Goddard, *Phys. Rev.*, **157**, 81 (1967).
- [8] F. W. Bobrowicz and W. A. Goddard, in "Methods of Electronic Structure Theory", edited by H. F. Schaefer, (Plenum, New York, 1977), Chapter 4.
- [9] W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 793 (1972).
- [10] M. Kotani, K. Ohno, and K. Kayama, "Handbuch der Physik", edited by S. Flugge (Springer-Verlag, Berlin, 1961), XXXVII/2 p. 1 (Section 20).
- [11] C. Kubach and V. Sidis, *Phys. Rev.*, **A14**, 152 (1976); T. F. O'Malley, *J. Chem. Phys.*, **51**, 322 (1969).
- [12] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1957).
- [13] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954); J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **82**, 538 (1957).
- [14] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960).
- [15] E. A. Hylleraas, *Z. Physik*, **48**, 469 (1928); H. M. James and A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.*, **1**, 825 (1933).
- [16] I. Shavitt, in "Methods of Electronic Structure Theory", edited

- by H. F. Schaefer (Plenum, New York, 1977), Chapter 6.
- [17] A. C. Wahl and G. Das, in "Methods of Electronic Structure Theory", edited by H. F. Schaefer (Plenum, New York, 1977), Chapter 3.
- [18] B. O. Roos and P. E. M. Siegbahn, in "Methods of Electronic Structure Theory" edited by H. F. Schaefer (Plenum, New York, 1977), Chapter 7; R. F. Hausman and C. F. Bender, *ibid.*, Chapter 8; B. Brooks and H. F. Schaefer, *Internatl. J. Quant. Chem.*, **14**, 603 (1978); *J. Chem. Phys.*, **70**, 5092 (1979).
- [19] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1938).
- [20] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 542 (1950).
- [21] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965).
- [22] T. H. Dunning and P. J. Hay, in "Methods of Electronic Structure Theory", edited by H. F. Schaefer (Plenum, New York, 1977), Chapter 1.
- [23] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
- [24] R. Dirchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **54**, 724 (1971).
- [25] W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1017 (1973).
- [26] C. Edmiston and K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 457 (1963).
- [27] S. Diner, J. P. Malrieu, P. Claverie, and F. Jordan, *Chem. Phys. Lett.*, **2**, 319 (1968).
- [28] J. P. Malrieu, in "Semi-empirical Methods of Electronic Structure Theory", Part A, edited by G. A. Segal (Plenum, New York, 1977), Chapter 3.
- [29] E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931); *ibid.*, **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932).
- [30] M. Wolfsberg, and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
- [31] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann and W. N. Lipscomb, *ibid.*, **36**, 2179, 3489 (1962); *ibid.*, **37**, 2872 (1962).
- [32] J. C. Slater, in "The World of Quantum Chemistry", edited by R. Daudel and B. Pullman (D. Reidel, Dordrecht, 1974), p. 3.
- [33] K. H. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3085 (1966); J. C. Slater and K. H. Johnson, *Phys. Rev.*, **B5**, 844 (1972); J. W. D. Connolly, in "Semi-empirical Methods of Electronic Structure", Part A, edited by G. A. Segal (Plenum, New York, 1977), Chapter 4.
- [34] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959).
- [35] J. N. Murrell and A. J. Harget, "Semi-Empirical Self-Consistent-field Molecular Orbital Theory of Molecules (Wiley-Interscience, New York, 1972); G. Klopman and R. C. Evans, in "Semi-Empirical

- Methods of Electronic Structure Calculation", Part A, edited by G. A. Segal (Plenum, New York, 1977), Chapter 2.
- [36] J. A. Pople, *Transac. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953); R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, 767 (1953).
- [37] J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
- [38] N. C. Baird, M. J. S. Dewar, and E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970).
- [39] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
- [40] R. N. Dixon, *Molec. Phys.*, **12**, 83 (1967).
- [41] J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5306 (1975); W. J. Hehre, *ibid.*, **97**, 5308 (1975); M. J. S. Dewar, *ibid.*, **97**, 6591 (1975).
- [42] J. A. Pople, D. L. Beveridge, and P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
- [43] T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1569 (1973).
- [44] F. London, *Z. Elektrochem.*, **35**, 552 (1929).
- [45] C. A. Coulson, "Valence", 2nd ed. (Oxford University Press, 1961), Chapter 7.
- [46] H. Eyring and M. Polanyi, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **B**, **12**, 279 (1931).
- [47] S. Sato, *J. Chem. Phys.*, **23**, 592 (1955).
- [48] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, and C. E. Young, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1168 (1966).
- [49] R. N. Porter and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1105 (1964).
- [50] F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3540, 3544 (1963).
- [51] R. K. Preston and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4297 (1971); J. C. Tully, in "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation", Part A, edited by G. A. Segal (Plenum, New York, 1977), Chapter 6.
- [52] F. H. Westheimer, in "Steric Effects in Organic Chemistry", edited by M. S. Newman (Wiley, New York, 1956), p. 523; J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537 (1961); K. B. Wiberg, *ibid.*, **87**, 1070 (1965).
- [53] N. L. Allinger, M. A. Miller, F. A. Van Catledge, and J. A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4345 (1967), Table II.
- [54] S. Lifson and A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5116 (1968).
- [55] K. S. Sorbie and J. N. Murrell, *Molec. Phys.*, **29**, 1387 (1975); S. Carter, I. M. Mills, and J. N. Murrell, *Molec. Phys.*, **39**, 455 (1980).
- [56] A. Devaquet, "Topics in Current Chemistry", Vol. 54 (Springer Verlag, Berlin), 1975, Section I, p. 1.

- [57] R. K. Nesbet, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 552 (1963).
- [58] L. Salem, C. Leforestier, G. Segal, and R. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 479 (1975).
- [59] M. J. S. Dewar, J. A. Hashmall, and C. G. Venier, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1953 (1968); J. C. Slater and K. H. Johnson, *Phys. Rev.* **B5**, 844 (1972).

第二章 势 能 面

势能面是研究反应历程的所有理论的基础。势能面的形状与实验观测到的反应过程的特性有着密切联系，在势能面上，连接反应物和产物若有一个容易通过的途径，与说这个特定的反应实际上可以发生是一个意思。若连接反应物和产物的另一个途径是一个难以翻越的高坡，则表明这个反应是无法实现的。在势能面上，若有能量接近相等的两个鞍点就可以从理论上说明反应器中进行着竞争反应，若有一个浅平的极小就几乎可以确信所假定的中间体是存在的。因此，预先了解那些为一切势能面所共有的一般性质是必不可少的。

2.1 势能面的一般形式

一个含有 N 个核的体系其势能面是 $3N-5$ 维的（如果分子体系在整个反应过程中是直线形的，维数就是 $3N-4$ ）。当然，还必须把量度总能量的这一维加到由每个核坐标给出的维数上。因而如果说双原子分子可以直接给出平面内的势能曲线[图 2-1 (a)]^[1]，而象 H_2O 和 CO_2 这样的三原子分子就已经遇到了困难，因为能量同时是键角和两个键长的函数，将它画出图来是不可能的。以能量为参数的二维等值线图，通常可以给出这个势能面[图 2-1 (b)]^[2] 的明确物理意义。一般说来，我们满足于画二维的能量/坐标剖面图[图 2-1 (c)]^[3]。要适当地选择这个坐标（或其中之一），使它经历反应过程中最主要的变化，它最好是真实的“反应坐标”（见 2.4 节）。这种二维描述的优点是，使描述几个态的势能面有可能画在同

一张图上。有时两个坐标都经历重要的变化[图 2-1(d)]^[4]。

现在我们比较详细地研究一下有一个[图 2-1(c)]或两个[图 2-1(d)]重要坐标的情况。在前一种情况下,一个核坐标是重要的,一般说来,基态反应的剖面图具有图 2-2(a)所示的特征形状:一个最低点对应反应物;一个势垒或鞍点;另一个最低点对应产物。在 2.3 节中要进一步讨论最低的鞍点,然而,有时沿反应途径可能会有一个次极小,如图 2-2(b)所示。这个次极小一般对应于一个可观测的物质,只要这个阱深足够大并且反应物不致由于振动激发^[5]而有过大的内能,这种可观测的物质称为中间体(寿命 $\geq 10^{-12}$)。图 2-2(b)所示的剖面图,例如它可以对应于极性溶液中分子的离解(那么中间体就代表“亲密的”或“坚固的”离子对,而产物是“溶剂分离的”离子对)^[6];或者对应于 1,1,2-三取代乙烷的异构化作用,即由最不稳定的侧式,通过中等稳定的侧式^[6],形成最稳定的侧式。

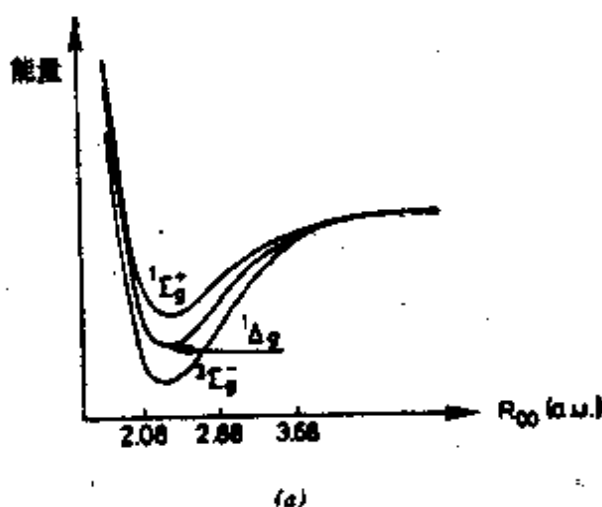


图 2-1 以能量为显变量的势能面。(a) O_2 的分解(给出几个态的势能曲线)^[17]

- 1) 一种中间体不总是对应一个精确定义的极小值[图 2-2(b)],它可能对应于势能面上较平坦的一个大的区域——Hoffmann^[6]等所讨论的“twix-tyl”。

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

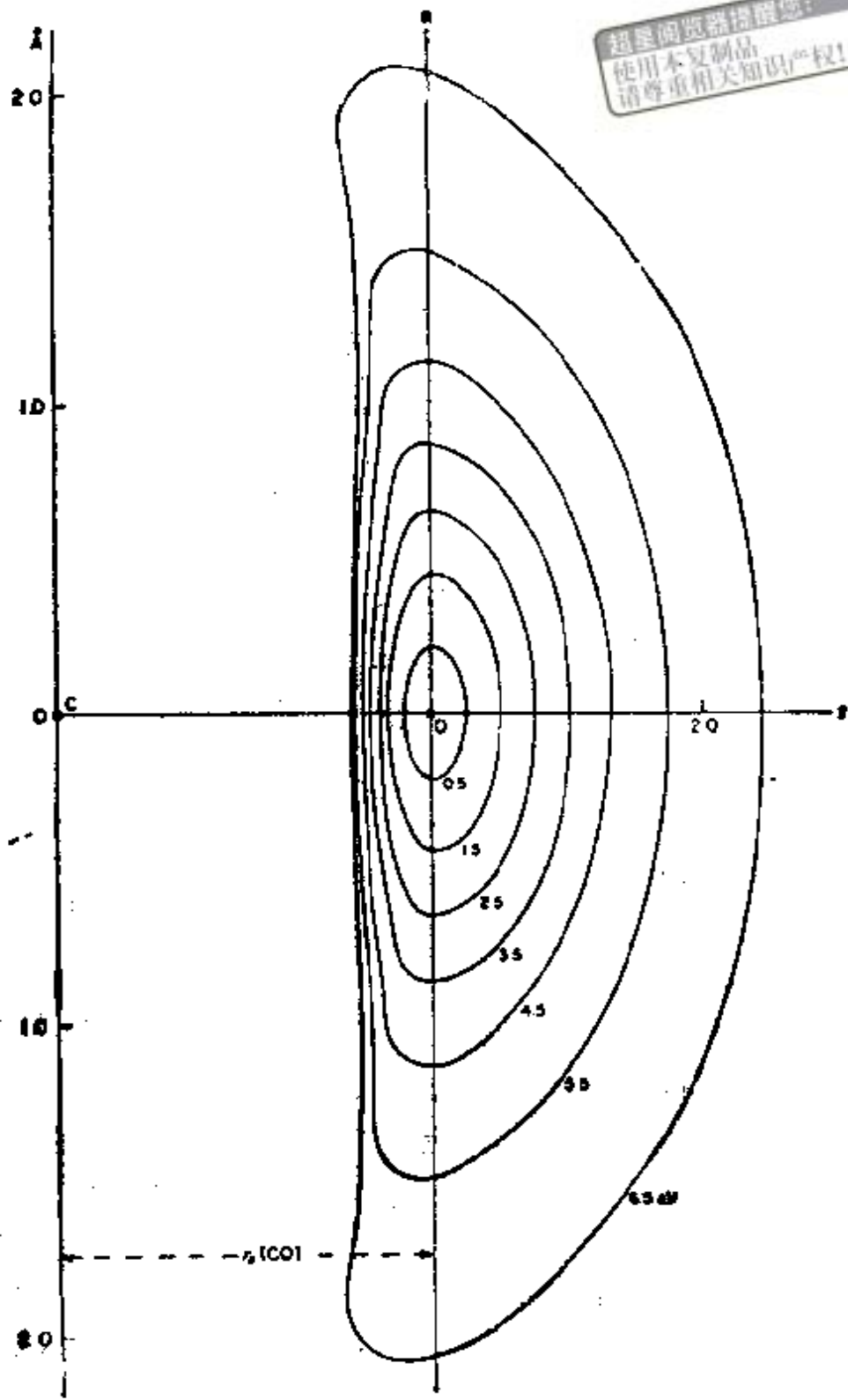


图 2-1(b) CO_2 的最低单重态的势能面, 它是一个氧原子核的 x 和 z 坐标的函数, 而让分子的其他原子固定在横轴(x)上^[23]

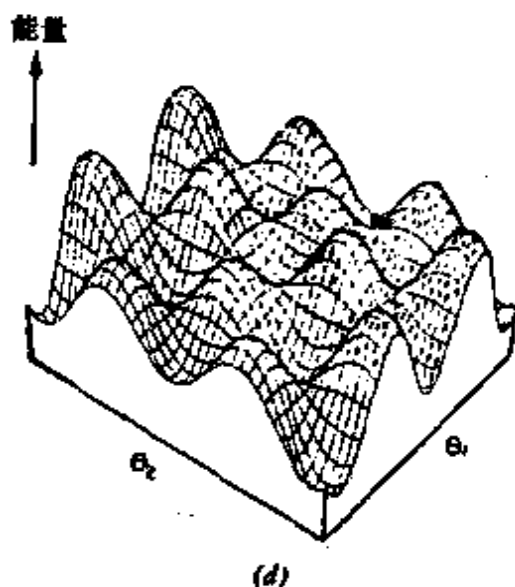
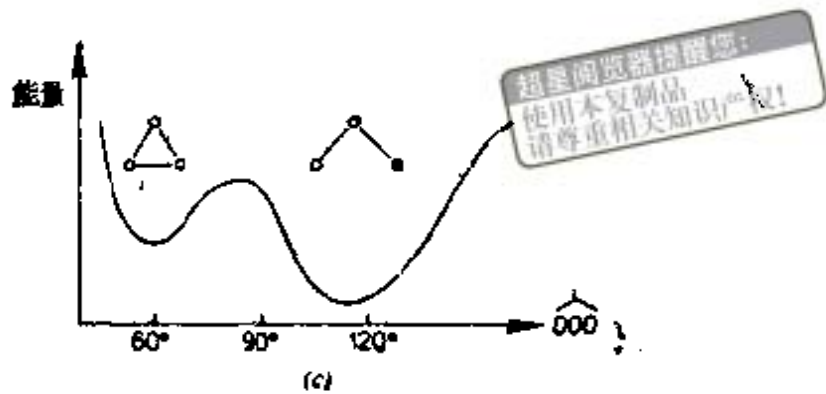
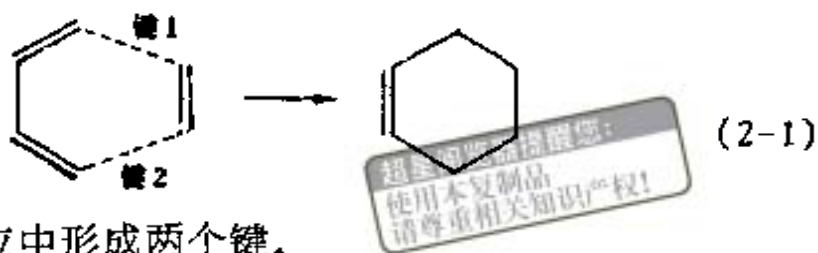


图 2-1 (c) 臭氧分子键角变化的势能曲线(这是由完整四维曲面切出的一个剖面图)^[33]. (d) 甲酸甲酯拓扑异构变化的势能(两个主要坐标是旋转角)^[41]

当反应中要涉及两个同样重要的核坐标时，画出以这两个坐标为函数的反应途径是有用的。这时，能量就变成了参数，利用它可以在两个坐标所定义的二维空间中，画出能量等值线图[图 2-3(a)]。从反应物到产物的一种可能途径是沿着反应物的能谷，翻过鞍点进入产物能谷。在这个特定的例子中第一个核坐标变化，“超前”于第二个核坐标的变化。从动力学上看，了解也有可能从实验上去测定哪个坐标一开始就参与了反应，它们是否准同步地变换，是否它们之间存在一个时间差，是很重要的。环加成反应就是这种问题的一个典型

例子



这里在一个反应中形成两个键。

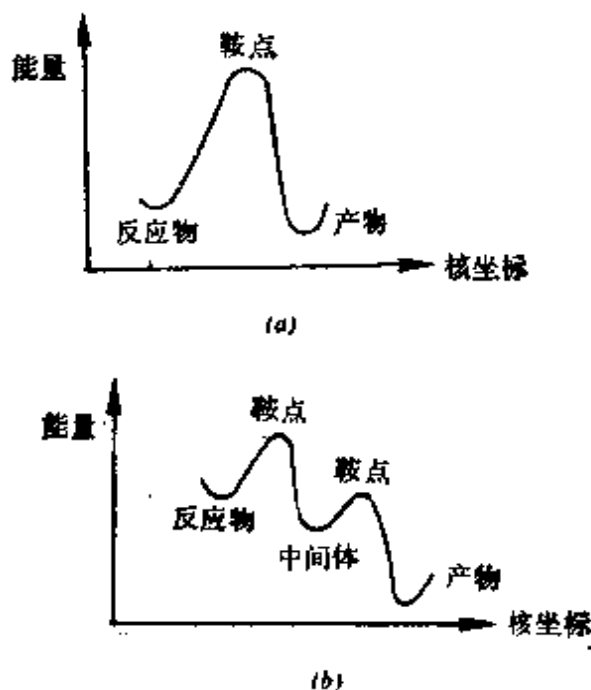


图 2-2 典型的能量对核坐标的剖面图(基态体系)

(a) 没有中间体

(b) 有一个中间体

图 2-3(b) 给出了各种可能途径的叫法:

协同途径，两个核坐标基本上一起变化。这种协同可以按准确的**同步**方式进行，或按轻微**非同步**方式进行。协同途径经过图的中心。

两步或分步途径，两个核坐标基本上是一个变化结束另一个再变化。此外，在时间上两个核的运动之间可能存在某些重叠，或者在第一核运动结束与第二核运动开始之间可能真的存在一个时间滞后，这要由此途径遵循图形 [图 2-3(b)] 外部边界的程度而定。

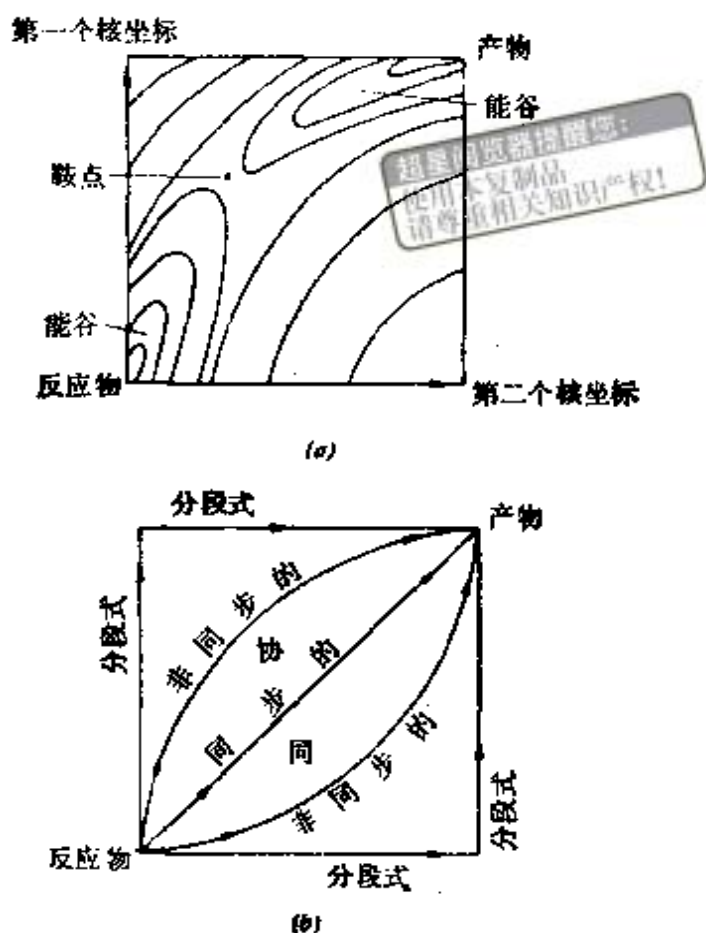


图 2-3 包含两个主要核坐标的情况
(a) 能量等值线图
(b) 途径(一般术语)

大体上, 两步反应通常恰好意味着在能量等值线图上一个能谷在左上角或右下角。因而, 这与图 2-2(b) 所描述的中间产物的类型有联系。图 2-2(a) 所示的剖面图对应于协同过程, 没有一个次极小点(有时称为“能量协同”)^{[9] 1)}。

当然, 协同与分步途径之间界限是模糊不清的²⁾。

- 1) 在把反应途径的弯曲度作为核坐标的函数的情况下, 与势能剖面图所表示的东西不一致, 见文献 [10]。
- 2) 此外, 存在着立体化学的(保持立体化学的完整性)和动力学的(对于一步反应, 反应能要比预期的低)协同判据, 这个判据可能与我们的理论描述不一致 (J. A. Herso 私人通讯, 可进一步看第四章)。

2.2 Arrhenius 速率定律: 活化能和活化焓

化学反应的动力学行为几乎普遍受 Arrhenius 速率定律的支配^[1]

$$k(T) = A \exp(-E/RT)^* \quad (2-2)$$

式中 A 是“指前因子”或“频率因子”， E 是一摩尔反应物质的实验活化能， R 是 Avogadro 数 N 乘以 Boltzmann 常数。通常认为不服从 Arrhenius 方程的情况是由隧道效应引起的^[1]。

1935 年 Eyring 在他的著名文章中^{[13][2]}提出了“绝对”反应速率理论，试图从势能面所提供的信息直接推导 (2-2) 式。他采用统计力学并把势能面上的鞍点定义为活化的“络合物”或“状态”（“在能量最低途径上的最高点”^[13]），再把热力学条件应用于这个活化“状态”。Eyring 得到了象 $A + BC \rightleftharpoons AB + C$ ，或 $AB + CD \rightleftharpoons AC + BD$ 之类的各种模型反应的速率常数 k ，设 E_0 是势垒的高度，用活化络合物的零点能与反应物的零点能的差来量度它，则实验活化能 E 与 E_0 （以摩尔为单位）之间的关系为^[13]

$$E = E_0 + \alpha RT \quad (2-3)$$

这里 α 是与反应类型有关的一个参数（对于双分子碰撞为 $\frac{1}{2}$ ），附加的 $\frac{1}{2} RT$ 左右的能量可以认为是额外的平动能，对于碰撞对的相对运动来说，每个能量是跨越鞍点所需要的。确实 Eyring 把势垒区内反应的坐标看成是平动自由度。实际

* 原书误为 $\exp^{-E/RT}$ ——译者注。

- 1) 一个最新的实例是并环戊二烯中键的迁移运动为非 Arrhenius 行为，J. Oth 用碳的隧道效应来解释它（J. Oth 与作者的私人通讯）；还可以看文献 [12]。
- 2) 有一种与此极其类似的理论，其中假定反应物和过渡态之间处于平衡，见文献 [14]。

上,通常认为“势垒高度”和“活化能”是等同的。

碰撞理论也可以把实验活化能与发生反应的平均碰撞能 \bar{E}^* 联系起来

$$E = \bar{E}^* - \bar{E} \quad (2-3a)$$

其中 \bar{E} 是体系所有碰撞的平均能,这里平均要理解成带 Boltzmann 因子的统计平均,另外,没有考虑实验活化能随温度的微小变化, \bar{E}^* 和 \bar{E} 这两个量也随温度稍微变化。

还有第三种反应的活化能的纯热力学定义,它借助活化络合物的活化焓 ΔH^* 和活化熵 ΔS^* 来表示^[17] 速率常数,其结果为^[15,17]

$$k(T) = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \quad (2-4)$$

和(以摩尔为单位)

$$E = \Delta H^* + (1 - \Delta n^*) RT \quad (2-5)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数, Δn^* 是由反应物形成活化络合物时分子数的增值,假定是理想气体。

方程(2-5)还表明指前因子或频率因子 A 与双分子反应的活化熵有关系 ($\Delta n^* = -1$)

$$A = e^2 \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} \quad (2-6)$$

其中 $e = 2.178$,因而指前因子也随温度变化,反应速率的指前因子和指数因子分别随着活化熵 ΔS^* 和活化焓 ΔH^* 而强烈地变化,这个事实告戒我们,对反应速率进行理论解释不能单靠后者。如果在相对势垒 E_0 [见(2-3)]的基础上可以解释相对反应速率时,那就必须假设在这些反应中反应活化熵的变化很小。随着时间推移某些以势垒差为基础的解释可能不得不进行修正,并让位于活化络合物的有序-无序差为基础的解释。

最后,值得指出的是活化体积 ΔV^* ,即从反应物到活化络合物的体积变化(得到这个量需要进行速率常数与压力之间关系的测量)^[10],它可以给出有意义的机理信息^[11],但是这个问题只作过很少的理论研究。

2.3 过渡结构或过渡态: 一般对称性质

Evans 和 Polanyi^[12] 不用 Eyring^[13] 提出的“活化络合物”或“活化态”这个术语,他们把反应体系的势能面上的最低鞍点命名为“过渡态”。这种鞍点的重要性早在 1910 年,在荷兰 (Kohnstamm 和 Scheffer 把它叫做“中间态”)^[14] 和法国 (Marcelin 把它叫做临界状态)¹⁾ 都已经注意到了。如果从热力学可以应用于鞍点区内的反应体系^[15] 看,用“态”来标记是合乎道理的^[12]。然而,在势能面上的鞍点,实际上是一个特殊的几何结构,从反应物到产物的途径中它具有最高的能量,这样看“过渡结构”这个词似乎比“过渡态”更恰当,尽管传统上后者更流行。这种选择消除了在考虑不同电子组态的鞍点时所产生的混乱(“基态过渡态”,“激发态过渡态”)。本书中这两种术语均使用。

现在我们更确切地谈一下势能面上过渡态的性质。过渡态是势能面上的一个局部极大区或“鞍点”,因而,对于一组坐标 Q_i , 有

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i \partial Q_i} = 0 \quad \text{当 } i = j \text{ 时} \quad (2-7)$$

这里 E 是能量(见 1.1 节),必须满足下列条件:

$$\frac{\partial E}{\partial Q_i} = 0 \quad \text{对于所有坐标 } i$$

1) 这里引证 Marcelin 的两篇著作^[16], 后一篇是作者在第一次世界大战中牺牲以后发表的。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_r^2} < 0 \quad \text{对于某一坐标 } Q_r \quad (2-8)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial Q_j^2} > 0 \quad \text{对于所有其它坐标 } Q_j \quad (j \neq r)$$

沿着坐标 Q_r 过渡态能量取极大值, Q_r 为反应坐标, 沿着所有其它坐标过渡态能量取极小值。因此研究靠近过渡态的反应途径时所选用的坐标自然是简正坐标集^[23,24], 在势能的二次展开中它们之间没有非对角项[见(2-7)式]。这种简正坐标还可以使动能对角化。通常所用的内坐标(键长和键角)不能用于定义过渡态, 因为它们难以满足(2-7)式。应该注意到, (2-7)和(2-8)式的解 Q_j 如同所有简正坐标一样与原子的质量有关。

Murrell 和 Laidler 曾经指出^[25], 即使在有几个对称性等价的反应物或产物的情况下, 过渡态结构也只能处在一个反应坐标上。的确, 如果对于两个正交的坐标, 此结构都是局部极大, 就会容易地找到不同的坐标具有较低活化能。其直接的结果是排除了某些高对称性的过渡态(简并鞍点, 如“桩锤型”鞍点^[4]), 三角形 D_{3h} 结构就是这种情况, 就象下图中发生的



此时发现沿着这个三角形的两个简正坐标 e' 的势能面的曲率是正的^[25]。因而这个三角形是个次极小, 不是过渡态结构, 它应当是非对称的。近似的能量等值线图已示于图 2-4 中。同样地, 在 $H + H_2$ 交换反应中, 尽管三角形的 H_3 是一个垒起点, 但它不是过渡态结构。在适当地考虑统计因子(由反应物形成的活化络合物等价形式的数目)的基础上, 由此结果所作

推论也进行过考察^{[26]D}。因而在确定高对称性的过渡结构时必须当心!

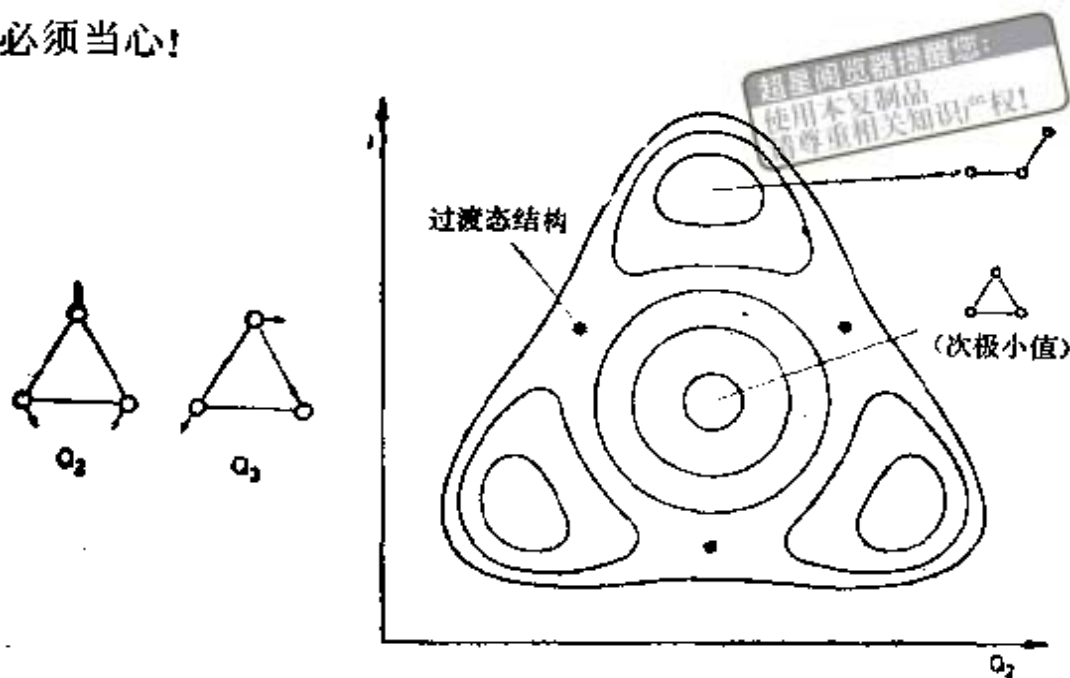
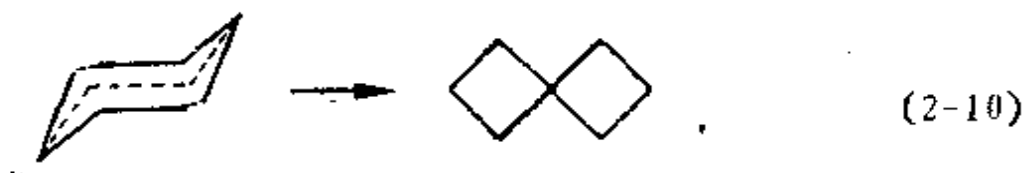


图 2-4 臭氧的能量等值线的示意图^[25]选择两个 Q^* 为坐标

曾经把这种考虑进一步应用到过渡“向量”^[28]，即过渡态处最负曲率 (Q_i) 的方向，已如前所述，首先它不能是简并的简正方式。此外，有一个对称操作，能使产物的一种形式转变成另一种形式。过渡态向量就必须在这个操作下是不变的。例如，从椅式环己烷变成扭船式环己烷的构象转化中

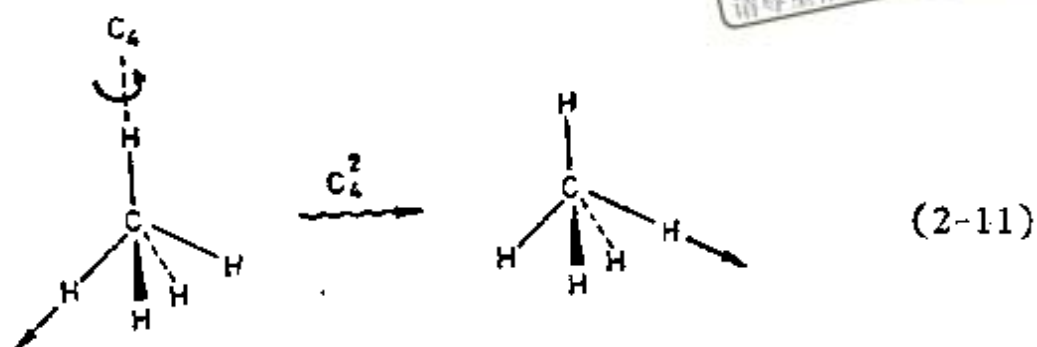


椅型构象在 (2-10) 中所示图的平面反映下的不变性，要求过渡向量属于 C_2 点群的 a_1 不可约表示，并且，如果有任何一个

1) 近期 Pollack 和 Pechukas^[27] 也曾指出，在不考虑统计因子的情况下，对称性数目可以应用在无限制反应的速率理论中。

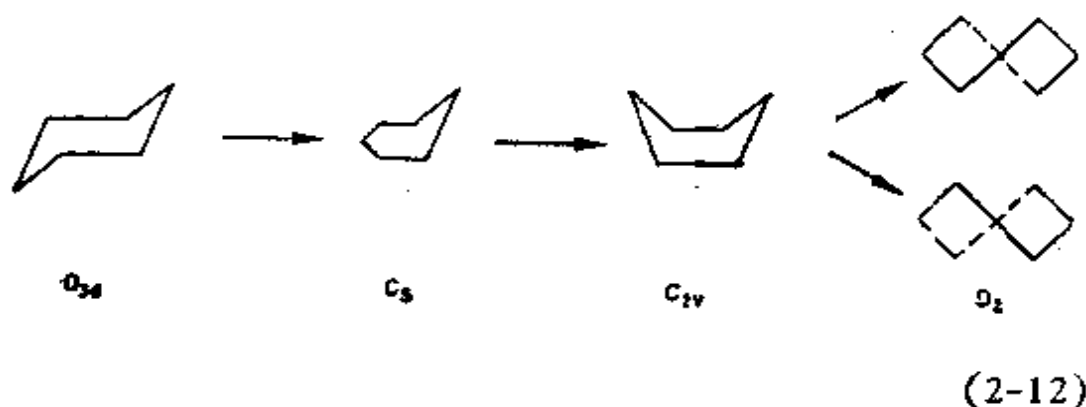
* 原书误为 B' ——译者注。

对称操作能使产物转换成反应物，则过渡向量必须在这个操作下变号。例如，可以推测取代反应 $H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H$ 能在反演操作下实现(实际上是个高能量过程)



然而,通过 C_{4v} 过渡态不能实现反演,因为在 C_{4v} 点群中不存在这样的表示,它在联系反应物和产物的操作 C_2 的作用下是反对称的。

最后, Pechukas^[29] 指出沿着“最陡下降”途径(见 2.4 节)直至达到稳定点以前核构型的对称性必须是守恒的(或保持不变的)。因此,如果一个过渡态是由最陡下降途径直接与反应物和产物相连接的鞍点,其对称性就被限制在反应物和产物共有的那些对称性之内。我们再回到(2-10)式,初看起来,很明显这个原理排除了 C_1 , 在由 D_{3d} 椅式转变为 D_2 扭船式的过程中把“沙发”结构作为过渡态的可能性



但 C_1 结构并不是直接通过最陡下降与 D_2 产物相连接的,只

是与 C_{2v} 船式结构直接连接, 然后, 它通过具有新对称性的两个准转动最陡下降途径分道变成两个扭船式产物, 因而 C_2 沙发仍是一个潜在的过渡态。

超星阅读器
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

2.4 反应坐标的不同类型

反应“途径”或反应“坐标”一词包含着很多不同的可能性^[4,30,31]。

最陡下降或最小的最陡上升途径^[32,33] (图 2-5)

如果从过渡结构出发, 体系沿着最陡的斜面向着反应物或产物的能谷运动。该途径总是垂直于能量等值线的, 并指向势能的负梯度方向, 但过渡结构这一点例外, 这里要选择最

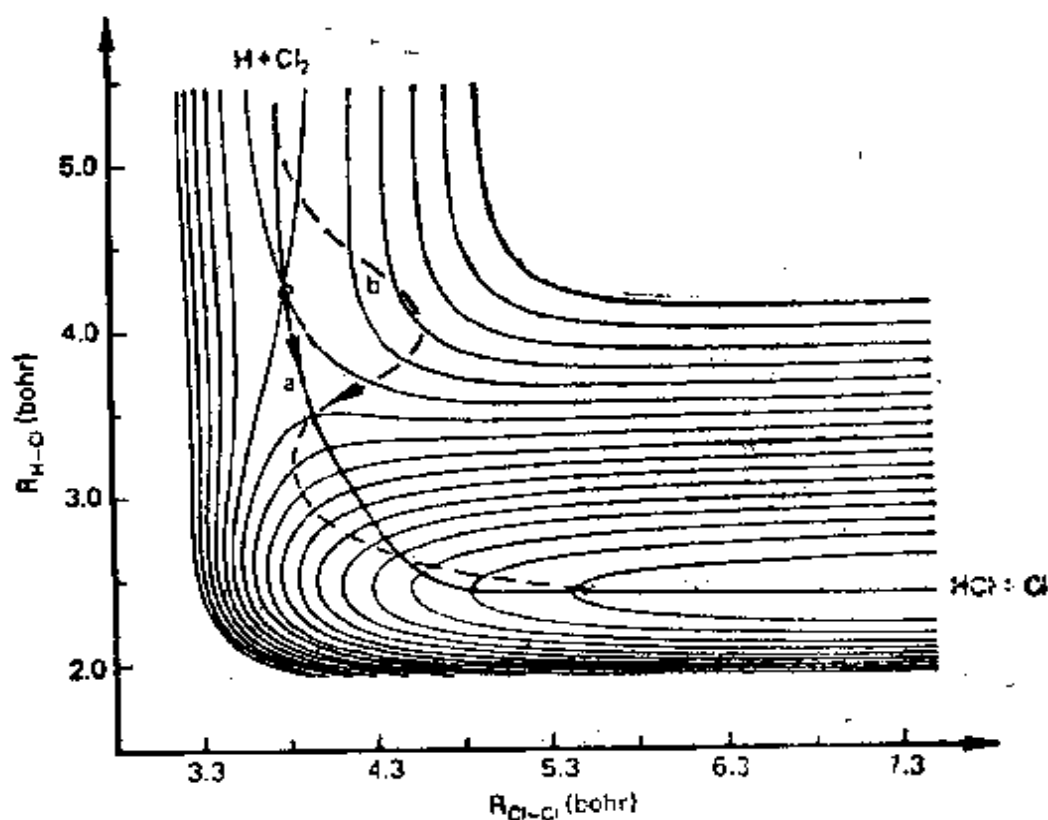


图 2-5 $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ 反应^[33]的 LEPS 势能面, 最陡下降途径 (a) 和最小能量途径 (b)

负曲率方向 Q_r 。 如果在一个局部区域上画一条垂直于这个途径的线，那么沿着这条垂直线的势能在垂直线它与最陡下降途径的交点处有一个极小。

图 2-6 说明了极端简单情况下的最陡下降途径^[31]，这里等值线是些圆圈，出发点 x_0, y_0 具有能量 E_0 (2.24 单位)，在 E_0 附近能量的变化由下式给出

$$\Delta E = m_x \Delta x_0 + m_y \Delta y_0 \quad (2-13)$$

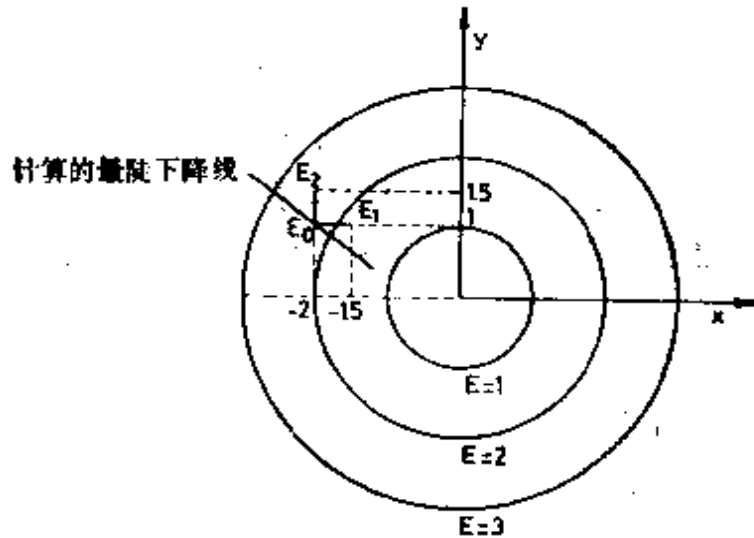


图 2-6 确定圆形等值线的最陡下降途径，起点是 E_0 ，由此出发经过小的增量到 E_1 和 E_2 。

为了得到 m_x (-0.88) 和 m_y (0.52) 的值需要将两个分开的点 1 ($E_1 = 1.80$) 和 2 ($E_2 = 2.50$) 的值分别代入上式，因此在 (x_0, y_0) 邻域的最陡下降线由下式确定

$$\Delta y = + \frac{m_y}{m_x} \Delta x \quad (2-14)$$

其斜率 (-0.59) 接近正确的值 (-0.50)。 如果采用无限小的增量就可得到正确值。等值线的切线方程为

$$\Delta y = - \frac{m_x}{m_y} \Delta x \quad (2-15)$$

得出最陡下降“途径”则需要用最陡下降线上的一个相邻点上

重复这种计算。一点点连续下去，这样方法可以避免累加误差(见 2.5 节)。

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

内禀反应坐标^[34]

这也是最陡下降途径，它需要通过反应物、过渡态和产物。

极小能量途径^[32,33,35]

这是一些基本的途径，它所选择那个反应坐标能使能量比其它坐标的都低，结果存在两个主要坐标 x 和 y ，其一满足条件：

当试探点 $x > x_c$ 时

$$\frac{\partial E(x,y)}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial^2 E(x,y)}{\partial y^2} > 0 \quad (2-16a)$$

这里 x_c 是假设的鞍点位置。当试探点 $x \leq x_c$ 时

$$\frac{\partial E(x,y)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 E(x,y)}{\partial x^2} > 0 \quad (2-16b)$$

这样的反应途径可以导致扭结乃至不连续，特别是可能无秩序地偏离最陡下降途径(图 2-5)。后者是真正的极小能量途径或最低能量途径。

经典轨迹

前面的途径都对应于在势能面上无限缓慢运动(动量为零)的一组原子，与此不同，经

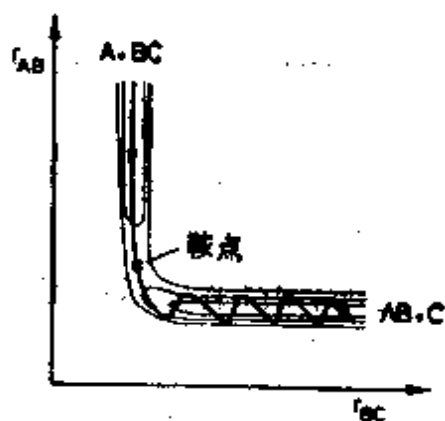


图 2-7 具有前置势垒的放热反应 $A + BC \rightarrow AB + C$ 在势能面上的动态轨迹

典轨迹是由解反应物的运动方程而得到的，解方程时需要合适的初始条件，其中包括核的起始动量。结果，动态学效应，如象离心力迫使分子沿着不同于最陡下降的途径前进。这个轨迹可能相当长（见图 2-7^[36]），因为分子就象弹子球一样——一会儿反弹到脊背上，一会儿冲下斜坡，在这个意义上最陡下降途径成了“最小反应途径”^[37]。

2.5 计算反应途径的梯度法和其它方法

寻找过渡态的准确位置[由于方程(2-8)的第一个]以及精确地绘制最陡下降反应途径（因为它沿着能量 E 的负梯度方向），二者都需要精确的计算能量梯度 $\partial E/\partial Q_i$ 。计算这种梯度变化的解析方法已经建立起来，特别是在 Pulay^[38-42] 的推动下，利用梯度计算得到反应坐标是特别有意义的。

尽管我们这里讨论的是动量为零的体系，但原子质量的影响已通过选择质量加权笛卡儿坐标而间接地包括进来

$$x_i = \sqrt{M_i} X_i \quad (2-17)$$

否则选择笛卡儿坐标本身

$$X_1, \dots, X_n \quad (2-18)$$

就会把原子质量的影响完全排除在外，在前一种情况下最陡下降途径或内禀反应坐标（见 2.4 节）会稍微不同，例如，对于 $T + CH_4$ 和 $H + CH_4$ 这两个体系¹⁾，每一条途径对应一个动态轨迹，这里指粒子每前进无限小一段距离后其速度应减少到零^[43]。

与所用的坐标系无关，这些方法获得最陡下降途径或某些处理过的反应坐标的方法可以分为两类，一种方法是从过渡态出发逐渐向反应物和产物推进，一种方法是将反应物和

1) 见文献 [43] 的图 6 和图 7。

产物连接起来。

从过渡态出发的方法

在这种方法中,计算分两部分:(1) 确定过渡态;(2) 确定通往反应物和产物的途径。确定过渡态位置,最常用的方法是通过取梯度的模极小^[39,44,45]

$$|g \cdot g| = |\nabla E \cdot \nabla E| \quad (2-19)$$

在求此问题的极小值时,会遇到出现极大或极小任何一种驻点的困难;如在图 2-8 中说明的二维情况^[45](在一定的情况下它甚至也可能导致不定常的点^[44])。因而,当在所需要的鞍点附近存在次极小值时,这种搜索法可能是困难的。有时可以直接用对称性来优化中间体的结构,这个中间体的结构很可能非常接近过渡结构^[46]。

一旦过渡结构或者一个近似的过渡结构由此确定,得到最陡下降途径的手续是很简单的^[47],就象在 2.4 节所描述的简单情况那样。沿着势能梯度让向量移动一小步

$$Q_1 = Q_0 - a \text{grad} E, \quad (2-20)$$

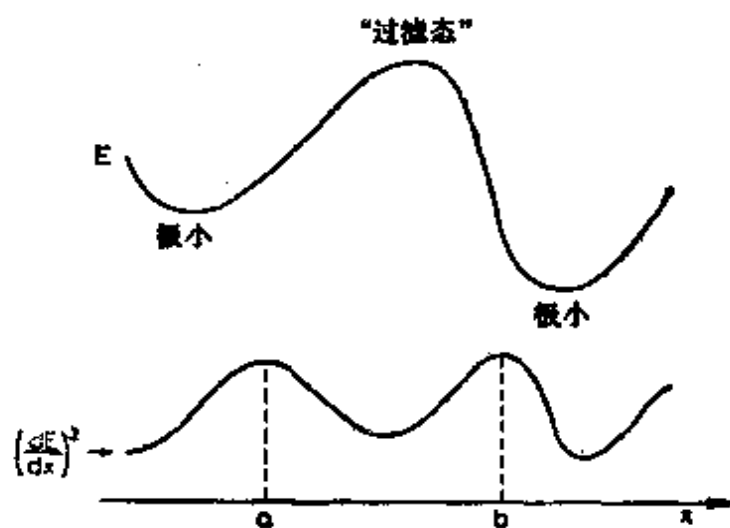


图 2-8 用梯度模搜索可能导致极小值(若 x 选在 a, b 区间之外)而不是所需要的过渡态^[45]

其中 α 作为可调参数, $\text{grad } E_0$ 是出发点 Q_0 的值。

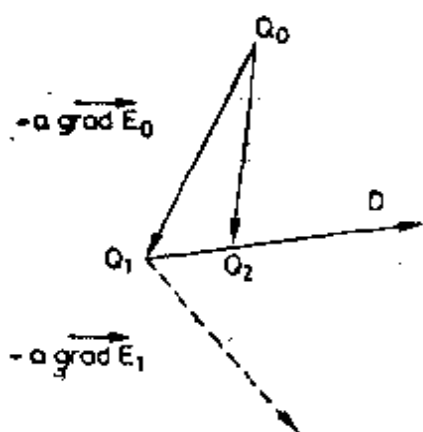


图 2-9 用小向量近似得出反应坐标的梯度法^[47]

然而,为了补偿在 Q_0 和下一点 Q_1 之间的梯度的可能变化,令向量 Q_0Q_1 沿 D 方向回摆

$$D = \frac{\text{grad } E_1}{|\text{grad } E_1|} - \frac{\text{grad } E_0}{|\text{grad } E_0|}$$

(2-21)

其中 $\text{grad } E_1$ 是在 Q_1 点的计算值,沿着 D 方向计算三个点,直至通过 Q_2 点处的抛物线拟合,找到能量极小为止。向量 Q_0Q_2 看成是反应坐标的一小段(图 2-9)。

连接反应物和产物的方法

这种方法所根据的原理是,最小能量途径必须以某些连续的方式将反应物与产物连接起来。这种方法的最简单作法是选择任意一个或两个自由度作为独立变量,这些变量从它们的反应物值变到它们的产物值,而且沿着这个途径可以使能量比沿着其它坐标都是极小。这实际上给出了象在 2.4 节所定义的“最低能量途径”,此法有它内在的缺点,对于一个强束缚体系(分子经受内旋转),这种方法是合理的,但对于较复杂的松弛反应物,可能造成一些人为的假象。例如在双变量的情况下,进行优化的变量性质发生突变¹⁾(也见图 2-5 中间的途径 b) 或出现具有明显阻滞效果^[48]而走不通的途径,这

1) 人为造成的这种类型的突变包括:丁二烯顺旋形成环丁烯时 CH_2 基团的突然转动(见 Halgren 和 Lipscomb^[50] 关于精确反应坐标)和 $\text{H}^- + \text{CH}_4$ 取代反应中伞形构型突然张开(见 Ishid 等^[49] 关于精确反应坐标)。

主要是由于变量选得不好。

其它一些方法是想在反应物和产物之间采用某种内插形式(一般是线性插入)。首先,反应物和产物共有的内坐标在从反应物的值变到产物的值可以同时线性地变化^[49],因此得到一个平滑地连接反应物和产物的“线性内坐标”途径。在双分子反应中会遇到一个困难,就是产物的某些坐标一开始是无限的,但它们应当是已知的有限值。另一种方案是,所有核间距本身可以线性变化,从而给出一个“线性同步过渡”的途径^[50]。因此,在垂直于这些途径的方向上进行某些形式的优化时,往往是从试探途径上的最高点出发^[50],或从能量梯度通过次极小的点出发到实际的过渡态^[49],假设这个过渡态就处于附近。

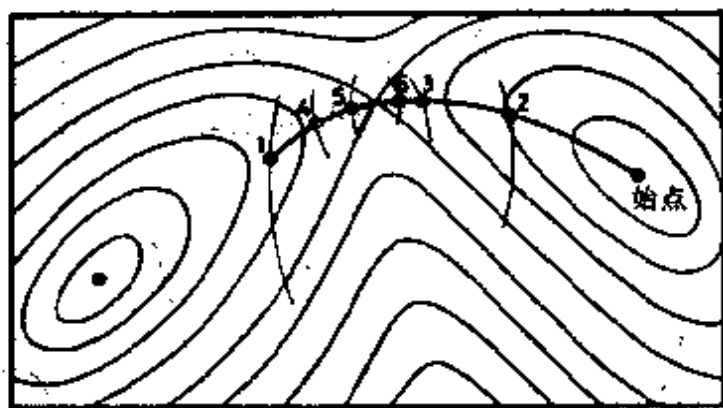


图 2-10 由能谷中一系列上升的点来确定鞍点的位置^[50]。注意点 2 和 3 由点 1 得到,而 4 和 5 由 3 得到

曾经提出了一些得到能量最小途径的其它方法^[51,52], Müller 和 Brown^[52] 建立了一种过渡态定位的方法,即从能谷中的一点开始画一个超球面(它足够大,以致于超出过渡态的假定位置),使之与这个势能超曲面相交。相交曲线上的极小又确定了新的开始点(图 2-10),从新点出发画第二个超球面,如此继续下去。这种数字方法不仅能得到过渡态,而且

提供了一系列点,它们能粗略地指出反应途径。但是,如果过渡态落到搜索的范围之外(不在反应物和产物之间假定的范围内);或者当约束曲线沿一个能量有极大的方向以不适当的角度通过过渡态时, Müller 法本身是不适用的。按 James McIver¹⁾ 的看法“至今还不存在一个容易处理又能自动安全地寻找过渡态的方法”。

超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

2.6 最小运动原理²⁾

1924 年曾经研究过小有有机分子^[53] 热解作用的 Müller 和 Peytral 在法国发表了^[54] “Principe de la moindre déformation moléculaire” (最小分子变形原理),文章谈到反应是以这样一种方式发生的,即原子的键合在初态和终态的差异尽可能的小。1938 年 Rice 和 Teller^[55] 在给出有利降低活化能的条件时说明了“最小运动原理”:原子的最小运动,即它们的位置尽可能小地变化和电子的最小运动,即从原来的价键构型

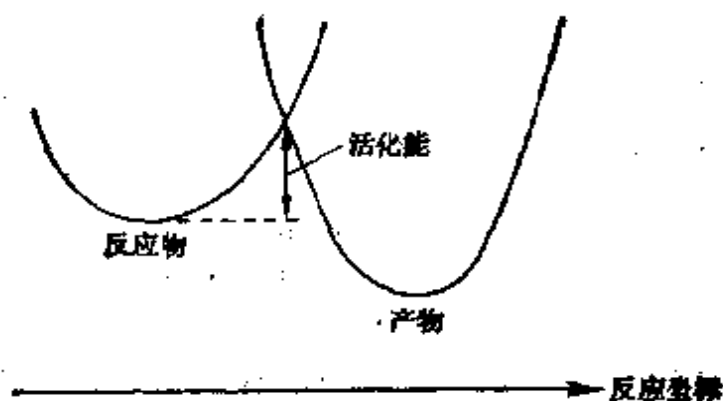


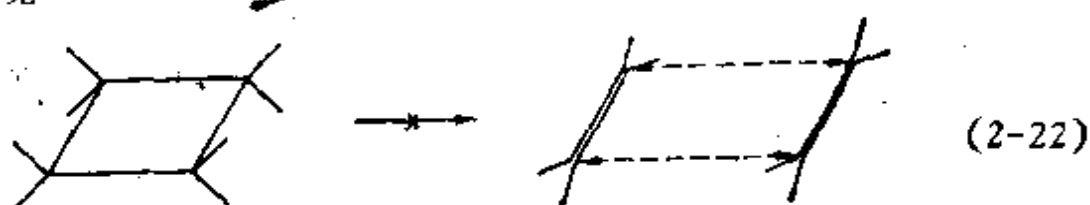
图 2-11 反应物和产物附近的势能面及其交点(因共振或电子“最小运动”效应交点处的活化能还可以降低)

- 1) 私人通讯。
- 2) 这节部分地受 G. Brodsky 未发表的评论所启发, G. Brodsky 是 Harvard 大学学生(1972 年)。

转变成新价键构型时电子轨道不应当变化太大。

在某种意义上，第二个假定笼统地涉及到过渡态电子行为的全部问题。并联想到这样的情况，在一个象反应物和一个象产物的两个非常相似的结构之间共振的过渡态应该使活化能降低。本书的大部分是致力于研究这种电子行为的细节，为此，本节我们就不再往下讨论这方面的问题了。

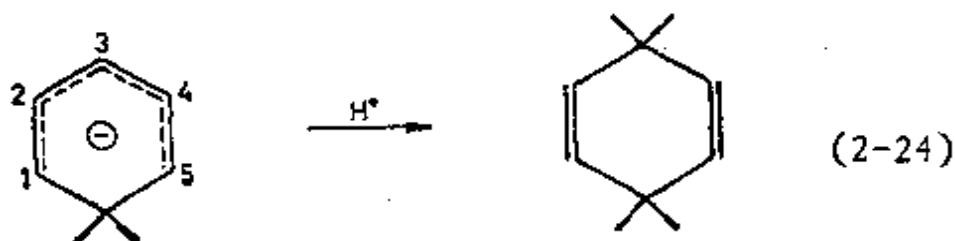
Rice 和 Teller 沿着象抛物线的反应坐标考虑反应物和产物附近的势能来阐明关于原子的最小运动原理，这两个极小越接近，也就是说，途径越短，它们的交点就越低(图2-11)。这种想法的困难在于，多维势能面上直接连接反应物和产物的直线途径很少是最小能量途径。很明显，例如，在环己烷的单分子分解反应中，不能通过将乙烯分子片简单分开而实现



甚至在三原子反应中



这个原理似乎要求当 A 逼近时 BC 键开始拉长，这就使 A 避开了沿着它的途径爬上最高排斥势到 BC (交点的位置高)的必要。已知的能量等值线总是有利于迂迴的途径，而不是这样假定的从反应物到产物的直线途径(图 2-12)。同样，下面的反应从热力学上看是最不利于得到如下产物的著名例子^[36]



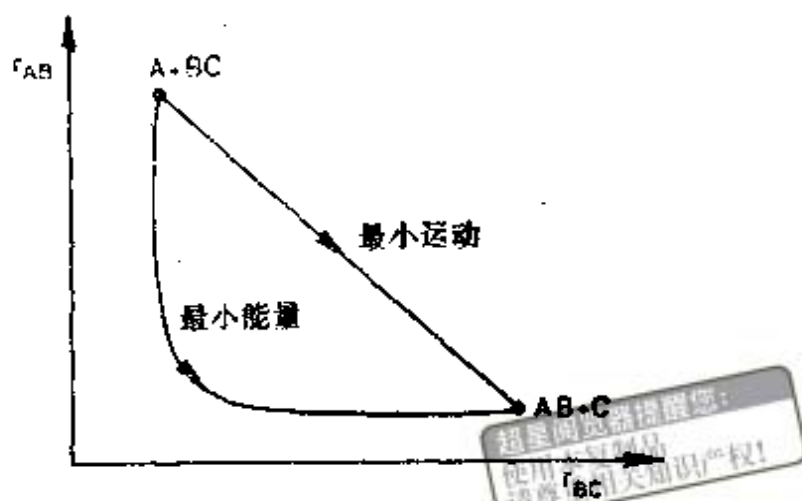


图 2-12 三原子取代反应的最小运动途径与最小能量途径
曲线(见图 2-5 和 2-7 的典型能量等值曲线图)

这可能是由于¹⁰原子 3 上有较大电荷(和较大的轨道幅值)引起的。

近年来经过努力已经为最小运动原理提供了更多的数学基础^[56,58,59]。Ehrenson^[59] 采用对 Cartesian 坐标系中质量加权的原子位移 d_i 的平方和取极小值的办法

$$D_m^2 = \sum_{i=1}^N m_i d_i^2 = \sum_{i=1}^N m_i \{ (x'_i - x_i)^2 + (y'_i - y_i)^2 + (z'_i - z_i)^2 \} \quad (2-25)$$

这里带撇号的坐标是产物的,不带撇号的坐标是反应物的。一种推广的动态最小运动模型也建立了^[60]。

总而言之,尽管最小运动原理还存在着明显的不足,但令人意外的是,它仍然能够正确预言了丁二烯的对旋闭环形成环丁烯的反应,或烯烃的反消去过程形成乙炔的反应^[59]。有人推测最小运动原理在核排斥能的行为与总能量平衡时起作

1) Hiberty 和 Y. Jean 未发表的观察报告,基于分子势能的更精细的观察结果(6.4 节),见文献[57]。

用：判定出现这种情况的确切条件还有待去建立¹⁾。

2.7 过渡态构型的取代基效应和空间效应

将取代基效应看成是对过渡态施加线性能量微扰的假定已经引出一系列重要结论，它们叫做 Thornton 规则^[62]。在一个反应中，Thornton 首先在过渡态分出平行坐标（基本上沿着反应坐标的方向）和另一个垂直坐标。对于反应



常见的能量等值线图(图 2-13^[62]，也可看图 2-5 和图 2-7)表明，平行坐标粗略地对应于三原子体系 ABC 的反对称伸缩坐标



一个垂直坐标是对称伸缩坐标

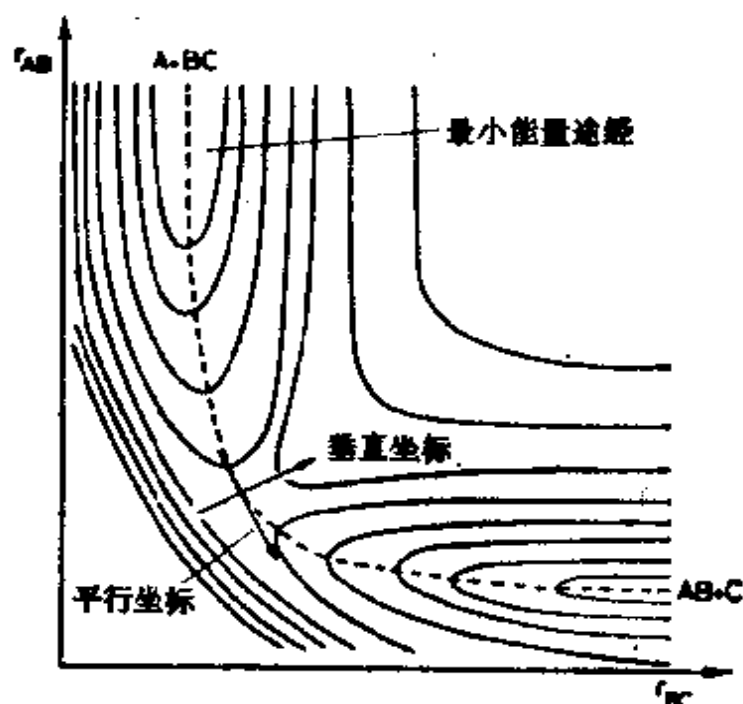


图 2-13 在三原子取代反应的过渡态处的平行和垂直坐标^[62]

- 1) Csizmadia 等^[61]曾论述了一种“反相”规则，其中核和电子的能量[分别相应于(1-1)式中的 V_{nn} 和其它项]沿构象坐标要有相反位相，这里纯核项与其它的部分或完全属于电子的项相比必须占绝对优势。



对多原子体系，可以将同样的概念应用于过渡态的简正坐标 Q_i 上 (2.3 节)。

现在我们考察一下取代一个原子或基团的反应体系。在抛物线型势能的情况下，对过渡态的平行简正坐标 (Q_{\parallel}) 和垂直简正坐标 (Q_{\perp})，我们加上线性微扰能(代数和)。图 2-14 给出的是这种线性微扰沿着 Q_{\parallel} 和 Q_{\perp} 都具有正斜率的结果，过渡态被移到较大的 Q_{\parallel} 和较小的 Q_{\perp} 值的位置处。因而，在能量上对反应坐标有不利影响的取代使过渡态的能量值升高，也就是说，取代更困难。这种取代在垂直坐标上同样也对能量不利(即取代更困难)，使过渡态的能量值降低。如果取代在能量上是有利的，从而使反应坐标易于通过，则结果与上述情况相反。

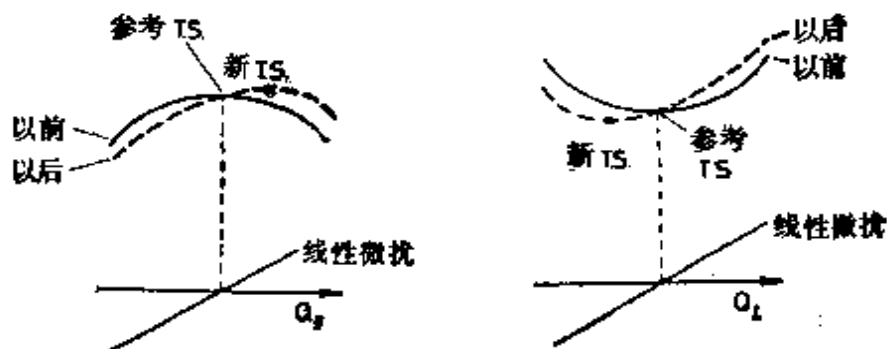
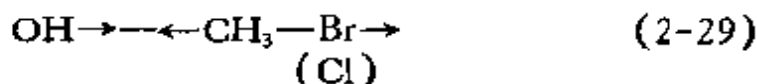


图 2-14 附加具有正斜率的线性能量微扰时，对 Q_{\parallel} 和 Q_{\perp} 的抛物线型势能的影响[叉号表示新过渡态 (T. S.) 的位置]

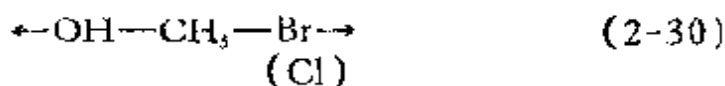
作为一个例子，考虑把下述取代反应中的溴换成氯



由于 CCl 键比 CBr 键强，这个取代在能量上对平行坐标



和垂直坐标



都是不利的 [见 (2-26) 和 (2-27)]。在过渡态上第一个坐标在氯的情况比在溴的情况更靠前了,而第二个坐标更靠后了。结论是,当存在氯时 CO 键应该短些,然而,对于碳-卤键的结论是值得怀疑的¹⁾。实验表明,CH₃Cl 在 D₂O 和 H₂O 中的溶剂分解所显示的动力学同位素效应的确比 CH₃Br 在相同条件下的溶剂分解的动力学同位素效应大^[63],这表明在 CH₃Cl 的过渡态中形成的 OC 键更接近于完成。此模型在确定反应中即将断裂键的长度的方向改变问题上说法含糊,为了消除这一缺点,曾经对于 S_N2 反应过渡态作过一些尝试^[64]。

类似于讨论 Thornton 规则的一些论点可以应用到研究过渡态产生的空间效应,如果通过过渡态的路径与减少分布在反应中的空间张力相对应,将会引起过渡态向前移²⁾。曾经指出^[65],在对酮的亲核加成反应中,也会使过渡态向反应物的方向移动,这里酮增加了“拥挤”程度。事实上,在活化中心被稀疏的大容积基团所包围的极端情况下,以致反应物穿过这些基团所需要的能量是速率控制步骤,过渡态就可能没有任何成键特性。

2.8 Hammond 假设

1955 年 Hammond^[66] 曾假设:“如果两个态,例如,一个是过渡态,另一个是不稳定的中间态,它们在反应过程中相继出现,并且几乎有相同的能量值,它们之间的转变将只涉及分

1) 在后一种情况下,“变长”和“缩短”的说法,必须因卤原子的不同而特殊说明。“变长”是指过渡态时的 C—Cl 键与正常 C—Cl 键伸长的长度要比 C—Br 键与正常 C—Br 键伸长的长度大一些。

2) 见文献 [65]; 对于一个不同的结论,见文献 [66]。

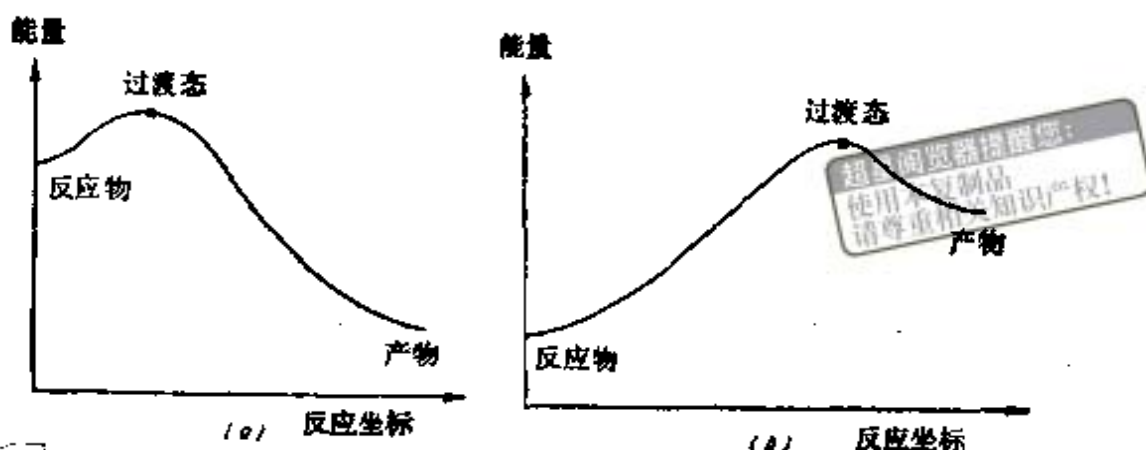
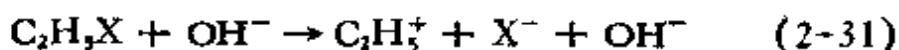


图 2-15 能量曲线 (a) 强放热反应和 (b) 强吸热反应

子结构的微小重排”。这条假设对直接将过渡态的结构与反应物和产物的结构进行比较是非常有用的。

以一个强放热反应为例，它的沿反应坐标的能量曲线大体上与图 2-15(a) 类似：过渡态和反应物几乎具有相等的能量，但在反应坐标上它们也彼此靠近，这与 Hammond 的预言，即过渡态将与反应物相似是一致的。同样地，通常的强吸热反应能量曲线[图 2-15(b)] 要求过渡态与产物具有几乎相等的能量，因此相应的反应坐标也接近，即过渡态应该与产物相似。例如，在溶剂分解 S_N1 反应中，象



为了形成一个正碳离子中间体，假定过渡态与这个离子十分接近，以致使溶剂分解的速率与所形成离子的稳定性发生联系。

Hammond 的这个假设实际上是基于这样一种想法，即沿着反应坐标的势能面的形状可以由简谐势阱的和来逼近(图 2-16)。这种思想实质上在解释最小运动原理(图 2-11)时已经用到。过渡态出现在两个抛物线的交点上，如果我们用提高反应物势阱能量的方法，使此反应是个放热更多的反应，过渡态的能量 ($E^* < E_1^*$) 和位置都会更加接近反应物

($TS_1 \rightarrow TS_2$)。因而,能量上的相近意味着位置上的相近。

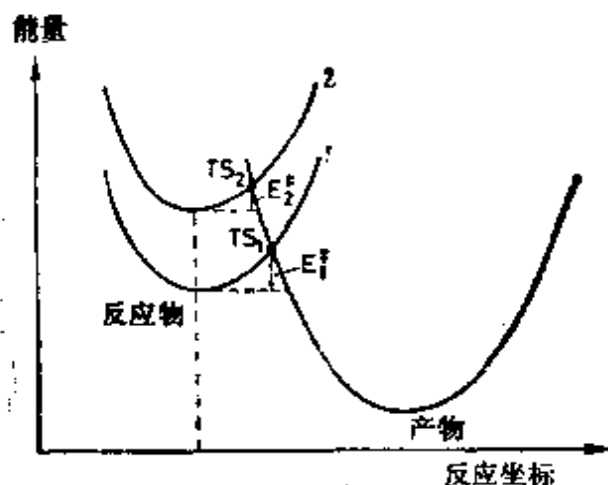


图 2-16 把势能面看作两个简谐势阱的和(放热反应) (TS 代表过渡态)。如果这个反应变成更强的放热反应($1 \rightarrow 2$),那么过渡态的能量和位置会更加靠近反应物 ($TS_1 \rightarrow TS_2$)

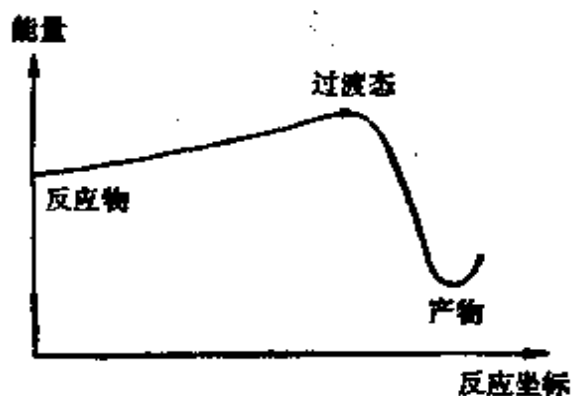
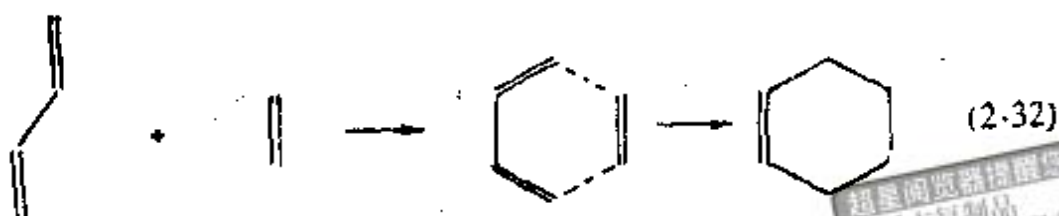


图 2-17 非 Hammond 能量示意图

违反 Hammond 假设势能面需要有特殊的形式,主要是一种形式,即在很大一段反应坐标内势能曲线一直是比较平坦的(图 2-17)。这时相继的几个“态”(初态,终态或过渡态)在能量上的接近不再意味着在结构上的相似了。若对反应有贡献的反应坐标之一的力常数很小时,就会出现这种平坦的曲线。图 2-17 所示的势能面可能适用于象下述反式丁二烯和乙烯之间的 Deils-Alder 反应



反应初期随着反应物的彼此接近,将发生反式到顺式的旋转,这个过程只消耗很少能量;沿着反应途径再往前走很远才是过渡态,它与反应物相差很大. 还有一些值得注意的情况,特别是活化络合物的位置比反应物和产物都高很多(如在 E_c 消除反应中)的情况^[69].

2.9 自由能关系

自由能关系将反应速率同反应物和产物之间的平衡常数联系起来. 这里比 Hammond 假设又深入一步了,因为我们希望将能垒与反应物和产物之间的自由能差联系起来,这里自由能差是由反应物和产物之间的势能差近似表达的. 然而,在 Hammond 假设的谐振势阱处理中已明显看出存在这种关系(图 2-16),该图表明放热较强的反应有较低的活化能.

历史上最早发现的自由能关系是 Brönsted 关系式^{[70] 1)}, Brönsted 和 Pedersen 发现酸催化作用(这里催化剂把质子 H^+ 给予反应体系)的速率 k 与催化剂酸性强度成正比,酸性强度用离解平衡常数来量度(对 XH 酸 $K = [X^-][H_3O^+]/[XH]$)

$$k = GK_{\text{催化}}^{\alpha} \quad (2-33)$$

式中 α 是小于 1 的指数,当作用物不变而改变一系列相似的催化剂时 G 是一个常数. 常数 G 是正在测量其速率 k 的那个反应(和反应条件: 溶剂和温度)的函数. 如果我们将催化剂

1) 按 Evans 和 Polanyi^[71] 的观点,这一发现是由 Sneathelag^[72] 和 Taylor^[73] 首先提出的. Sneathelag 首先指出了酸性强度与催化剂分子活性之间存在着对应关系; Taylor 最早将这种关系定量地关联起来.

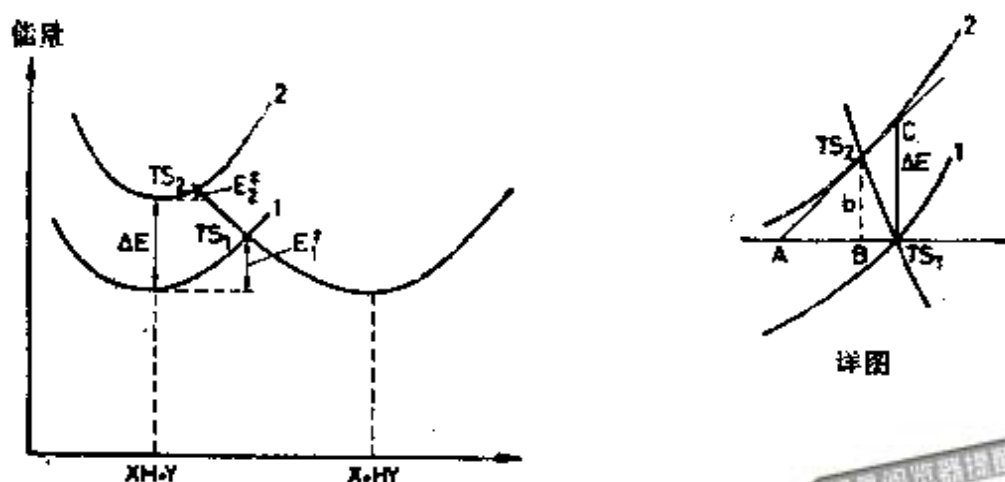
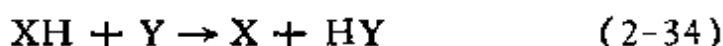


图 2-18 质子转移的势能曲线和活化能改变与 ΔE 之间关系的示意图[长度 b 由 $B \cdot TS_2$ 给定(见详图)]

固定而改变作用物, 则一个包含 $K_{\text{作用物}}$ 的类似的成正比关系也成立。

为了借助势能面来解释 (2-33) 式, 与 Bell 和其他作者一样^[74-77], 我们考虑对于一般质子迁移反应



由于两个抛物线形成的势能(如图 2-16 所示的那样), 图 2-18 给出了这些曲线, 同时给出当反应物和产物之间能量差增加时反应物的位移曲线 (1 \rightarrow 2)。活化能的变化可由下式给出

$$E_2^* - E_1^* = \Delta E - b \quad (2-35)$$

其中 b 是分开的两个过渡态结构 TS_1 和 TS_2 的垂直距离, 如果用 TS_2 点的切线代替曲线, 并且假定产物曲线在 TS_1 和 TS_2 之间是直线(见图 2-18 右侧详图), 测量三角形 $A \cdot C \cdot TS_1$ 中 $A \cdot TS_1$ 的长度和 AB (三角形 $A \cdot B \cdot TS_2$ 中的) + $B \cdot TS_1$ (三角形 $B \cdot TS_1 \cdot TS_2$ 中的) 来计算 b

$$b \left(\frac{1}{s_r} + \frac{1}{s_p} \right) = \frac{\Delta E}{s_r} \quad (2-36)$$

式中 s_r 和 s_p 分别是反应物和产物曲线交点处斜率的绝对值; 因此

$$E_2^* - E_1^* = \Delta E \left(\frac{s_r}{s_r + s_p} \right) \quad (2-37)$$

从而确定了活化能与反应中能量的改变量成正比。

即使我们承认 ΔE 接近反应焓 ΔH (忽略反应物与产物之间零点振动能的差, 在 0K 时, $\Delta E = \Delta H$), 自由能的改变 ΔG 与 ΔH 的比例也需要一个下述类型的“等动力学的”关系^[78]

$$\delta\Delta H = \beta\delta\Delta S \quad (2-38)$$

这里 ΔS 是反应熵。

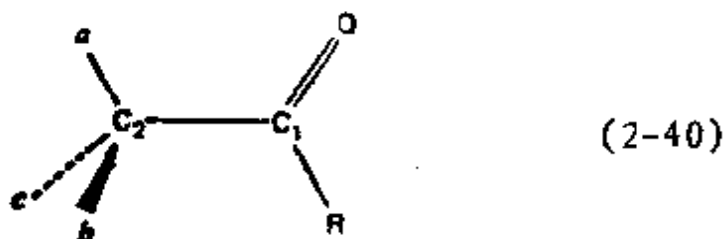
最著名的自由能关系式是 Hammett 方程^[79,80], 取代基对化合物反应能力的效应可以表示成两个因子的乘积, 其中之一 (σ) 是取代基的特性, 另一个 (ρ) 描述该反应的特性。这个方程对取代基影响特别敏感。它的一般形式是

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho\sigma \quad (2-39)$$

σ 与自由能增量(假定是常数)成正比, 而此增量是由给出速率 k 的特定取代基所引起的。利用势能面对它作出的基本解释与对 Brønsted 关系所做的解释必然是非常相似的。

2.10 竞争途径和 Curtin-Hammett 原理

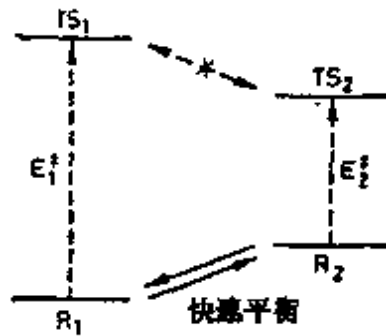
考虑一个有若干构象的反应物, 例如一个非对称的酮



用 NaBH_4 对它进行还原反应, 如果我们想预言产物的分布, 仅仅考虑反应物的最稳定构象就行吗?

Curtin 和 Hammett^[81-83] 回答了这个问题: 如果与不同

构象间的相互转换速率相比,构象体的反应是缓慢的,产物的分布就与这些竞争的过渡态之间的能量差有关。其结果就如同一个单独的起始物具有两个可通行的途径,可示意地表示如下:



(2-41)

超星浏览器提醒
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

最重要的判据是比较反应物相互转换的势垒高度(对于绕酮的 C_1-C_2 键转动能为 5.5 kJ/mol) 与反应的势垒高度(还原反应为 $30-40 \text{ kJ/mol}$),另外一个参数是 TS_1 和 TS_2 之间的能垒高:

1. 如果在该区域内这个能垒比反应物的内能都高,将有两个很明显的可以通过的坳口[见 (2-41) 式和图 2-19 (a)],因为活化能所需要的碰撞能比构象初态之间的相互转换能大得多,两个反应物都可以通过两个坳口之一, R_1 要想通过 TS_2 只要先进行构象体间的相互转换 $R_1 \rightarrow R_2$ 就可以了,产物分布为

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\exp(-E_1^\ddagger/kT)}{\exp(-E_2^\ddagger/kT)} \quad (2-42)$$

这是 Curtin-Hammett 原理的标准表示式¹⁾,它指出从最活泼的构象体得出产物这条途径是优先受到选择的,即使这个构象体的含量不太多。

1) Slanina^[84] 对局部速率过程的活化参数和总体过程速率特性之间的关系进行了研究;也可看文献 [85].

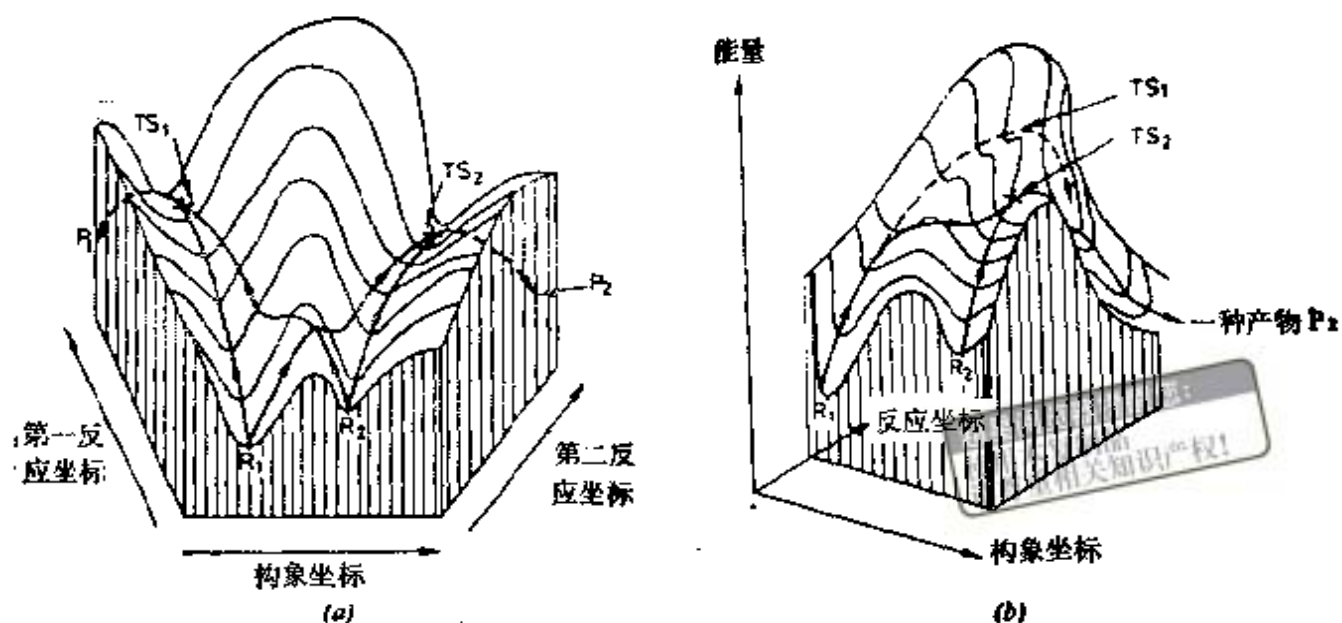
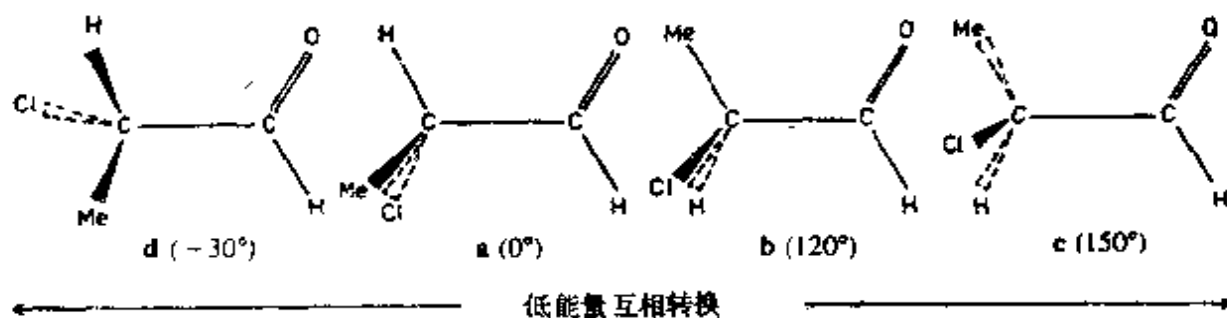


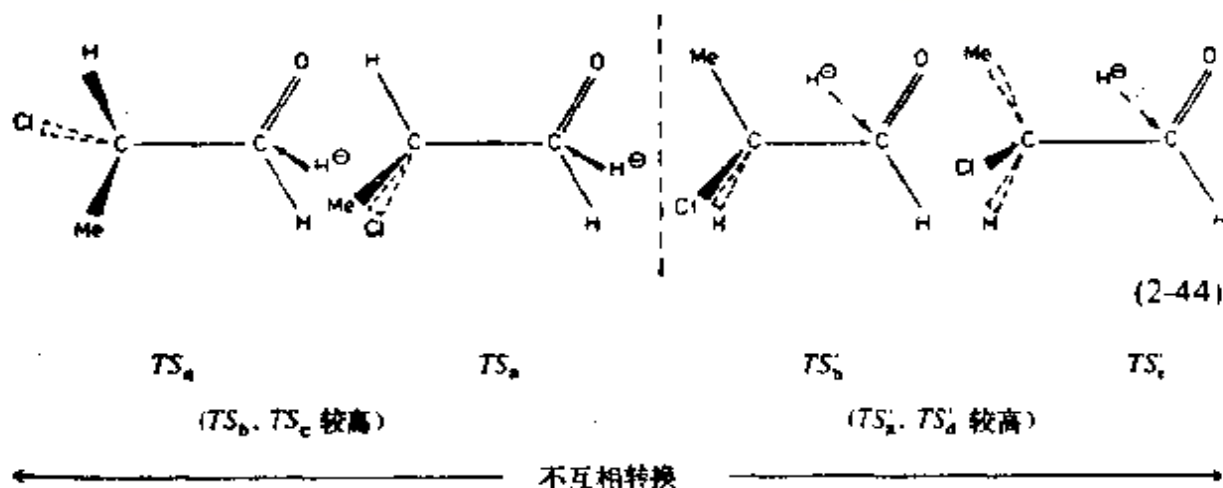
图 2-19 说明 Curtin-Hammett 原理的示意图, 其中不稳定的构象体与较稳定的过渡态相通。(a) 过渡态之间有势垒: 对角线途径, R_1, TS_2 和 R_2, TS_1 , 可认为是遵循最小能量途径的相互转换。(b) 过渡态之间无势垒: 只有当 R_1 没用构象坐标去寻找其通过 TS_2 的最小能量途径时, TS_1 才起反应

2. 如果这个能垒很小, 就只存在一个有效的坳口[图 2-19 (b)], 所有的途径都通过 TS_2 。确实, R_1 不是直接爬向 TS_1 , 而是转向沿着构象坐标的方向, 再通过 TS_2 。得到的唯一产物应该是 P_2 :



(2-43)

作为一个示例，我们考虑氯代丙醛*分子及其四个基态构象(2-43), **a** 和 **b** 两个比较稳定, 但 **c** 和 **d** 仅高 44 kJ/mol 左右. 在有一个负离子 H^- 逼近的情况下, 每一种构象都可以形成一个过渡态, 它们对应于两对截然不同的非对映异构体途径. 我们用带撇号和不带撇号的字母表示它们



正如 Cherest 等所预言的^[86] TS'_b 和 TS'_a 两个稳定的过渡态构型, 并由 Anh 和 Eisenstein 用实验证实^[87].

将 Curtin-Hammett 原理应用于这个反应时, 需要专门考虑 TS'_b 和 TS'_a 这两个鞍点. 这两个坳口处于全然不同的两个途径上, 它们之间没有可能的通道[见图 2-19(a); 内旋转不能使 TS'_b 转化成 TS'_a ; 氢原子不得不绕分子迁移]. 因而这两个非对映体的产物比例仅仅依赖于 TS'_b 和 TS'_a 的比例, 与 **a**, **b**, **c** 和 **d** 的相对能量(尽管相差不大)无关. 更深入一步, 我们来比较只考虑 H^- 从前面逼近时构象 **a** 和 **d** 的行为, 这里 TS'_b 和 TS'_a 之间不存在势垒^[87], 尽管前者能量较高. 如前所述, 这两个构象都通过同一过渡态 TS'_a 并给出相同的产

* 原书误为氯代丙醇——译者注.

物。这个情况与图 2-19(b) 所示的相似, 虽然 d 与 R_2 不同, 在基态构象曲线上它不是次极小, 但却处在 a 的上方。

回到图 2-19(a), 我们还可以用这个图来比较动力学控制与热力学控制¹⁾。正向反应给出的产物 P_1 和 P_2 是不能相互转换的, 它们的比例取决于坳口的高度, 这是动力学控制的逆向反应, 尽管通过 TS_2 的途径是有利的, 然而, 在所得到的产物中 R_1 和 R_2 的比例只与它们的相对能量有关, 这时热力学控制占优势, 因为 R_1 和 R_2 之间的相互转换速率比起反应 $P_1 \rightarrow TS_1$ 和 $P_2 \rightarrow TS_2$ 的实际速率更快。

虽然在正向反应和逆向反应中控制的性质不同, 但“微观可逆性原理”^[89]要求选择通过 TS_1 途径和通过 TS_2 途径的分子的相对数目应该是相同的, 而与反应方向无关。

在一定条件下, 动力学控制得到的产物在比例上与热力学控制所预言的类似(但不同)。对于有“晚到”的过渡态就会出现这种情况, 其中相互转换的势垒类似于不同构象产物之间的势垒, 由于 $E_2^* - E_1^*$ 接近于 $P_2 - P_1$, 出现了产物变化控制^[90]。

参 考 文 献

- [1] S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 235 (1972).
- [2] G. Herzberg, "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules" (Van Nostrand, New York, 1966), Fig. 166.
- [3] S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, in "The New World of Quantum Chemistry", edited by B. Pullman and R. Part (Reidel, Dordrecht, 1976), p. 213.
- [4] P. G. Mezey, in "Applications of MO Theory in Organic Chemistry", edited by I. G. Csizmadia (Elsevier, Amsterdam, 1977), p. 127 and Fig. 17.

1) 有关热力学和动力学控制的讨论, 见文献[88]。

- [5] A. H. Andrist, *J. Org. Chem.*, **38**, 1772 (1973).
- [6] R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell, and R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7091 (1970).
- [7] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, and G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2597 (1954); M. Szwarc, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 87(1969).
- [8] N. L. Owen, in "Internal Rotation in Molecules", edited by W. J. Orville-Thomas (Wiley, New York, 1973) Section 6.15.
- [9] J. E. Baldwin, A. H. Andrist and R. K. Pinschmidt, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 402 (1972).
- [10] J. P. Lowe, *J. Chem. Ed.*, **51**, 785 (1974).
- [11] S. Arrhenius, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **4**, 226 (1889); K. J. Laidler, "Chemical Kinetics" (McGraw-Hill, New York, 1965), p. 50.
- [12] Y. Jean, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 11 (1980).
- [13] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935).
- [14] M. G. Evans and M. Polanyi, *Transact. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).
- [15] K. J. Laidler, "Chemical Kinetics" (McGraw-Hill, New York, 1965), pp. 85, sqq.
- [16] M. Menzinger and R. Wolfgang, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **8**, 438 (1969).
- [17] W. F. K. Wynne-Jones and H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 492 (1935).
- [18] R. A. Grieger and C. A. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7149 (1970).
- [19] C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 635 (1972).
- [20] P. Kohnstamm and F. E. C. Scheffer, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam (Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam)*, **13**, 789(1910).
- [21] R. Marcellin, *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*, **157**, 1052 (1910); *Annales de Physique* **3**, 120 (1915).
- [22] F. K. Fong, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7645 (1974).
- [23] J. N. Murrell and K. J. Laidler, *Transact. Faraday Soc.*, **64**, 371 (1968).
- [24] R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **48**, 323 (1968); M. R. Wright and P. G. Wright, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4394 (1970); P. G. Wright and M. R. Wright, *ibid.*, **74**, 4398 (1970).
- [25] J. N. Murrell, in "Quantum Theory of Chemical Reactions", Vol. 1, edited by R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, and A. Veillard (Reidel, Dordrecht, 1980), p. 161; J. N. Murrell and S. Farantos, *Molec. Phys.*, **34**, 1185 (1977); J. N. Murrell, *J. Chem.*

- Soc. Chem. Commun.*, 1041 (1972).
- [26] J. N. Murrell and G. L. Pratt, *Transact. Faraday Soc.*, **65**, 1680 (1969); K. J. Laidler, in "Reaction Transition States", edited by J. E. Dubois (Gordon and Breach, London, 1970), p. 23.
- [27] E. Pollak and P. Pechukas, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2984 (1978).
- [28] R. E. Stanton and J. W. McIver, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3632 (1975); J. W. McIver, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 72 (1974).
- [29] P. Pechukas, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1516 (1976).
- [30] K. Muller, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **19**, 1 (1980).
- [31] D. J. Wilde, "Optimum Seeking Methods" (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1964).
- [32] E. A. McCullough and D. M. Silver, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4050 (1975).
- [33] N. M. Witriol, J. D. Stettler, M. A. Ratner, J. R. Sabin, and S. B. Trickey, *J. Chem. Phys.*, **66**, 1141 (1977).
- [34] K. Fukui, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4161 (1970); K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1 (1975), footnote 13; K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 353 (1981).
- [35] P. Mathias and W. A. Sanders, *J. Chem. Phys.*, **64**, 388 (1976).
- [36] J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 161 (1972).
- [37] N. H. Hijazi and K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, **58**, 349 (1973).
- [38] P. Pulay, in "Applications of Electronic Structure Theory", edited by H. F. Schaefer (Plenum, New York, 1977), Chapter 4.
- [39] A. Komornicki, K. Ishida, K. Morokuma, D. Ditchfield, and M. Conrad, *Chem. Phys. Lett.*, **45**, 595 (1977).
- [40] C. Leforestier, *J. Chem. Phys.*, **68**, 4406 (1978).
- [41] J. D. Goddard, N. C. Handy, and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1525 (1979).
- [42] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, *Internatl. J. Quant. Chem.*, Proceedings 13th International Symposium Quantum Chemistry (Interscience New York, 1979) p. 226.
- [43] C. Leforestier, D. Sc. thesis, Université de Paris-Sud, Orsay, France, 1979, p. 6.
- [44] J. W. McIver, and A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
- [45] D. Poppinger, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 550 (1975).
- [46] Y. Jean, L. Salem, J. S. Wright, J. A. Horsley, C. Moser, and R. M. Stevens, *Pure Appl. Chem. Suppl.*, **1**, 197 (1971); L. Salem, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 322 (1971).
- [47] K. Ishida, K. Morokuma, and A. Komornicki, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2153 (1977).
- [48] M. J. S. Dewar and S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4291

- (1971).
- [49] A. Komornicki and J. W. McIver, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5798 (1974).
- [50] T. A. Halgren and W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.*, **49**, 225 (1977).
- [51] J. Pancir, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 1112 (1975).
- [52] K. Müller and L. D. Brown, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, **53**, 75 (1979).
- [53] J.-A. Muller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **45**, 438 (1886); E. Peytral, *ibid.*, **29**, 39 (1921).
- [54] J.-A. Muller and E. Peytral, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, **179**, 831 (1924).
- [55] F. O. Rice and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **6**, 489 (1938); *ibid.* **7**, 199 (1939); J. Franck and E. Rabinowitch, *Z. Elektrochem.*, **36**, 794 (1930).
- [56] J. Hine, *J. Org. Chem.*, **31**, 1236 (1966).
- [57] A. J. Birch, A. L. Hinde, and L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3370 (1980).
- [58] O. S. Tee, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7144 (1969); O. S. Tee and K. Yates, *ibid.*, **94**, 3074 (1972); O. S. Tee, J. A. Altmann, and K. Yates, *ibid.*, **96**, 3141 (1974).
- [59] S. Ehrenson, in "Chemical and Biochemical Reactivity," edited by B. Pullman (Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem, 1974), p. 113.
- [60] S. Ehrenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6081 (1976).
- [61] I. G. Csizmadia, G. Theodorakopoulos, H. B. Schlegel, M. H. Whangbo, and S. Wolfe, *Can. J. Chem.*, **55**, 986 (1977).
- [62] E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2915 (1967).
- [63] C. G. Swain and E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 822 (1962).
- [64] J. C. Harris and J. L. Kurz, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 349 (1970).
- [65] C. G. Swain and N. D. Hershey, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1901 (1972).
- [66] W. J. Le Noble and T. Asano, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1778 (1975).
- [67] W. T. Wipke and P. Gund, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8107 (1976).
- [68] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
- [69] D. Farcasiu, *J. Chem. Ed.*, **52**, 76 (1975).
- [70] J. N. Brønsted and K. J. Pedersen, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **108**, 185 (1924).
- [71] M. G. Evans and M. Polanyi, *Transact. Faraday Soc.*, **32**, 1333 (1936).
- [72] H. C. S. Sneath, *Z. Elektrochem.*, **18**, 559 (1912).

- [73] H. S. Taylor, *Z. Elektrochem.*, **20**, 201 (1914).
- [74] J. Horiuti and M. Polanyi, *Acta Physicochim. URSS*, **2**, 505 (1935).
- [75] R. P. Bell, *Proc. Roy. Soc. A* **154**, 414 (1936); R. P. Bell, "The Proton in Chemistry", (Methuen, London, 1959), Chapter 10.
- [76] M. G. Evans and M. Polanyi, *Transact. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938).
- [77] M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", (McGraw-Hill, New York, 1968), Section 8.3.
- [78] O. Exner, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **10**, 411 (1973).
- [79] L. P. Hammett, *Chem. Rev.*, **17**, 125 (1935); *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 96 (1937); *Transact. Faraday Soc.*, **34**, 156 (1938).
- [80] R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2729, 3120 (1952).
- [81] D. Y. Curtin, *Rec. Chem. Progr.*, **15**, 111 (1954).
- [82] E. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", (McGraw-Hill, New York, 1962), p. 151.
- [83] H. Kagan, "Organic Stereochemistry" (Edward Arnold, London, 1979), p. 134.
- [84] Z. Slanina, *Coll. Czech. Commun.*, **42**, 1914 (1977).
- [85] J. I. Seeman and W. A. Farone, *J. Org. Chem.*, **43**, 1854 (1978); N. S. Zefirov, *Tetrahedron*, **33**, 2719 (1977).
- [86] M. Chérest, H. Felkin, and N. Prudent, *Tetrahedron Lett.*, 2201 (1968).
- [87] N. T. Anh and O. Eisenstein, *Nouv. J. Chimie*, **1**, 61 (1977).
- [88] R. Bentley, "Molecular Asymmetry in Biology", Vol. I (Academic, New York, 1969), p. 75.
- [89] O. K. Rice, "Statistical Mechanics, Thermodynamics and Kinetics" (Freeman, San Francisco, 1967), Chapter 17.
- [90] W. G. Dauben, G. F. Fonken, and D. S. Noyce, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2579 (1956).

第三章 活性种和重要的中间物的电子结构



详细了解可能存在的反应中间物的电子结构是确定反应途径的先决条件。所谓“电子结构”，按分子轨道理论指的是体系的基态和激发态的电子组态；按价键理论则指的是适当的共振形式。无论在哪种情况下，正确的态函数都必须按组态或共振形式适当的加权组合来确定。

对于大多数闭壳层分子，这种描述是简单的：平衡构型相应于单重基态，激发态与它充分分开。但是在某些不太稳定的体系中，例如正碳离子，可能出现涉及相邻价键结构的有趣的构象问题。

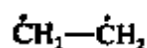
然而，对于“开壳层”分子，情况则不同了，所谓“开壳层”指的是提供给电子的较低能级的价原子轨道或杂化轨道比已有的电子对总数还多。例如在亚甲基中，碳的两个电子可以在碳的两个轨道（一个 p 轨道，一个 sp^2 杂化轨道）之间进行选择。氧分子中的两个电子也可以在由两个氧原子所形成的两个反键的 π 型分子轨道之间进行选择。对于这种体系，可以构成很多能量较低的态。本章我们讨论下面几个分子：



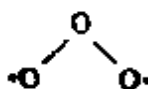
亚甲基及其环状衍生物



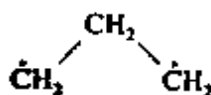
氧



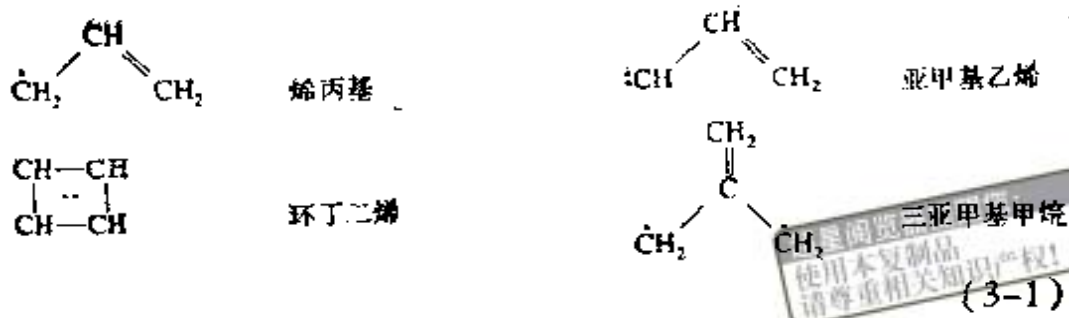
扭转乙烯
(二亚甲基)



臭氧



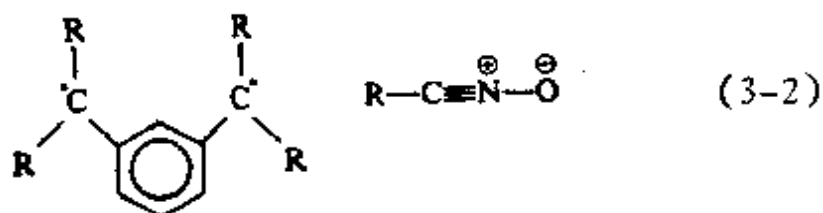
三亚甲基



除烯丙基之外，这些分子都属于叫做双自由基的一类分子。Berson^[1] 把它定义为“比标准价键规则所允许的键数少一个键的偶电子分子”。

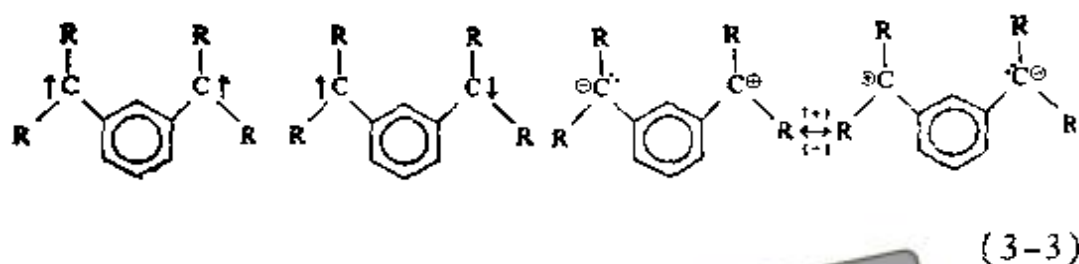
3.1 双自由基和两性离子以及双自由基和两性离子的四种态

考虑烃类分子和氧化脒



通常认为前者(“Schlenk 双自由基”)是三重态的双自由基^[2]，后者是两性离子或“1,3 偶极子”^[3]。但是，经过细心观察就会发现这种描述是有限度的。我们可以想象出对每个分子都可以得到不同描述的电子分布。对于烃来说，除了配对的和不配对的奇自旋这两种常规的描述以外，还有两种共振结构，即一个碳原子单独占有这个电子对表现为负端，而另一端则是正的。这些结构可以形成同相和反相的组合[见(3-3)]。对于氧化脒，可以把氧上的电子对拆开，形成两个不配对的电子结构(自旋平行或反平行)，甚至可以全部拿走氧上的电子形成一个负碳原子，得到一个相反极化的两性离子描述[见

(3-4)]¹⁵.



Schienk 的双自由基和 1,3 偶极子的这四种不同描述对应于四种不同的电子态^[4,5]。此外,尽管在双自由基和两性离子中它们的排列次序不同,但是,在这两个体系中都出现同样的四种态:(1)三重“双自由基”态,具有自旋平行的两个未配对电子;(2)单重态双自由基,但具有两个自旋反平行的未配对电子;(3)“两性离子”或“离子对”单重态,电荷在一个方向被极化;(4)“两性离子”或“离子对”单重态,具有相反的极化作用(后两种态还有另一种描述方法,即分别与极化相反的两个结构之间的同相和反相共振相联系的一对两性离子态;见 1.3 节)。

这四种态的量子力学描述比较简单^[4],两种极限情况是有意义的,提供给未配对电子的两个单占据轨道(尽管不一定是定域的)属于分子点群的不同对称表示(非均匀对称的双自由基)。这对于腈的氧化物也是对的,此时这两个轨道是相

1) 基态氧化腈,存在另一种共振方式, $R-\overset{\ominus}{C}\equiv N-\overset{\oplus}{O}$ 。也可见 6.3 节。

互正交的 π 轨道^{[6] 1)}(分子轴为 x 轴)

$$\begin{aligned} a &= 0.68\phi_C^x - 0.67\phi_N^x + 0.30\phi_O^x && \text{(较高)} \\ b &= 0.56\phi_C^y + 0.21\phi_N^y - 0.80\phi_O^y && \text{(较低)} \end{aligned} \quad (3-5)$$

那么这四个态描述如下:

3ab (双自由基三重态: 一个电子在氧上; 碳和氮原子竞争另一个电子)

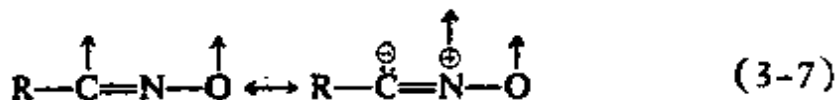
1ab (双自由基单重态: 一个电子在氧上; 碳和氮原子竞争另一个电子)

$^1b^2 - \lambda^1a^2$ (较低的两性离子单重态; 电子对基本上是在氧上; $\lambda > 0$ 氮上是空穴)

$^1a^2 + \mu^1b^2$ (较高的两性离子单重态; 电子由碳和氮共享; 氧上是空穴) $\mu > 0$

(3-6)

$^1a^2$ 态中氧原子上较小的加权值表明高能量的最后一个态, 事实上可能用共振结构 $R-\overset{\ominus}{C}=\overset{\oplus}{N}-\overset{\oplus}{O}$ 来描述比用 (3-4) 的 $R-\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{N}=\overset{\oplus}{O}$ 来描述更好. 类似地, 由组态 ab 给出的电子描述表明, 象 (3-4) 中的单个共振结构不足以描述双自由基态



方程 (3-5) — (3-7) 事先向我们展示了将分子轨道理论与共振论相互联系有哪些优点:

分子轨道组态可以指出应该相干的共振结构.

它们也可以指出未成对电子所处的平面: 氧和氮上的未

1) 与文献[7]比较, 轨道 a 似乎有错误. 作者感谢 P. Hiberty 关于氧化脒共振的讨论.

成对电子处于相互垂直的平面上，而碳上的奇自旋密度是由这两个平面中的离域作用引起的(一个平面上由氧出发，另一个平面上由氮出发)。

其次，第二个共振结构表明必须存在另一个能量不太高的三重态双自由基(同时也存在另一个单重态双自由基)。

在另一个极限情况下 (Schlenck 的双自由基)，当单占据轨道 a 和 b 是对称等价的，可由分子点群的一个对称轴或对称面使它们联系起来(均匀对称的双自由基)。因此，正确的初分子轨道为 $a + b$ 和 $a - b$ ，这四个大的电子组态为^(4,5)

能量

$^3(a + b)(a - b)$: 双自由基三重态 $J_{ab} - K_{ab}$

$^1(a + b)^2 - ^1(a - b)^2$: 双自由基单重态 $J_{ab} + K_{ab}$

$^1(a + b)(a - b)$: 反相两性离子单重态 $\frac{1}{2}(J_{aa} + J_{bb}) - K_{ab}$

$^1(a + b)^2 + ^1(a - b)^2$: 同相两性离子单重态 $\frac{1}{2}(J_{aa} + J_{bb}) + K_{ab}$

(3-8)

在均匀对称的双自由基中，这四个态的能量——相对于 a 和 b 共同的能量——可以用 a 和 b 之间的 Coulomb 排斥积分 J_{ab} ； a 本身的排斥积分 J_{aa} ；以及 a 和 b 之间的交换积分 K_{ab} 这些简单的形式表示出来(见第一章，表 1-2 的注 a)。对两性离子单重态“反相”和“同相”这些术语的含义与 1.3 节所用的完全相同；(3-8) 的正确波函数与 (1-10) 是等同的。

在没有任何对称性的类双自由基或类两性离子体系中，三重态仍然由单个组态 3ab 给出，这里 a 和 b 是单占据轨道。但是，三个单重态全部是三个组态的混合

$$S_1, S_2, S_3 \equiv \lambda(^1a^2) + \mu(^1b^2) + \nu(^1ab) \quad (3-9)$$

从纯理论观点看，那些化学行为很象双自由基的分子也有使人感兴趣的量子力学性质：

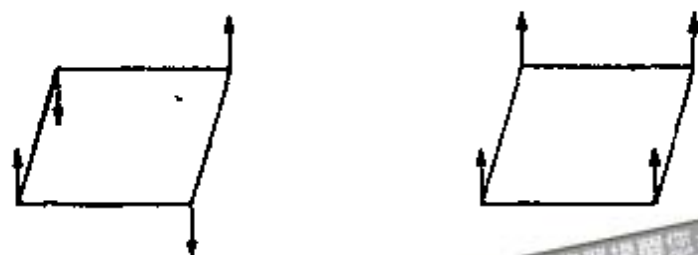


图 3-1 环丁二烯的自旋密度波^[13](见 7.4 节)。箭头代表未配对的自旋方向,但不能理解成完全未配对的电子[(左图)单重态双自由基;(右图)三重态双自由基]

1. 象 (1-18) 这种限制的闭壳层分子轨道波函数变成“不稳定”的,不如把这些轨道分成两组并构成具有三重态特性的开壳层非限制解 (1-22) 来得更稳定。关于双自由基的这种“三重态不稳定性”的研究^{[8] 1)}是与 Fukutome, Yamaguchi, Koutecky 和 Bonacic-Koutecky^[10-12] 的名字联系在一起的。

2. 与这种三重态不稳定解有关的是所谓“自旋密度波”^{[13] 2)}(见 7.4 节),它对应于真实的自旋密度分布,在这种分布下两个未配对的电子占据不同的空间轨道。对于拉长的 H_2 “双自由基”,这些空间上不同的轨道与图 1-3 所示的 GVB 轨道相似。环丁二烯的这些轨道^[13]示于图 3-1 中。

3. 按照分子体系是否存在这种自旋密度波^[11,13]或有关性质^[15]可以把分子体系确定为双自由基。

1) Löwdin^[9] 首先指出了这样一个与绝对能量极小值相对应的近似试探波函数,不必对称性匹配。三重态不稳定性的条件是 ${}^3E_{a \rightarrow b} - K_{ab} < 0$, 其中 a 是限制行列式中最高(双)占据轨道, b 是最低空轨道, ${}^3E_{a \rightarrow b}$ 相应于 a 到 b 的单电子跃迁三重态激发能, K_{ab} 是 a 和 b 之间的交换积分。

2) 单自由基中,类似的自旋密度波,见文献[14]。

3.2 亚甲基、环亚基和等电子分子

亚甲基分子在显示量子化学预言能力上是一个重要体

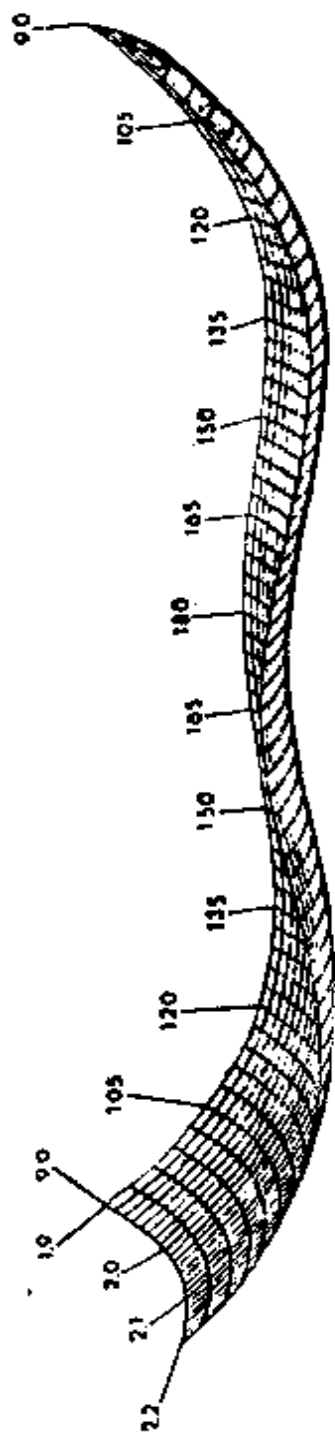


图 3-2 CH_2 基态 3B_1 的理论计算势能面, 以键长(以 a. u. 为单位)和键角为变量的总能量图^[16,17]

系。图 3-2 给出以 $\widehat{\text{HCH}}$ 角和 CH 键长为函数的亚甲基分子的基态三重态的能量, Schaefer 和 Bender^[16] 在著名的文章中论证了三重态是弯曲的而不是线型的, 后来似乎被实验结果所表明。图 3-3 将弯曲亚甲基的态与线型亚甲基的态关联起来^[16,17]

在弯曲的 CH_2 中有两个没有完全充满的轨道, 一个是类似 sp^2 的杂化轨道, 一个是垂直分子平面的

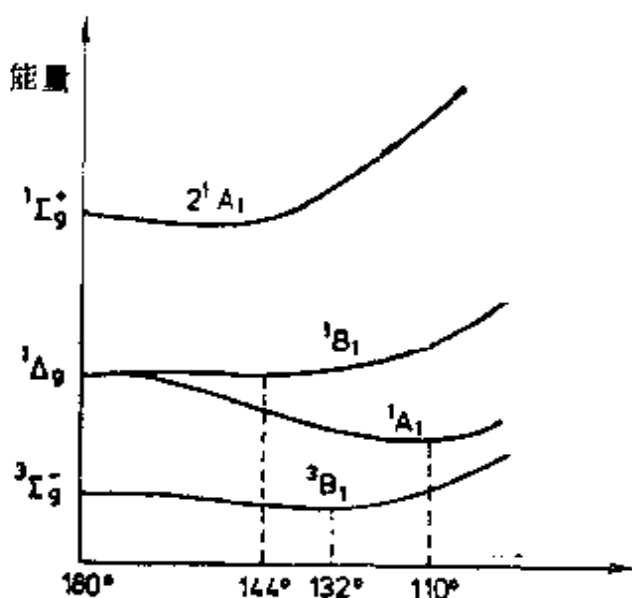


图 3-3 亚甲基最低态势能面的定性行为^[16,17]

表 3-1 亚甲基 (CH₂)^a 性质的计算结果

态 (C _{2v} 对称性)	能 量		构 型		共振方式	
	绝对 (a. u.)	相对 (eV)	\angle HCH (deg.)	R _{CH} (Å)	主要结构	次要结构
2 ¹ A ₁	—	—	—	—	$(^1\pi^2) \begin{array}{c} \ominus \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \ominus \end{array}$	$\begin{array}{c} \oplus \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \oplus \end{array} (^1\sigma^2)$
¹ B ₁	[-38.9114]	[1.94]	143.8	1.092	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \uparrow \end{array}$	$(^1\sigma\pi)$
¹ A ₁	-39.0434	0.47	101.4 (102.4)	1.112 (1.11)	$(^1\sigma^2) \begin{array}{c} \oplus \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \oplus \end{array}$	$\begin{array}{c} \oplus \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \oplus \end{array} (^1\pi^2)$
³ B ₁	-39.0607	0	132.3 (134)	1.083 (1.08)	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \uparrow \end{array}$	$(^1\sigma\pi)$

来源: 文献 [16, 18, 20].

^a (括号内为实验值). 方法: ¹A₁ 态用多组态 (MC) SCF 轨道作为基分子轨道, 然而, 对于两个参照组态 (¹σ², ¹π²) 实行单或双替换, 用这所有组态进行组态相互作用计算; 对于 ¹B₁ 态, 由标准 UHF 行列式出发然后实行类似的组态相互作用计算; 包括碳 3d 轨道的原子轨道为收缩 Gauss 基组. 两个最低态的结果是根据文献 [20] 计算的, 第三个态的结果是根据文献 [16] 计算的. 第三个态的能量是将这个态与用类似方法得到的基态能量相比较, 而得出的相对能量. 两个最低单重态的实验值见文献 [18].

p 型轨道。因此，由 (3-6) 可以直接写出这个非均匀对称双自由基的态。表 3-1 给出了它们的能量、几何构型和适当的共振形式，较低单重态的共振式直接显示出它的“双空穴”或两性离子特性。反之，基态三重态是一种真正的双自由基。围绕单重态-三重态之间的能隙的大小存在着很多争议，目前认为其范围在 $43-48 \text{ kJ/mol}^{[19-22]}$ 。



取代亚甲基中的氢原子会影响最低三重态和单重态的相对稳定性。例如，用氟取代一个氢原子单重态约降低 90 kJ/mol ，而第二个氟原子取代使单重态再降低 $150 \text{ kJ/mol}^{[23]}$ 。由于氟有较高的电负性，它的强 σ 型吸引相互作用通过这种类型的结构



有利于形成两性离子单重态^[23,24]。从氟的 π 孤对电子向碳的 $p\pi$ 空轨道的反馈对单重态也有贡献^[23,26]，而对三重态贡献的程度较小^[24]，三重态中这个轨道已经是部分占据的；这种效应似乎起主导作用^[26]。



在锂和氟取代的情况中， π 反馈与电负性发生在相反的方向

上^[23,24],在两种情况下都使三重态下降到单重态以下(这里由取代基向碳反馈是不可能的)。

决定性的因素是碳的 σ 轨道和 π 轨道之间的能量间隔。如果 σ 很低,单重态依靠轨道中的电子配对而取胜;随着 π 轨道能量的下降,如果电子自旋是平行的,它们就能进入能量接近相等的轨道,三重态变得更加稳定,而单重态趋向变成由两个组态 $^1\sigma^2$ 和 $^1\pi^2$ 按相同权重组合的线型($^1\Delta_g$)。

在共轭环中参入亚碳原子也会影响三重态和 $^1\sigma^2$ 单重态的相对稳定性,甚至会影响 $^1\pi^2$ 单重态的相对稳定性。因而,尽管环庚三烯亚基(cycloheptatrienyli-dene)可以相当好地用下式表示^[27]



它对应于单个 $^1\sigma^2$ 成分,但环戊二烯亚基(cyclopentadienyli-dene)



将倾向于另一种结构式,它对应于单个 $^1\pi^2$ 成分,预计它的基态就是这个成分有很大贡献的单重态^{[28]1}。应当指出,这个态的确定与亚甲基的第三个单重态(2^1A_1)相关。最后一个例子是环丙烯亚基(cyclopropenyli-dene)





1) 有关亚碳环烯的电子结构和反应性质,见文献[29]。

有一个电子分布类似于(3-13)的单重基态^[25,30]。

最后把计算的亚甲硅基^[31] SiH₂ 以及与亚甲基等电子的亚氮正离子^[32] NH₂⁺ 的性质列在表 3-2 中。硅的电正性比碳

表 3-2 亚甲硅基 (SiH₂) 和亚氮正离子 (NH₂⁺) 性质的计算^a

态 (C _{2v})	能 量		构 型	
	绝对 (a. u.)	相对 (eV)	 HSiH (°)	r _{SiH} (Å)
2 ¹ A ₁	—	—	—	—
¹ B ₁	-289.9644	2.30	123.5	1.468
³ B ₁	-290.0193	0.81	117.6	1.471
¹ A ₁	-290.0489	0	94.3	1.508

态 (C _{2v})	能 量		构 型	
	绝对 (a. u.)	相对 (eV)	 H-N-H (°)	r _{NH} (Å)
2 ¹ A ₁	—	—	—	—
¹ B ₁	—	—	—	—
¹ A ₁	-55.1833	1.26	108.2	1.033
³ B ₁	-55.2296	0	143.3	1.018

来源: 文献[31—33]

^a 方法: ¹A₁采用 SCF 双组态计算, ³B₁采用单组态计算。硅和氮用(9s 6p 3d)收缩 Gauss 基组;氢用(4s 2p)基组。SiH₂的实验数据见文献[33]。

大和 N⁺ 比碳的电负性大, 这些性质一方面解释了单重态的稳定作用 [见(3-11)], 另一方面解释了三重态的稳定作用 [见(3-12)具有无补偿的双键结构, 对于 NH₂⁺, 可能是左边的那个结构]。

3.3 氧

氧分子或“二氧”(是一个典型的双自由基, 它的顺磁性与

三重基态关联起来的讨论要追溯到 1929 年^{[34) 1)}。我们先考虑 O_2 的分子轨道法描述^[36,37], 然后再考虑价键法描述^[38]。

文献中 O_2 的电子态的分子轨道法描述, 由于把虚轨道(适用于具有 $D_{\infty h}$ 对称性的孤立分子) 与实轨道(适用于存在外部微扰, 如反应物分子) 的用途混为一谈。在一种情况下的单组态描述可以对应于另一种情况下的混合描述。

令 π_x^* 和 π_y^* 是由下式定义的反键 π 分子轨道

$$\begin{aligned}\pi_x^* &= \pi_x^A - \pi_x^B \\ \pi_y^* &= \pi_y^A - \pi_y^B\end{aligned}\quad (3-16)$$

并如图 3-4 所示, 下面是构成的虚轨道

$$\begin{aligned}\pi_+^* &= \pi_x^* + i\pi_y^* \\ \pi_-^* &= \pi_x^* - i\pi_y^*\end{aligned}\quad (3-17)$$

在 π_+^* 轨道上的一个电子绕 $x \rightarrow y$ 方向的分子轴(反时针)有一个单位的轨道角动量, 而在 π_-^* 上的一个电子在相反的方向上(顺时针)有一个单位的轨道角动量。如果这两个未配对电子在 π_+^* 或 π_-^* 中配对, 那么分子就有两个单位的轨道角动量: 与此对应的两个态是 ${}^1\Delta_g$ 的两个成分。如果一个电子占据 π_+^* , 而另一个电子占据 π_-^* , 它们的角动量彼此抵消, 并按各自的自旋形成单重或三重自旋多重度的 Σ_g 态, 概括为

$${}^3\Sigma_g^- \equiv |\pi_+^* \pi_-^*| \quad (\text{仅有一个自旋分量})$$

虚分子轨道 ${}^1\Delta_g \equiv \begin{cases} |\pi_+^* \overline{\pi_+^*}| \\ |\pi_-^* \overline{\pi_-^*}| \end{cases} \quad (3-18)$

$${}^1\Sigma_g^+ \equiv |\pi_+^* \overline{\pi_-^*}| + |\pi_-^* \overline{\pi_+^*}|$$

了解一下电子在分子轴的周围的几率分布是有启发

1) 以前的论述是由 Lewis 提出的^[34)]。

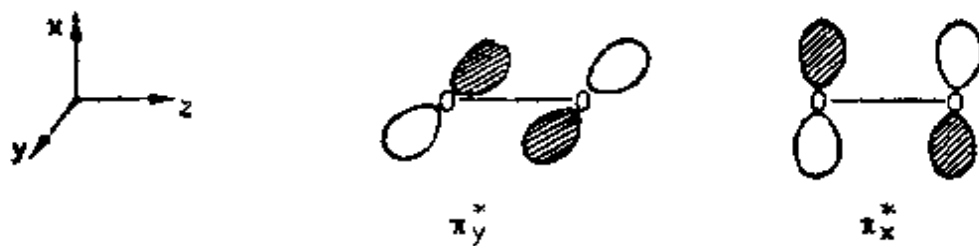


图 3-4 氧分子的实分子轨道


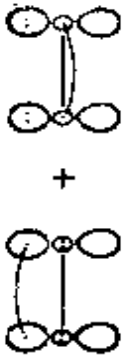
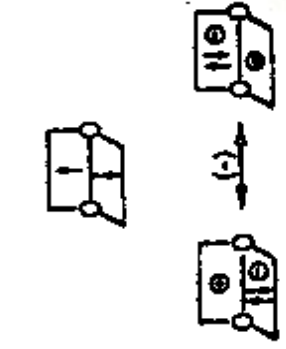
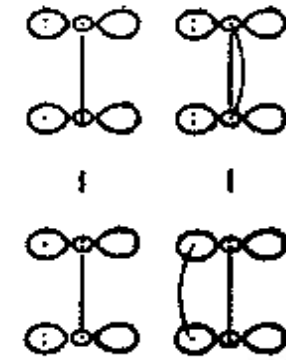


的^[37,38]。在三重基态中,两个电子的角度分布与 $\sin^2(\phi_1 - \phi_2)$ 成正比,其中 ϕ 是绕分子轴的方位角。若电子处于相互垂直平面中,电子几率在差角为 90° 时有极大值^[37,39],电子间的瞬时排斥最小。在最高单重态中,电子分布正比于 $\cos^2(\phi_1 - \phi_2)$,电子几乎全部处在同一平面上,电子间的排斥最大。在 ${}^1\Delta_g$ 态中电子间的排斥处于这两个极限情况之间,与角度无关[几率与 $e^{i(\phi_1 - \phi_2)}$ 的模成正比]。

严格地说,虚轨道的图象,因为无法在空间上画出而受到限制,可以将它们转换成实轨道(3-16)(对于 ${}^1\Delta_g$,可以取两个函数的和或差被 $2i$ 除),重新组合用(3-18)表示的态,即可直接做到这一点^[37,40-42]

$$\begin{aligned}
 {}^1\Sigma_g^- &\equiv |\pi_x^* \pi_y^*| \\
 \text{实分子轨道} \quad {}^1\Delta_g &\equiv \begin{cases} |\pi_x^* \pi_x^*| - |\pi_y^* \pi_y^*| \\ |\pi_x^* \pi_y^*| + |\pi_y^* \pi_x^*| \end{cases} \quad (3-19) \\
 {}^1\Sigma_g^+ &\equiv |\pi_x^* \pi_x^*| + |\pi_y^* \pi_y^*|
 \end{aligned}$$

这些态也在表 3-3 中画出^[41-44]。方程(3-19)明显地揭示出三重基态和一个 ${}^1\Delta_g$ 态的双自由基特性,而另一个 ${}^1\Delta_g$ 态和 ${}^1\Sigma_g^+$ 态有“垂直-水平两性离子”的特性,它是类似于 CH_2 中的局部空穴对型两性离子特性。应该注意, ${}^1\Delta_g$ 的两个成分可以自由交换它们的双自由基和两性离子特性。这一点可以通过绕 z 轴将 x 轴和 y 轴旋转 45° 来验证(见 3.9 节表 3-11 的讨论)。正象前面讲到的,事实上, ${}^1\Sigma_g^-$ 态中的电子总是在同

表 3-3 O₂ 性质的计算结果(实验值在圆括号内)^a

	能 量		键长 (Å)	共振结构 ^b	另一种描述 ^c
	绝对 (a. u.)	相对 (eV)			
¹ Σ _g ⁺	-149.7383	1.79 (1.636)	1.258 (1.227)		
¹ Δ _g	-149.7672	1.031 (0.982)	1.242 (1.216)		
³ Σ _g ⁻	-149.8041	0	1.234 (1.207)		

来源: 文献 [41-44].

^a 方法: CI 处理, 采用“迭代自然轨道” (Bender-Davidson 方案)(见文献 [43]), 它是由包含远离中心 *s* 和 *p* 的 Gauss

函数的双 *s* 基组组成的, 实验值引自文献 [44].

^b 见文献 [41].

^c 见文献 [42].

一平面内,而且在 ${}^1\Sigma_g$ 态中的电子总是在互相垂直的平面内。这个事实也可以由这些函数(表 3-3)证实, ${}^1\Delta_g$ 分量的另一种形象化描述是 Goddard 给出的^[42]。

前面对氧分子的描述可以用于描述氧分子与处在 xy 或 yz 平面内的反应物进行的反应以及一些类似的现象,那么是否存在另一种采用原子轨道 π^A 和 π^B , 并适用于反应物沿着 OO 轴接近的描述呢? 是否有下述类型的两性离子态呢^[45]?



直接展开(3-19),再结合(3-16)就可以得到答案,结果是

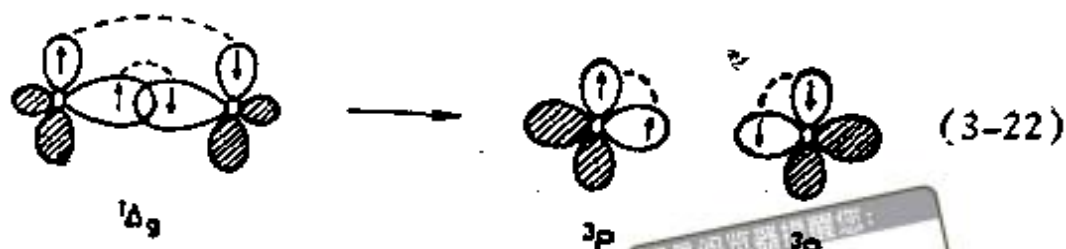
$${}^1\Sigma_g^- = |A_x A_y| + |B_x B_y| - (|A_x B_y| + |B_x A_y|) \quad (\text{三重态的一个分量})$$

$$\text{原子轨道 } {}^1\Delta_g = \begin{cases} (|A_x \bar{A}_x| - |A_y \bar{A}_y|) \\ + (|B_x \bar{B}_x| - |B_y \bar{B}_y|) + (|A_y \bar{B}_y| \\ + |B_y \bar{A}_y|) + (|A_x \bar{B}_x| + |B_x \bar{A}_x|) \\ (|A_x \bar{A}_y| + |A_y \bar{A}_x|) + (|B_x \bar{B}_y| \\ + |B_y \bar{B}_x|) - (|A_x \bar{B}_y| + |B_y \bar{A}_x|) \\ - (|A_y \bar{B}_x| + |B_x \bar{A}_y|) \end{cases}$$

$${}^1\Sigma_g^+ = (|A_x \bar{A}_x| + |A_y \bar{A}_y|) + (|B_x \bar{B}_x| + |B_y \bar{B}_y|) \\ - (|A_y \bar{B}_y| + |B_y \bar{A}_y|) - (|A_x \bar{B}_x| + |B_x \bar{A}_x|) \quad (3-21)$$

这里采用了简化符号 $A = \pi_A$, $B = \pi_B$ 。所有三个单态都是一个原子-原子共价特性和原子离子特性的等量混合;因此(3-20)是不正确的,充其量也不过可以描述每个态占 50% 的情况。事实上,组态相互作用计算表明,“左-右”离子特性不能超过 20%。这种解释取决于氧分子的正确价键描述,其中实际上需要六个电子^[38]。共价结构是需要的,因为它们随着键距增加[也见图 2-1(a)]所有四个态都可以单独导致正确

的分解产物 $O(^3P) + O(^3P)$

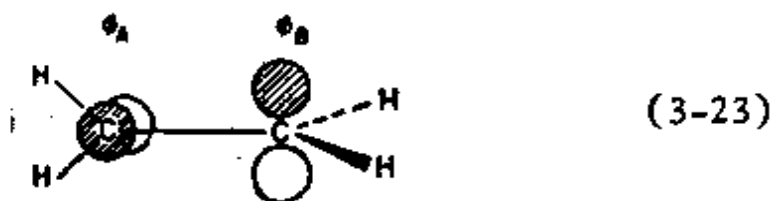


在 (3-22) 中给出的示意图，对于离子结构是无法画出的。

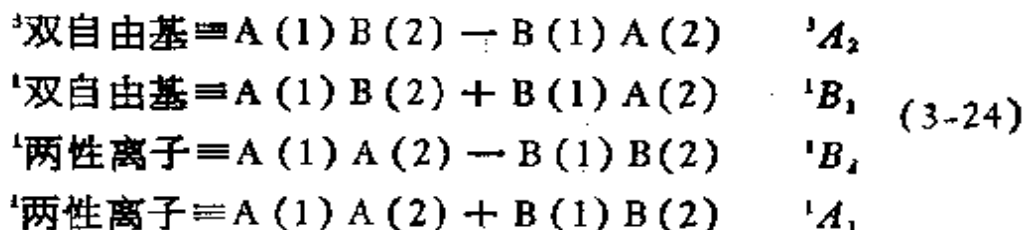
3.4 扭转乙烯或“二亚甲基” $\dot{C}H_2-CH_2$ 和类似结构

乙烯扭转 90° ，形成双自由基，显然它与 O_2 是等电子体系。1932 年 Moliken 在他的题为“双键的量子理论”^[16] 的论文中，解释了这种烯烃的顺-反异构化，论证了扭转乙烯存在四个电子态。

两个未成对的电子所占据的轨道是碳中心的 p 轨道：



借助这些原子轨道(为简便起见称之为 A 和 B)可以写出四个态(空间部分):



[与 (1-2), (1-4) 和 (1-10) 比较], 每个态的后边都标出它在 D_{2d} 点群中的对称性, 如果排成可离域分子轨道

$$\psi_+ = A + B, \quad \psi_- = A - B \tag{3-25}$$

正确的组态就具有(3-8)中所给的形式,详细的函数形式列于表3-5中。

表3-4 二亚甲基 ($\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$) 性质的计算结果^a

对称性 (D_{2d})	能 量		键长 (Å)	共振结构
	绝对 (a. u.)	相对 (eV)		
1B_2	-78.0060	3.51	1.43	
1A_1	-78.0089	3.43	1.41	
3A_2	-78.1320	0.08	1.48	
1B_1	-78.1349	0 ^b	1.48	

来源: 文献[47].

^a 方法: 全价双激发组态相互作用计算, 采用包含弥散函数和极化函数的双 ζ 基组.

^b 相对于基态乙烯的能量为 2.71 eV.

表3-4给出了这些态的能级和排列顺序^[47,48], 在这种简单的双电子双轨道的图象下,三重态的双自由基(双电子能量为 $J_{AB} - K_{AB}$)应该处于单重态双自由基(能量为 $J_{AB} + K_{AB}$)之下, 正象 Hund 规则所要求的(7.2节)^[49].事实上,大的组态相互作用计算^[47,48]使能级顺序颠倒了, 这个现象是需要解释的^[50](见第七章). 另一个意想不到的能级颠倒发生在反相和同相两性离子态之间, 在双电子模型中, 它们的能量分别为 $J_{AA} - K_{AB}$ 和 $J_{AA} + K_{AB}$. 组态相互作用使第二个态较第一

个态更加稳定,离子态 1A_1 的函数由于其对称性的特性可以按下列形式的共价分量进行混合^[51]

$$a(1)b(2) + b(1)a(2) \quad (3-26)$$

式中的 a 和 b , 例如, 是 $3s$, $4s$ 或 Rydberg s 轨道. 因此同相的两性离子态表现出较小的共价性, 对反相态可能是禁阻的, 因为关于垂直于 CC 键的 C_2 轴它有奇函数性质.

另一个重要的问题涉及到双自由基态和原有乙烯分子态之间的相关^[52-54]. 由于存在垂直激发 Rydberg 态, 这种相关是相当复杂的. 实质上双自由基的单重态与乙烯的基态相关, 而双自由基的三重态是从原有分子的价键三重态 $^3\pi, \pi^*$ 而来. 最后, $^1\pi, \pi^*$ 态与(-)两性离子态相关, 而双激发态 $^1(\pi, \pi^*)^2$ 与(+)两性离子态相关. 这些相互关系都列于表 3-5 中. 为了得到纯单重态的双自由基态和(+)两性离子态, 将两个分子轨道行列式混合起来(50%共价的和50%离子的)是必要

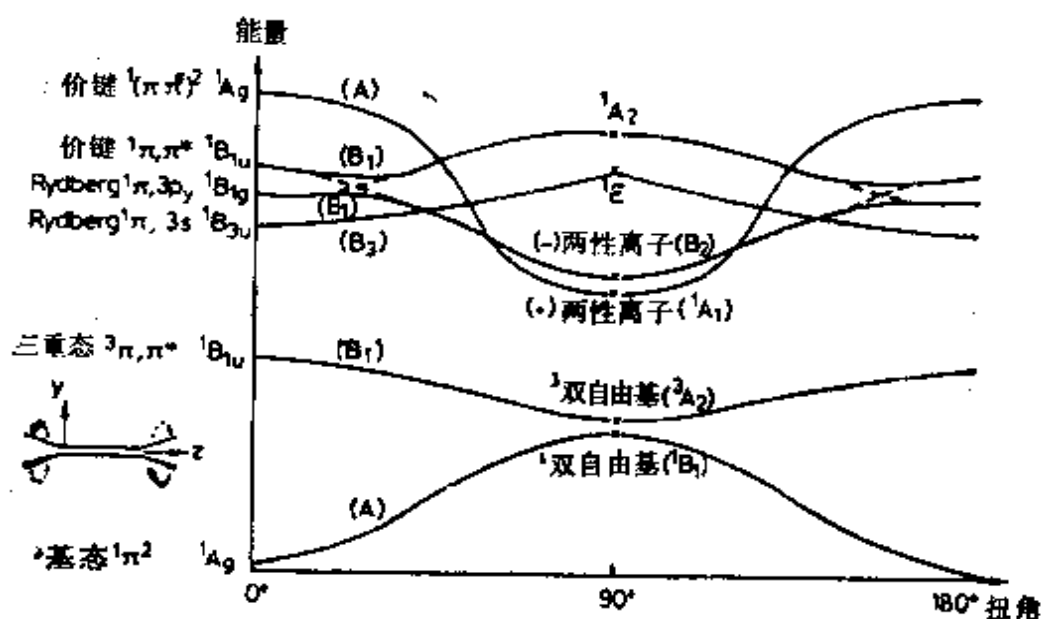


图 3-5 以扭转角为函数的乙烯的定性势能曲线(三重 Rydberg 态没有画出). 虚线表示避免相交(见 5.8 节). 点群分别为 $D_{2h}(0^\circ)$, D_2 (中间角度)和 $D_{2h}(90^\circ)$

表 3-5 平面乙烯与二亚甲基之间的相关^a

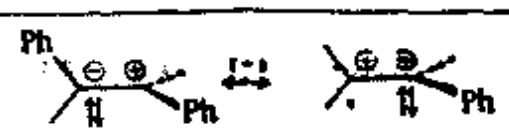
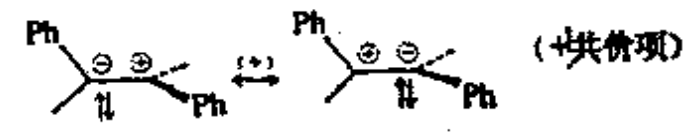
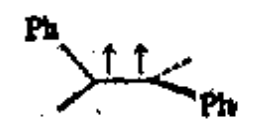
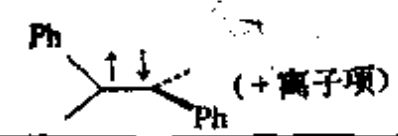
原来分子		→	双自由基	
态 ^b	函数		函数 [见(3-8)]	态
基态 (N)	$ \pi\bar{\pi} $		$ \phi_+\phi_+ - \phi_-\phi_- $	单重态双自由基
最低三重态 (T)	$ \pi\pi^* $		$ \phi_+\phi_- $	三重态双自由基
最低价三重态 (V)	$ \pi\pi^* + \pi^*\bar{\pi} $		$ \phi_+\phi_- + \phi_-\phi_+ $	(-)两性离子
双激发单重态 (Z)	$ \pi^*\pi^* $		$ \phi_+\phi_+ + \phi_-\phi_- $	(+)两性离子

^a 与表 5-1 的结果比较。

^b 见文献 [53]。

超星网版权所有
使用本复制品
请尊重相关知识版权!

表 3-6 扭转均二苯代乙烯 (1,2-二苯基二亚甲基) 性质的计算结果^a

对称性 (C ₂) ^b	能量		共振结构
	绝对 (a. u.)	相对 (eV)	
¹ B	-530.4115	5.59	
¹ A	-530.4338	4.98	
³ B	-530.5773	1.07	
¹ A	-530.6168	0 ^c	

来源: 文献 [55]。

^a 方法: SCF 计算之后组态相互作用计算; 轨道基是极小 STO-3G 基组,

CI 包括分子的 π 轨道子空间中所有重要的激发态。

^b 与扭转乙烯比较, 唯一保留对称要素是垂直于 CC 键的 C₂ 轴; 前面讲的

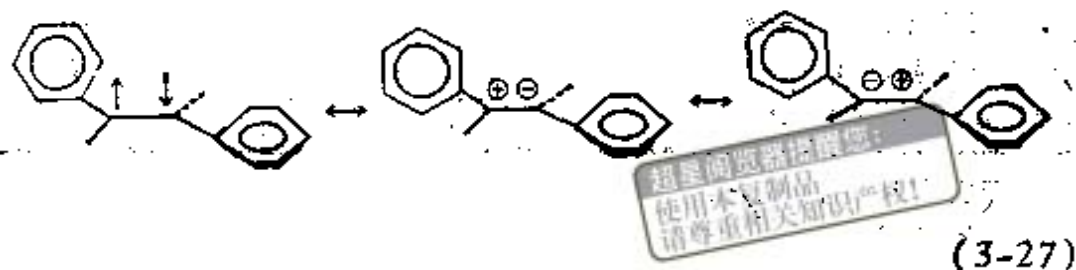
A₁ 和 B₂ 态与这里的 A 相关, A₂ 和 B₁ 与 B 相关。

^c 相对于基态反代苯二乙烯的能量值为 2.99 eV。

的, 图 3-5 给出了包含 Rydberg 态时势能曲线的定性图形

(见 5.8 节)。

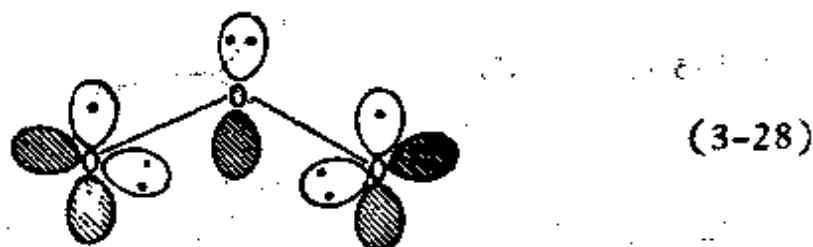
与扭转乙烯相比，扭转均二苯代乙烯(表 3-6)表明^[55]双自由基的单重态-三重态的能隙要大得多，单重态的相对稳定性必然由下述形式的共振引起



这显然是由于苯取代基破坏了存在于扭转乙烯中相互垂直的对称面，这种形式的共振对于三重态的双自由基是禁阻的。

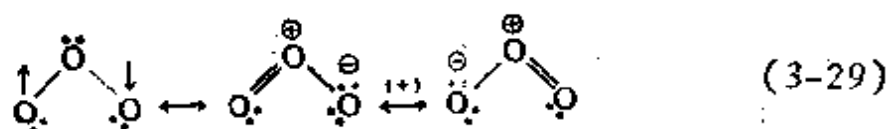
3.5 臭 氧

臭氧的价键描述^[56]是具有启发性的。我们从氧原子上可以使用的 p 轨道入手，它们都垂直 OO 键，把都占据一对电子的末端氧原子上较低的 sp 杂化轨道和中间原子 sp^2 轨道省略掉。于是，最低能量结构就有 4 个 p_x 电子和 4 个 p_y 电子：



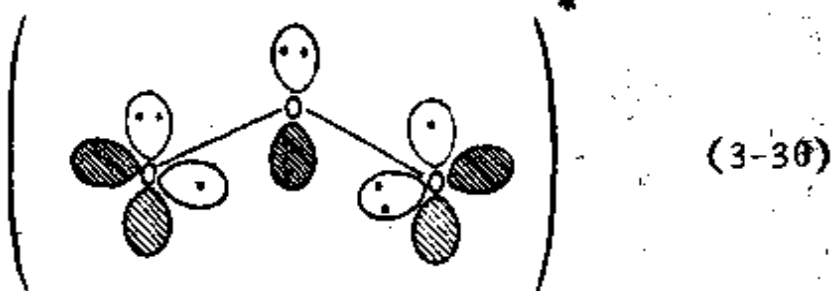
按分子轨道理论这四个 π 电子应该占据两个 π 轨道，其中较高的应该有反键“烯丙基”特性，而且定域在末端氧上，每个氧上有一个电子(见 3.8 节)。与所采用的描述无关，臭氧分子表现为带两个未配对 π 电子的双自由基：“ π, π ”双自由基，然而，与 3.2—3.4 节所讨论的情况相反，这两个单占据轨道只有

相同的局部对称性，而且可以“直接”重叠也可以通过中心原子“间接”重叠¹⁾。按共振说法，其特点是双键结构的混合



(π 电子用原子上方的点表示， σ 电子用下侧的点表示)。双自由基单重态的能量比双自由基三重态的低，对于双自由基三重态这种共振是不允许的。右边的共振结构相应于高能量两性离子单重态的主要成分(第三个 A_1 态;见表 3-7)。

注意，在水平的 σ 平面内，两个 $p-\sigma$ 孤对电子彼此指向，从而导致与两个氮原子间类似的排斥作用，这种排斥可以通过激发一个 σ 电子到 π 体系而得到缓解。此分子仍是两性离子，但现在是激发的两性离子



确实，四 σ 电子排斥现在被甚至更强的相邻氧之间的四 π 电子排斥所代替。不过，这种“ σ, π ”双自由基仍然具有一组以通常的方式描述的 (3.1 节) 四个双自由基和两性离子态。此外，两性离子态被一分为二，因为可以写出形式如 (3-30) 的两个等同结构。离子态 ($\sigma^{\oplus}, \pi^{\ominus}$, 或 $\sigma^{\ominus}, \pi^{\oplus}$) 也可以分裂成两个，但后面这对有四个 π 电子，它和从 π, π 双自由基构成两性离子态等同，而前边那对和从 σ, σ 双自由基构成的两性离子态等同。

1) 在 GVB 图象中 (1.4 节) 两个单占据的末端 π 轨道重新调整变成与中心 π 轨道正交。为此，它们严格地从这个轨道借用某些特性，它们的重叠也因而增加。

表 3-7 臭氧性质的计算结果

单占据轨道 和态的性质	对称性 (C_{2v})	能量		构型		共振结构
		绝对 (a.u.)	相对 (eV)	$R = \text{OO}$ 键 ($\theta = 116.8^\circ$ 最佳值) (\AA)	$\angle \text{OOO}$ 角 ($R = 1.376 \text{\AA}$ 最佳值)($^\circ$)	
σ, σ 和 σ^*, π^*	2^1B_2 4^1A_1	-	-	-	-	主要 \leftrightarrow 次要
π, π 和 σ^*, π^*	3^1A_1	-224.3119	5.52	1.50	-	
π, π 和 σ^*, π^*	1B_2	-224.3546	4.36	1.48	117	
σ, σ	2^1A_1	-224.4255	2.43	1.49	60	

σ, σ	双自由基	2^3B_1	-224.4350	2.17	1.49	107	
σ, π	双自由基	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1B_1 \\ {}^1A_2 \end{array} \right.$	-224.4674	1.29	1.44	112	
			-224.4696	1.23	1.44	101	
σ, π	双自由基	$\left\{ \begin{array}{l} {}^3A_2 \\ {}^3B_1 \end{array} \right.$	-224.4744	1.10	1.45	100	
			-224.4762	1.05	1.44	114	
π, π	双自由基	3B_2	-224.4865	0.77	1.44	110	
π, π	双自由基	1A_1	-224.5148	0	1.38	112	

来源: 文献[57].

方法: 广义价键法, 双 δ 基, 扩展的 CI (π 电子用原子上方的点表示, σ 电子用侧下方的点表示).

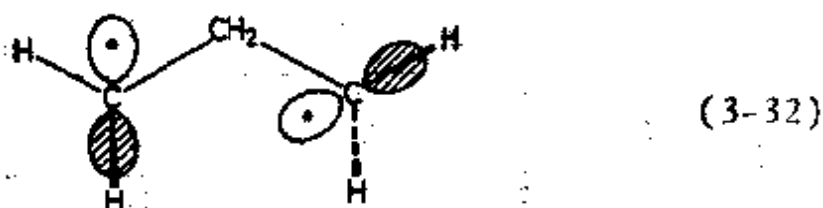
因此臭氧有两种可能的双自由基;对每种双自由基体系,一个是 π, π , 而另一个是 σ, π 都对应一系列的态(见表 3-7). 还应该讲一下有六个 π 电子的(两个 σ 电子被激发到 π 体系)高能级 σ, σ 双自由基的存在. 在单重态时这种双自由基形成三角形臭氧^[58][也见图 2-1(c)]. 对应的共价共振结构:



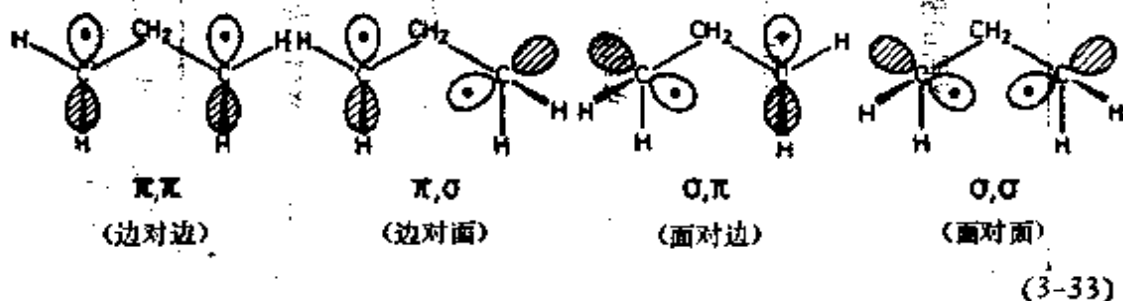
是最低激发态 2^1A_1 的主要成分. 还有一个稍微低的 σ, σ 双自由基三重态,它在分子平面内有两个未配对自旋.

3.6 三亚甲基 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 和类似结构

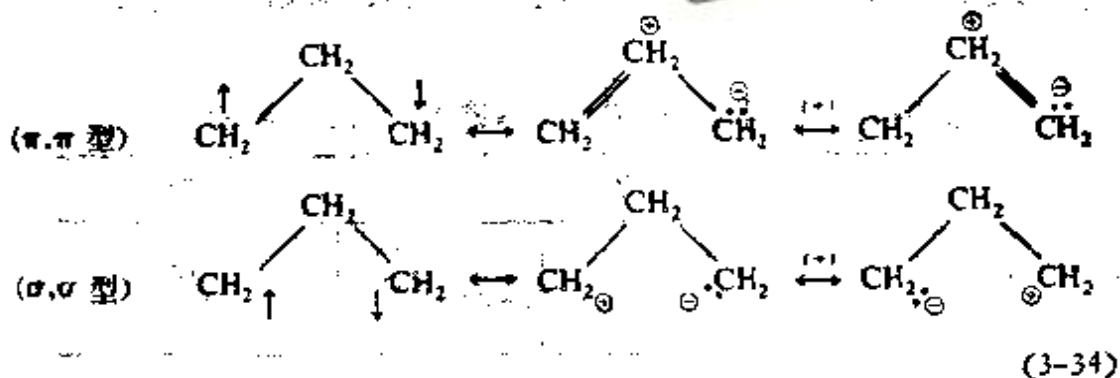
三亚甲基双自由基是 1958 年提出的,假设它是环丙烷几何异构化^[59]中出现的中间产物,它与臭氧是等电子体. 但一个氧原子被一个 CH_2 基取代自然要动用在氧原子上是自由的那个 p 轨道. 因此,可使用的 p 轨道减少到两个,每个末端 CH_2 基上有一个



显然, π, π, σ, π , 或 σ, σ 双自由基形式仍然是可能的;但是它们不是单个分子构型的不同态,而是对应于不同的构象体,且可能处在单重态的势能面上



我们可以直接预期在象亚甲基一样具有相互垂直单占据轨道的 σ, π 构象体中, 双自由基三重态是基态¹⁾。在 π, π 和 σ, σ 构象体中, 小的直接重叠和通过键的共轭作用^[60] 原则上可以使单重态稳定化:



对已知键角 $\angle \text{CCC}$ (113° , 此值接近于最优化 π, π 和 σ, π 双自由基单重态得到的值), σ, σ 双自由基有较低的能量——这一点表明它具有不通过任何势垒而使环丙烷拆开的趋向(见表 3-8)。

围绕环丙烷几何异构反应中, 势能面上次极小(见第二节的文献[5]和[6]以及 2.1 节中图 2-2(b) 的讨论)对应的中间物是否就是三亚甲基这个问题, 存在着很多争议^[3, 59, 61, 62]。从所提供的最详细的实验证据来看^[63], 争论点还没有得到解决。然而, 除了在小区域上可能有构象极小外, 没有迹象表明理论可以给出次极小。

如果三亚甲基中间的 CH_2 基团被 NH 或氧取代, 在 π, π 双自由基中, 离子共振结构的权重则会增加:

1) 在二亚甲基中观察到的(87页), 由于自旋极化导致单重态的特殊稳定性, 即使有的话, 这里也应该有利于三重态, 因为在三亚甲基中极化必须通过一个额外的键。

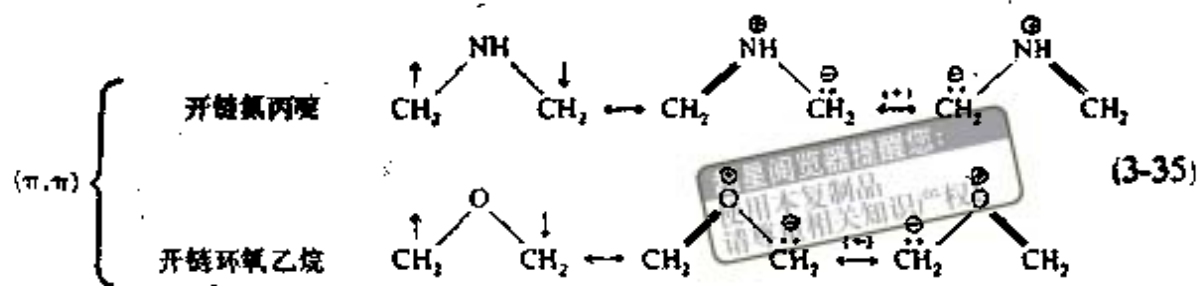


表 3-8 三亚甲基(仅双自由基态)能量的计算值^a

构象和单电子轨道	对称性	能 量		构 型		
		绝对 (a. u.)	相对 (eV)	$\angle \text{CCC} (\circ)$	CC (\AA)	
σ, π	(C_2)	1A	-116.7535	0.18	112.4	$\begin{cases} 1.538(\text{C}_{\text{中心}}-\text{C}_{\sigma}) \\ 1.513(\text{C}_{\text{中心}}-\text{C}_{\pi}) \end{cases}$
		3A	-116.7588	0.03	—	—
π, π	(C_{2v})	1A_1	-116.7544	0.16	113.9	1.522
		3B_1	-116.7575	0.07	—	—
σ, σ	(C_{2v})	3B_2	-116.7588	0.03	—	—
		1A_1	-116.7601	0 ^b	[113] ^c	1.522

来源: 文献 [61].

^a 方法: 开壳层限制的 SCFMO, 单 ζ 基, $3 \times 3 \text{ CI}$.

^b 能量值高于环丙烷 2.1 eV.

^c 固定的.

单重基态本身有明确规定^[64]. 然而, 在 σ, π 构象中这种共振被简化成为一个离子结构, 其中带 σ 轨道的亚甲基是负离子中心. 在 σ, σ 构象中这种共振完全消失了, 就剩下 (3-34) 中的直接通过空间作用的空穴-电荷共振结构.

因此预计单重态-三重态的间隔在 σ, σ (面对面) 构象中最小, 在 π, π (边对边) 构象中最大, 而 σ, π (边对面) 构象中居中.

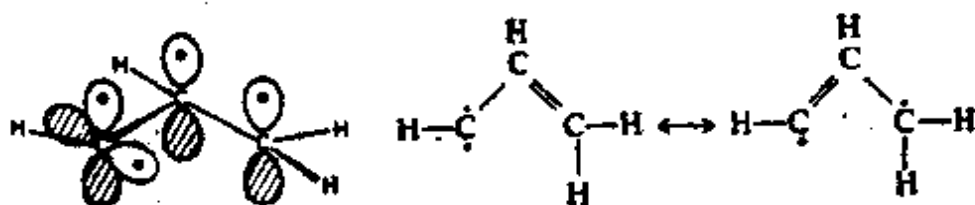
最后, 如果末端 CH_2 基团被氧原子取代, 又可以出现建立在 p 轨道基础上的多重态, 这与臭氧的情况一样. 然而, 没有中心氧原子 π 轨道的分程传递, 会使这种二氧双自由基中

的 σ, σ 和 σ, π 双自由基竞争性更强^[65]。

3.7 亚甲基乙烯 $\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$

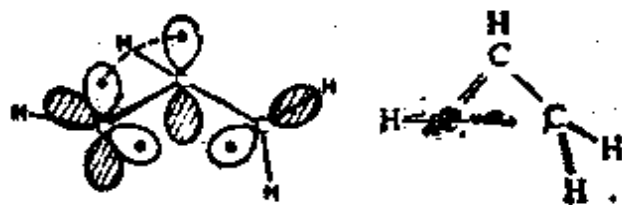
曾经假定亚甲基乙烯是环丙烯开环反应的中间体^[65]，它可以由分解或光照射乙烯基重氮化合物得到¹⁾，而且有点象是居于臭氧和三亚甲基之间的分子。末端 CH 有一个可以利用的 σ 单占据轨道和一个 π 单占据轨道，与氧原子类似。而末端亚甲基只有一个 p 轨道合用。通过中间 CH 基发生共轭作用的可能性，为此分子提供了一个新奇的特性。

随末端亚甲基的构象而定，这个体系可能是平面 σ, π 双自由基

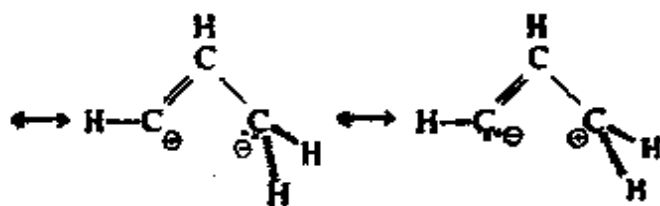


(3-36)

也可能是“相互垂直” σ, σ 双自由基，它基本上是开环的环丙烯

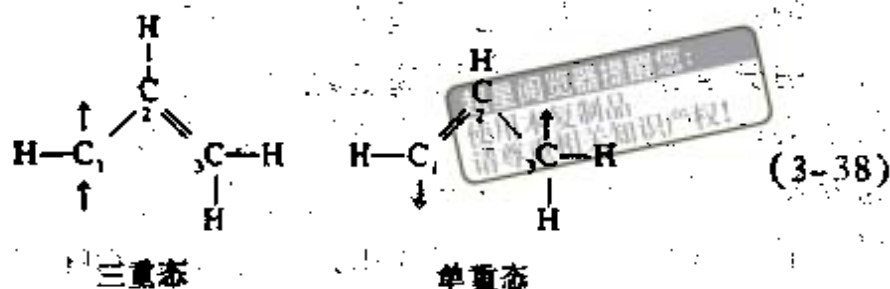


(3-37)



1) 见文献 [67] 和 Chapman 等在那里(注 11a) 引证的论文; 也见文献 [68].

有趣的是,在 σ, π 双自由基中,两个共振形式不等价,并且没有相等的权重^[69]。在双自由基三重态中,第一种形式是有利的;在双自由基单重态中第二种形式有利。



为何有此选择特性可以追溯到单重态和三重态的双电子能量[见(3-8)]:

$$E_{\text{单重态}} = J_{ab} + K_{ab} \quad (3-39)$$

$$E_{\text{三重态}} = J_{ab} - K_{ab}$$

促使电子分开的 Coulomb 积分势必有助于形成 1,3 双自由基,但它随距离的变化比较缓慢,当 π 电子接近原子 1 时,与 σ 电子的排斥作用必然被那个碳原子核特别强的吸引作用部分抵消,这种强的吸引是该碳原子的 σ 不饱和引起的。因此,虽然交换积分对电子的行为起主要作用,按通常的方式三重态通过把两个电子放在同一原子上而使交换能(负)达到极大(也见第七章)。双自由基单重态尽量使它的正交换能贡献(K_{12})变极小,但进展不太大,以致能量比“两性离子”单重态的还高。两性离子单重态中两个未配对电子都在低能级的 σ 轨道(平面形的最低单重态 $1'A'$)中配对。

毫不奇怪, σ, σ 双自由基(CCC 角固定在 120° ,以避免拆开环丙烯)有几乎是简并的单重基态和三重基态;因为混进离子结构有助于单重态。这两种构象体^[69]的能量都列于表 3-9 中。环丙烯开环应该导致双自由基单重态($1'A'$),它可以通过亚甲基的转动使自己变稳定。如果电子的分布保持不变,

这种扭转运动可能导致平面形 ${}^1A'$ 双自由基态。事实上,电子要进行重排,而且分子最终变成具有局部对称性(可能进一步变成三重态)的平面型 ${}^1A'$ 态。这种重排意味着双自由基的电子分布 (${}^1A'$ 垂直 \rightarrow ${}^1A'$ 平面) 的势能面与两性离子的电子分布 ($2^1A'$ 垂直 \rightarrow ${}^1A'$ 平面) 的势能面之间“避免相交”。

3.8 烯丙基自由基 $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$

现在我们转向单自由基体系。尽管烯丙基自由基只有一个未配对电子,但由于它的态能够令人满意地阐明同相和反相共振(1.3节)之间的区别,所以它还是很重要的。Levin 和 Goddard^[70] 描述过这些态。

按常规,烯丙基的共振发生在未配对电子充填在一端或另一端 CH_2 中心原子的两个结构之间



相应的波函数可以是成正的或负的组合,较低能量的组合是负组合

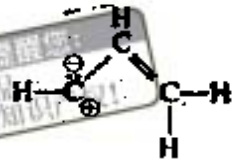
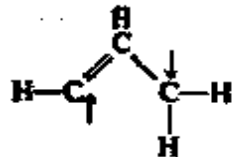
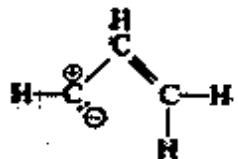
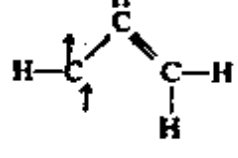
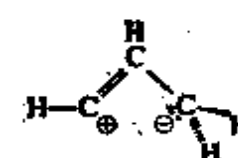
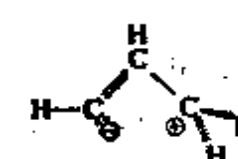
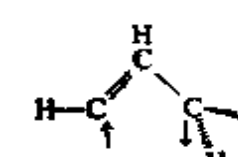
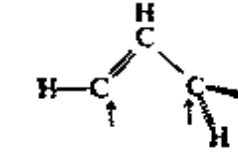


可以证明^[70]它与三个未配对电子的包括端基之间三重态耦合的一个耦合方案是等同的[见(3-41)的右边]。能量较高的组合与可供选择的具有末端之间“单重态耦合”的线性独立耦合方式(也见表 1-1)¹⁾



1) 读者容易验证,例如,对于 $\text{A}-\text{B}-\text{C} |(\phi_{\text{A}}\bar{\phi}_{\text{B}} + \phi_{\text{B}}\bar{\phi}_{\text{A}})\phi_{\text{C}}| + |\phi_{\text{A}}(\phi_{\text{B}}\bar{\phi}_{\text{C}} + \phi_{\text{C}}\bar{\phi}_{\text{B}})| - |(\phi_{\text{A}}\bar{\phi}_{\text{C}} + \phi_{\text{C}}\bar{\phi}_{\text{A}})\phi_{\text{B}}|$, 消去左边的第一项和第四项,就可以得到等式右边的项。

表 3-9 乙烯基甲烷 (CH₂=CH-CH₃) 的能量计算结果^a

态	能 量		主要共振结构
	绝对 (a.u.)	相对 (eV)	
2 ¹ A'	—	—	
1 ¹ A'	-115.8591	0.69	
1 ¹ A'	-115.8828	0.51	
1 ¹ A'	-115.9015	0 ^b	
	平面的 (C _{2v} 对称性)		
3 ¹ A'	—	—	
2 ¹ A'	—	—	
1 ¹ A'	-115.8731	0.77	
3 ¹ A'	-115.8736	0.76	
	垂直的 (C _s 对称性)		

来源: 文献[69].

^a 方法: GVB, 双ζ基, CI.

^b 能量值高于环丙烯 1.07 eV.

没有相邻碳之间的 π 成键以及有一个远距离键可以解释这个态的能量高的原因。

与烯丙基的分子轨道描述^[71]进行比较指出, (3-41) 式粗略地与组态 $\phi_1^2 \phi_2^2$ 对应, 其中 ϕ_1 是成键 π 轨道, ϕ_2 是把未配对自旋放在端原子上的非键分子轨道。然而, 这种对应关系并不确切, 因为 $\phi_1^2 \phi_2^2$ 包含下述离子项



另外, 结构 (3-42) 粗略地对应于激发组态 $\phi_1 \phi_2^2$, 其中两个配对的电子定域在端原子上, 与 $\phi_1^2 \phi_2$ 混合可以消除离子项。

烯丙基两个最低二重态的能量已列于表 3-10 中, 从这些数据可以推得共振能近似为 47 kJ/mol, 而反共振能近似为 250 kJ/mol^[70]。这种反共振能定义为由于同相共振 (3-42) 而引起的去稳定化能, 它比共振能的稳定化作用大些, 这与反键轨道的反键效应比成键轨道的成键效应更大些是相同的。次高的激发态可能是 Rydberg 态 ($2p\pi \rightarrow 3p\pi$, 等等)。

表 3-10 烯丙基的能量计算值*

对称性 (C_{2v})	能 量		共振结构
	绝对 (a. u.)	相对 (eV)	
2B_1	-116.3034	3.20	
2A_1	-116.4211	0	

来源: 文献 [70].

* 固定构型, $R_{CC} = 1.40 \text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.08 \text{ \AA}$, 所有角都等于 120° 。

不考虑具有相同几何构型的结构之间的共振, 现在来看

一下真实的键迁移过程¹⁾



这个反应是电子转移过程的简单模型(见 8.9 节),在此过程中,未配对的 π 自旋密度从左向右转移,而 π 电子对几率——由单一的偶合方式(3-41)确定——仅在其它方向移动^[74]. 这种行为示意地表示在图 3-6 中. 应当指出,由于电子是不可区分的,也就无法确定最终在碳原子上的电子是否就是最初在 A 上的那个电子,还是最初在 BC 键上有合适自旋的那个电子.

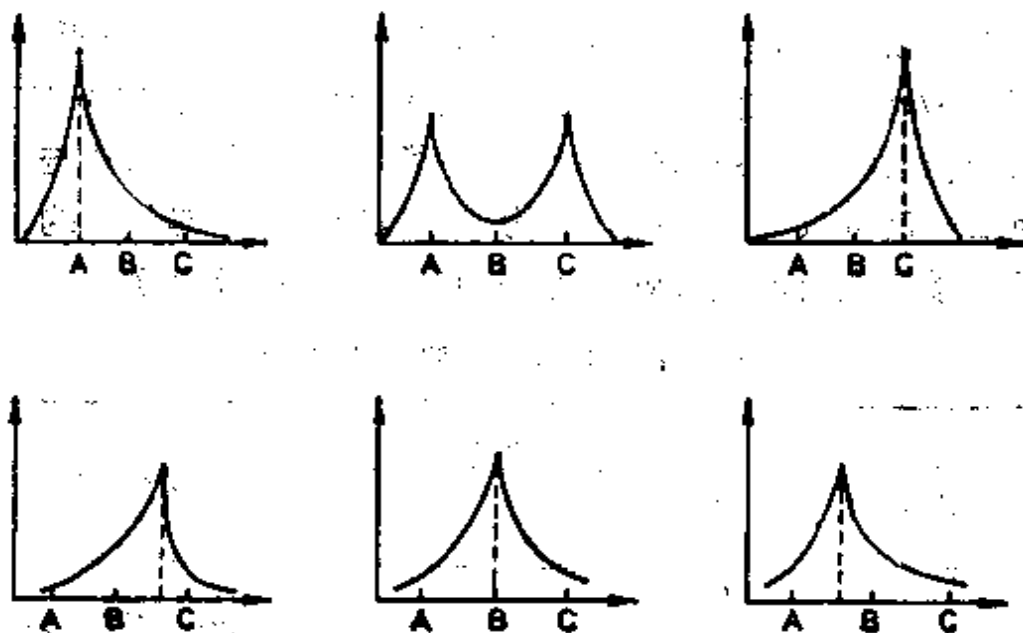


图 3-6 烯丙基键迁移过程中,未配对自旋密度(上边)和电子对几率(下面)的相反行为

1) 这种过程的势能面,对于对称的或近乎对称的烯丙基有一个极小值,在 Paldus 和 Veillard^[72] 的图 2 中有说明. 他们还研究了 Hartree-Fock 解的“不稳定性”,见文献[73].

3.9 环丁二烯¹⁾

环丁二烯分子直到 1972 以前很难合成^[72], 由于它是具有很高对称性的双自由基, 而具有特殊重要性。为了讨论方便, 已把该分子的 π 轨道能级图和分子的轨道对称性表示在图 3-7 中。两个未配对电子占据一对非键分子轨道。由于这对轨道有简并 (e_g) 的对称性, 所以有许多方法来描述这些轨道:

一种是一对矩形轨道, 每一个都有通过相对的两个 CC 键的节面(实际上这些轨道是适合于考虑分子从平面正方形变成矩形的轨道)。

一种是用一对菱形轨道, 每一个都有通过对角的碳原子的节面(这些轨道适合于描述从正方形到风筝形的变形)。

表 3-11 表明, 对于分子低能态来说, 两个轨道中的未配对电子分布取决于采用的是矩形描述还是菱形描述。

如果我们遵循习惯的观点, 即一个双自由基在两个不同

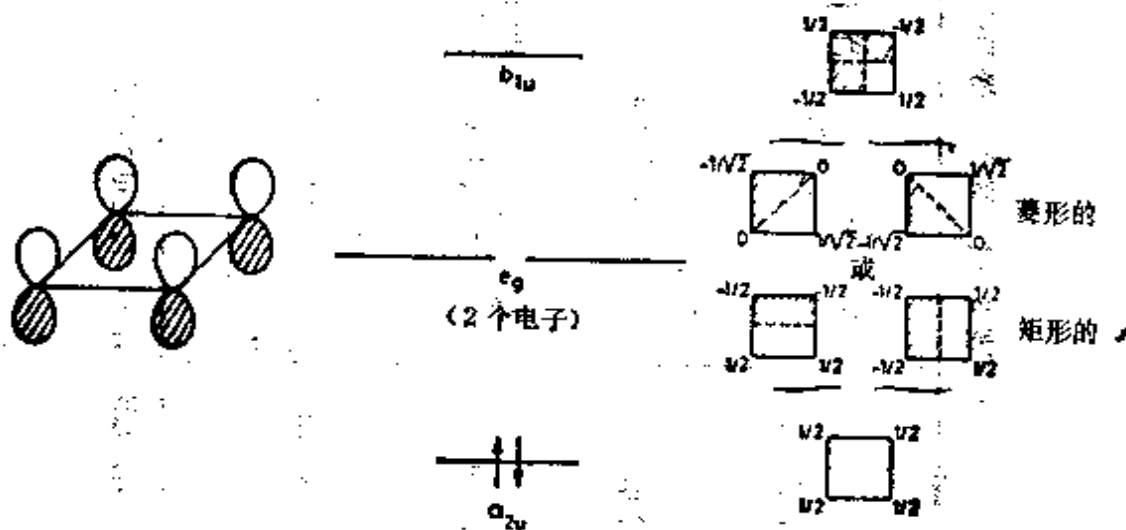



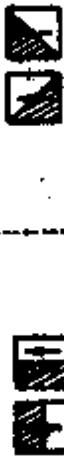


图 3-7 环丁二烯 (D_{4h} 对称性) 的 π 轨道能级和轨道幅值

1) 与本节和下节有关的分子的评述, 见文献 [75].

表 3-11 环丁二烯四个双自由基的单电子波函数及其键图的描述*

$({}^1A_{1g})$ 第三个单重态	$J_{\pi} + K_{\pi\pi} = J_{\pi\pi} + K_{\pi\pi}$		$-\frac{1}{2}[(a\bar{a} + c\bar{c}) + (b\bar{b} + d\bar{d})] - \frac{1}{2}[(a\bar{c} + c\bar{a}) + (b\bar{d} + d\bar{b})]$
$({}^1B_{1g})$ 第二个单重态	$J_{\pi} + K_{\pi\pi} = J_{\pi\pi} - K_{\pi\pi}$		$-\frac{1}{2}[(a\bar{a} + c\bar{c}) - (b\bar{b} + d\bar{d})] - \frac{1}{2}[(a\bar{c} + c\bar{a}) - (b\bar{d} + d\bar{b})]$
$({}^1B_{1g})$ 第一个单重态	$J_{\pi} - K_{\pi\pi} = J_{\pi\pi} + K_{\pi\pi}$		$-\frac{1}{2}[(a\bar{b} + b\bar{a}) + (c\bar{d} + d\bar{c})] - \frac{1}{2}[(a\bar{d} + d\bar{a}) + (b\bar{c} + c\bar{b})]$
$({}^3A_{1g})$ 三重态双自由基	$J_{\pi} - K_{\pi\pi} = J_{\pi\pi} - K_{\pi\pi}$	 矩形轨道 (r,s)	$ ab + cd - ad + bc $ 波函数 (a, b, c, d 为原子轨道)

* 对于 ${}^1A_{1g}$ 态比较详细的描述见 5.4 节。

的轨道内有两个未配对电子,就会看出,用菱形描述时,环丁二烯的“第一个”单重态是一个“双自由基”.但若用矩形描述时,则有“两性离子”的特性. “第二个”单重态的情况与此相反,对于第三个单重态,这两种描述是一致的.这种情况可与氧的单重态极其相似[见(3-19)及其讨论]. 为了揭示波函数的真实本质,最好用原子轨道把它们表示出来(表3-11).这样就会看出第一个单重态是纯共价的;第二个和第三个单重态主要是离子型但也包含少许交叉的(原子1和3)共价项.

如果环丁二烯的波函数类似于氧分子的波函数,然而,能量上更加类似于二亚甲基(3.4节). 双电子能量^[75]已列入表3-11中. 矩形描述的特点是 Coulomb 积分 J_{rr} 和 J_{rr} 非常接近(在零微分重叠近似下是相等的;见1.9节),并且交换积分 K_{rr} 很大;而在菱形描述中 J_{ll} 比 J_{lm} 大,且交换积分 K_{lm} 很小(在零微分重叠时为零). 因此,双电子积分描述使三重态仅稍低于最低单重态,就象 Hund 规则所要求的. 进行更精确的计算会使这个顺序倒过来^[77,78], 肯定地把单重态置于三重态之下. 的确,最低单重态的电子组态 1lm 与把一个成键 a_{2u} 电子激发到反键 b_{1u} 轨道(图3-7)的激发态电子组态之间的相互作用,使此单重态发生自旋极化. 在任何给定时刻, a_{2u} 电子对中的 α 电子倾向于处在与 1lm 中 α 电子相对的角上,两个 β 电子也同样如此(见图7-6). 照这样,非键电子和成键电子对之间的 Coulomb 排斥稍被减弱. 总自旋密度与图3-1中所示的情况完全一样.

单重基态由于“准”或“二级”Jahn-Teller 核位移而进一步稳定化^[74]. 所有三个单重态的能量都非常靠近这一点,为分子能量的降低提供了可能性,即借助沿一个振动坐标发生变形,而此坐标的对称性又能使基态和激发态进行混合. 这个振动就是 b_{1g} 振动,它将四方形的环丁烯变成矩形的环丁

表 3-12 环丁二烯能量的计算值^a

态 (D_{2h})	能 量		CC 键长 (Å)
	绝 对 (a. u.)	相 对 (eV)	
$^1B_{1g}$	-153.6195	3.21	1.428 1.423
$^1A_{1g}$	-153.6655	1.95	
$^3A_{2g}$	-153.7197	0.47	
$^1B_{1g}$	-153.7372	0 ^b	

来源: 文献[80].

^a 方法: 采用“6-31G” Gauss 基组的双组态 SCF 法, 然后进行包括所有的单激发态和双激发态以及相当于 σ 电子和 π 电子相关的 CI 计算.

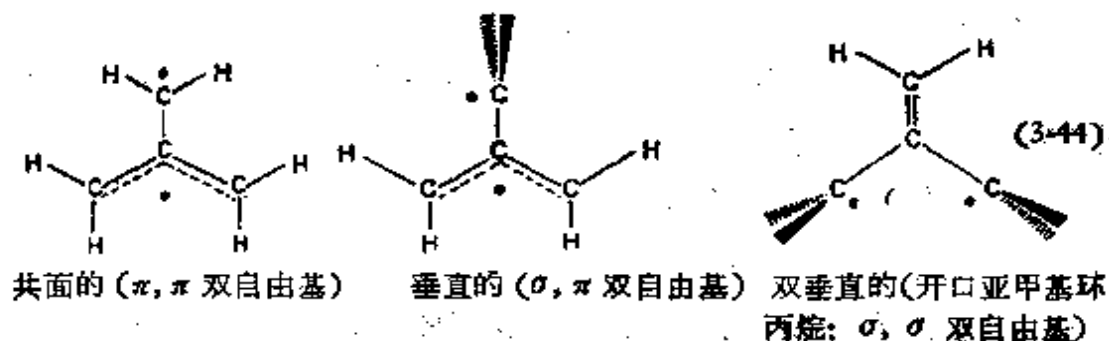
^b 改变 CC 键长为 1.334 Å 和 1.564 Å 的矩形时, 又可以得到 0.52 eV.

烯, 它通过基态 $^1B_{1g}$ 和激发态 $^1A_{1g}$ 的混合而有效地使能量降低. 基态单态获得的能量在数量级上与自旋极化所获得的能量差不多相等 (7.3 节).

环丁二烯和二亚甲基之间的另一点相似处表现在 $^1A_{1g}$ (乙烯中 1A_1) “同相”两性离子态由于与较高激发的共价组态相混合而引起的能量下降. “第三”个单重态实际上降到了“第二”个单重态 $^1B_{1g}$ 之下, 能量的计算值^[79,80]已列于表 3-12 中, 详细过程在 5.4 节中讨论.

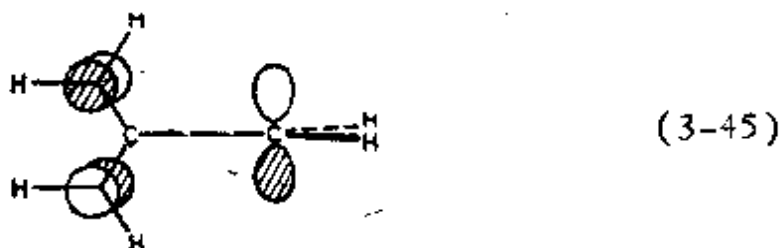
3.10 三亚甲基甲烷^[75]

三亚甲基甲烷与环丁二烯一样, 有四个三角形碳中心去接纳两个未配对电子, 它也存在具有不同构象体的困难:



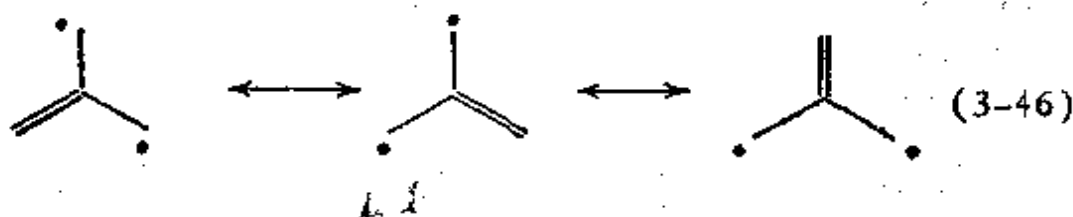
兴趣都集中在共面的构象体上，特别是自从找到了证据证明手性亚甲基环丙烷是通过某种完全共面的非手性中间物(可能是单重态,因为氧不影响重排的立体化学特性)而进行外消旋作用之后^[61]，双自由基的三重态和单重态之间的竞争同样是首要问题。

轨道正交的双自由基可以先研究，因为它完全类似于一个末端轨道已向两个次亚甲取代基离域化的二亚甲基

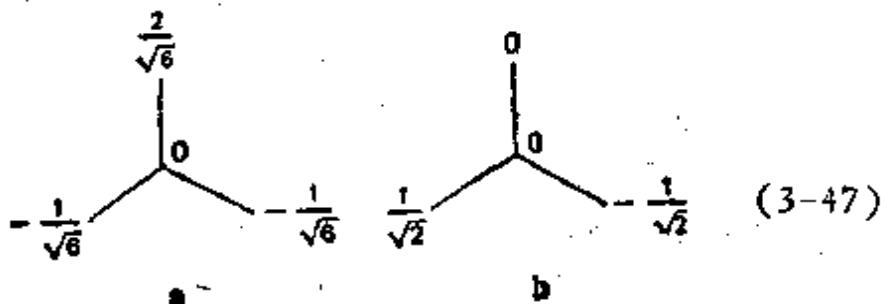


[与(3-23)比较],的确,就象那个体系一样,双自由基的单重态和三重态紧挨在一起。

在一级近似下,预计单重态和三重态都会借助亚甲基转动共面构型趋于稳定,因为共振



比正交的情况多出一个结构。如果这个预测对于三重态是对的,那么,对于单重态就是错的!三重态是下降的,而单重态是上升的(图3-8)^[62]。其原因可追溯到如(3-47)所示的占据分子轨道



这些奇轨道形成一个简并对——与所选择的组合无关——它们总是在某些末端碳原子上有相同的振幅^[83]。这种共同的振幅对三重态是有益的，因为大的负交换积分出现在它的能量中 ($J_{ab} - K_{ab}$)。但单重态双自由基(能量 $J_{ab} + K_{ab}$) 与垂直形式相比它的能量升高了，因为当两个电子在同一个原子上时 K_{ab} 将包含大的自身排斥能。

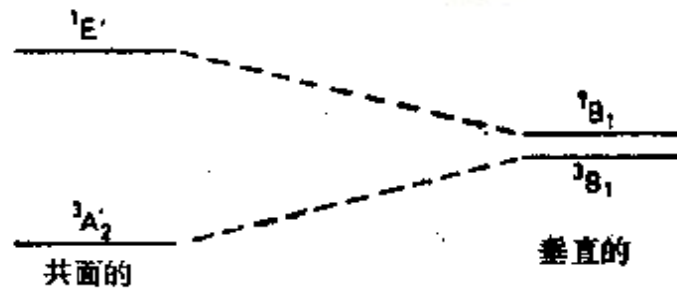

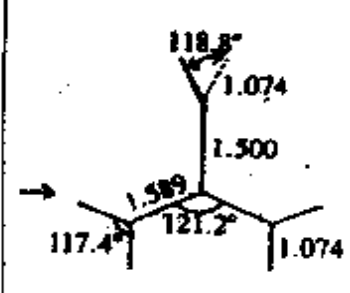


图 3-8 当一个亚甲基扭转时，三亚甲基甲烷双自由基的单重态和三重态的相反定性行为^[84][注意，扭转成 C_{2v} 对称性会使平面构型的单重态更趋稳定]

因此，对于原子的不同构型方式(在丁二烯中基态单态是可能的，但在三亚甲基甲烷中基态三重态是不可能的)两个非键轨道的可定域性，对确定共轭双自由基的基态是至关重要的因素^[84]。

然而，三亚甲基甲烷的平面单重态，在两种不同的方式下，可以解除大的电子排斥能的相当一部分。Borden^[85] 有力的说明了适宜的组态相互作用如何能把反键电子推到分子的不同部分(一个单个 p 轨道和一个烯丙基轨道，就好象分子曾在垂直形式中)以及一级 Jahn-Teller 变形^[71]，例如，通过加长一个 CC 键，如何将一个高对称性 D_{3h} 简并态 $^1E'$ 的三亚甲基甲烷变成弱耦合(烯丙基，亚甲基)体系。这两种效应象 Schaefer 对后者首先说明的^[86]，都将解释单重态中大的电子排斥。以前的计算(包括本作者自己的工作)^[83]，忽略了这里边的某些效应，把共面单重态安排的过高于三重态，它们的确切

表 3-13 三亚甲基甲烷 $C(CH_2)_3$ 的能量计算值^a

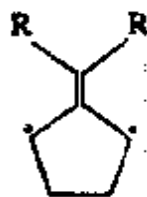
	态 (D_{3h} 对称性)	能 量		几何构型 (Å)
		绝 对 (a. u.)	相 对 (eV)	
两性离子	1A_1	—	—	
	1A_1	—	[5.43]	
双自由基	${}^1E'(D_{3h})$	—	[1.14]	$C_1C_2 = 1.446$
	变形到			
	${}^1B_2(C_{2v})$	—	[0.96]	$\begin{cases} C_2C_3 = C_2C_4 = 1.402 \\ C_1C_4 = 1.540 \end{cases}$
	或			
	${}^1A_1(C_{2v})$	—	[0.92]	$\begin{cases} C_1C_2 = C_2C_3 = 1.497 \\ C_3C_4 = 1.355 \end{cases}$
	${}^3A_2'$	-154.9871	0	$C_1C_2 = 1.429$
共平面的				
	态 (C_{2v} 对称性)	能 量		几何构型 (Å)
		绝 对 (a. u.)	相 对 (eV)	
两性离子	1A_1	—	—	
	1A_1	—	[5.94]	
双自由基	3B_1	-154.9643	0.62	
	3B_1	—	[0.53]	
垂直的				

来源: 文献 [82, 85, 87].

^a 方法(绝对能量): 双 ζ SCF, 然而实行包含单激发态和双激发态的组态相互作用(CI), 平面三重态和垂直单重态双自由的绝对能量引自文献[87]. 其它相对能量引自文献[82], 用 ${}^3A_2'$ 和 3B_1 作为参考态. 共面结构和变形双自由基单重态能量引自 Davidson 和 Borden^[89]. 文献[88]给出的平面 1A_1 单重态和垂直单重态 3B_1 之间的能量差 (10 kJ/mol) 比本表给出的能量差 (29 kJ/mol) 还要小.

位置^[87,88]似乎是与垂直单重态比较靠近(表 3-13)。这样单重态势能面就要严重“下垂”，因为垂直单重态双自由基采看只不过需要 10—14 kJ/mol 重新闭合成亚甲基环丙烷或扭转成平面双自由基^[88]。

忽视了解这种单重态的行为，就会使问题归于失败：正交单重态-平面三重态之间的差不符合，如计算的 (59.6 kJ/mol) 和观测的 [(3-48) 型的上限 14.6 kJ/mol^[89]]



(3-48)

参 考 文 献

- [1] J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 466 (1978).
- [2] G. Kothe, K.-H. Denkel, and W. Summermann, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **9**, 906 (1970); A. Rassat and H. U. Sieveking, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **11**, 304 (1972).
- [3] R. Huisgen, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **2**, 565 (1963).
- [4] L. Salem and C. Rowland, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **11**, 92 (1972).
- [5] J. Michl, *J. Molec. Phot.*, **4**, 257 (1972).
- [6] K. N. Houk, in "Pericyclic Reactions", Vol. 2, edited by A. P. Marchand and R. E. Lehr (Academic, New York, 1977), p. 181 (Figure 8).
- [7] P. Caramella and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6397 (1976).
- [8] J. Cizek, and J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3976 (1967); J. Koucky, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2443 (1967); A. R. Gregory, in "Chemical and Biochemical Reactivity, Proceedings Sixth Jerusalem Symposium", edited by E. D. Bergmann and B. Pullman (Israel Academy of Sciences, Jerusalem, 1974), p. 23.
- [9] P. O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 496 (1963).
- [10] H. Fukutome, *Progr. Theor. Phys.*, **47**, 1156 (1972); *ibid.*, **49**, 22 (1973).
- [11] K. Yamaguchi, T. Fueno, and H. Fukutome, *Chem. Phys. Lett.*, **22**, 461 (1973).

- [12] V. Bonacic-Koutecky and J. Koutecky, *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)*, **36**, 149 (1975); "Chemical and Biochemical Reactivity, Proceedings Sixth Jerusalem Symposium", edited by E. D. Bergmann and B. Pullman (Israel Academy of Sciences, Jerusalem, 1974), p. 131.
- [13] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 230 (1975).
- [14] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 434 (1975).
- [15] D. Dohnert and J. Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1789 (1980).
- [16] C. F. Bender and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4984 (1970); S. V. O'Neil, H. F. Schaefer, and C. F. Bender, *J. Chem. Phys.*, **55**, 162 (1971).
- [17] P. C. H. Jordan and H. C. Longuet-Higgins, *Molec. Phys.*, **5**, 121 (1962).
- [18] G. Heizberg and J. W. C. Johns, *Proc. Roy. Soc.*, **A295**, 107 (1966).
- [19] R. R. Lucchese and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6765 (1977).
- [20] B. O. Roos and P. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7716 (1977).
- [21] L. B. Harding and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **67**, 1777 (1977).
- [22] C. W. Bauschlicher and I. Shavitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 737 (1978).
- [23] C. W. Bauschlicher, H. F. Schaefer, and P. S. Bagus, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7106 (1977).
- [24] J. F. Harrison, R. C. Liedtke, and J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7162 (1979).
- [25] N. C. Baird and K. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1333 (1978).
- [26] D. Feller, W. T. Borden, and E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, **71**, 22 (1980).
- [27] R. L. Tyner, W. M. Jones, Y. Ohrn, and J. R. Sabin, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3765 (1974).
- [28] H. Dürr and G. Scheppers, *Chem. Ber.*, **100**, 3236 (1967).
- [29] H. Dürr, *Topics Curr. Chem.*, **40**, 103 (1973).
- [30] R. Shepard, A. Banerjee, and J. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6174 (1979).
- [31] J. H. Meadows and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4383 (1976).
- [32] C. F. Bender, J. H. Meadows, and H. F. Schaefer, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **62**, 59 (1977).
- [33] L. Dubois, G. Herzberg, and R. D. Verma, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4262 (1967).

- [34] J. E. Lennard-Jones, *Transact. Faraday Soc.*, **25**, 668 (1929).
- [35] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762 (1916); *Chem. Rev.*, **1**, 231 (1924).
- [36] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **32**, 880 (1928); R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 1 (esp. pp. 54—56 and Fig. 48) (1932).
- [37] M. Kasha and D. E. Brabham, in "Singlet Oxygen", edited by H. H. Wasserman and R. W. Murray (Academic, New York, 1979), Chapter 1.
- [38] B. J. Moss, F. W. Bobrowicz, and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4632 (1975).
- [39] E. Hückel, *Z. Physik.*, **60**, 423 (1930).
- [40] D. R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6554 (1969).
- [41] L. Salem, *Pure Appl. Chem.*, **33**, 317 (1973).
- [42] L. B. Harding and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 439 (1980).
- [43] S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 235 (1972); C. F. Bønder and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2675 (1966).
- [44] J. T. Vanderslice, E. A. Mason, and W. G. Maisch, *J. Chem. Phys.*, **32**, 515 (1960); G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" (Van Nostrand, Princeton, N. J., 1966), p. 560.
- [45] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry* (Benjamin, New York, 1978), equation (14.12).
- [46] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **41**, 751 (1932).
- [47] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **9**, 75 (1976).
- [48] B. Brooks, and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 307 (1979).
- [49] F. Hund, in "Linienspektren und periodisches System der Elemente" (Springer, Berlin, 1927), p. 124.
- [50] H. Kollmar and V. Staemmler, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **48**, 223 (1978).
- [51] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6427 (1976); *Pure Appl. Chem.*, **41**, 507 (1975).
- [52] U. Kaldor and I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, **48**, 191 (1968).
- [53] A. J. Merer and R. S. Mulliken, *Chem. Rev.*, **69**, 639 (1969).
- [54] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and H. L. Hsu, *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 65 (1971); S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **27**, 243 (1972); R. J. Buenker, V. Bonacic-Koutecky, and L. Pogliani, *J. Chem. Phys.*, **73**, 1836 (1980).
- [55] G. Orlandi, P. Palmieri, and G. Poggi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3492 (1979); G. Orlandi and W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 352 (1975).

- [56] W. A. Goddard, T. H. Dunning, W. J. Hunt, and P. J. Hay, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 368 (1973).
- [57] P. J. Hay, T. H. Dunning, and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **62**, 3912(1975); D. Grimbert and A. Devaquet, *Molec. Phys.*, **27**, 831 (1974).
- [58] J. S. Wright, *Can. J. Chem.*, **51**, 139 (1973).
- [59] B. S. Kabinovitch, E. W. Schlag, and K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.*, **30**, 504(1958); S. W. Benson, *ibid.*, **34**, 521 (1961); S. W. Benson and P. S. Nangial, *ibid.*, **38**, 18 (1963).
- [60] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 1 (1971).
- [61] Y. Jean, L. Salem, J. S. Wright, J. A. Horsley, C. Moser, and R. M. Stevens, *Pure Appl. Chem. Suppl.* (23rd Congr.), **1**, 197 (1971); Y. Jean, D. Sc. thesis, Université de Paris-Sud, Orsay, France, 1973.
- [62] R. G. Bergman, in "Free Radicals", Vol. 1, edited by J. K. Kochi (Wiley, New York, 1973), p. 191.
- [63] J. A. Berson, L. D. Pedersen, and B. K. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 122 (1976)
- [64] E. F. Hayes and A. K. Q. Siu, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2090(1971).
- [65] W. Adam, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 390 (1979).
- [66] E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson, and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2882 (1972).
- [67] R. S. Hutton, M. L. Manion, H. D. Roth, and E. Wasserman *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4680 (1974).
- [68] G. E. Palmer, J. R. Bolton, and D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3708 (1974).
- [69] J. H. Davis, W. A. Goddard, and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4015 (1976).
- [70] G. Levin and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1649 (1975).
- [71] L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems" (Benjamin, New York, 1966).
- [72] J. Paldus and A. Veillard, *Molec. Phys.*, **35**, 445 (1978).
- [73] J. Paldus and J. Cizek, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2293 (1971); J. M. McKelvey and G. Berthier, *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 476 (1976) and Section 3. 1.
- [74] W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 793 (1972); discussion of Fig. 2; K. Yamaguchi, Y. Yoshioka and T. Fueno, *Chem. Phys.*, **20**, 171 (1977); L. Salem, *Nouv. J. Chim.*, **2**, 559 (1978); Y. Jean, unpublished calculations.
- [75] W. T. Borden and E. R. Davidson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **30**, 125 (1979).

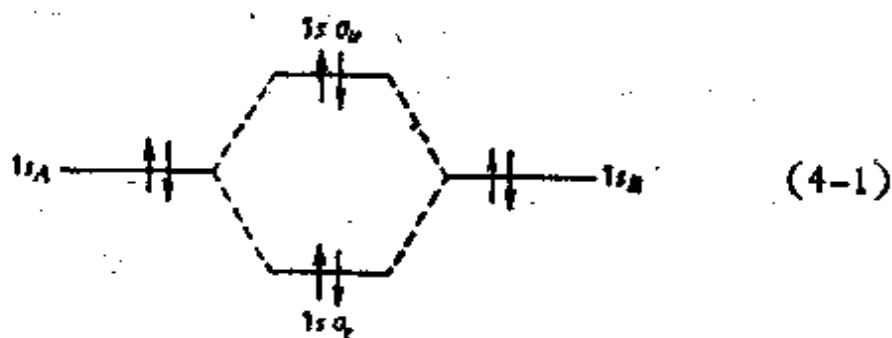
- [76] C. Y. Lin and A. Krantz, *Chem. Commun.* 1111 (1972); O. I. Chapman, C. L. McIntosh, and J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 614 (1973).
- [77] W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5968 (1975).
- [78] H. Kollmar and V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3583 (1977).
- [79] W. T. Borden, E. R. Davidson, and P. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 388 (1978).
- [80] J. A. Jafri and M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5012 (1978).
- [81] W. von E. Doering and L. Birladeanu, "Tetrahedron", **29**, 449 (1973).
- [82] J. H. Davis and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 303 (1976).
- [83] W. T. Borden, and L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 932 (1973).
- [84] W. T. Borden and E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4587 (1977).
- [85] W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2906 (1975); E. R. Davidson and W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2053 (1977).
- [86] D. R. Yarkony and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3754 (1974).
- [87] D. M. Hood, H. F. Schaefer, and R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8009 (1978).
- [88] D. A. Dixon, R. Foster, T. A. Halgren, and W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1359 (1978).
- [89] J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 446 (1978); M. S. Platz and J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5178 (1977).

第四章 受轨道对称性控制的电子

几乎每个世纪，化学都要经历几次思想变革，而每次变革都是它之前几十年耐心细致的基础研究工作的必然结果。Woodward 和 Hoffmann 揭示的“分子轨道对称性守恒”原理正是按着这种路线的一次变革。它是化学反应领域中的一次重大突破，他们以卓越的理论才华把预先就存在于其它方面的一些概念（Mulliken 的轨道相关和 Coulson, Longuet-Higgins 关于共轭体系中轨道的节面性质）应用到这个影响深远的课题上。化学反应从此被赋予了新的含义。本章我们讨论轨道对称性控制化学反应的基本原理¹⁾。

4.1 相互逼近的两个氢原子

让我们来考察两个氢原子相互逼近时的情形，这两个氢原子的 $1s$ 轨道上都有一对电子。传统的轨道相互作用图表明，将形成一个成键的 $1s\sigma_g$ 分子轨道和一个反键的 $1s\sigma_u$ 分子轨道，每一个轨道上有一对电子：



1) 主要的综述资料包括在第 4—6 章中，见文献 [1]。

这两个原子是相互排斥的，通常将这种排斥解释成反键电子的反键效应大于成键电子的成键效应。将 $1\sigma_g$ 轨道能量(与 $H_{AB}/(1 + S_{AB})$ 成正比, 这里 H_{AB} 是有效单电子 Hamilton 算符矩阵元, S_{AB} 是 $1s_A$ 和 $1s_B$ 之间的重叠积分)与 $1\sigma_u$ 轨道能量(与 $H_{AB}/(1 - S_{AB})$ 成正比)加以比较, 可以证明这种论点是正确的。第二种解释则依据这样事实, 所有四个电子都趋向呆在同一空间区域——原子间重叠区域 $\phi_A\phi_B$, 而按照 Pauli 不相容原理是不允许有自旋平行的电子对存在的。即使把这种论点说成是成键电子占据重叠区的程度比反键电子大, 这种同时占据的情况也足以引起排斥。

第三种解释是沿着整个反应途径来描述轨道的性质, 其作法是使反应物的轨道与最终产物 Be 原子的轨道相关联(形式上我们假定 He 原子核可以融合成一个 Be 原子核)。图 4-1 画出了这种相关图^[2,3]。一对氦原子的分子轨道按能量增加的顺序排在左边, Be 的原子轨道按相同的方式排在右边, 然后将左边和右边对称性质(绕无穷重分子轴 C_∞ 的氦分子轨道的局部轨道角动量以及相对于反演中心的宇称)相同的能级联接起来。能量是另一个用作鉴别的因素, 对于给定的一个初始能级, 我们沿能量增加的方向去寻找产物能级中有相同对称性的第一个能级。He₂ 的成键轨道 $1\sigma_g$ 无节面, 它平滑地变成 Be 的 $1s$ 轨道。He₂ 的 $1\sigma_u$ 反键轨道有一个平分原子核连线的节面, 不能直接与 Be 的 $2s$ 轨道相关联($2s$ 轨道有一个径向节面, 从而有 g 对称性), 而与 Be 的沿分子轴取向的 $2p$ 轨道相关联。由于 $2p$ 轨道能量较高, 以致从能量上看两个氦原子相互接近是不允许的。当然, Be 的 $1s$ 轨道能量是很低的, 但在这种情况下它被两个 He 核之间几乎是无限大的 Coulomb 排斥所抵消, 这个排斥能也必然包括在总能量中。

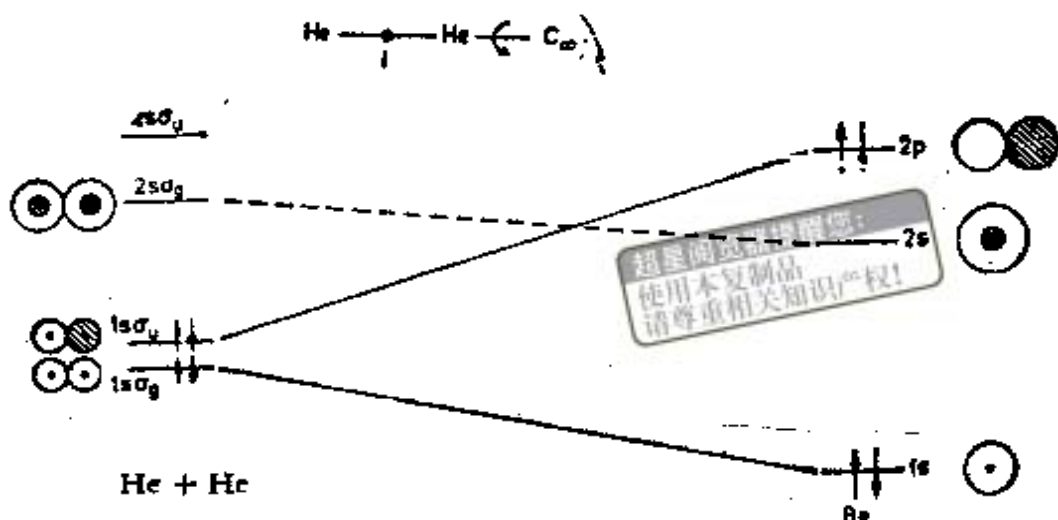


图 4-1 He + He → Be 的相关图(上面表示出起控制作用的对称元素)

这个相关图表明氦原子对与双激发的铍原子相关联，为了得到基态的铍原子必须从激发态氦原子对出发，这种激发态的氦原子对是由 $1s\sigma_u$ 中的两个电子激发到与 $2s_{Be}$ 相关联的分子轨道中去，这个分子轨道就是氦的第二个成键分子轨道 $2s\sigma_g$ (图 4-1 虚线)，它是由氦原子的 $2s$ 轨道按同相组合而成的。

为了防止误解，特别需要说明的是，这种用单电子 Hamilton (Hartree-Fock 或其它方法) 得到的单电子能级的描述保证在考虑电子的瞬时 Coulomb 排斥的情况下仍然有效(即使在 Hartree-Fock 方法中，这种排斥也仅是以一种平均的方式考虑的)。当电子相关达到一定的程度时，这种单电子相关图就被破坏，这个问题将在第五章进行讨论。

4.2 一个“禁阻”反应：两个乙烯分子的同面二聚反应

现在我们来构成两个乙烯分子的同面二聚反应^[6]



的 Woodward-Hoffmann 相关图¹⁾。此图与 4.1 节中的相关图有些类似,但这里不是以 C_{∞} 轴和反演中心,而是以两个对称面为对称元素。其一是 P_{intra} 为两个分子共同的局部对称面(图 4-2)。其二是 P_{inter} ,它位于两个分子平面中间,所起的作用有些象前面所说的反演中心。这第二个平面使得可以通过组合局部的分子轨道来构成这一对分子的分子轨道。相对于 P_{inter} 平面的对称性是对称的 S 或反称的 A 决定了两个乙烯分子之间是否存在与分子平面平行的节面。相对于 P_{intra} 的对称性决定用哪些局部轨道去组合是合理的: S 对称性的轨道只能与 S 对称性的轨道组合在一起, A 对称性的轨道只能与 A 对称性的轨道组合在一起。

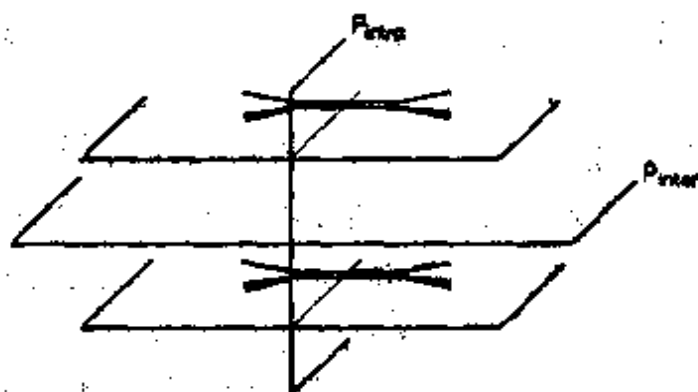


图 4-2 同面(或平行)逼近的两个乙烯分子

如图 4-3 所示,具有 S 对称性 (P_{intra}) 的局部 π 成键轨

1) 见 Woodward 和 Hoffmann 的 1969 年和 1970 年的著作^[4],他们第一个开创性的文章是在 1965 年发表的^[1]。

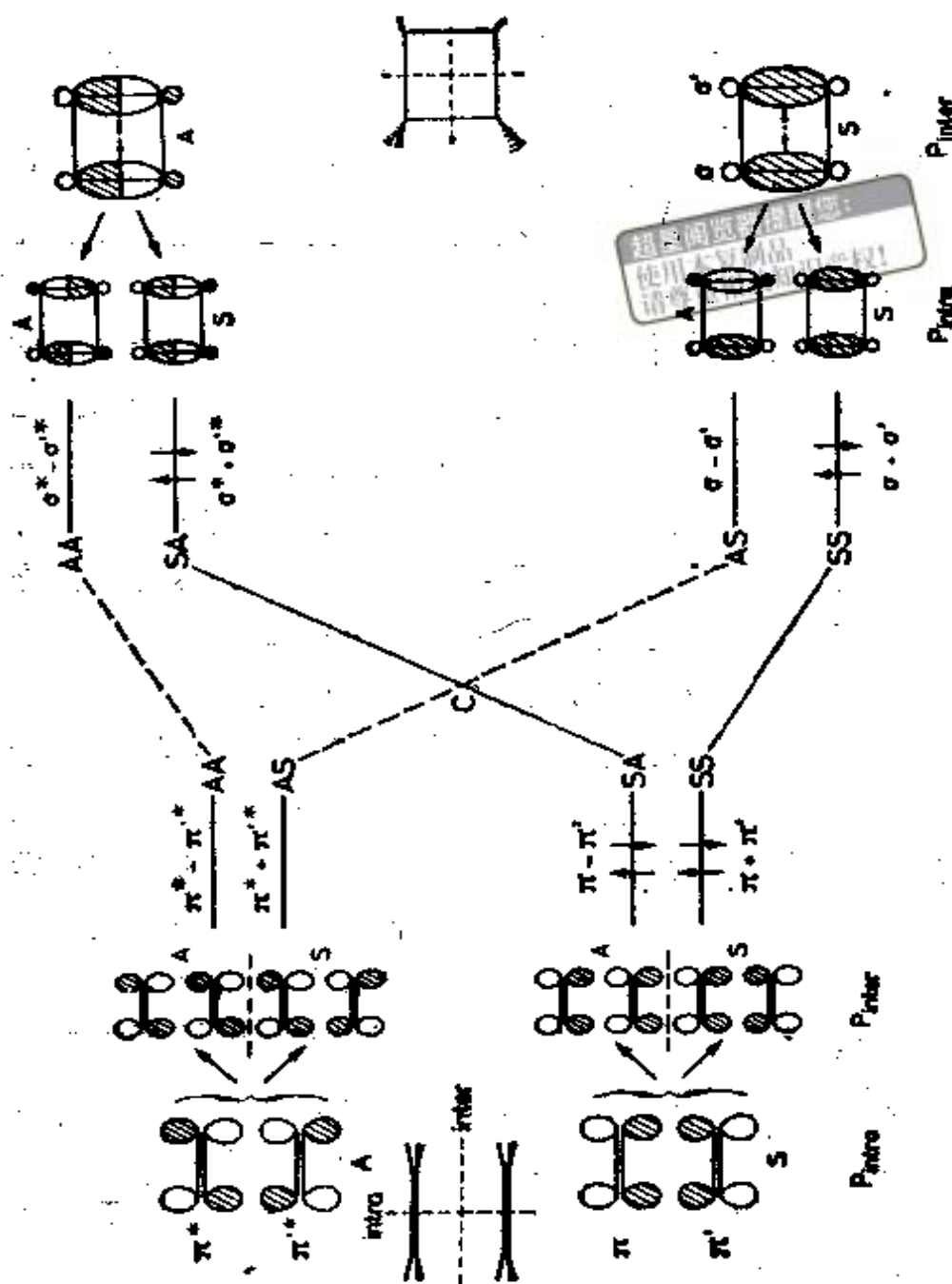


图 4-3 乙烯同面二聚的 Woodward-Hoffmann 轨道相关图。轨道对称性分别对应于 P_{12} 和 P_{12g} 。带撇号的是指第二个乙烯分子或第二个 $CC \sigma$ 键。

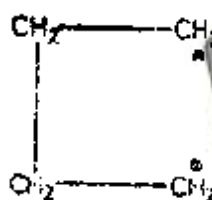
道组合成二聚体的相对于 P_{inter} 为 S 的一个轨道对和为 A 的一个轨道对。类似地,具有局部 A 对称性 (P_{intra}) 的 π^* 轨道组成一个 S 对称性的分子间轨道对和一个 A 对称性的分子间轨道对。在环丁烷产物一侧就只限于考虑两个新形成键中的 σ 和 σ^* CC 键轨道。此时由于 P_{inter} 穿过这两个键,所以局部对称性应取决于 P_{inter} 。对于 σ_{CC} 轨道对称性是 S (对称的) 而 σ_{CC}^* 轨道是 A (反称的)。将这些键轨道组合起来形成的分子轨道给出相对于 P_{intra} 的对称性。

由于每个轨道都有两个对称标记,就可以使四个反应物轨道与四个产物轨道相关联;关联的结果如图 4-3 所示。应当指出的是,单一对称性标记——无论是反应物的局部对称性(产物的键间对称性)还是反应物分子间的对称性(产物的局部对称性)——都足以使我们得到相同的相互关系。在每种情况下,基态乙烯分子对都与双激发 ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ [2]) 的环丁烷分子相关联,这个结论与氮原子对的情况相同。

从一个电子对的能量急剧上升的斜度来看,可以说这个反应是轨道对称性禁阻的。为了使这个反应发生,必须使电子对的能量一直升高到交点 C , C 点是上升的 SA 轨道和下降的 AS 轨道的交点,在这一点上反应能合理地从一个轨道转到另一个轨道。然而, C 点处于成键轨道和反键轨道之间的非键能级上,因此,两个成键的 π 电子的能量要消耗相当于一个双键的能量或 270 kJ/mol 才能使反应到达过渡态。这是禁阻的,或者就相关线急剧上升的情况从单电子轨道描述转到电子运动相关的态描述时仍能保持而论,此反应是不能按“协同”方式进行的(见第五章)。

当不存在对称性允许的途径时(对于两个烯烃的反应有另一种允许的途径^[4]但具有很大的空间位阻),反应预期是分两步进行的[见图 2-3 (b)],这种分步式的途径会导致双自

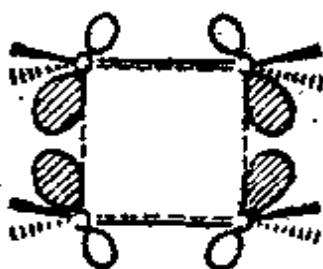
由基的生成(它可能是中间产物,也可能不是中间产物;见 2.1 节),它应该优先于通向 C 点的禁阻途径。确实,即使在这两种途径中两个电子都变成非键的,至少在生成双自由基的途径中,生成一个新键会对此有所补偿。在这种情况下,逆反应途径(环丁烷热解)要通过四亚甲基双自由基



(4-3)

这似乎被实验所证实^[7],很明显,双自由基可能有多种构象。

应当说明,由四个轨道以 σ 方式相互作用形成的环状过渡态



(4-4)

与反芳香性分子(环丁二烯)有些类似(见 3.9 节)。这个论点是由 Dewar 和 Zimmerman 提出来的^[8,9]。当沿环转一周时,尽管每个原子上都有一个节面,但每个原子之间的重叠积分却都是正的,正象环丁二烯的 π 共轭一样。于是,由于后者双自由基特性造成的内在不稳定性被转变成这里的过渡态 C (4.6 节)*。

* 早在 1939 年, Evans 就指出 Diels-Alder 加成反应过渡态的芳香性^[10]。然而,与后来的理论不同, Evans 的工作中根本没有涉及到把电子对加到体系中时环加成反应交替出现“允许性”和“禁阻性”这一极其重要的 Woodward-Hoffmann 规则。下面两封信说明了在 Woodward-Hoffmann 规则发现之后的争议,作者感谢 Michael Dewar 允许发表他的信。

Woodward 教授:

我反复细心地读过 M. G. Evans 的“关于共轭体系的反应活化能”一文 [*Trans. Far. Soc.*, **35**, 824 (1939)]. 在这篇文章中 Evans 清楚地阐明了过渡态中电子的离域作用可以提供特殊的稳定化能(“共振能”). 显然, 按他的观点这种特殊的稳定化能无论对环状过渡态还是对线型过渡态都有作用(见 831 页“…在过渡态中, 易移动电子模仿苯分子结构中电子的行为. 类似的论点同样也适用于端基进攻反应, 这时处于过渡态的易移动电子趋向于表现得象己三烯中电子的行为”), 但是在前者中更为强烈: “由于共振效应而引起的活化能降低在环化反应中将比在直线形反应中来得更大”(832 页).

我没有看到文中谈到具有不同碳原子数的环状过渡态之间有什么差别, 或者说没有看到有关你和 Roald Hoffmann 所发现的稳定性随原子数变化的交替性. 争论的焦点可能是认为, 这种交替性隐含在 Evans 所说的共振能使得环状过渡态大大地稳定了(由于过渡态稳定化能应该自动遵循芳香性规则). 可能 Evans 并没有考虑到各种性质中最重要的交替性, 由于它们的直接结论恰恰是偏爱两步线型进攻, 在这些情况下环的稳定性较差, 这个结论当然与前面引证他的 832 页¹⁾的论述不相符合. 按当时(1939 年)的化学水平要推论出这样一个重要结论大概是不可能的.

我坦率地认为, 在 Evans 的论文中不可能发现协同反应的“禁阻”和“允许”交替的基本原理, 无论是含糊的还是明确

1) Evans 书中 832 页的论述是从它的下述论点得出的“环结构中易移动电子的能量比具有相同碳原子数的直链化合物的能量低, 这对 $4n$ (例如 $n = 1$ 和 2) 的情况是不对的. 假若它是对的, 那么所有共轭环就是芳香的, 而不会有交替性存在.

的。诚然，有一点我不能担保，就是我个人在科学上没有偏见。

您的诚挚的 L. Salem

1971年1月25日

Lionel Salem 教授：

感谢您把写 Bob Woodward 教授的信抄送给我。坦率地说，这封信与我不大相干。

诚然，Evans 并未预见到“允许”的周环反应随环的大小而交替出现的性质，在 1952 年发表我的在 JACS 上的论文（首次引入“反芳香”这个术语）之前，毕竟没有实际的理由使人相信 $4n$ 电子的环多烯是不稳定的，即反芳香性的。然而，这并不是问题的所在。Evans 所做的是指出了 Woodward 和 Hoffmann 称之为周环反应的过渡态离域分子轨道与环多烯 π 分子轨道之间的拓扑关系。我认为在当时这是一种非凡的见解。此外，我对芳香性的 PMO 处理以及 1957 年 Craig 证实了反 Hückel 体系的存在。所有这些已经提供了有关这类反应的一整套理论，只是有待于把它应用到这类即将发现的反应上去。

我认为这是个关键问题，在发现这种类型反应之前，这个理论就只能是基于定性观点来预测反应行为的一种空洞的推测。1938 年与 1964 年之间的差别就在于在此期间不仅提出了芳香性理论，而且由于 g. l. c. 的发表以及由此引起的对烃类热反应的兴趣，从而发现了一系列新的反应。

这并不是说，以前不知道这种反应或没有阐述过。可以肯定从五十年代中期以来，在我讲课中就包含有当时我把它叫做有“环状过渡态的反应”的讨论。其中作为例子的有 Diels-Alder 反应、Claisen 重排、烯反应、重氮甲烷与烯烃加

成反应以及蓖麻油酸热解反应。我还要再补充一点,1958年
在一次访问 Du Pont 公司时,有人问我为什么某些烯烃能变
成具有双烯结构的环丁烯衍生物,而不是“正常的”Diels-Alder
产物。我立即回答说,此反应一定是包含两步过程,中间经过
双自由基,因为变成四元环的协同环加成要涉及到反芳香过
渡态,而从熵的角度看,双自由基环化变成四元环要比变成六
元环更加有利。此外,我第一次看到 Woodward-Hoffmann 的
原始论文是在一次研究讨论会上,因为我的 JACS 杂志比图
书馆的迟到一些。我立即按芳香性反 Hückel 过渡态解释了
环丁烯的顺旋开环反应。所有这些思想在我看来显然都是根
据文献得出的推论,因而是不值得发表的。的确,正如我早年
的经验所知,直到最近还没有一家刊物会发表这一类文章。新
的理论和新的实验是适于发表的,但并不是根据现存的理论
去解释别人的工作。确实后来有人告诉我说,1952年 JACS
有过一些规定;禁止发表任何理论性的有机化学论文,而发表
我的论文则开创了一个先例,我仅发表了利用 Evans 原理(我
习惯于这样称呼)论述周环反应的文章,其原因部分是由于我
认为这一原理是很有创新性的建议,其次是因为 Evans 是我
本人的朋友。当时,我原以为很多概念是别人所熟知的,但实
际上并非熟悉的。

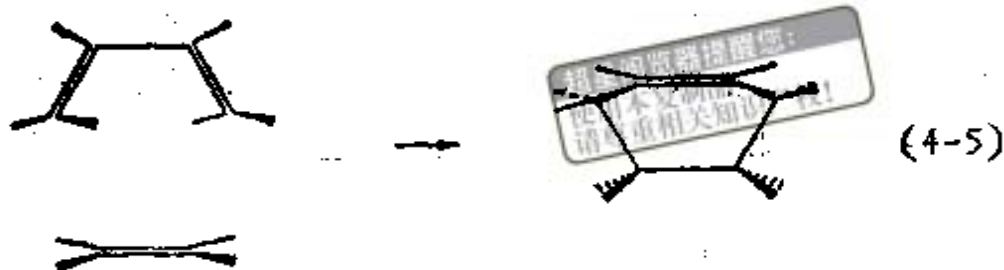
祝好!

Michael J. S. Dewar

1971年2月2日

4.3 一个“允许”反应: 乙烯和丁二烯的 Diels-Alder 环加成反应

下一个例子我们将讨论丁二烯和乙烯两个不同分子相互
平行接近的情形



这个问题类似于一个氮原子和一个氮原子的结合，确定原子轨道局部轨道角动量的 C_{∞} 轴仍然存在，但确定组合原子轨道对称性的反演中心消失了。这里分子间对称面 P_{inter} 不存在了，只有确定两个分子的 π 分子轨道的局部对称性的公共平面 P_{intra} 仍然存在(图 4-4)。

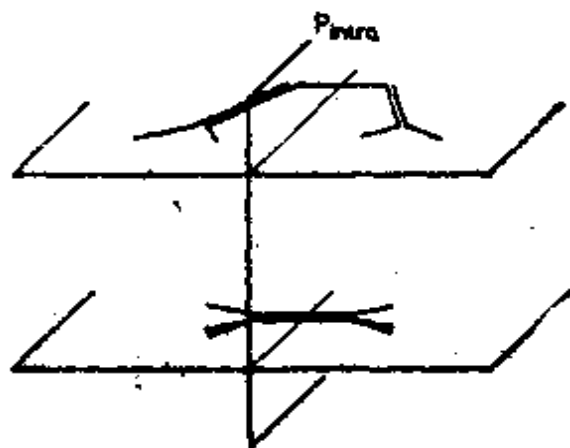


图 4-4 乙烯和丁二烯 Diels-Alder 加成反应的控制对称面

相对于这个面，大家熟悉的乙烯和丁二烯 Hückel π 分子轨道波函数^[11]直接给出它们的对称性。从最低成键轨道开始，丁二烯分子轨道的对称性是 S 和 A 交替地出现，而乙烯的 π 和 π^* 轨道分别为 S 和 A 对称性。必需考虑的产物轨道是新形成的环己烯双键的 π 和 π^* 轨道(变化前丁二烯的单键)以及环己烯两个新的 CC 单键的 σ_{CC} , σ_{CC}^* 轨道。有趣的是，虽然这对 π, π^* 轨道相对于 P_{intra} 有明确的对称性 (S, A)，但 σ 轨道必须组合起来才能获得相应的对称性，这与环丁烷的情况一样(图 4-5)。

于是可以直接画出反应物和产物之间的轨道相关图。从反应物的最低能级开始，我们使反应物的最低 S 对称性轨道与产物的最低 S 对称性轨道相关联，依此类推。与前面情况

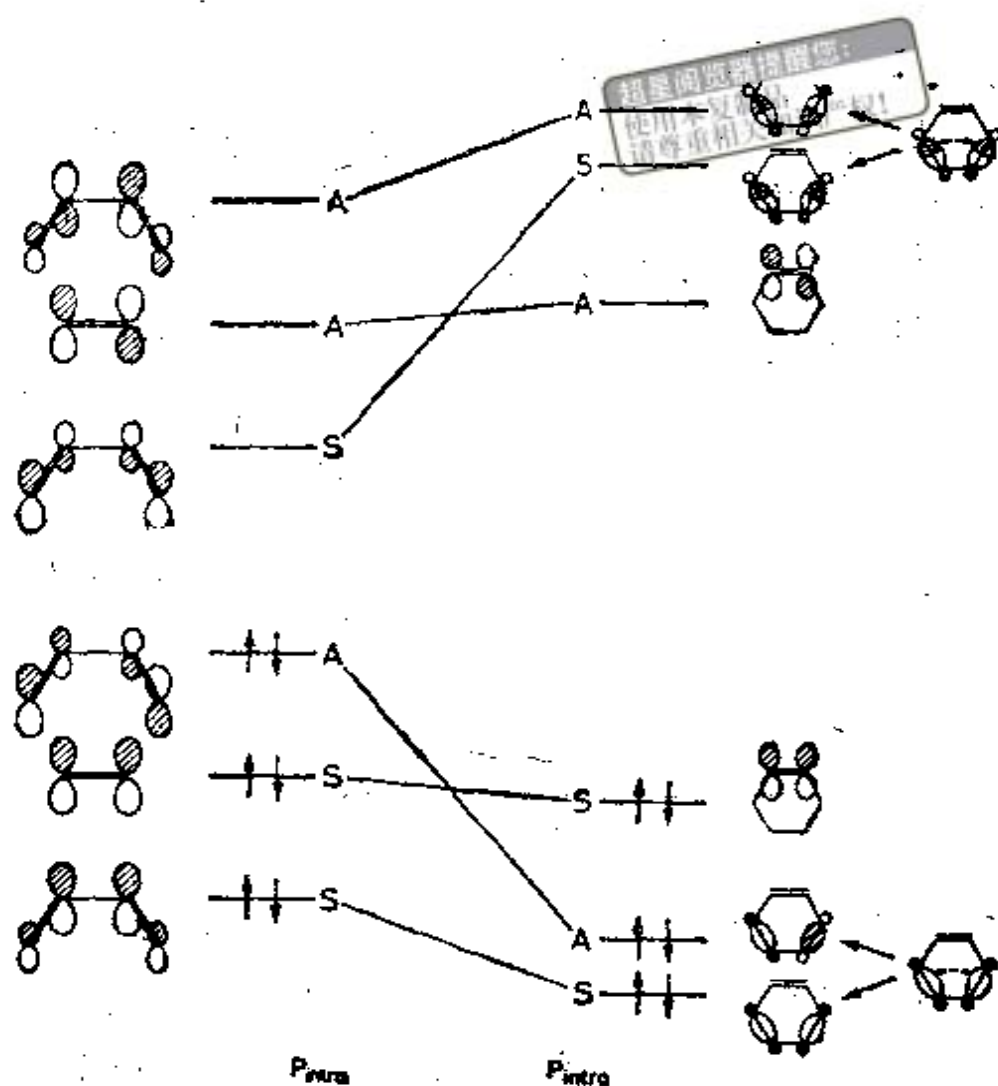


图 4-5 乙烯和丁二烯 Diels-Alder 环加成反应的 Woodward-Hoffmann 轨道相关图(见图 4-12)

相反，这里所有反应物的成键轨道都与产物的成键轨道相关联。没有一对电子升高到非键轨道能级，这个反应是“对称允许的”，从而这些键可以按协同方式生成。但也应该注意到，这种允许性并不自然地意味反应可以轻易进行，事实上，乙烯

与丁二烯环加成反应的活化能是相当可观的 (144kJ/mol)¹⁾。虽然相关图中三个占据轨道看上去没有一个是上升的(图4-5)。可以这样来解释这个矛盾,即在反应的初始阶段,为了伸长三个双键必须消耗克服张力的能量(这些双键都要变成单键)。这种“形变能”^[13]主要影响反应物的 σ 轨道能级,而 σ 轨道能级并不参与这里的相关图。这三个C=C双键中的 σ 轨道能量一开始是上升的, π 轨道也是这样,只是程度稍差一些,特别是变化较大的两个能级(见4.4节和图4-7),这种特性在直线相关图4-5中显示不出来。

正如可以把乙烯二聚作用的对称性禁阻与过渡态的反芳香性相联系一样,理所当然,Diels-Alder反应的对称性允许应当与其类芳香性或类苯过渡态^[13,19]相联系(4.6节)。

4.4 轨道实际是如何相关的: 自然相关

Diels-Alder环加成反应的Woodward-Hoffmann相关图有一个突出的特点就是最初的乙烯 π 轨道与另一端新生成的环己烯 π 轨道相关联! Woodward和Hoffmann^[14]下很大功夫证明了这种“奇特的”相关是完全可以理解的。因为随着反应的进行乙烯的 π 轨道与丁二烯两个 S 对称轨道(一个占据轨道,一个空轨道)混合,这种混合逐渐使乙烯双键上的幅值衰减,同时在丁二烯的中心键处形成了双键。

然而,Millie^[23]首先提出疑问,是否就不应当让 S 对称性的轨道(乙烯)直接与同样原子上有幅值的 S 对称性的轨道(新形成的 σ_{CC} 键)相关联,让 S 对称性的轨道(丁二烯)与环己烯双键 S 对称性轨道相关联,也就是说,在同样原子上有最大幅值的轨道对。这种相关方式已表示在图4-6(b)中。然

1) 该值由0K时,产物的实测生成焓(-135kJ/mol)和环己烯的逆Diels-Alder反应的活化能(279kJ/mol)得到的^[12]。

而,关键的问题是,这样关联要迫使两个 S 对称性的轨道相交,这种两个对称性相同的轨道相交是不允许的^[16]。事实上,在交点 1 处(图 4-6) S_1 和 S_2 两个轨道相同,又有相同的对称性,所以为了画相关图,无论用什么样的单电子有效 Hamilton 算符 H_{eff} 计算(1.8 节),它们都可以混合,矩阵元为

$$\langle S_1 | H_{eff} | S_2 \rangle \approx 0 \quad (4-6)$$

除非几何因素而引起意外抵消。实际上,这种抵消从未见过,具有相同对称量子数的轨道不能在一维能量图上相交(见 5.9 节)^[16],所以 Millie 相关至少在形式上是不正确的^[17]。

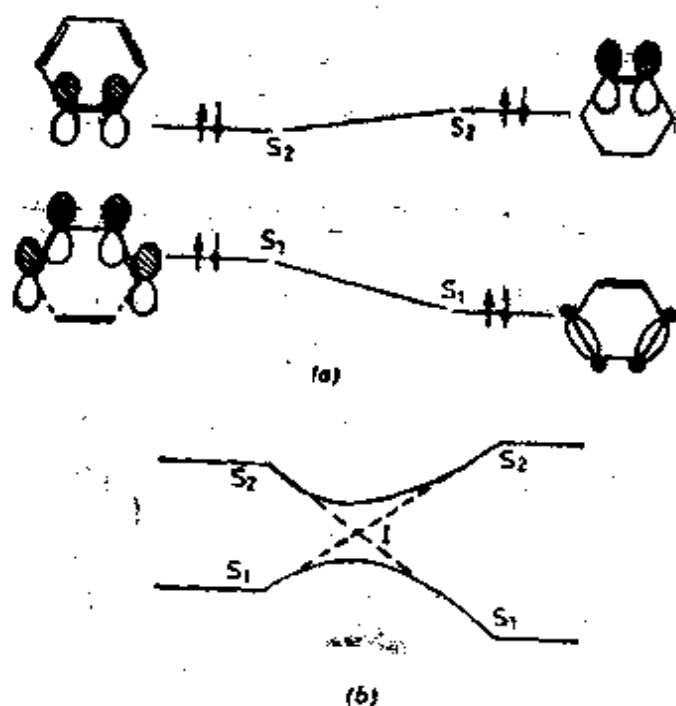


图 4-6 乙烯与丁二烯的 Diels-Alder 环加成中,成键 S 对称性轨道之间的相关图(有关交点 1 和虚线见正文讨论): (a) Woodward-Hoffmann^[16]; (b) Millie^[17]

但是,可能发生乙烯 π 轨道与环己烯 σ_{CC} 之间以及丁二烯 π 轨道和环己烯保留的 π 轨道之间的意欲相关[图 4-6(b) 虚线所示],只不过用“避免”相交来反映轨道混合(见 5.8 节)。这种相交线就应该遵循图 4-6(b) 的实线,但是在 Diels-Alder

反应中似乎不存在接近相交形式的意欲相关的“迹象”。计算得到的正确相关图示于图 4-7 中^[18]，这两个 S 对称性轨道在整个反应过程中一直分得很开的，可能是由于反应物张力(乙烯双键拉长会增加乙烯 π 轨道能量)和产物一边同样的张力(若让反应按逆向途径进行，环上双键的拉长对环己烯 π 键的能量有影响)抵消了任何意欲相关。

尽管在这种情况下¹⁾，它还存在明显不足，但是轨道应当

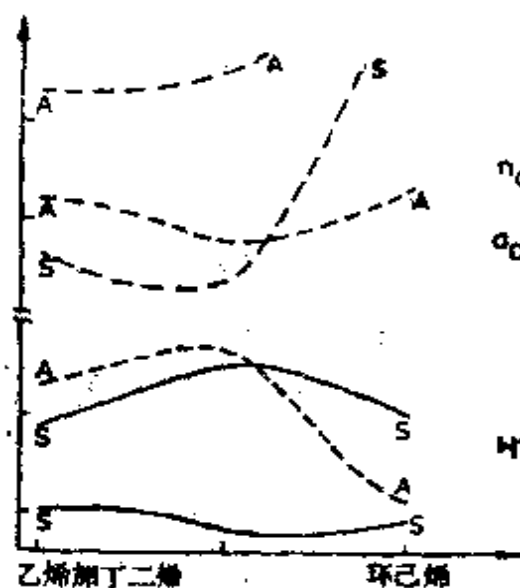


图 4-7 Diels-Alder 反应中实际计算的单电子 π 轨道最终相关图^[18]

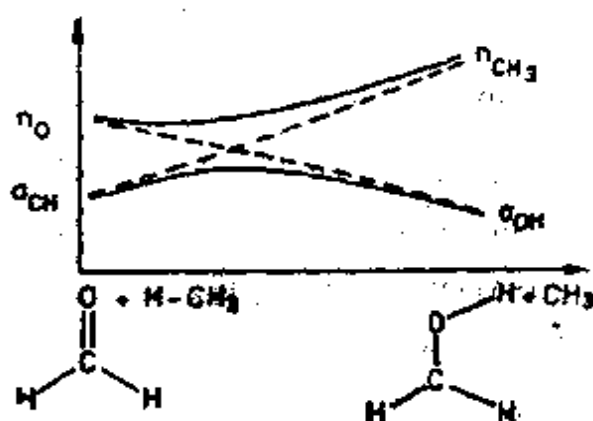


图 4-8 甲醛从甲烷夺氢反应的自然相关图^[19]。控制对称性元素是酮的分子平面。虚线为意欲相关；实线为最终相关

按自然方式相关的概念却是很有效的。Devaquet, Serin 和 Bigot^[20] 提出的“自然相关”要求轨道尽可能继续定域在同一原子上，而进行相关的轨道(节面的位置和属性，也见 4.5 节)要尽可能保持位相性质不变。在简单的甲醛-甲烷典型夺氢

1) 如果乙烯和丁二烯轨道首先按分子间假想对称面组合，就可以正确画出自然相关图 4-7。

反应中， n 激发夺氢可作为这种自然相关的一个例子，并示于图 4-8 中。从纯能量观点看，氧的高能级孤对 n 轨道趋向于同甲基的单占据轨道相关，但是它的自然相关是与能量较低的 σ_{OH} 轨道， n_{CH_3} 应与 σ_{CH} 键轨道相关(图 4-8 中虚线所示)。因此相关的轨道自然要相交。随着轨道能量由开始接近到最后分开，这种避免相交也会留下痕迹(图 4-8 实线)。这种痕迹本身具有重要的可观测意义，因为它决定光化学 n, π^* 夺取反应的活化能^[9]。

4.5 轨道对称性允许、禁阻和节面

我们再深入研究一下，在两个氮原子接近中或乙烯的同面二聚反应中所观察到的禁阻是如何引起的。在前一种情况下 $1s\sigma_g$ 轨道有一个垂直于分子轴的节面，它必须转换成也有一个节面的 $2s\sigma_g$ 轨道，但是这个节面却是围绕两个核的径向节面[图 4-9(a)]。“必须转换”意味着起初处于 $1s\sigma_g$ 的最高能级电子对遵循能量最低途径终止于 $2s\sigma_g$ 时，波函数的节面性质必须满足的要求。同样，乙烯“二聚体”中的最高成键电子对的变化也必须使两个分子间的水平节面变成平分两个键的垂直节面[图 4-9(b)]。

在每一种情况下，节面的个数都保持不变；因而把节面(或者被它们分开的节面区)的数目与能级顺序^[10]联系起来的定理就不能直接使用了。这里反应物与产物之间的能级顺序所发生的改变完全是由于节面形状的内在变化，这种变化本身又是基于分子体系形状的变化。用一个矩形盒子的挤压反应可以很好地说明这种情况。图 4-10 给出了这种反应所涉及的“箱中粒子”三个最低能级的性质。此体系对于水平和垂直对称面保持对称或反对称的相关图与前面谈到的两个对称性禁阻反应(图 4-1 和图 4-3)是一样的。这里粒子的动能是

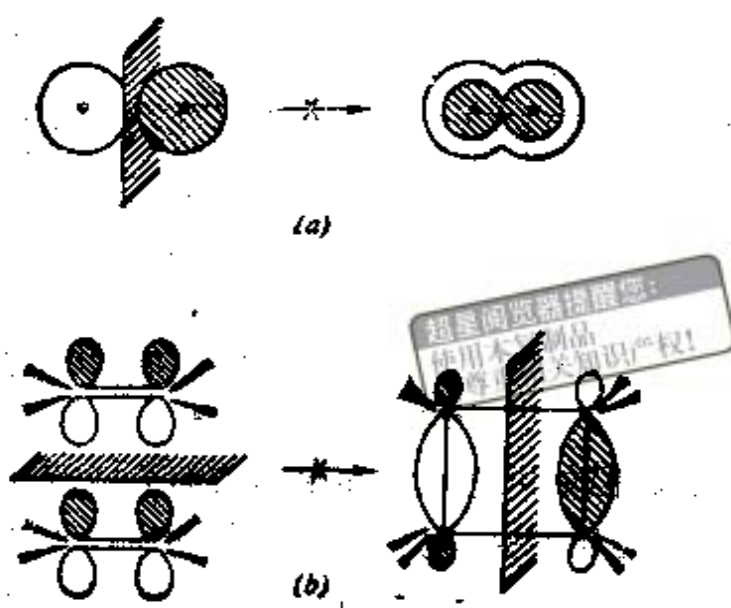


图 4-9 要求最高成键电子对改变节面：(a) 两个氢原子接近的情形；(b) 乙烯的同面二聚的情形

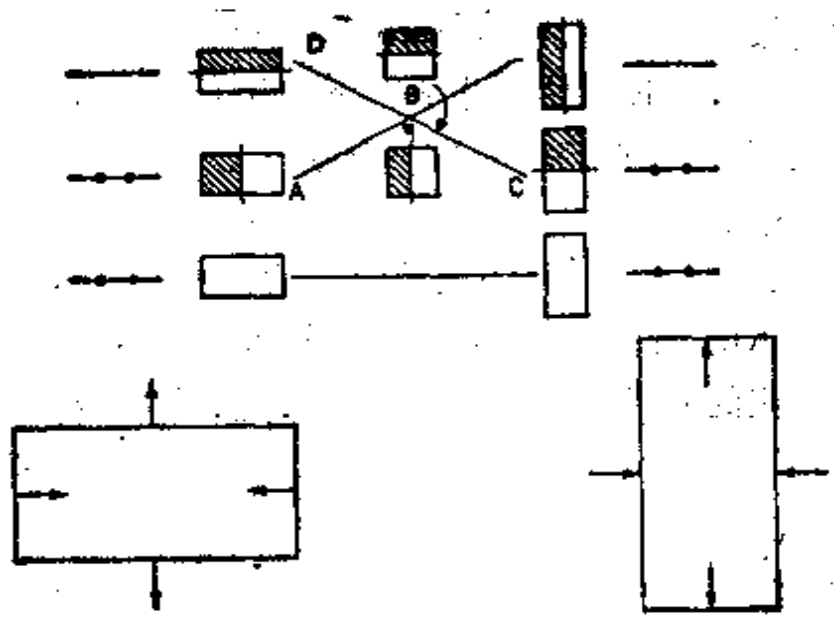


图 4-10 矩形方箱，箱中粒子的能级和节面的性质，能级是由 $a = \sqrt{2}b$ 得出的，此相关图说明四粒子的情况

控制因素。在水平放置的箱中一对最低能量的粒子用充满整个箱子的正弦波描述。但第二对粒子的函数必须与前者正交，从而它的幅值和密度不得不被垂直节面分成两部分。它

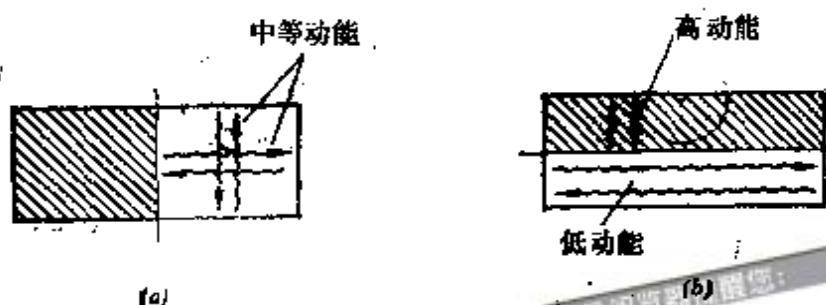


图 4-11 在两个有不同节面的轨道中粒子的动能: (a) 低能轨道; (b) 高能轨道

的动能增加, 但如果它被关在水平节面分成两块第三个轨道中, 它的动能还要高, 垂直运动的高动能在水平运动的低动能中得不到补偿 [图 4-11(b)]. 第二个轨道能量较低是由于粒子的动能为两个方向的平均值 [图 4-11(a)]. 然而, 随着反应的进行, 这对电子必须从这个轨道转移到另一个轨道上去。

因此, 按这个模型 Woodward-Hoffmann 禁阻反应的“对称禁阻性”可以解释为随着分子的变形电子动能增加, 结果四个电子中的两个在它们运动的一个方向上受到挤压 (图 4-10 的 AB 途径)。同时要求改变电子对运动的优先方向。

如果粒子数是六个而不是四个, 情况则会不同。一对电子受挤压 (AB) 时, 另一对电子则被解除 (DB), 从而其动能降低; 在反应的后半阶段, 情况则相反, 总动能近似保持常数。Woodward-Hoffmann “对称性允许”的情况, 象 Diels-Alder 反应就是如此。再回到图 4-5, 我们看到最高的电子对有一个垂直的节面, 而中间的一对电子尽管起初没有节面, 但通过乙烯 s 对称轨道和丁二烯有相同对称性的 s 对称轨道的反相混合 (图 4-12) 很快就形成一个水平节面。在产物中, 中间的一对电子形成垂直节面, 而最高的一对电子有一个水平节面¹⁾。

1) 当考虑环上的双键与新形成的环 σ 键之间的某些次要相互作用时, 产物最高成键轨道上的水平节面就会出现, 在图 4-5 中是不明显的。

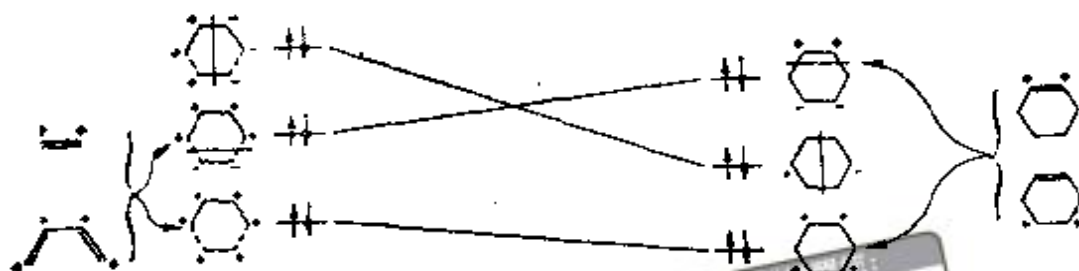


图 4-12 Diels-Alder 反应中高层成键轨道的节面变化示意图(见图 4-5)

在这种情况下,轨道对称性控制的反应也可利用 GVB 轨道^[21]之间的连续位相关系改变的要求或通过关联定域轨道的方法来分析,是不足为奇的^[22]. 还有一个用纯粹价键法推导 Woodward-Hoffmann 规则的方法^[23].

4.6 允许性、禁阻性以及芳香和反芳香过渡态

如在 4.2 节和 4.3 节简要叙述的那样,反应的轨道对称性允许或禁阻与过渡态轨道的性质有关. 对前面讨论的两个环加成反应 Dewar-Zimmerman 法^[8,9]将具有相同碳原子数的共轭环作为模型过渡态. 这对任何仅存在同面^[4]链节(或最终有偶数个异面链节)的 Woodward-Hoffmann 周环反应^[4]都是正确的. 图 4-13 给出四原子四个电子反芳香过渡态中(图 3-7)以及六原子六电子芳香过渡态中易转移电子的轨道幅值.

这个概念可以推广,把由原子轨道构成的 Möbius 环带形式的过渡态包括进来^[24]. Möbius 环相当于有一个异面成分(2a)的原子环,对于四电子体系这样的过渡态变成充分成键的反应是对称性允许的,而对六原子六电子过渡态(图 4-14)则情况相反.

正如沿反应途径的节面性质与电子对的动能行为有关一

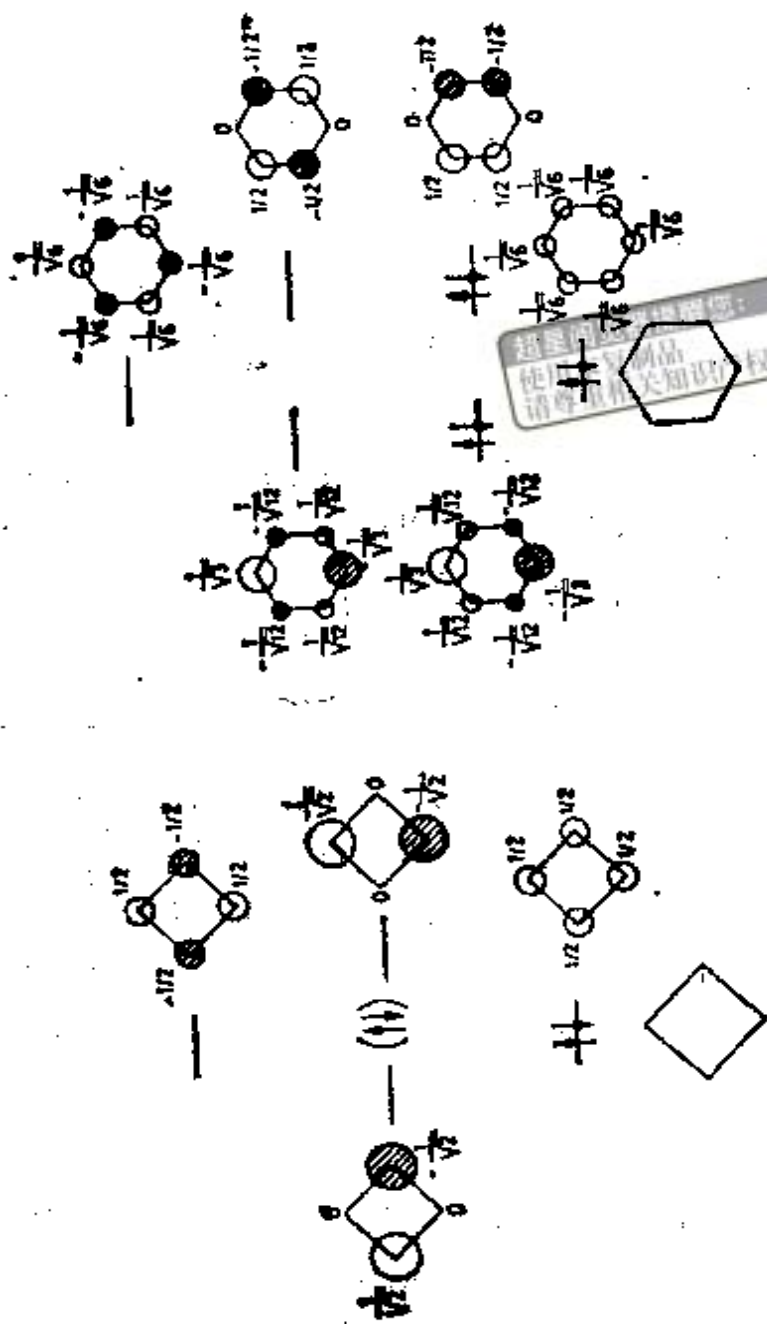


图 4-13 反芳香和芳香过渡态的轨道幅值的型式(也可见图 3-7). 非键轨道电子分布见表 3-1)

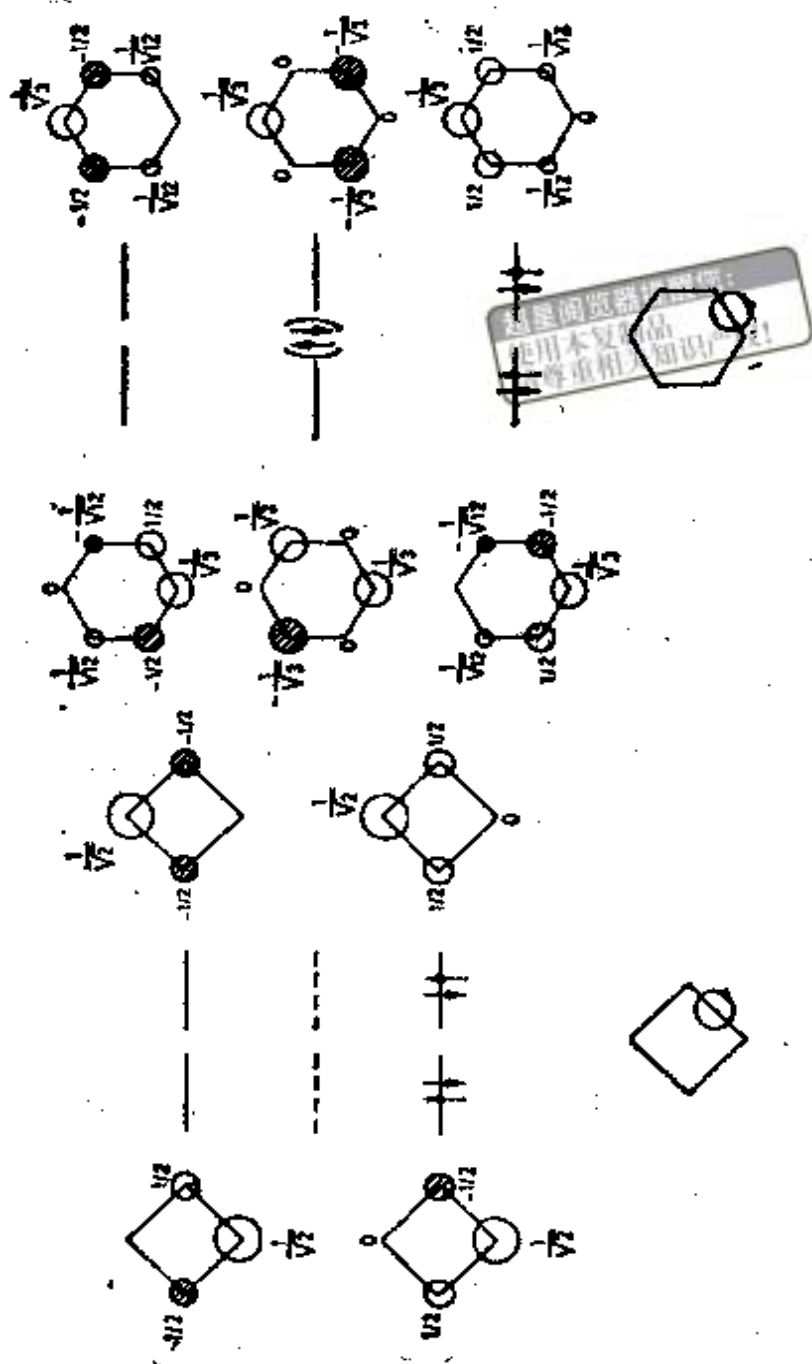


图 4-14 芳香和反芳香“Möbius”过渡态的轨道幅值的型式，箭头表示环的 Möbius 特性

样(4.5节), 过渡态的芳香性和反芳香性也可以同电子对的性质联系起来。例如, 通过计算两个自旋相反的电子在空间同一点上同时出现的几率所定义的对电子几率分布, 对于这两种过渡态有很大不同^[25]。在芳香过渡态中, 四个最高成键电子的电子对几率分布是一个平滑正函数; 而在反芳香过渡态中, 两个最高电子的几率分布被两个对角平面分割成四部分, 在两个对角平面上几率密度为零(图4-15)。在第一种情况中, 可以认为电子对被“保存”着, 而在第二种情况中, 可以说最高电子对“破裂了”, 从这种意义上说, 自旋相反的两个电子趋向于同时处在四方形的不同部分。的确, 这正是由环丁二烯最低单重态的波函数推断的情况。特别是用一对菱形的非键轨道(表3-11)来描述此单重态时更是如此。此波函数描述“破裂”电子对的性质与 Woodward-Hoffmann 相关图中两个最高电子的非键特性是一致的。也可以将它与前节讲过的动能分析联系起来。也就是说, 电子改变运动方向的要求(在图4-10上的B点, 从垂直方向上的低动能转到水平方向上的低动能)使电子对拆开。

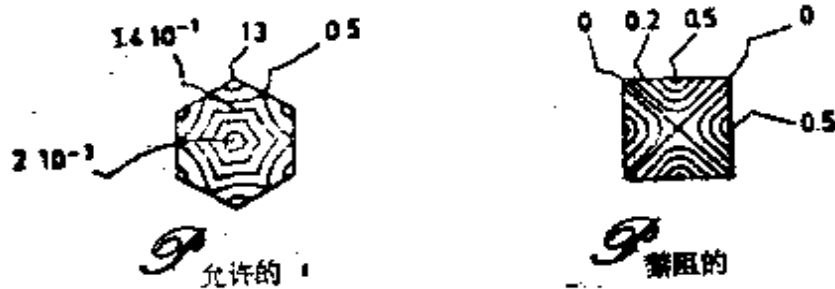


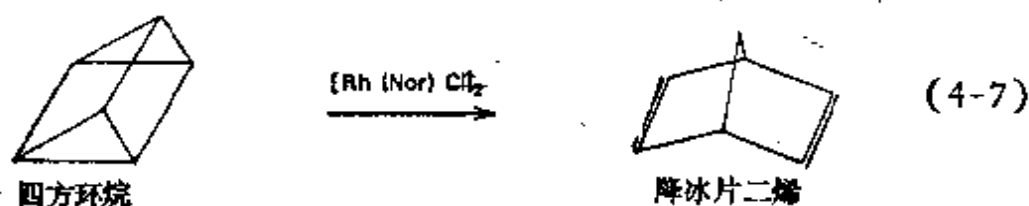
图4-15 在允许的(四电子)和禁阻的(二电子)周环过渡态中, 易移动电子的电子对几率的略图。在 $\rho_{\text{禁阻}}$ 中沿两个对角方向电子对几率为零, 其余处为正的。图中数字以 ρ_A^2 为单位, ρ_A^2 是由A引出键的中点原子密度的平方 ϕ_A^2 的值

利用过渡态结构来确定对称性允许或禁阻的方法尽管有

时要牵涉到真实过渡态的高度非共面性(这会使它们与简单平面或 Möbius 环的类比变复杂了),但是它仍然是一个有力的工具。它揭示了 Woodward-Hoffmann 规则和 Hückel ($4n+2$) 规则^[11]之间内在的相似性。因此,可以把具有奇数电子对的平面共轭环状体系有高度稳定性的这一规则推广应用到轨道对称性控制的反应^[26]领域中。最后,应注意到,奇数电子对体系有高度稳定性的这一特性对前三个惰性气体原子:氦(一对),氩(五对),氙(九对)也同样适合,因为它们的节面性质与球谐函数相同。

4.7 金属原子对轨道对称性禁阻反应的影响

轨道对称性理论初期,认为金属催化作用,可能是金属催化剂简单地把对称性禁阻的反应变成对称性允许的反应。Mango 和 Schachtschneider^[27] 首先提出这种想法去解释一个丁烷环在金属催化反应中转换成两个乙烯基的反应^[28]。



无论这个假定的机理是否适合这个反应(金属催化剂的作用可能只是使一个 CC 键断裂以后的中间体稳定),但是它很有启发性,因为它是一种自由基转化的实例,即将金属原子引进了轨道对称性相关图中。

现在看一下两个同面的乙烯分子,有一个 d^8 金属原子处于 P_{inner} 平面上(图 4-16),并在四个碳原子所构成的平面稍前一点。我们特别注意那样的金属轨道,它们有适当的对称性,能与 $\pi-\pi'$ (SA) 发生混合或者相互作用(图 4-3)。 $\pi-\pi'$ 是

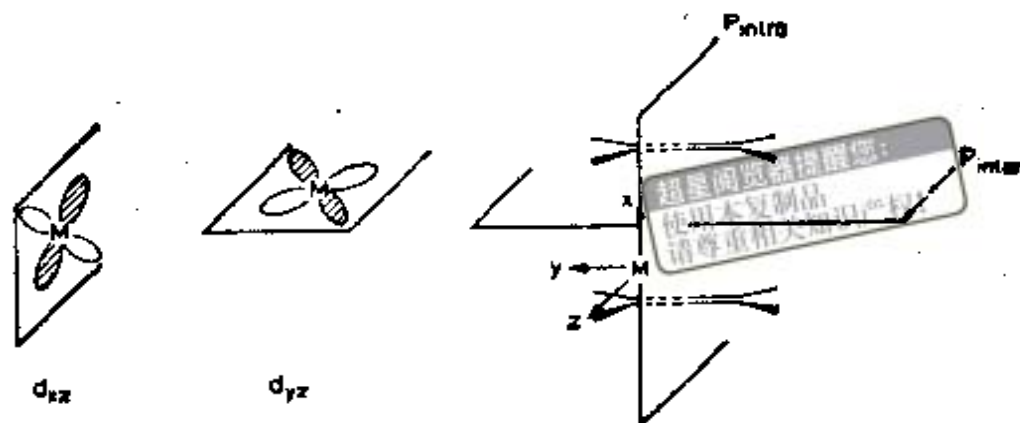
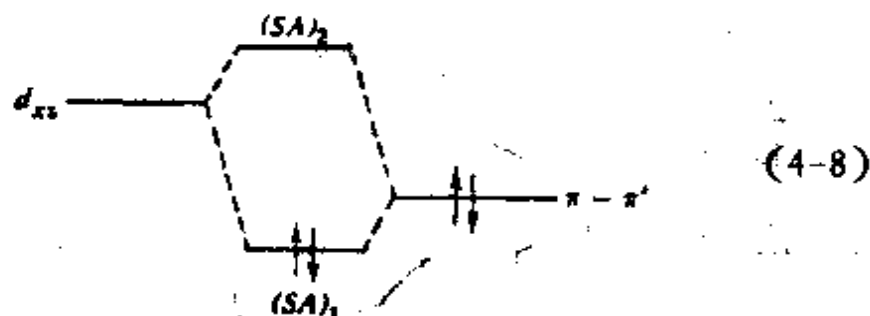


图 4-16 有金属原子存在的情况下,两个乙烯分子的二聚作用

关键的轨道,分子接近时它的能量升高。在五个金属 d 轨道中,只有 d_{xz} 和 d_{xy} 对于平面 P_{inter} 是反对称的;而后者对平面 P_{intra} 也是反对称的。因而,仅 d_{xz} 有合适的 SA 对称性,此外它向后的两个瓣正好指向两个 CC 键。由配位场理论,我们预计它是金属 d 轨道中能级最高的,若金属为 d^8 组态, $d_{xz}(SA)$ 则是空的。此时, $d_{xz}(SA)$ 和 $\pi-\pi^*(SA)$ 之间混合就得到一个空的 $(SA)_2$ 轨道(主要是金属贡献的)和一个充满的 $(SA)_1$ 轨道(主要是乙烯贡献的):



这样,即可提供一个具有 SA 对称性的低能量轨道直接与产物高能量的 SA 轨道 ($\sigma^* + \sigma'^*$) 相关联。

同理,充满的 d_{yz} 金属轨道 (AS 对称性),通过与乙烯组合轨道 $\pi^* + \pi'^*(AS)$ 的混合提供一个充满的轨道,它与产物的低能量 AS 轨道 ($\sigma - \sigma'$) 相关联。最后得出轨道相关图示于图 4-17 中。在产物一侧,两个金属轨道 d_{xz} 和 d_{yz}

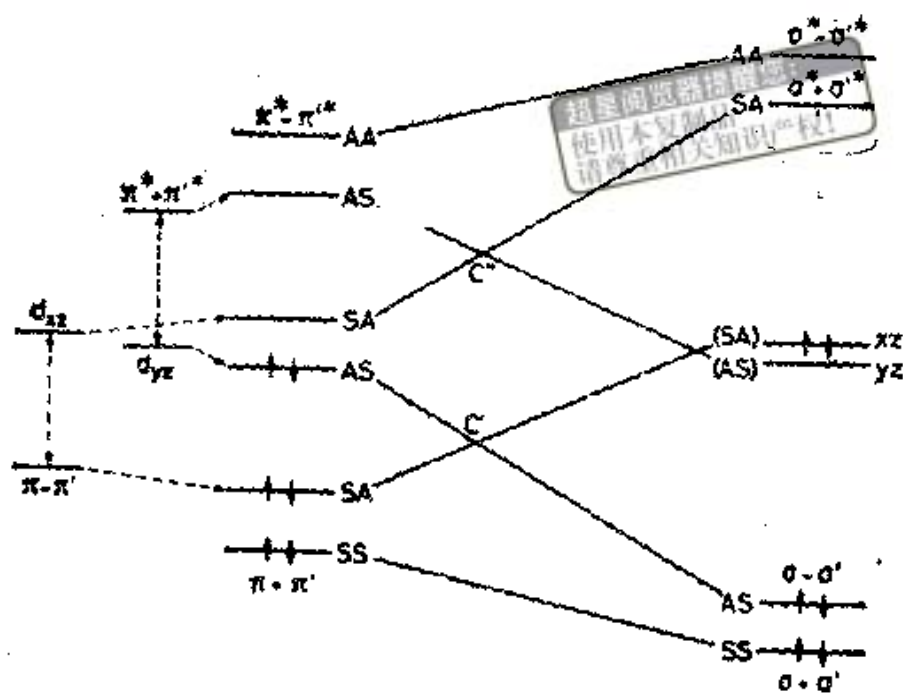


图 4-17 有金属原子存在时,两个乙烯分子同面二聚的相关图。对称性是分别相对于 P_{Plane} 和 P_{Plane} 平面而言的。

还认为是纯的,由于这两个轨道每一个都指向环丁烷四个 C-C 键中的两个,因此它们能量很接近,两个轨道填充一对电子,

总之,反应活化能受金属原子的影响而显著下降:按常规必须上升到反键能级的 $\pi + \pi'$ 轨道中的电子对,这时仅上升到金属的非键能级,就是这样的能量升高也被下降到成键能级 ($\sigma - \sigma'$) 的一对电子的稳定化能所补偿。可以这样来想象,金属对反应的催化作用,借助于它的 d_{xz} 空轨道接受难对付的 SA 电子对,并通过它的 d_{yz} 轨道把电子对反馈给“作用物”乙烯。金属原子起到“对称性开关”的作用。从另一方面看,图 4-17 和图 4-15 非常相似,这一点暗示出,由于金属引入了一对附加电子使得沿反应途径有六个电子而不是四个电子,在某种意义上,这一对附加电子赋予过渡态以“芳香特性”,确实存在着这种芳香性,它是电子数目和轨道特性都改

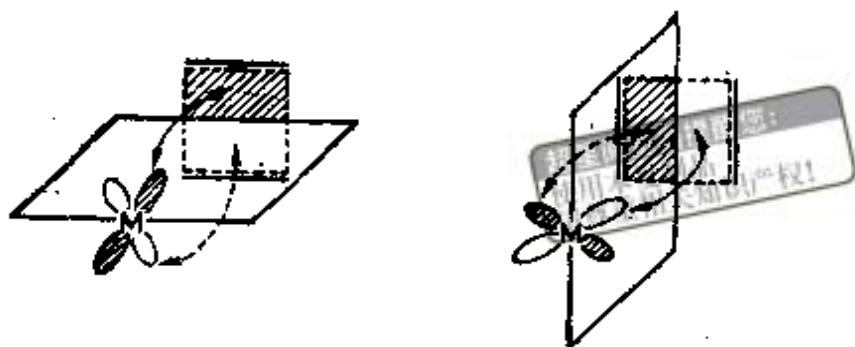


图 4-18 反芳香环丁二烯型的过渡态的两个非键轨道与金属轨道之间有利的相互作用

变的结果。除考虑碳原子的四个基轨道还要考虑金属原子轨道(图 4-3)。正如很久以前 Longuet-Higgins 和 Orgel 所论述的^[20], 这些金属轨道具有适当的对称性, 有利于同反芳香环丁二烯型过渡态(图 4-8)的两个非键轨道(图 3-7)相互作用。因而, 两个非键轨道(图 4-3 点 C)转换成一对成键轨道(图 4-17C' 点)和一对反键轨道(C'' 点)。两个成键轨道可容纳 4 个电子, 再加上乙烯的两个低能级 SS 轨道电子, 总共有 6 个成键电子, 这正是形成芳香性所需要的电子数。

4.8 电子激发对轨道对称性控制反应的影响

至此, 我们讨论了轨道对称性控制的热反应, 其中分子都是处于电子基态。若分子处于激发态对相关图会有怎样影响呢? Woodward 和 Hoffmann 考虑的情况仅限于单激发分子, 例如, 单激发乙烯与基态乙烯的二聚反应。激发电子填入最低空轨道(图 4-19), 这种描述尽管与非常恰当的激发模型不同, 却能说明这种激发是离域于两个弱相互作用分子之间的事实。伴随出现的是空穴处于高成键组合的轨道上, 这时相关图是从反应物的激发态到 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 环丁烷分子的激发态, 而且“这种转变没有强加的对称性势垒”^[4]。对于产物的 $\sigma\sigma^*$

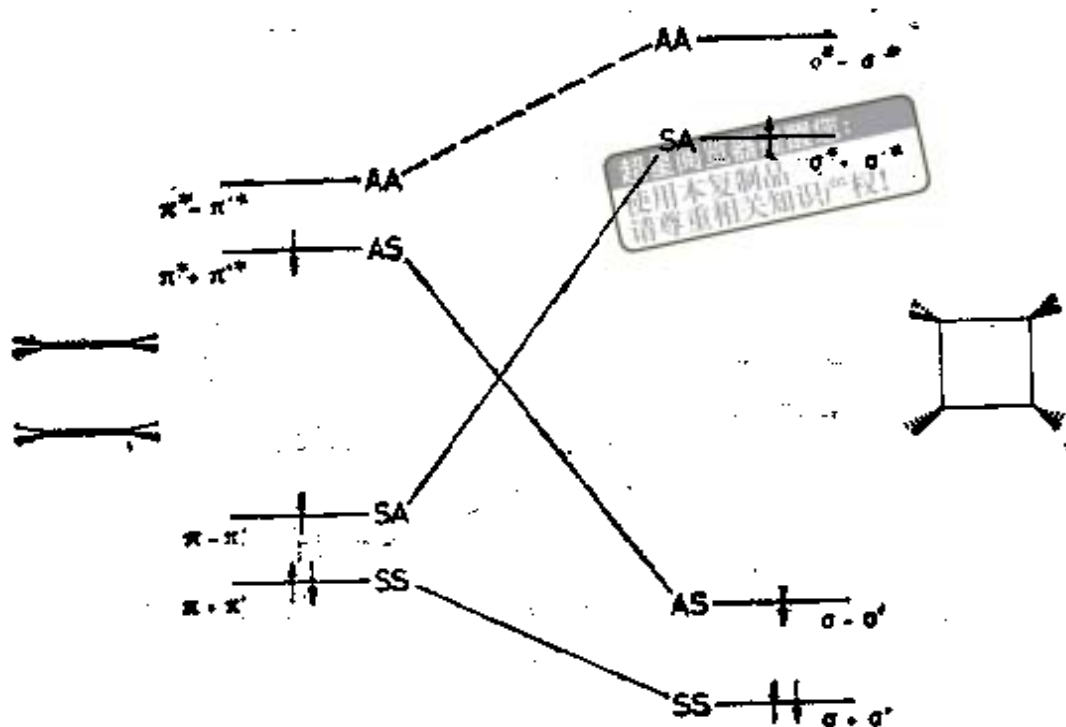


图 4-19 具有单占据激发能级的乙烯同面二聚作用的相关图
(见图 4-3)

态可能比反应物的 $\pi\pi^*$ 态的能量稍高一些这个麻烦的事实已经意识到了。Woodward 和 Hoffmann 指出：“直接与反应物相关的产物态，其能量可能比反应物态的能量高，这个事实在轨道对称性概念中，并未构成特殊问题。虽然无可否认，在此情况下，从电子激发态到基态伴随着必要的能量过程，其中详尽的物理本质需要弄清楚”。

这一点十之八九也是轨道对称性控制理论的一个最主要的弱点：它不能很明确地给出哪一个激发态对光化学反应起决定性作用。虽然实验上^[30]曾观测到与预见相反的行为（从热反应困难变为光化学反应容易），但它还是可以作到预见合适的相关图将激发态反应物与基态产物关联起来。很多光化学反应都存在这种关联（见 5.5 节）。本例子中，我们会感到奇怪，为什么有效的态不是由 $(\pi, \pi^*)^2$ 分子与基态分子相互作用得到的双激发的乙烯对。图 4-20 表明双激发的反应物

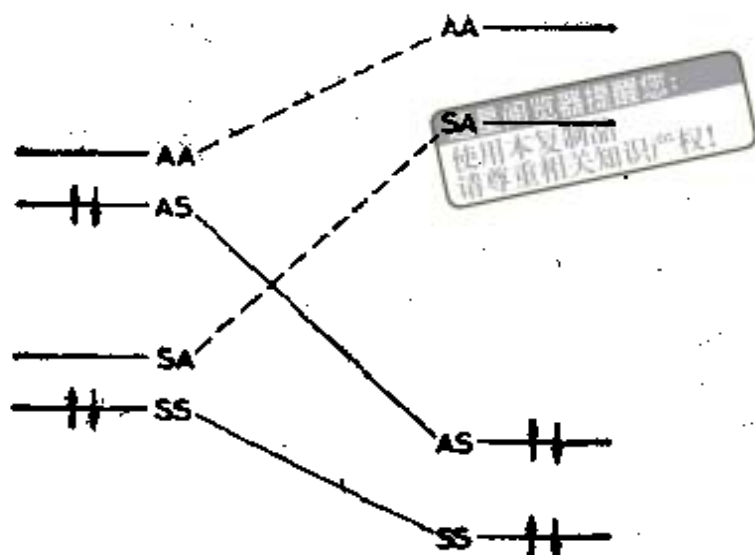


图 4-20 具有双占据激发能级的一对乙烯同面二聚作用的相关图

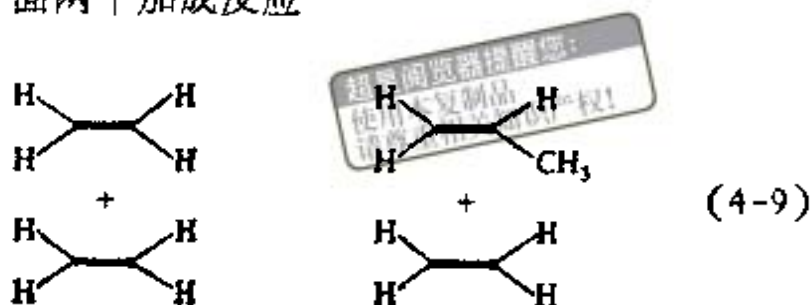
对确实与基态产物相关联。六十年代中期似乎还看不到由双激发组态所表示的态参加反应的可能性。在 5.3 节中，我们会看到，如同其它在基态是对称性禁阻的反应一样，在乙烯的光致二聚反应中，双激发态的确在所观察到的反应途径中起主要作用。

现在返回来看一下 Diels-Alder 反应(图 4-5)。我们发现电子激发产生的效应与乙烯二聚的情况正好相反，一个电子从急速下降的 A 轨道被提升到急剧上升的 S 轨道，从而造成了对称性禁阻(较高一级的激发态，象最低的 $S \rightarrow A$ 组态一样，可能仍然是对称性允许的)。这种对称性允许和禁阻的交替(从四个电子到六个电子或从热反应到光化学反应)正是 Woodward 和 Hoffmann 理论的精华所在。

4.9 无对称性的对称性控制反应

实验证实 Woodward-Hoffmann 的预见远远超出了没有取代基的一些模型分子。最早画出的相关图都是这些模型分子

的。因此预计下面两个加成反应



服从相同的轨道对称性规则。可是在丙烯与乙烯的环加成反应中，两个对称面 P_{inter} 和 P_{intra} (图 4-2) 已不复存在！在缺少任何控制对称元素的情况下，根据在此分子对的点群中所有轨道具有相同对称性这一事实，可以强行作出相关图，它给人的印象是此反应为允许的^[4](图 4-21)。

这里我们真正遇到的是所谓假对称性的情况。考察一下这对分子的对称性就可以看出似乎有一个横截 C-C 键的 P_{intra} 对称面和一个平行于两个分子平面的对称面 P_{inter} 。因此，相互作用的乙烯-丙烯对的轨道充分组合起来，与乙烯二聚对的情况一样，但不同的是，由于对称性相同的轨道不相交原理^[4]的限制，图 4-3 中能级 $\pi - \pi'$ (SA) 和 $\pi^* + \pi'^*$ (AS) 的相交现在变成了“避免”相交。

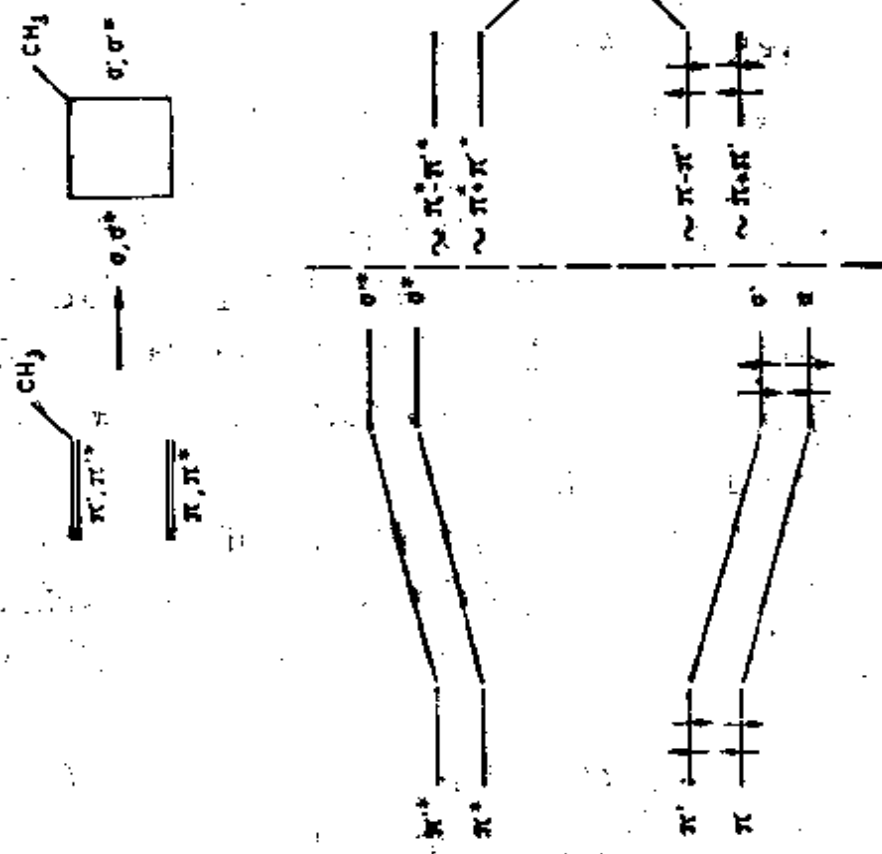
让我们更详细地考察一下这种假对称性的效应。对于完全相同的单体来说，具有不同对称性的轨道相交是允许的，从数学上看，两个轨道之间的单电子 Hamilton 矩阵元为 0 [见 (4-6)]

$$\langle \pi - \pi' | H_{eff} | \pi^* + \pi'^* \rangle = 0 \quad (4-10)$$

显然，这是因为两个分子的自身矩阵元相等

$$\langle \pi | H_{eff} | \pi^* \rangle = \langle \pi' | H_{eff} | \pi'^* \rangle \quad (4-11)$$

而且交叉项也相等 (H_{eff} 是整个超体系的有效 Hamilton 算符)



超星阅读器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

图 4-21 乙烯与丙烯加成反应的相关图^[1] (符号 ~ 表示在轨道的组合中, 在乙烯和丙烯这一边两者有不等权重)
左图不正确(所有轨道的对称性相同); 右图正确

$$\langle \pi | H_{\text{eff}} | \pi'^* \rangle = \langle \pi' | H_{\text{eff}} | \pi^* \rangle \quad (4-12)$$

若一个氢原子被甲基取代,由于以下两点理由(4-10)就不成立了:

1. 两个双键轨道组合时的权重在两侧已不再完全相等: 甲基使丙烯 π' 和 π'^* 轨道的能量比乙烯的 π 和 π^* 轨道的要高,从而恰当的组合变为

$$\begin{cases} (1 + \varepsilon)\pi + (1 - \varepsilon)\pi' \\ (1 - \varepsilon)\pi - (1 + \varepsilon)\pi' \end{cases} \quad (\text{成键轨道})$$

和 (4-13)

$$\begin{cases} (1 + \varepsilon)\pi^* + (1 - \varepsilon)\pi'^* \\ (1 - \varepsilon)\pi^* - (1 + \varepsilon)\pi'^* \end{cases} \quad (\text{反键轨道})$$

这里 ε 是量度由于甲基取代而产生的 Coulomb 微扰量,因此矩阵元(4-10)有一非零项,数量级为 ε

$$-2\varepsilon (\langle \pi | H_{\text{eff}} | \pi'^* \rangle + \langle \pi' | H_{\text{eff}} | \pi^* \rangle) \neq 0 \quad (4-14)$$

即使(4-11)和(4-12)仍然有效,它也不能得到补偿.

2. (4-11)和(4-12)不再严格成立,在(4-11)中,前一项中的甲基势场对 $\pi\pi^*$ 的效应与后一项中的氢原子势场对 $\pi'\pi'^*$ 的效应是不相同的,因而有一个小的非零贡献.

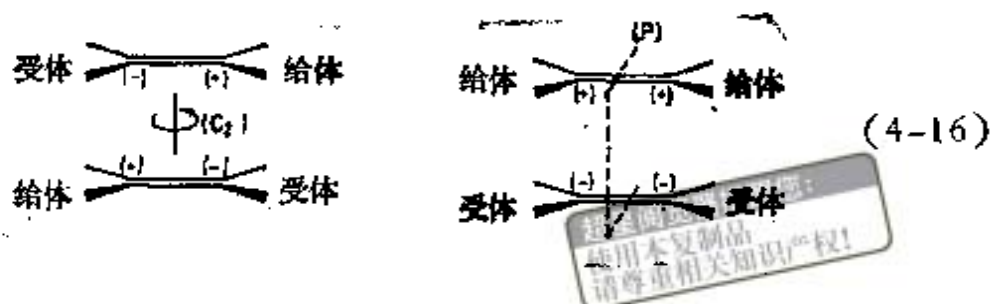
$$\begin{aligned} \langle \pi | H_{\text{eff}} | \pi^* \rangle - \langle \pi' | H_{\text{eff}} | \pi'^* \rangle &\neq 0, \\ \langle \pi | H_{\text{eff}} | \pi'^* \rangle - \langle \pi' | H_{\text{eff}} | \pi^* \rangle &\neq 0 \end{aligned} \quad (4-15)$$

它们的数量级也可能为 ε .

为了画出轨道相关图,正确的步骤要求用虚线画出象图4-3那样的意欲相关线,然后考虑避免相交.以曲线的方式从 $\pi - \pi'$ 的虚线出发连接逐渐下降的虚线并终止在 $\sigma - \sigma'$, 得出示于图4-21中右边实线.从反键能级得到第二条曲线.产生的能垒反映了避免相交和反应的固有禁阻性,不进行实际的数值计算很难估计其高度.但是,只要取代基微扰作用小,交叉仍存在而且势垒很高. Pearson^[1] 指出: 波函数的节面即

使可能扭曲或变形，但节面数和其类型没有改变，由于波函数保持它的“拓扑不变性”^[32]，反应仍然是禁阻的。

如果非对称性增加，很明显这种论证就不成立了。在每个双键有给体-受体取代作用的极端情况下，可能有



显然，它们一定是很容易进行的环加成反应。因为离子相互作用有利于反应，这是 Epiotis^[32,33] 首先指出的。左边体系每个双键上的局部原子轨道有不同能量，以致它更适于一开始就使邻接受体的两个低能级原子轨道(两个不同分子上的)进行组合。然后按同样作法让邻接给体的两个高能量原子轨道进行组合。利用该体系的假 C_2 轴作为识别对称元素，在形式上可以得出它是对称性允许的反应¹⁾。

右边体系分子内对称面 P_{intra} 仍然存在或很接近于有此对称面。因此可以按通常方式画出相关图^[32]，它具有新的特点，即初始轨道(多电子乙烯上的 π 键和缺电子乙烯的 π' 键)的能量截然分开了。因而，与两个乙烯的情况相反，甚至与乙烯加丙烯的情况相反，它们很难完全形成分子之间的组合。最高占据轨道(基本上是多电子乙烯上的 π 轨道)所处的位置甚至靠近最低空轨道(基本上是缺电子乙烯上的 π'^* 轨道)。尽管相关图(图 4-22)表明它具有轨道交叉，在形式上是个禁阻

1) 这里 C_2 轴不是象 Woodward 和 Hoffmann 研究周环反应^[10]所定义的对称元素(需要穿过生成或断裂键)确切的讲这个反应已经不再是大家所熟悉的周环反应了。

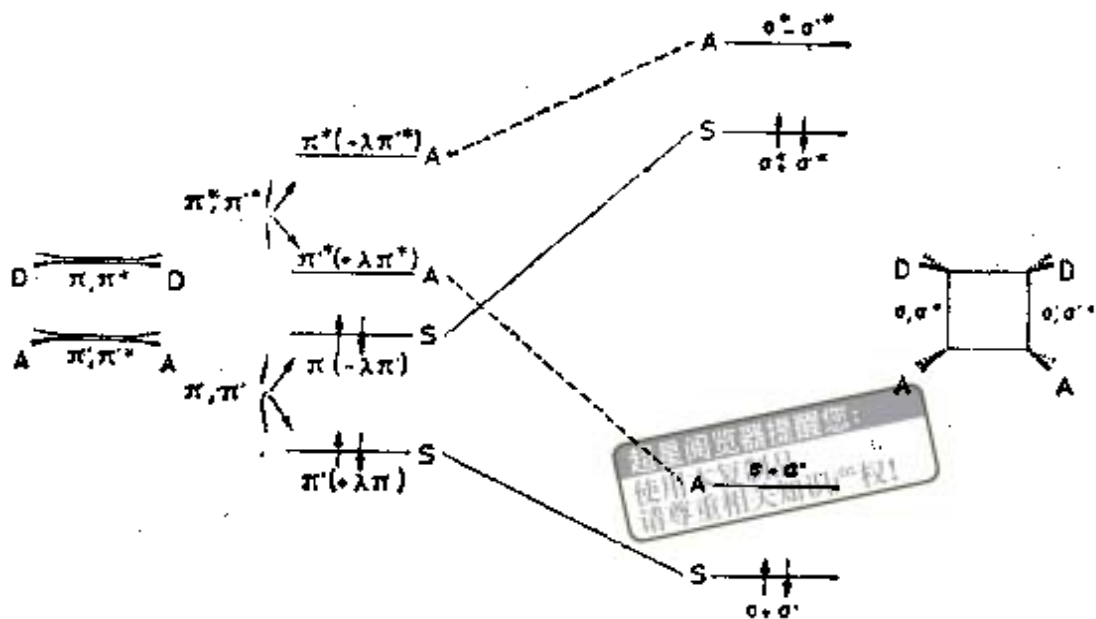


图 4-22 多电子乙烯与缺电子乙烯加成反应的轨道相关图^[32]

反应,但是,当反应物基态和产物双激发态相关时,在反应途径上交叉点出现得很早,以致单电子势垒应当很小。这样,由组态相互作用(为了给出正确的态,5.1 节)引起的双电子效应即可把它完全消除。此反应由于“离子”的原因变成了允许的。在分析这类反应时,一个重要的防止误解的说明是实际上这种反应可能按完全不同的机理进行,其中包含一个初始的电子转移步骤(8.9 节)^[34]。

4.10 “最高对称性”下的轨道相关

Halevi 和其他作者指出^[25-30]在只用一两个控制对称要素的通常 Woodward-Hoffmann 相关图中,会遗漏某些信息。利用反应物和产物共有的全部对称性时,允许或禁阻特性会自然表现,此外还可能发现禁阻反应转化成允许反应的过程。

分析起来最简单的例子还是乙烯的同面二聚反应,其中反应物和产物(仍然假定两个新的 CC 键比原有的 CC 键稍

微拉长)二者都属于 D_{2h} 点群。按能量顺序将反应物和产物的轨道排列起来,并用完全对称性的不可约表示符号去标记它们,即可构成“对应相关图”(图 4-23)。除了标记的符号外,该相关图与图 4-3 完全相同。但现在我们有可能确定使反应变成允许的那种位移的特性,特别是适合移动的对称性的特性。

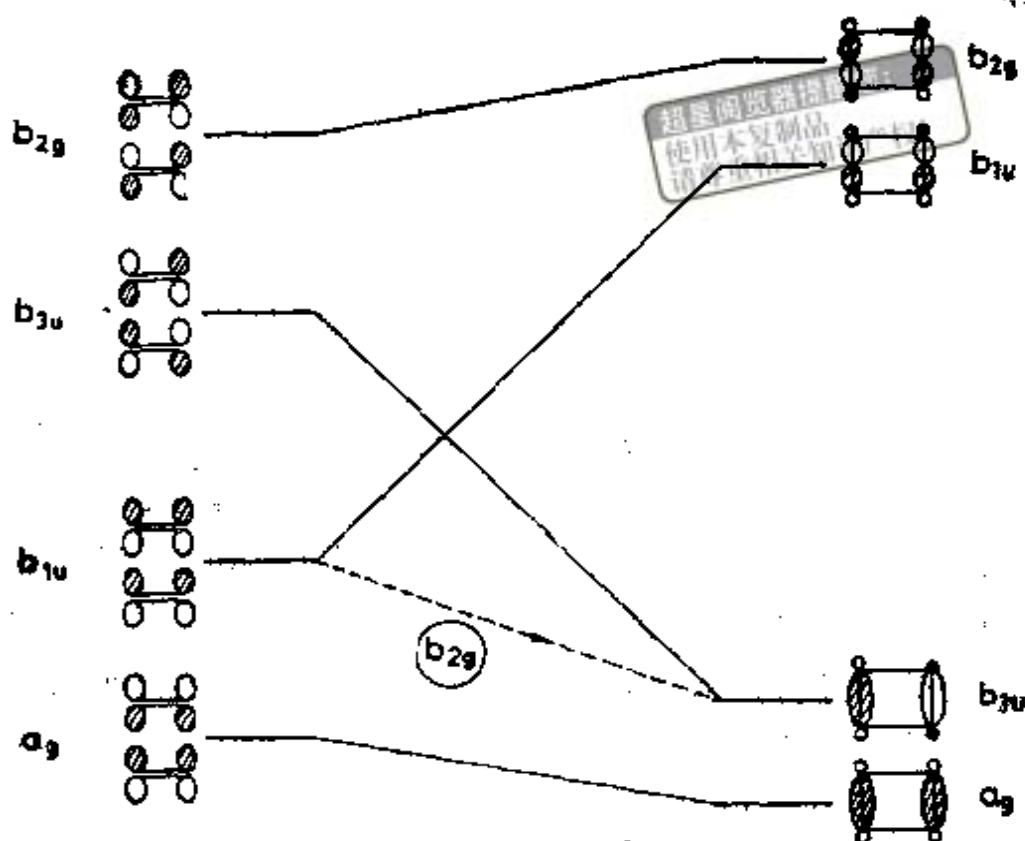


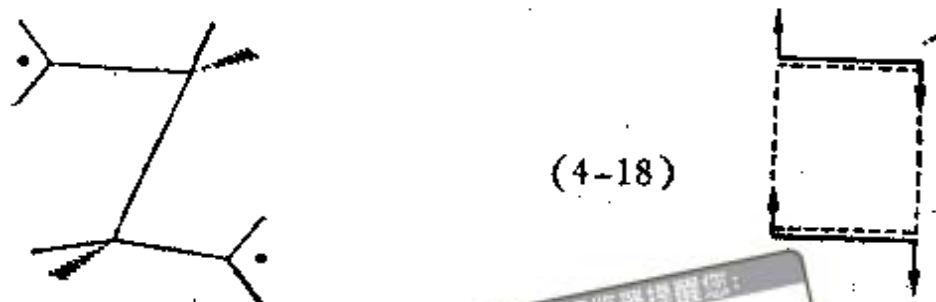
图 4-23 乙烯同面二聚反应的相关图^[24]。假定共同对称性为 D_{2h} 。

对于通常的同面接近方式来说,反应物和产物属于共同的点群 D_{2h} ,而且认为接近方式有 D_{2h} 的完全对称性 (a_g),使反应变成允许的诱导对称性坐标必须使 $\pi-\pi'$ (b_{1u}) 和 $\sigma-\sigma'$ (b_{3u}) 相关联。因此,它必须按下述直积变换

$$b_{1u} \times b_{3u} = b_{2g} \quad (4-17)$$

在碳原子组成的矩形中,按 b_{2g} 对称性进行移动(如果仅包含

CC 键伸长), 趋向于使矩形的一个对角线缩短, 同时使另一个对角变长(图 4-24)。因此, 对应相关图表明相互逼近的乙烯分子倾向于形成一个反式四亚甲基双自由基



(4-18)

[与图(4-3)比较]。根据量子化学的计算^[19]这个扩展的双自由基很可能包含在反应中。

图 4-24 两个乙烯分子(D_{2h} 对称性)同面逼近 b_{2g} 变化图

然而, 有时“最高对称性下的轨道对应分析”作出的预见与 Woodward 和 Hoffmann 预见有所不同, 盆形苯变成苯的异构化反应



(4-19)

就是一个恰当的例证。用两个分子共有的 C_{2v} 全部对称性预测反应是允许的, 这与实验不符。但用局部对称性进行分析则指出它是禁阻反应。尽管如此, 这个方法仍然是重要的, 因为对于采用反应物的轨道对称性来确定反应容易进行的对称性方式的那些方法, 此法为它们预先作了尝试。

参 考 文 献

- [1] R. G. Pearson, "Symmetry Rules for Chemical Reactions" (Wiley-Interscience, New York, 1976); "Orbital Symmetry Papers" (American Chemical Society Reprint Collection, Washington, 1974); N. T. Anh, *Lès Regles de Woodward-Hoffmann* (Ediscience, Paris,

- 1970).
- [2] E. Wigner and E. E. Witmer, *Z. Physik*, **51**, 859 (1928).
- [3] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 1 (1932).
- [4] R. B. Woodward and R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry" (Verlag Chemie, Weinheim, 1970). 中译本: 王志中、杨忠志译, 《轨道对称性守恒》, 科学出版社 (1978); R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **8**, 781 (1969).
- [5] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965).
- [6] R. Hoffmann and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2046 (1965).
- [7] R. Srinivasan and J. N. C. Hsu, *Chem. Commun.*, 1213 (1972); R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 199 (1977).
- [8] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron Suppl.* **8**, 75 (1966); *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **10**, 761 (1971).
- [9] H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1564 (1966); *Acc. Chem. Res.*, **4**, 272 (1971).
- [10] M. G. Evans and E. Warhurst, *Transact. Faraday Soc.*, **34**, 614 (1938); M. G. Evans, *ibid.*, **35**, 824 (1939).
- [11] A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" (Wiley, New York, 1961); E. Heilbronner and H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung; Grundlagen und Handhabung" (Verlag-Chemie, Weinstein, 1968); L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems" (Benjamin, New York, 1966).
- [12] M. Uchiyama, T. Tomioka, and A. Amano, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1878 (1964); W. Tsang, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1805 (1965).
- [13] K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, and L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6797 (1979).
- [14] 参阅文献 [4], pp. 25—26.
- [15] P. Millie, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4031 (1966); H. Nohira, *Tetrahedron Lett.*, 2573 (1974).
- [16] J. von Neumann and E. Wigner, *Physik. Z.*, **30**, 467 (1929); C. A. Coulson, "Valence", 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1961), p. 65. 中译本: 陆浩等译, 《原子价》, 科学出版社 (1966).
- [17] H. Hosoya, *Kagaku no Ryoiki*, **28**, 45 (1974).
- [18] R. E. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre, and L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2190 (1976); W. L. Jorgensen, private communication to the author (1972).
- [19] A. Devaquet, A. Sevin, and B. Bigot, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2009 (1978); 也可参阅文献 [22].

- [20] E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4870 (1975); W. T. Dixon, *J. Chem. Soc., Faraday Transact. II*, **74**, 511 (1978); K. F. Herzfeld, *Z. Naturforsch.*, **3a**, 457 (1948); *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 527 (1949).
- [21] W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 793 (1972).
- [22] C. Trindle and O. Sinanoglu, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4054 (1969).
- [23] W. J. van der Hart, J. J. C. Mulder, and L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5724 (1972); D. M. Silver and M. Karplus, *ibid.*, **97**, 2645 (1975).
- [24] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.*, 1923 (1964).
- [25] L. Salem, *Nouv. J. Chimie*, **2**, 559 (1978).
- [26] J. Mathieu, *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*, **274**, 81 (1972); A. Rassat, *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)*, **274**, 730 (1972).
- [27] F. D. Mango and J. Schachtschneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2484 (1967).
- [28] H. Hogeveen and H. C. Volger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2486 (1967).
- [29] H. C. Longuet-Higgins and L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, 1969 (1956).
- [30] W. L. Dilling, *Chem. Res.*, **66**, 373 (1966).
- [31] C. Trindle, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3251 (1970).
- [32] N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1191 (1973).
- [33] N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1924 (1972).
- [34] N. Kornblum, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **14**, 734 (1975).
- [35] E. A. Halevi, *Helv. Chim. Acta.*, **58**, 2136 (1975); J. Katriel and E. A. Halevi, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **40**, 1 (1975); E. A. Halevi, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 229 (1977).
- [36] H. Metlu, J. Ross, and T. F. George, *Chem. Phys.*, **11**, 259 (1975).
- [37] Y. N. Chiu, *J. Chem. Phys.*, **64**, 2997 (1976).
- [38] R. Wallace, *Chem. Phys.*, **37**, 285 (1979).
- [39] R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell, and R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7091 (1970); G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7892 (1974).
- [40] N. T. Anh, editor's note in E. A. Halevi, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 229 (1977).

第五章 电子态的对称性控制

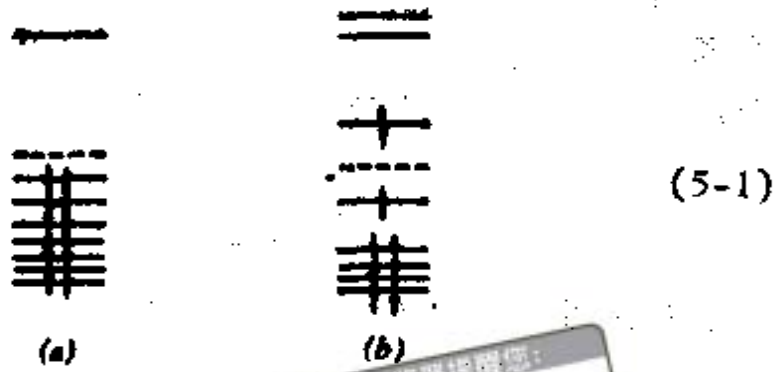
尽管轨道对称性控制的作用很大，但是它最终要受到电子态对称性控制的限制。轨道对称性守恒意味着某种形式的动量守恒¹⁾：在面对称的情况中，为平移动量守恒；在轴对称的情况中，为角动量守恒。因此，轨道对称性守恒等价于各个电子轨道的角动量守恒。与此不同，态对称性守恒意味着总的电子轨道角动量守恒¹⁾。最后这条原理是从 Wigner-Witmer 规则²⁻⁴⁾推论而来的。这个规则指出，反应“容易”进行或“不容易”进行取决于整个态的对称性是否守恒。本章我们遇到的例子中，有一些属于态对称性可以给出一点轨道能级所不能提供的信息；但在另外一些例子中，态对称性却能起到轨道能级中不存在的控制作用。

5.1 从轨道对称性相关到态对称性相关

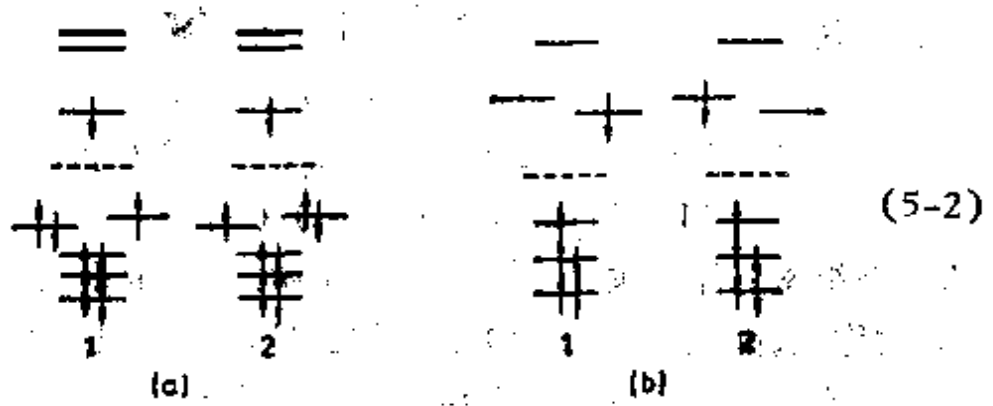
本节和以下各节，我们从那种把电子视为各自按自己的空间函数独立运动的轨道描述，转到所有的电子都进行瞬时相互作用的态描述。这两种描述的一致性取决于这个态是否能很好地用电子在不同轨道中间的一种排布(一个组态)，还是需要几个这样的排布(几个组态)来描述：

对于 (a)，没有能量较低空轨道的一个闭壳层基态，或对于 (b)，有两个半空轨道而且它们与其余轨道分开的一个单激发态，用一个组态就足够了¹⁾

1) 在激发单重态或 $S_z = 0$ 的三重态，需要两个行列式，但二者代表相同的电子排布。

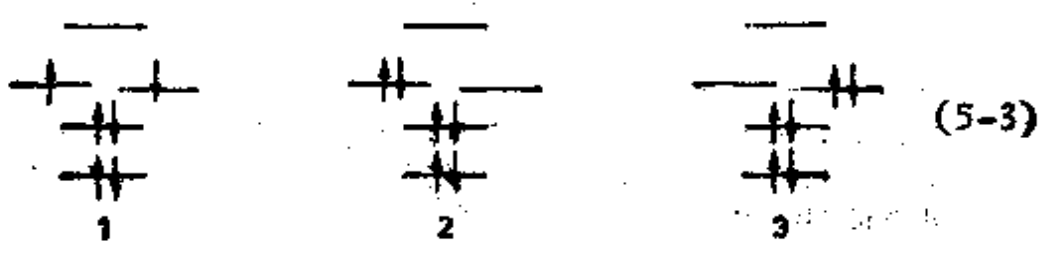


在开壳层单激发态的情况下，如果两个半空轨道之一靠近其余轨道时，需要两个组态，如(5-2)中所示的两个例子



对于一个给定的轨道能级排布，不管何时出现能量几乎相等的其它组态，两个不同的单电子激发就具有相同的能量。这种态正确的波函数是两个具有相同空间对称性的组态的组合。

在开壳层类双自由基体系中，其中有两个能量几乎相等的轨道争夺两个电子，一般说来，单重态适合采用下面三个组态的组合[见(3-9)]

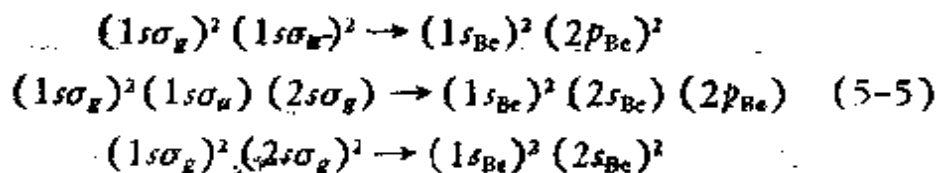


能够把“单电子”组态混合在一起，从而得到正确态函数的算符是完整的电子排斥势能，而不是某种意义的平均。在 Hamilton 算符中相应的项是

$$H' = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5-4)$$

所以该项就把近似的独立电子描述与所有电子都在瞬时相互作用¹⁾的正确描述分开了。

现在让我们考虑一下氮-氮相互作用(4.1节)的态相关图。利用图 4-1 中的轨道相关图，我们可以直接得到组态之间的关联



这三个组态的能量关系表示在图 5-1 中。单激发组态具有 Σ_u 对称性，而且正象 (5-1) 表示的那样，适当地描述了反应物和产物的 μ 对称性的最低激发态。其它两个能量按虚线相关的组态有 Σ_g 对称性，而且相交。因为它是图 4-1 中轨道交点的直接结果，所以，这种具有相同对称性和相等能量的组态相交也给出一个醒目的指示，即要描述正确的态，需要将组态进行混合。

在交叉点及其附近两个组态混合产生两个态，其形式和能量由久期行列式的根给出

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & H'_{12} \\ H'_{12} & E_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5-6)$$

式中

1) 即使在 Hartree-Fock 近似(1.5节)中电子排斥能也只是以一种平均形式包含进去，Sinanoglu¹²⁾ 指出，修正 Hartree-Fock 能量的相关能可由微扰 Hamilton 算符(5-4)得到。

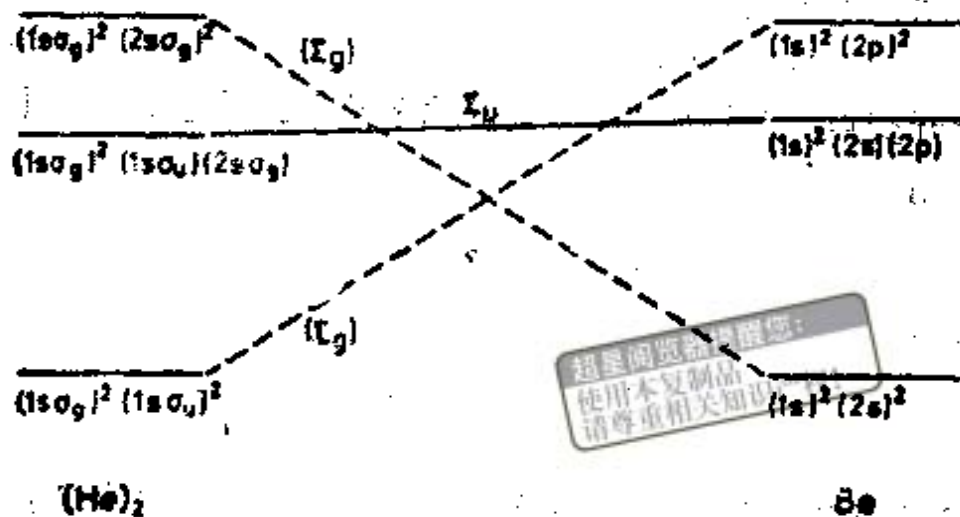


图 5-1 (He)₂ 和 Be 的组态之间相关图

E_1 是 $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2$ 的能量
 E_2 是 $(1s\sigma_g)^2(2s\sigma_g)^2$ 的能量

用得到轨道能量的有效 Hamilton 算符 (Hartree-Fock 及其它算符) 计算的 (5-7)

而且

$$H_{12} = \langle 1s\sigma_g \overline{1s\sigma_g} 1s\sigma_u \overline{1s\sigma_u} | H' | 1s\sigma_g \overline{1s\sigma_g} 2s\sigma_g \overline{2s\sigma_g} \rangle = K_{12} \quad (5-8)$$

矩阵元 K_{12} 就是交换积分

$$K_{12} = \iint 1s\sigma_u(1) 2s\sigma_g(1) \frac{1}{r_{12}} 1s\sigma_u(2) 2s\sigma_g(2) dr_1 dr_2 > 0 \quad (5-9)$$

这个积分可能比较大, 因为交换密度 $1s\sigma_u 2s\sigma_g$ 涉及有不同反演对称性, 但又集中在同一空间区域上的两个轨道。 (5-6) 的根由下式给出

$$E = \frac{1}{2} \{ E_1 + E_2 \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4K_{12}^2} \} \quad (5-10)$$

在交点 $(E_1 - E_2)$ 处, 相对于单电子能级 $(E_1 + E_2)/2$ 的

能量移动直接与交换积分成正比

$$\Delta E = \pm K_{12} \quad (5-11)$$

一旦离开交点,这种移动就会变得越来越小。总之,由下面微扰式给出

$$\begin{aligned} \text{对于 } E_1 \quad (E_1 < E_2) \quad \Delta E &= -\frac{K_{12}^2}{E_2 - E_1} \\ \text{对于 } E_2 \quad \Delta E &= +\frac{K_{12}^2}{E_2 - E_1} \end{aligned} \quad (5-12)$$

最后得出的态相关图示于图 5-2 中,由对称性为 $^1\Sigma_g$ 的基电子态和双激发电子态得到两条平滑曲线(实线)而不是意欲相关的两条直线(虚线)。这两条曲线有彼此接近的趋势,然后又弯曲远离,因为组态之间的混合使两个态发生排斥。它们的行为就象是“避免”它们的相交(组态能级上的交点)。此刻反应物的基态与产物的基态相关联;反应是“可行的”^[1]。但它们仍然保持轨道禁阻,因为在势垒处能量下移的 K_{12} 不足以弥补反键 $1s\sigma_u$ 轨道上被两个电子占据所造成的很大能量升高。

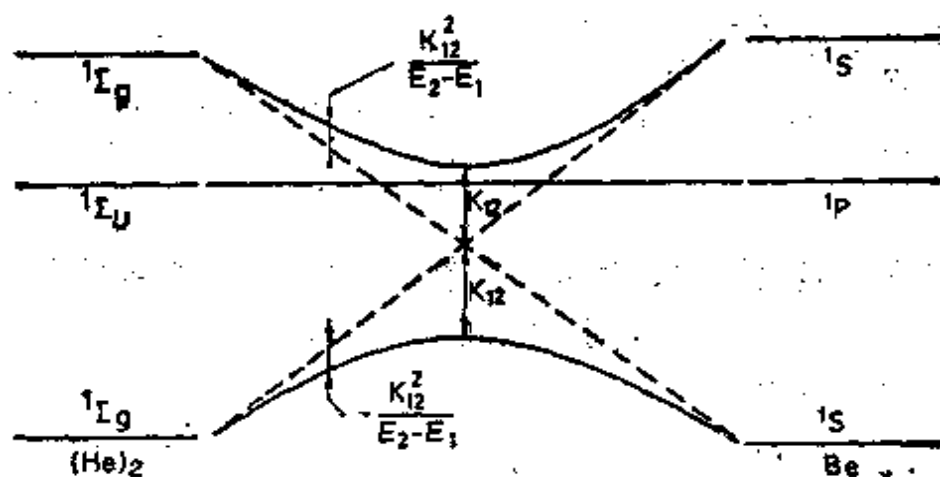


图 5-2 $(\text{He})_2$ 和 Be 的态相关图(虚线表示组态引起的意欲相关)

5.2 Woodward-Hoffmann (周环)反应 的态相关图: 热反应

Longuet-Higgins 和 Abrahamson 在最早的一篇轨道对称性论文中^[6], 论证了如何将轨道对称性相关图转变成态对称性相关图, 此法的原理与 5.1 节阐明的相同。轨道相关图常用于得出正确的组态相关图, 再由后者通过恰当地“避免”那些具有相同对称性和相等能量的组态相交, 给出态相关图。乙烯同面二聚的态相关图示于图 5-3 中。(将产物基态放在低于反应物 75 kJ/mol 的相应能量位置上, 此相关图可以得到改善。)考虑电子之间排斥作用时, 这里的基态和双激发组态的交叉也不存在了。然而, “意欲”相交在基态势能面上从一种高势垒的形式保留着。

一个重要的问题涉及到交换积分的大小

$$K = \iint SA(1) \cdot AS(1) \frac{1}{r_{12}} SA(2) AS(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (5-13)$$

式中 SA 和 AS 表示在图 4-3 中交叉的分子轨道。交换密度 $SA \times AS$ 用示意图表示在图 5-4 中, 其形式为

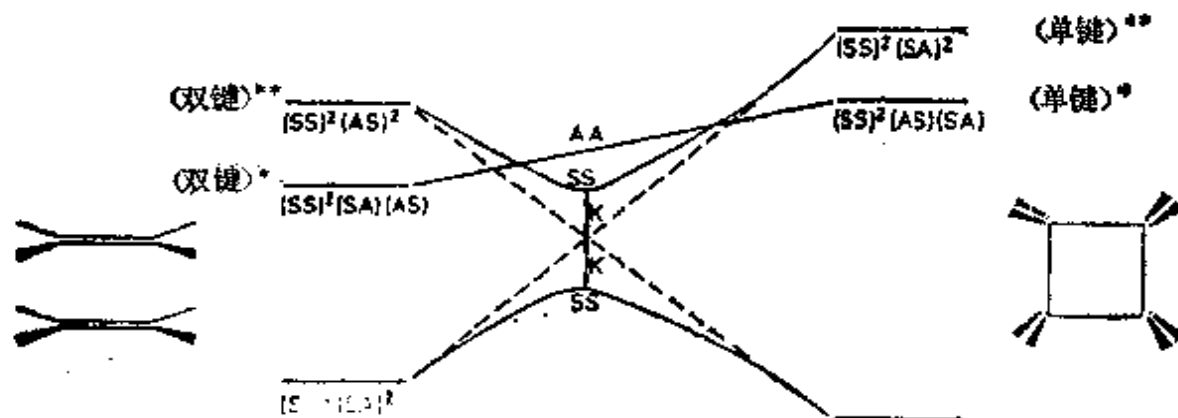
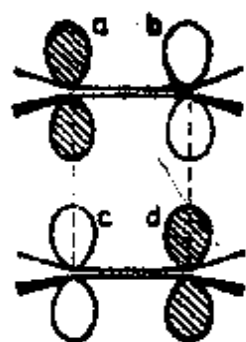


图 5-3 乙烯分子同面二聚的态相关图。虚线表示反应物和产物的组态相关。中间给出了相对于两个对称面态的对称性(见图 4-2 和 4-3)。两个星号代表双占据激发态

$$SA \times AS \approx a^2 - b^2 - c^2 + d^2 \quad (5-14)$$

式中 a, b, c 和 d 是四个 π 原子轨道。由零微分重叠近似直接得到 (1.9 节)



$$K \approx 4\gamma_{11} - 8\gamma_{12} + 4\gamma_{13}$$

$$= 4(\gamma_{11} - \gamma_{12})$$

$$- 4(\gamma_{12} - \gamma_{13})$$

$$(5-15)$$

图 5-4 乙烯二聚体轨道的交换密度 $SA \times AS$

这里的 γ_{11} 是自身排斥积分, γ_{12} 是矩形中相邻两个轨道上电子

之间的排斥积分 (γ_{ab} 或 γ_{ac}), γ_{13} 是对角上两个轨道中的电子排斥积分。因为积分 γ 随距离增大而逐渐减少, 所以 K 也不会太大。从头计算^[7]给出

$$K = 2.5 \text{ eV} \quad (5-16)$$

这个值虽然不算小, 但仍然不能消除轨道相关所造成的势垒, 轨道相关势垒可以用两个 π 电子激发到 σ^* 轨道所需能量的一半^[8], 或者一个 π 电子激发到 σ^* 轨道所需的能量来估算。它应当处于 π, π^* (6—7 eV) 和 σ, σ^* (10 eV) 能量中间 (约 8 eV)。结果仍然存在一个高的活化能 (5.5 eV 或者 535 kJ/mol), 它足以阻止任何“协同” (2.1 节和 4.2 节) 二聚正反应的发生。由于环丁烷的能量比两个乙烯分子的能量更低, 逆反应计算的活化能甚至更高。实验结果表明^[9]环丁烷热分解 (400°C) 反应的活化能约 260 kJ/mol。这就令人信服地证明此反应不可能以协同的方式按矩形分解途径进行。

下面我们来构造 Diels-Alder 反应的态相关图。利用图 4-5, 我们得到反应物和产物的组态, 并示于图 5-5 中。(将产

1) 确定过渡态位置的轨道交叉点, 大致出现在反应途径的中途。

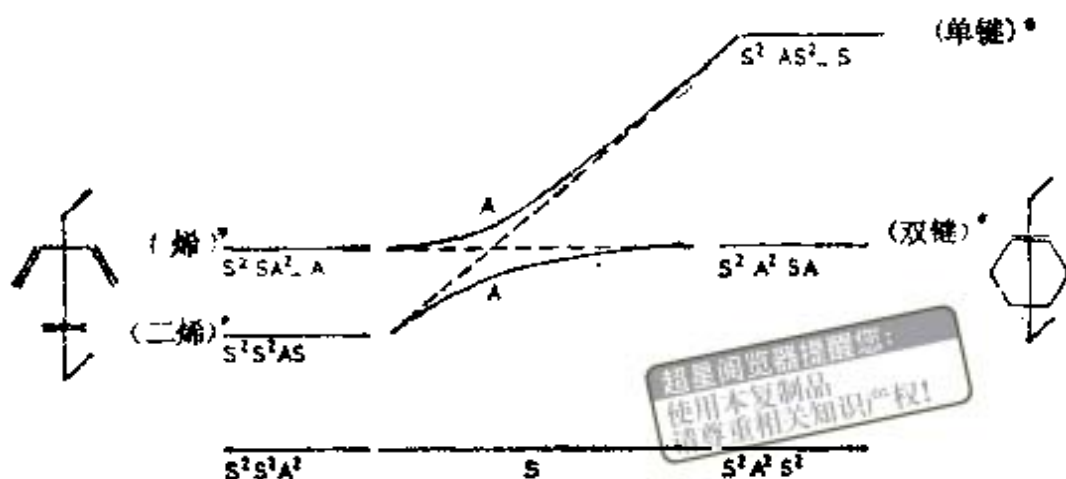


图 5-5 Diels-Alder 反应的态相关图(见图 4-5)。图中给出了反应物和产物的组态。虚线表示相应的轨道(按能量增加的次序)是空的。态的对称性写在曲线的中间

物基态放在低于反应物约 135 kJ/mol 能量的合适位置上,此图会更准确些。)反应物的基组态 ($S^2S^2A^2$) 直接与产物的基组态 ($S^2A^2S^2$) 关联。由于各个态都可以相当好地用单个组态来表示,所以反应物和产物的基态平滑地连在一起。反应物的最低激发组态对应于丁二烯部分的 π, π^* 激发态 (S^2S^2AS)。这个组态与环己烯的高能量组态 σ, σ^* ($S^2AS^2_S$) 相关联,与此反应为轨道对称性禁阻的结论是一致的。另一方面,乙烯高能量的激发组态 π, π^* 与产物中能量与之接近的激发组态相关联,因此两个具有 A 对称性的两个组态相交;在态的能级相关图中这种相交变成“避免”的了。

5.3 Woodward-Hoffmann (周环)反应的态相关图: 光化学反应

在 4.8 节我们已经看到,轨道相关图证明了乙烯二聚光化学反应是轨道对称性允许的,但是态在此光化学反应中起什么作用还不是很清楚。Longuet-Higgins 和 Abrahamson 在他们原来的态相关图中保持激发态 SS 和 AA 充分分开,没

有迹象表明它们之间可能存在交叉(图 5-3)。可是, 如果考虑到第一个态的下降特性(趋向于基态产物)和第二个态的上升特性(反应物的 π, π^* 激发态能量低于产物 σ, σ^* 激发态能量), 这种交叉似乎真有可能。因此, 反应物的这个双激发态不仅真的“下降”, 而且它变成了反应途径上的最低激发态。

双激发的对称激发态是光诱导的对称性允许反应的推动力, 这一观点首先是由 van der Lugt 和 Oosterhoff^[9] 提出的。在用四个电子的价键模型研究丁二烯对旋闭环形成环丁烯(6.3 节)的反应时, 他们发现基态、单激发态和“双激发”态¹⁾的势能面与图 5-3 的曲线类似。他们假定, 激发的反应物是从单激发态势能面上出发的, 在交叉点附近通过无辐射跃迁而转换到“双激发”态势能面上(图 5-3)。著名科学家 Oosterhoff (他曾猜测到轨道对称性在化学反应中的作用^[10])提出的这个著名的预见一度受到冷遇, 但不久就得到更完善的从头计算^[12]的支持。图 5-6 表示出, 光化学对称性允许的丁二烯对旋环化形成环丁烯反应的基态和最低激发态势能面, 其最突出的特点是双激发态 S_2 的曲线明显下倾。使人联想到它与基态是“避免相交”的(5.2 节), 并使之低于单激发态 S_1 许多。与此相反, 后者从反应物到产物是不断上升的。它的配偶三重态 T_1 也是如此, 在较低的能量处它与 S_1 平行前进。实际上由此三重态可以找到一个容易进行的去活化途径, 即通过双烯绕其双键之一进行的异构化(图 3-5)。在这些单重态中, 最可能参加反应的候选者是 S_2 , 不仅因为它的能量比 S_1 略低, 而且特别是因为这样做时 S_2 更加接近基态, 这时能量衰

1) 作者们考虑了对于沿反应途径保留的对称面, 丁二烯的最低反对称激发态(重要组态: $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$) 和最低对称激发态(用组态: $\pi_1 \rightarrow \pi_1^* - \pi_2 \rightarrow \pi_2^*$ 和 $\pi_2 \rightarrow \pi_2^*$)。对于垂直激发丁二烯的电子组态, 见文献 [10]。

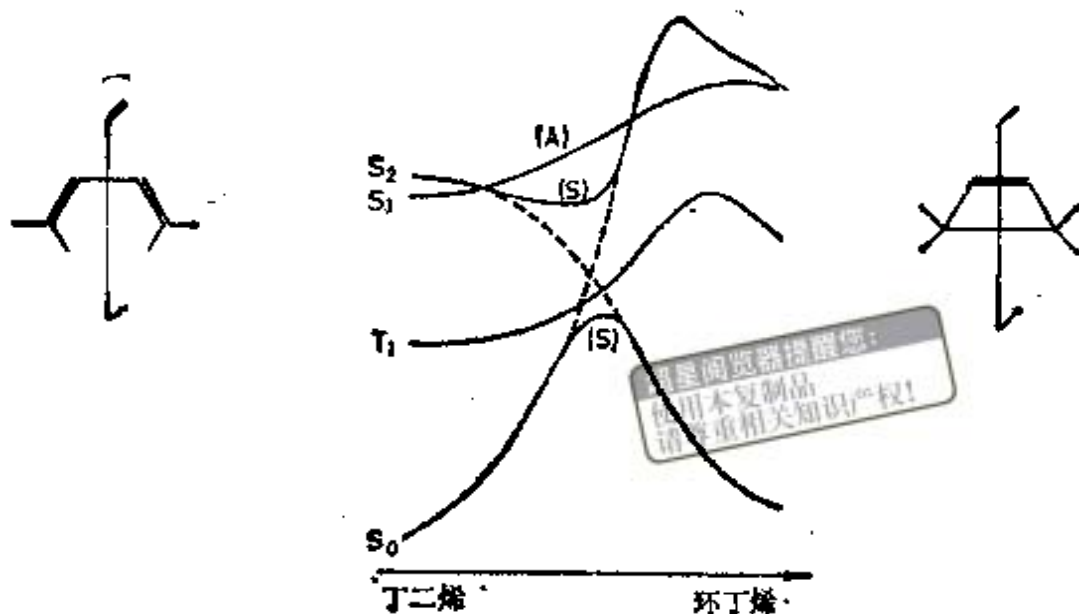


图 5-6 丁二烯对旋闭环反应几个最低态的势能面^[13]，选择线性内坐标途径(2.5节)对称性是相对于垂直面的

减到基态是极为需要的(5.10节)。因此一些时候提出^[13]的双烯光谱单重态衰减到“非光谱”激发单重态的推测也就被证实了。

近年来，对乙烯的光化二聚反应得出了一些类似结果^[14]；在 S_2 与 S_0 避免相交的区域内，也是 S_1 低于 S_2 。在某种意义上，只要我们想起(表 3-12)环丁烯的最低激发态是对称的 ${}^1A_{1g}$ 态而不是反对称的 ${}^1B_{2g}$ 态，就可以认识到双激发态的重要作用。如同 5.4 节指出的，前一个态即“同相”的两性离子态(表 3-11)，受到共价的稳定作用，而此共价项对后一个“反相”的态没有贡献。假如联想到乙烯二聚或丁二烯对旋闭环反应的过渡态是反芳香的(4.6节)，以及该过渡态有环丁二烯的电子特性，我们可以直接得到 Oosterhoff 给出的能级顺序。丁二烯的态与环丁二烯体的态之间真实的相互关系已列于表 5-1 中。

最后提一下，轨道对称性禁阻的光化学，Diels-Alder 反

表 5-1 平面丁二烯和环丁二烯型芳香过渡态之间的相互关系^a

丁二烯		环丁二烯体 TS	
态 ⁽¹⁰⁾	组态	波函数 ^b	态
S ₀ 基态 (¹ A ₁)	$\pi_1^2\pi_2^2$	$ \psi_1\bar{\psi}_m + \psi_m\bar{\psi}_1 $	单重态双自由基 (¹ B _{1g})
T ₁ 最低三重态 (³ B ₂)	$^3(\pi_1 \rightarrow \pi_2^*)$	$ \psi_{1m} $	三重态双自由基 (³ A _{1g})
S ₁ 单激发的价键单重态 (¹ B ₂)	$^1(\pi_1 \rightarrow \pi_2^*)$	$ \psi_1\bar{\psi}_1 - \psi_m\bar{\psi}_m $	反相两性离子 (¹ B _{1g})
S ₂ 双激发的价键单重态 (¹ A ₁)	$\begin{cases} (\pi_1 \rightarrow \pi_2^*)^2 \\ \pi_1 \rightarrow \pi_3^* - \pi_2 \rightarrow \pi_4^* \end{cases}$	$ \psi_1\bar{\psi}_1 + \psi_m\bar{\psi}_m $	同相两性离子 (¹ A _{1g})

a 与表 3-5 比较, 如果采用矩形轨道表示, 与表 3-5 的微小差别就不存在了. 5.4 节中对环丁二烯¹A_{1g} 态有更详细的描述.

b 与采用菱形轨道描述的相同 (见表 3-11).

应. 尽管对这个反应的激发态势能面的知识了解不多, 但是相关图 (图 5-5) 所表明的单激发和双激发势能面上升特性, 用精确的计算很有可能得到说明. 轨道禁阻性一直充分地控制着这个反应.

5.4 位于四原子环状过渡态上方激发态极小的性质

Michl 利用图 5-3 和 5-6 一类的反应相关图透彻地讨论了⁽¹¹⁾处在基态势垒上方的“单激发”和“双激发”态竞争的特性. 他选择 H₄ 体系做为模型, 首先将正方形 H₄ 的态与相距很远的两个 H₂ 分子的态相关联 (图 5-7). 这些相互关系也应该适用于环丁烷光化分解生成两个乙烯的反应. 在保持矩形同相逼近的情况下: (1) 基态 S₀ (H₄) 与两个基态 H₂ 分子相关; (2) 单激发态 S₁ (H₄) 与 H₂ + 单激发态 (¹Σ_g⁺) H₂^{*} 相关 (存在两种可能, 另一种可能必然导致正方形 H₄ 的一个较高的态); (3) 双激发态 S₂ (H₄) 与都激发到三重态 (³Σ_g⁺) 的两个氢分子相关, 第二和第三条相关线揭露出 5.2 节和图

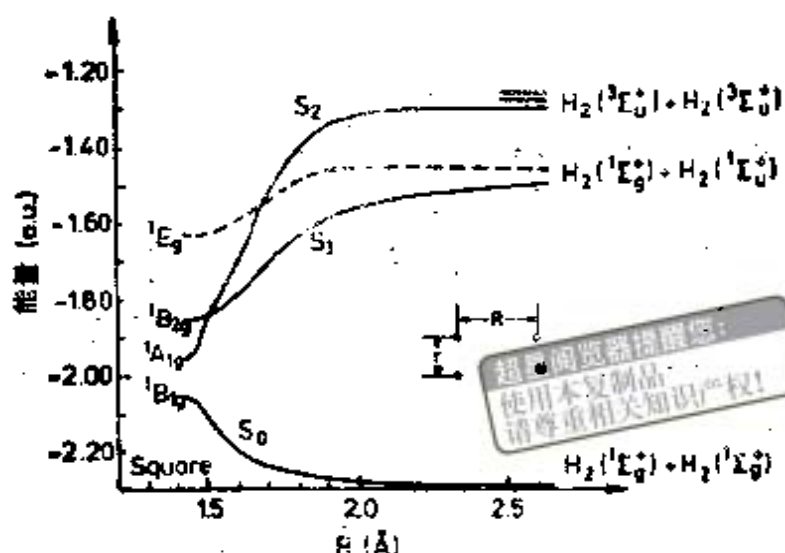


图 5-7 矩形 H_4 共面分解为两个 H_2 分子的态相关图^[13]。虚线代表从一个基态 H_2 加上一个单激发 H_2 得到的(另一个是 S_1) 较高的态。与表 5-1 和 5-3 比较, 在 $R = 2.75 \text{ \AA}$ 处, H_2 的键长为平衡值 ($R_1 = R_2 = r = 0.76 \text{ \AA}$)。当分子逼近时, H_2 的键长增加, 形成正方形达到 $r = 1.43 \text{ \AA} = R$

5-3 中对乙烯二聚体激发态给出的分子轨道描述有不完善的性质。它们不是单激发“组态”或双激发“组态”, 实际上是复合态。当然, 它们也可以从分子轨道图象得到, 即通过合适的组态相互作用并把二聚体超体系的轨道转化成子体系的轨道。分离分子的最低双激发态有“双重态-三重态”的性质, 如果我们还记得 (1) 丁二烯的第二个价单重态(表 5-1 中的 S_2) 可以方便地描述成两个偶合的三重态¹⁾



和 (2) 正方形中四个电子的两个单重态之一是通过偶合两个双中心三重态得到的(表 1-1), 就不会感到这个性质有什么

1) 起源于两个局部三重态的丁二烯的“双激发”态能偶合成一个总的单重态的思想, 显然要追溯到 1940 年以前 Linus Pauling 的工作。

奇怪了。

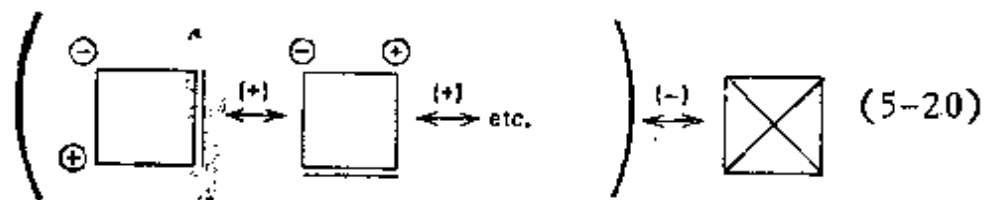
正方形环丁二烯体系 S_1 和 S_2 成键特性是使人感兴趣的。我们已经看到(3.9节),在二轨道二电子的描述中, S_2 (${}^1A_{1g}$ 对称性)是“同相”两性离子态,在正方形的一个或另一个非键轨道中电子瞬时配对。然而,正如二亚甲基中相应的态可以做得到的那样 [3.4节和(3-26)式],该双激发态也可以在很大程度上采取共价特性。现在我们采用正方形的菱形轨道写出它的波函数:

$$S_2({}^1A_{1g}) \equiv |(a-c)(a-c)| + |(b-d)(b-d)| \quad (5-18)$$

这里 a, b, c 和 d 表示正方形四个角上的原子轨道,展开这个函数,我们得到

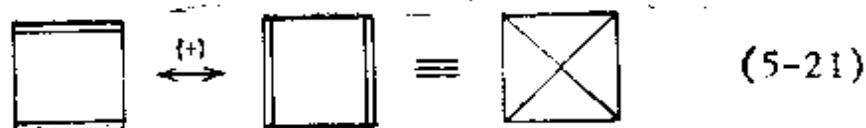
$$S_2 \equiv |a\bar{a}| + |c\bar{c}| + |b\bar{b}| + |d\bar{d}| - (|a\bar{c}| + |c\bar{a}| + |b\bar{d}| + |d\bar{b}|) \quad (5-19)$$

这里出现了从 a 到 c 和从 b 到 d 对角的共价项。描述全部四电子的共振结构应该是



上式中带有相邻负电荷的那些结构被略去了,对角邻接键合的共振结构也可以用两个邻接键合共价结构加和得到,正如表 3-11 中由矩形轨道表示的那样¹⁾

1) 作者非常感谢 P. Karafiloglou 对环丁烯激发单重态共振结构所作的讨论。



尽管对角共价项很小，以致在零微分重叠近似下可以忽略，但它们的确表明沿正方形对角线方向有共价成键的趋势。通过具有合适对称性的激发态对角键合的那些共价组态进行混合这种共价性将会增加，这一点可以说明 $S_2(^1A_{1g})$ 比 $S_2(^1B_{2g})$ 更加稳定的原因(见表 3-12)。在单重态 S_1 中其波函数是由减号代替了加号的(5-18)式，结果在(5-19)式圆括号中最后两项的前面也变成减号。因而共价的对角项有互相抵消的趋势，而且共价组分的能量比较高。相应地，可使 S_1 稳定的共价组态具有相当高的能量，而与它的混合效果很差。

那么在正方形中 $S_1(^1B_{2g}$ 对称性)的成键特点如何呢？Michl^[15] 将 H_4 中的 S_1 比作一个激发体，象从两种激发可能性



之间的共振相互作用得到的，它是一种被跃迁偶极子之间的 Coulomb 相互作用和电荷从一个分子转移到另一个分子而稳定化了的共振混合物。这种解释也是用于描述两个乙烯(图 5-3) S_1 态的分子轨道组态 $(\pi - \pi')(\pi + \pi'^*)$ 所特有的。相应的波函数为

$$S_1 \equiv |(\pi - \pi')(\overline{\pi^* + \pi'^*})| + |(\pi^* + \pi'^*)(\overline{\pi - \pi'})| \quad (5-23)$$

既包含局部激发项

$$|(\pi\overline{\pi^*} + \pi^*\overline{\pi})| - |(\overline{\pi'\pi'^*} + \pi'^*\overline{\pi'})| \quad (5-24)$$

也包含电荷转移激发项

$$|(\pi\overline{\pi'^*} + \pi'^*\overline{\pi})| - |(\overline{\pi'\pi^*} + \pi^*\overline{\pi'})| \quad (5-25)$$

这对于使激发的二聚体稳定化都是需要的，虽然可能属于激发体引起的极小值在乙烯光化二聚^[1]反应的态相关图中不出

1) 有关丁二烯光化二聚反应中有激发体存在的早期预见可参看文献[16]。

现,但数值计算却表明存在一个至少为 12 kJ/mol 的浅极小。

5.5 从激发反应物直接通到基态产物的态相关图

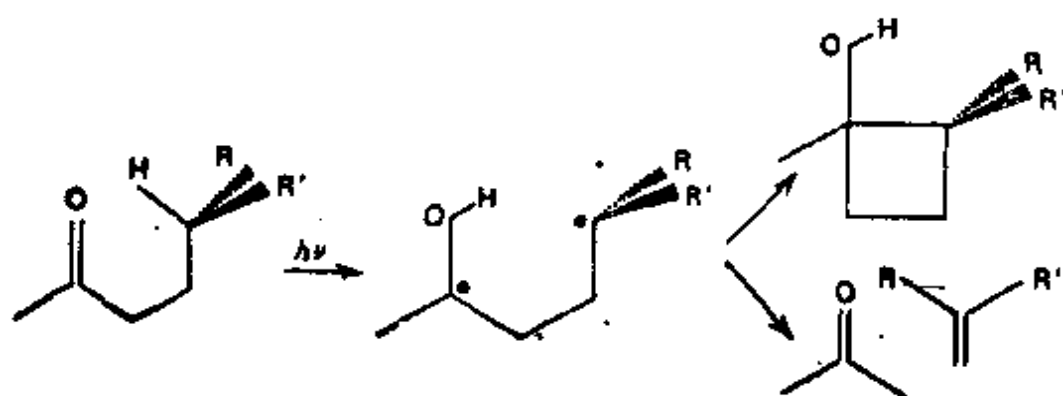
至此,在我们考察过的态相关图中,反应物的和产物的基态之间都是一对一相关(虽然在某些反应中要通过一个高势垒)的,而且反应物的和产物的激发态之间也是这样直接联接的。1972年本作者与其他人合作^[17,18]发现一组具有新的不同性质的反应:反应物的激发态直接与产物的基态相关联;或者相反,反应物的基态直接与产物的激发态相关联¹⁾。

1) 虽然这个小小的发现算不上什么成果,但读者可能很想知道 1972年6月在 Baden-Baden IUPAC 光化学会议期间讨论有关“势能面相交”的情况。本作者对两篇论文引起了极大兴趣,一篇是 Hans Schmid 的讨论氮丙啶开环反应中间体的性质;另一篇是 Gerhard Quinkert 的卓越论文,他对环己二酮光化学反应详细提出了一系列的中间体(用经典的共振结构)。这里有个问题还不太清楚并需要加以解释,就是 Quinkert 提出的哪些共振结构处在激发势能面上,哪些共振结构处在基态势能面上,也就是说,什么情况下会发生去激发过程? William Dauben, Nicholas Turro 和本作者几次在一起讨论这个问题,并在会议的最后一个下午,决定共同合作来解决这个问题,希望能由此最后得出对光化学反应的分类。Turro 和 Dauben 分别就酮和双烯光化学反应中的主要反应类型的机理给本作者提供了极好的观点。Turro 的观点写在一张小纸条上,在 Baden-Baden 送给作者,以一种理论家易于接受的极其简单的术语描绘了夺氢反应及甲酮 α 断裂反应。通过反复利用共振结构研究夺氢反应(这可能是最简单的一种方法),1972年9月末的一天晚上作者在家里偶尔发现势能面相交。十月初又得到来自 Turro 的信息,在信中有关 α 断裂过程他提了这样的问题:“这个反应与势能面相交有关系吗?” Dauben 在给作者的来信中,对双烯-三烯反应的机理作了详细的描述。在这封信中他提出的己三烯双环化反应中的两性离子中间体,对两年半以后引出瞬时极化效应^[19]是很有启发性的,有关激发态的问题需要专辟一章来讨论。

最初,关于势能面交叉的简单讨论是用法文发表的^[11]。在那之前 Zimmerman^[20]利用伴有“电子连续再分布”的一系列经典共振结构来探索光化反应的过程。他注意到酮的夺氢和 α 断裂反应中“激发态直接给出最初观察到的产物”(双自由基)而没有“电子降级”,但是他对反应物和产物势能面的问题未能作出结论。

这里所采用的方法与绘制 Woodward-Hoffmann 轨道对称性相关图使用的方法在两方面有所不同：采用共振结构而不是轨道组态；对称元素的选择——通常是反应平面——也不象 Woodward-Hoffmann 方法那样需要通过生成或断裂的那些键。此外，利用计电子数可以直接得出态的对称性。当然，这个方法也有不足之处，正象单个分子轨道组态不能很好地表示一个态一样(5.1节)，类似地，单个共振结构也不一定精确地表示一个态。因此，此法给出的对称性和相互关系应当是正确的，但是对态进行详细描述要受到其粗糙性的限制。

第一个考察过的反应是分子内夺 γ 氢之类的酮的光化学夺氢反应或 Norrish II 型反应^[21]

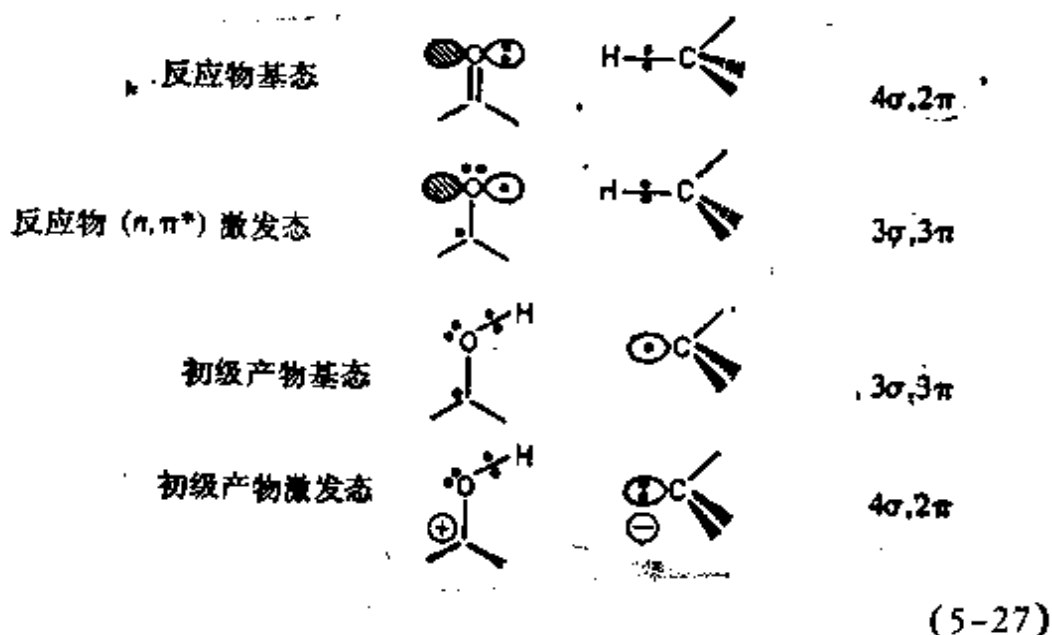


(5-26)

我们知道这是由于酮的 n, π^* 单重态或三重态引起的¹⁾。经过一个双自由基的初级产物后，可以得出两组产物，环丁醇体或烯酮对。关键步骤是第一步；双自由基必须处在产物的基态势能面上，因为它同样可以通过加热产物环丁醇[见(4-3)]得到。此外，反应物也发生电子激发(符号 $h\nu$)，必须说明的

1) n, π^* 态, 见文献[22], 在 Norrish II 光化学反应过程中, n, π^* 态的作用是由 Kellmann 和 Dubois^[23] 发现的。

是此激发态如何过渡到基态势能面上的。作为一个典型的例子,我们考虑一下甲醛的羟基去夺取甲烷上氢原子的反应.假定这个夺取反应在羟基键的平面内进行,在反应过程中,此平面始终是整个体系的一个对称面.于是,就可以画出反应物的基态和激发态 (n, π^*) 以及初级产物的基态(双自由基)和激发态(两性离子,见 3.1 节)的共振结构.对于每个共振结构来说,要计数的电子有羰基的 π 电子,氧上的 n 电子以及原来形成 CH σ 键的两个电子:



(一定不要忘记初级产物结构中新生成的 $p\pi$ 孤对电子或氧). 显然反应物的激发态可能存在另一种共振结构:



但这既不改变电子数,也不改变态的对称性.

然后就可以画出态的相关图^[17,18](图 5-8). 电子数起到确定总空间对称性的作用(对于 $4\sigma, 2\pi$ 体系为 A' 对称性,

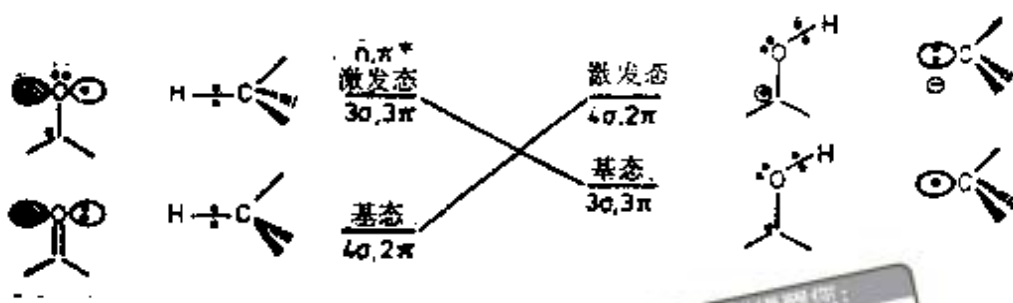


图 5-8 酮夺氢反应的态相关图^[14]。激发态反应物保持的这种相关,与自旋多重度无关

$3\sigma, 3\pi$ 体系为 A'' 对称性)。在一个上升和一个下降的两个不同对称性的势能面之间出现了面相交的情况。

最引人注目的性质是,激发态径直朝下指向产物。光化学夺取反应非常容易进行的特性也就完全可以理解。从头计算^[16]只对此结果稍有改进:对于甲醛加甲烷反应中的 n, π^* 激发单重态和三重态所计算的势能面基本上是平坦的,而不是下降的(图 5-9)。另一个特点是(用此相关图不能预见到的)它有很低的活化能,而这个活化能无论是在计算的 n, π^* 单重态势能面 (32 kJ/mol) 和 n, π^* 三重态势能面上 (73 kJ/mol) 还是实验观测都证明是存在的^[24]。产生这个势垒的原因需要追溯到氧的 n 轨道和 σ_{OH} 之间的“自然”相关^[25],它引起 n 轨道能早期下倾(图 4-8)。结果 n, π^* 势能面出现了早期隆起。

这个态相关图提供的第二条信息是,基态反应物应该导致激发态产物从而应当参与夺取质子的反应。热反应是“不可能的”,正象 Silver^[21] 所确定的——既与轨道对称性允许反应相反,也与轨道对称性禁阻反应相反——在有分子对称面存在时反应物和产物的基态彼此不相关。

最后,这个态相关图可以使我们深入了解具有不同自旋多重度的态的特殊光化学行为。对于 n, π^* 激发态反应,无

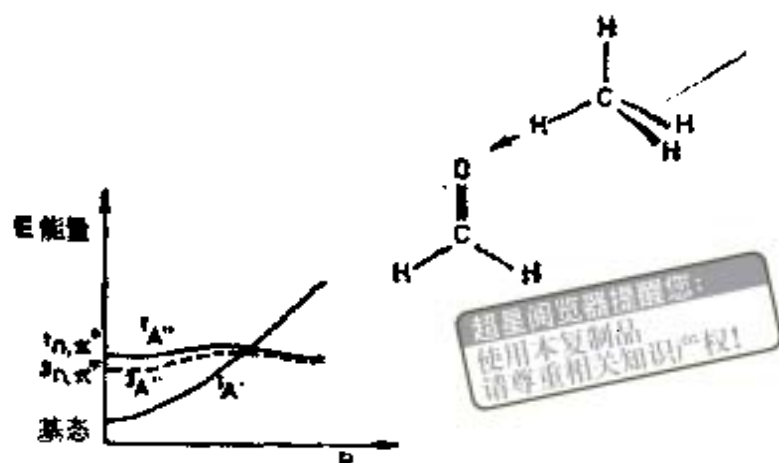


图 5-9 甲醛 + 甲烷的夺氢反应的势能面^[14]。虚线代表三重态的能量

论是单重态或三重态都保持势能面下降的特性，而且势能面的相交或者发生在 $^1A''$ 态或者发生在 $^3A''$ 态，它的空间对称性与基态 ($^1A'$) 的对称性不同。然而，如果这个对称面被破坏，这些性质就会不同。三重态的势能面仍然与产物直接相关，而且它与基态势能面相交仍是对称性允许的，因为它们具有不同的自旋多重性。但是单激发态的势能面当它避免相交 (5.7 节) 弯曲远离基态时，将产生一个势阱，于是有一个能隙将两个势能面分开。因此，可以预见三重态与单重态的相对量子产率随着反应的非平面程度的增加而增加。Josef Michl¹⁾ 指出：“这种势能面间隙本质上不损害单重态的量子产率。相反地，事实是较早向基态 S_0 衰变的过程 (只走了反应坐标的一部分路程)，为回到初始几何构型的 S_0 提供了更多的机会。在三重态过程中，随反应步骤到达双自由基，分子回到 S_0 。”

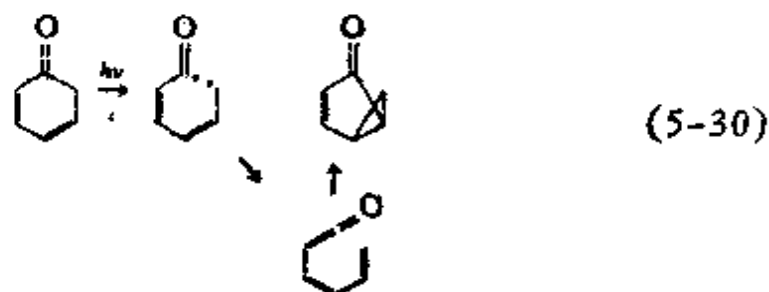
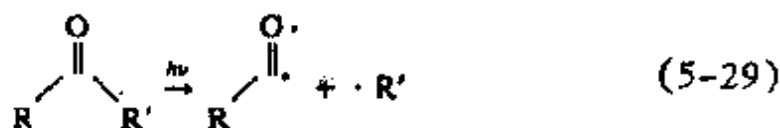
5.6 与初级产物有关的态相关图的性质

曾经发现一些其它的光化学反应具有类似于图 5-8 态相

1) 私人通讯。

关图,单重激发态与单重基态之间有一个势能面相交,芳香氮的光化还原反应,单重态碳烯的夺氢反应,以及激发态酮(通过它们的 n 轨道)在多电子烯烃上加成反应^[16]即属于这种情况。另外一些著名的例子有芳烃重氮盐的分解(最早计算的势能面交叉)和苯酚分解成苯氧基自由基^[26]的反应。

然而,其它光化学反应却表现出完全不同类型的相关图。酮类和环二烯酮的 α 劈裂^[27] (Norrish I 型反应)^[24]



足以说明这个问题^[18]。这里仍然可以用计数电子数的方法来绘制态相关图,但是需要谨慎从事,因为初级产物[(5-29)式中的单自由基或(5-30)中的双自由基]不是唯一确定的。在两种中间体中,羰基上的未成对电子,或是 CC 单键断裂时留在 σ 杂化轨道中的 σ 电子,或共轭体系上羰基较低能级 π^* 轨道中的 π 电子。例如,在甲酰自由基中,较低能量的情况是 σ 自由基 $^3A'$ 态(图 5-10)^[28],其平衡构型是折线型, π 自由基为线型,这里它的 $^3A''$ 态实际上与 σ 自由基态($^3\Pi$,有“偶然”相交^[29])是简并的。

α 劈裂反应的一个直接结果是存在两个产物比较接近的态,它们在能量上互相竞争。它们分别对应于 σ 自由基加上离解出去的自由基和 π 自由基加上离解出去的自由基,两种

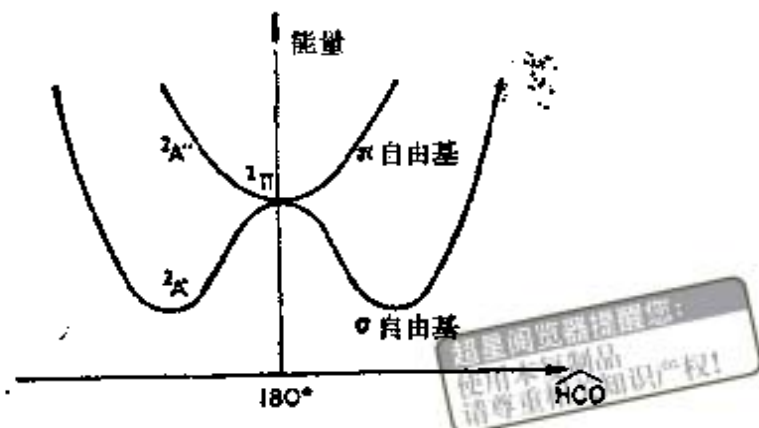


图 5-10 以 HCO 角的弯曲为变量, 乙酰自由基两个态的能量变化

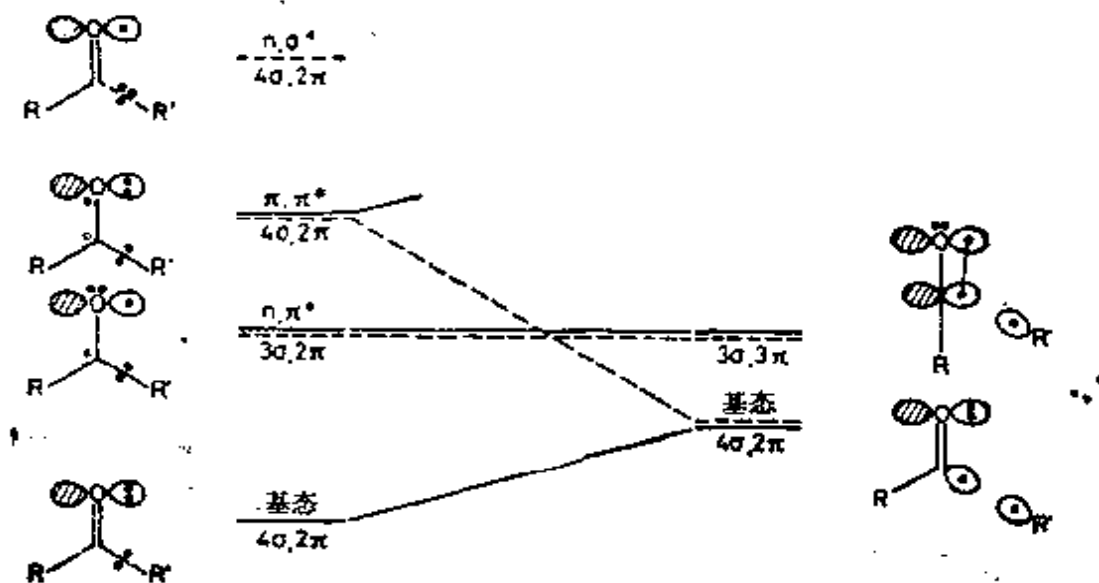


图 5-11 烷基酮 α 断裂的态相关图^[19]。三重态用虚线表示, n, σ^* 态的作用见正文说明

情况都属于双自由基。每一种情况都将出现单重态-三重态对。采用与前节相同的假定对反应 (5-29) 绘制的态相关图表示在图 5-11 中。与夺氢反应的相关图(图 5-8)相比较, 此图有一些新的性质: (1) 单重态势能面不相交; (2) 初级产物的三重态双自由基形式上与酮的三重激发态 π, π^* 相关, 但事实上它是由三重激发态 n, σ^* 变来的, 其中氧的一个电子已转移到断裂键的 σ^* 轨道上。实际上, ${}^3\pi, \pi^*$ 态处于 3n,

σ^* 之下,以致在下降途径上出现避免相交^[30](可以从 n 和 π , σ^* 和 π^* 之间的轨道相交找到其根源)。三重态的双自由基产物单独与反应物的激发态相关,这事实极好地说明了 α 劈裂反应中三重态有较高的活性。类似地,在 (5-30) 中应该有两个空间对称性不同的双自由基初级产物。

因此出现在我们面前的是一个完全新型的相关图。如果考虑象过氧化物分解^[31]



之类的反应时,会出现也包含这些完全新性质的其它相关图。

很明显,那些可以决定相关图能量“模式”的主要可识别的特征是初级产物中电子态的性质和数目。这些都与自由基初级产物中自由基所在部位的性质和数目有关。曾经引入活性度 (topicity) 的概念来定义这个数^[32]。可以形成两个截然不同的自由基部位,夺氢反应活性度为 2 的一个活性部位(在 γ 碳上)具有 σ 对称性,另一个部位(与氧连接)具有 π 对称性,称为“ σ, π 双活性的 (bitopic)”。在 α 分裂反应中酰基碎片有两个自由基部位 (σ 和 π^*),而离解的碎片有一个自由基部位。此反应是“ $\sigma(\sigma, \pi)$ 三活性度的 (tritopic)”。过氧化物 (5-31) 分解是活性度为 4 的反应,等等。用这个概念也可以对光化学反应进行分类^[32]。甚至可以将 Woodward-Hoffmann 的光化学允许反应 (5.3 节) 包括进来,由于其“初级产物”的反芳香环丁二烯体过渡态是个双自由基。虽然此反应的类型特殊,但其活性度为 2。最复杂的势能面发生在 F_2, Cl_2 等分解反应中,它们有九个具有准简并态的初级产物对(单重态-三重态)。

5.7 真实交叉点附近的避免相交

前面我们已经遇到过几个这样的例子,其中两个态的势

能面彼此接近时，似乎要相交但随即又分开了(图 5-3 和图 5-5)。在上述情况下，用简单的量子力学计算方法得到势能面交叉，而采用较精确的计算方法时交叉就会消失，从而我们称之为“避免相交”(5.1 节)。这种避免相交有许多不同的类型^[33]。

首先，真正的相交总是发生在具有不同自旋多重度或者不同空间对称性的势能面之间”(我们将在 5.9 节专门讨论相同对称性的势能面相交问题)。如果分子进入一个多维空间区域，而在这个区域中允许产生交叉的对称元素已被破坏，相交就变成禁阻的了，但对它存在交叉的“迹象”依然明显地保留着。的确，只要有小的微扰(核的 Hamilton 算符偏离了理想的对称性)交叉就会消失。但是势能面之间仍然靠得很近，形成了“A 型”避免相交。

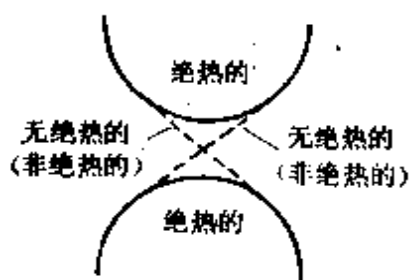


图 5-12 绝热(精确的)和非绝热(近似)面

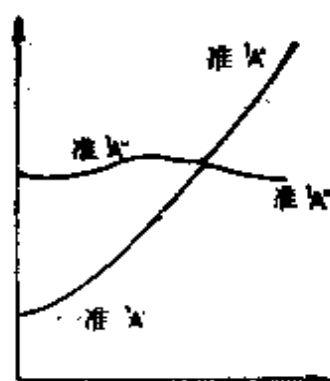


图 5-13 真实交叉点附近的 A 型避免相交^[33]。与图 5-9 进行比较，这个避免相交区很窄，以致用虚线表示的应在此处相交的非绝热线几乎看不出来

其它避免相交的形式与此完全不同 (B, C, D 等)。由于计算方法简单，采用某些近似波函数得到势能面交叉，当采用精确波函数和精确 Hamilton 算符时，这种交叉就会消失。

1) 电子态之间相交的理论，见文献 [34—37]。

这里不存在本质上的交叉,而是人为造成的,当模型比较完善时,它就会消失。一直采用“避免相交”这个术语是因为它往往能解释有物理意义的事实。

不管避免相交是什么类型,使总电子 Hamilton 对角化的态都称为绝热态,如果核运动得足够慢,它们将随之变化,能给出近似描述并相交的势能面称为非绝热面或无绝热面^[38](图 5-12)。不应当过于强调绝热面之间避免相交的重要性,特别是因为它们可以起到一种漏斗的作用,通过这个漏斗光激发分子能够衰变到基态^[39]。这种衰变遵循 Landau-Zener 定律(5.10 节)。在本节和 5.8 节我们讨论不同类型的避免相交^[33],用图形能说得最清楚。

如前所述,若分子的几何构型接近于(但不等于)某种对称几何构型,而后者的两个电子态之间可以发生严格的相交,这样的分子构型就会出现 A 型交叉。图 5-13 给出一个例子,即酮对稍微偏离平面的氢夺取反应。绝热地沿着激发态或基态势能面变化时,在避免相交处都发生对称性的转换。势能面之间能隙的大小,在某种意义上可以作为体系偏离 C_s 对称性的一种量度。另一种有意义的例子^[40]是 H_2CO^+ 的光分解,在理想的 C_{2v} 对称性下,第一激发态 2B_1 和第二激发态 2A_1 相交,但是一旦分子构型锥形化而偏离平面时这种交叉就马上消失。因此在三维空间中,势能面相交有一个交叉点圆锥形(见图 5-14 和 5.9 节)。避免相交区围绕在四周,在这个区域内两个势能面都有相同的对称性 ${}^2A'$, 尽管在某些区内有准 2A_1 对称性,在另一些区内有准 2B_1 对称性。

如果分子激发以后位于较低的势能面上(例如 E 点),到达交叉点所需要克服的势垒,就成一个障碍。相反,在前面讲的光化学反应中,当分子处于势能面交点的上方时对反应是有利的。但是借助于面外弯曲坐标,分子利用避免相交区,可

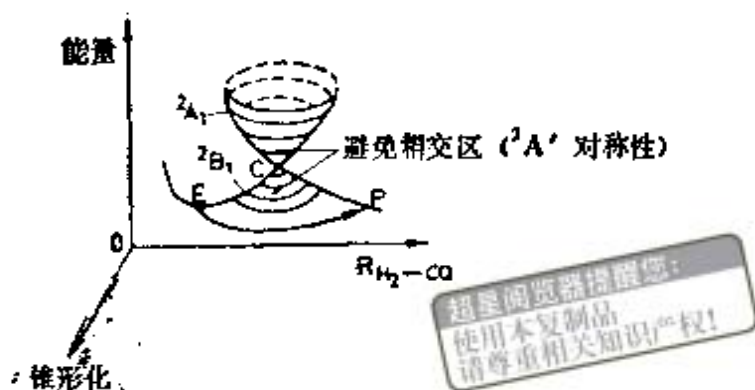


图 5-14 在 (A 型)避免相交区激发态 H_2CO^+ 的锥形交叉。基态未标出，从 E 到 P 的途径避免交叉并使用了避免相交区

以绕过锥形交点(从 E \rightarrow 产物 P)。在类似方式下，可以想象甲酮夺取 CH 上质子的热反应，会出现这样的情况，非平面性在避免相交区给出较大的能隙(和一个较低的热反应势垒，见图 5-13)。

5.8 模型过于简单造成的避免相交

其它类型的避免相交是由于模型不完善引起的；避免相交区往往是沿绝热面可以产生重要物理变化的地方。在价键模型中出现两种类型：

类型 B

对于象 NaCl 一类的碱金属卤化物，最简单的描述是用类似于 (1-6) 离子波函数，即

$$\Psi_{\text{ionic}} = \phi_{\text{Cl}}(1)\phi_{\text{Cl}}(2) \quad (5-32)$$

其中 ϕ_{Cl} 是氯指向钠原子的 3p 价轨道。这种近似函数的能量曲线一直上升到它的分解极限 Na^+, Cl^- 。类似于 (1-2) 的共价波函数完全适合于表示 NaCl 的最低激发态

$$\Psi_{\text{cov}} = \phi_{\text{Cl}}(1)\phi_{\text{Na}}(2) + \phi_{\text{Cl}}(2)\phi_{\text{Na}}(1) \quad (5-33)$$

这里 ϕ_{Na} 是 Na 的 3s 轨道。与上述情况相反，它的能量曲线始终比较平缓，直至它的极限 $Na\cdot, Cl\cdot$ 自由基对。由于自由基对的能量处于离子对能量之下，两个函数的势能面相交(图

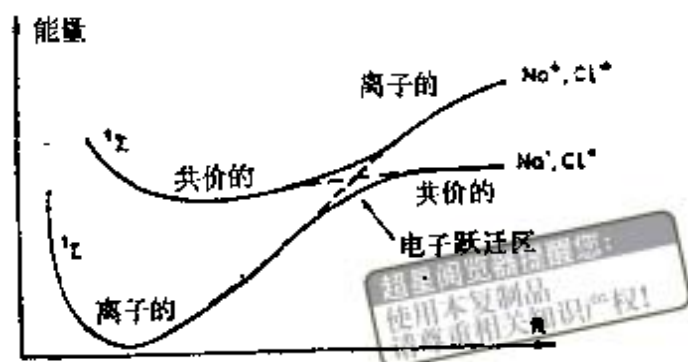


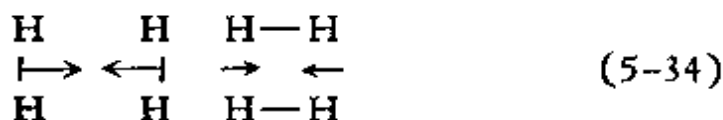
图 5-15 B 型避免相交^[33]

5-15 虚线)。如果在每一个态中允许共价键成分和离子价成分象 (1-7) 那样混合时, 就不会出现交叉点。在 ψ_{ionic} 和 ψ_{cov} 能量相等的临界核间距 ($R = 10 \text{ \AA}$) 处, 它们的有效混合同同时给出两个解, 它们能更准确地表示分子的真实态。在键距较长和较短处, 能量较低的解都能与较低的态平滑地衔接起来, 于是基态势能面就可以通过一小段有混合成分的区域直接从离子分子达到自由基对(图 5-15)。

避免相交区的特点在于当波函数突然从 (5-32) 变到 (5-33) 时发生从 Cl 到 Na 的空间“电子跳跃”^[40]。因此, 在避免相交区的这种电子跳跃是电子转移反应的主要特征 (8.9 节)。我们在 3.7 节中遇到过的亚甲基乙烯就是许多这种例子中的一个。

类型 B'

用价键理论处理时, 若一个体系具有两个可选择的共价描述, 且沿着某些核坐标变动这两个共振结构有相反的能量行为时, 就会出现避免相交, 因此在两个氢分子相互接近过程中, 对于一个给定几何构型, 两个共振结构



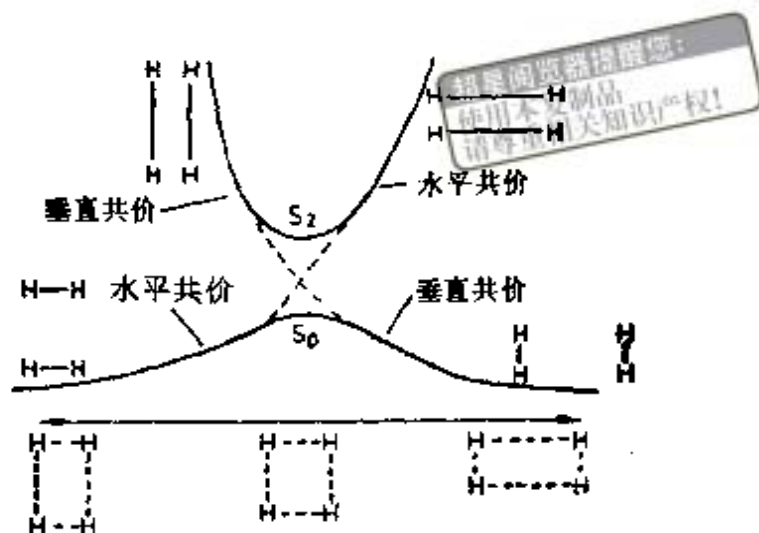


图 5-16 B' 型避免相交: 用两个共振结构的和来描述 S_2 ; 用它们的差来描述 S_0 [也见表 3-1 的矩形轨道描述]

分别描述(近似的)基态单重态和激发单重态。当分子沿水平方向逼近时,同时增加垂直方向的核间距,两个结构的能量就相交¹⁵⁾。如果这两个结构的波函数允许混合,相交就可以避免¹⁵⁾(图 5-16)。应当指出,在 5.4 节谈到的环丁二烯情况中较高能态 S_2 是与 ${}^1A_{1g}$ S_2 单重态相关的,而且它确实有来自邻接键合的共价结构相交所提供的贡献,正如 (5-21) 所示。其特有的离子项(见 5-20)从这个共价键描述中完全消失。下面我们考虑一下由分子轨道模型得出的一些避免相交的类型。

类型 C

这种相交类型的特点是当考虑电子间排斥而使独立电子模型得到改善时(5.2 节),相交就成为避免的了。图 5-3 中表示的乙烯同面二聚是最著名的例子¹⁶⁾。在避免相交区域,分子轨道组态迅速发生变化[例如,在基态势能面上,从 $(SS)^2$ $(SA)^2$ 变到 $(SS)^2$ $(AS)^2$]。应该注意到,这样避免相交的基

1) S. S. Shaik [J. Am. Chem. Soc., **103**, 3592 (1981)] 最近将此概念推广,即从两个价键结构交叉得到的反应面,一个描写旧键,另一个(激发态)描写新键,为反应物成键做适当的准备。

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识版权！

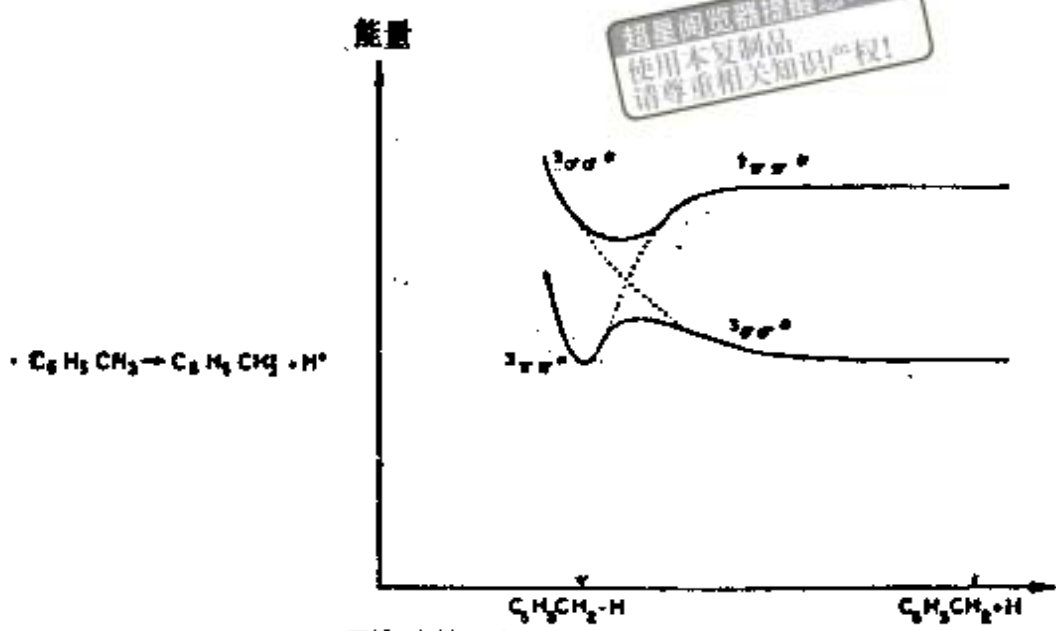
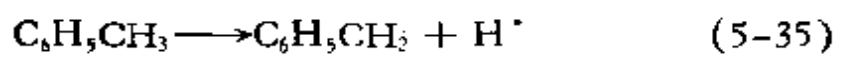


图 5-17 甲苯分裂过程中激发态之间的 C 型避免相交^[42]
(基态未标出)

是分子轨道的相交。在甲苯分裂反应中激发态 $3\sigma\sigma^*$ 和 $3\pi\pi^*$ 势能面之间的 C 型避免相交也是这种情况(图 5-17)^[42]

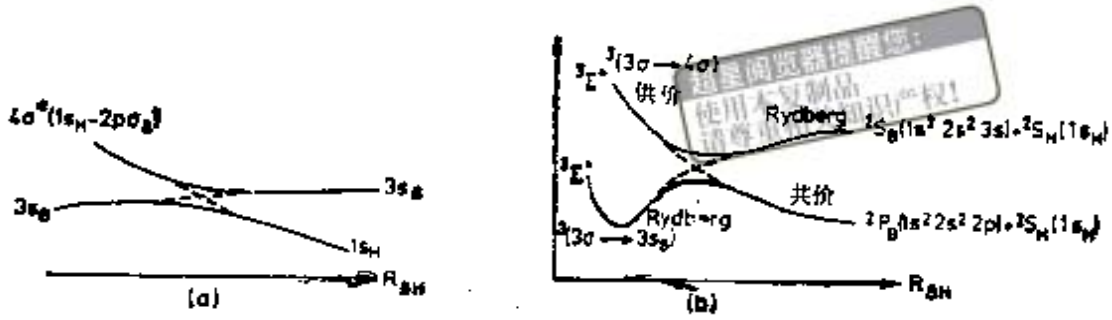


这是最早研究的一个例子,在酮的 α 劈裂反应中,第二和第三激发三重态之间发生的避免相交,与此情况类似(5.6 节)^[30]。

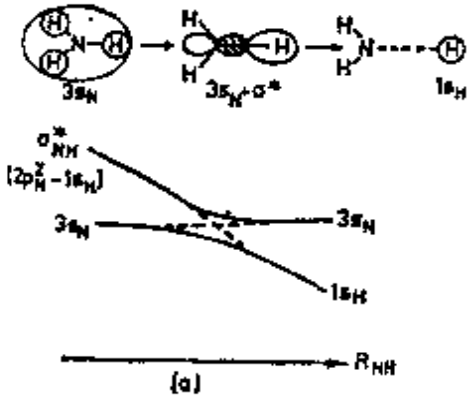
类型 D

D 型避免相交也是以轨道相交或接近相交为其特征的,但是这是具有不同空间特性的(不是不同对称性)轨道,一般是 Rydberg 轨道与价轨道之间的相交。这些轨道相交是由于 Rydberg 轨道对几何构型变化不敏感,而价键轨道则不然,而引起的在态能级相关图中,平坦的 Rydberg 态和迅速变化的价态之间有一个避免相交^[43-47]。当然,避免相交区的特点是强烈的轨道收缩(在同一势能面上从 Rydberg 轨道)。第一个典型的例子是激发态氨的共面分解^[43,47-50]。

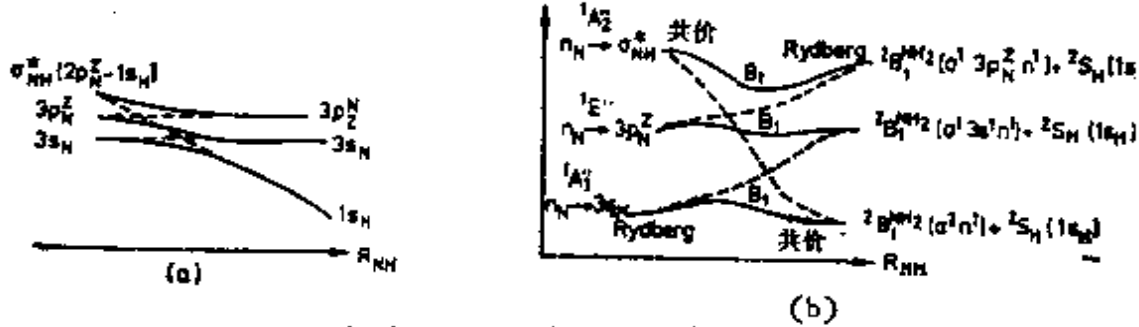




(I) BH



(II) NH₂



(III) NH₃, 包括 3p Rydberg

图 5-18 D型避免相交: (a) 轨道相关; (b) 态相关(未标出基态). 有关 BH (见文献[46]), NH₂ (见文献[50]和[47]). 在 BH 中, 轨道 3σ 是成键组合 1s_H + 2pσ_B; 4σ 是它们的反键组合. 在 NH₂ 中只包括 3s Rydberg 轨道时, 图形比较简单 (II), 当包括 3p_z Rydberg 轨道时图形复杂了 (III)^[47], 用 n_N 表示 2p_z^N 轨道垂直于 NH₂ 平面

这里平缓的 3s Rydberg 轨道与下降的 σ_{NH}^{*} 价轨道有一个近交点; 它们的对称性相同, 但它们之间 Hamilton 矩阵元 [见 (4-6)] 很小, 这是由于一个轨道疏散而另一个轨道比较

紧缩。轨道相关和态相关图都表示在图 5-18 中(中间产物态的存在会使此图稍微改变)。在 Rydberg 态和价态之间存在避免相交的其它例子中还有 Mulliken 研究的 BH 情况^[46](图 5-18)。OH₂ 的光解^[43-45],在乙烯扭转反应中 Rydberg 态 ¹π, 3p, 与价态 ¹π, π* 之间避免相交(图 3-5)^[51], CH₂ 的光解^[52]以及许多其它情况^[47],伴随着键的扭转和伸长产生从 Rydberg 态向共价态的转换称为“去 Rydberg 化”^[53]。

在双原子分子的离解反应中(图 1-3 中的 H₂ 解离; Cl₂ 等)(见第一章文献[6]),当核间距很大时,在 Rydberg 态和离子对价态之间发生的相交与此类相交有关系。此时,键长的增加伴随着“Rydberg 化”⁰,因为离子价态能量随着键长的增加而增加。相反,在上述情况下共价价态的能量随着键长的增加而减少。

类型 E

这种类型的避免相交是由于借助局部分子片来近似描述分子引起的:两个近似“分子片态”的能量交叉,而且当引入分子片之间的相互作用时,可以避免这种相交。苯乙烯中绕双键旋转就是这种例子^[54,55]。苯基激发态的势能面与双键激发态的势能面相交:让两个分子片之间发生相互作用,交叉就消失了(图 5-19)。这种避免相交的特点是在两个绝热态中,都是激发作用从一个分子片转移到另一个分子片上。

1) Mulliken^[53] 所谈到的“分子轨道-或-态” Rydberg 化与单独的“分子轨道” Rydberg 化情况很不相同, Mulliken 指的是分子轨道改变特性但这并不伴随任何避免交叉。他以 H₂ 的 1sσ_g 轨道为例, 1sσ_g 与组合原子 2pσ 相关(比较图 4-1 中 He₂ 的 1sσ_g → Be 的 2pσ)。对称性相同的轨道之间不存在避免相交,对称性相同的态之间也不存在避免相交。然而, Mulliken 未能注意到,在这种情况下,从价键轨道到 Rydberg 轨道的变化伴随着 1sσ_g 和一个对称性与之不同的轨道(2sσ_g → 2s 组合原子)相交,以及 ¹Σ_g⁺(1sσ_g, 1sσ_g) 与 ¹Σ_g⁺(1sσ_g, 2sσ_g) 之间真实的态交叉。因此态的避免相交或真实相交总是伴随着 Rydberg 化出现的。

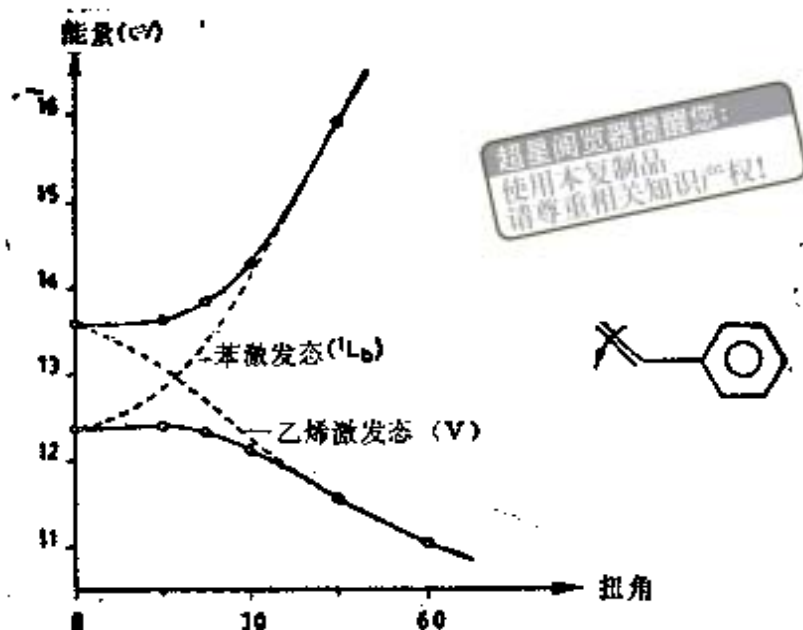


图 5-19 分别定域于苯环 ($1L_b$) 和乙烯键^[52]激发态之间的避免相交(基态未标出)

5.9 对称性相同的态之间能相交吗?

在一维相关图中(双原子分子)对称性相同的态之间的不相交规则最早是由 Von Neumann 和 Wigner^[56,57] 证明的。Teller^[34] 把它推广到多原子分子,后来 Herzberg 和 Longuet-Higgins^[35,36] 以及 Carrington^[37] 对它作了更深入的研究。这个理论一开始就假定,可以用两个近似波函数 ψ_1 和 ψ_2 来描述两个态。现在我们允许这两个函数组合起来,并通过完全 Hamilton 算符 H 或者通过一开始就省略某些部分的 Hamilton 算符使之相互作用。对组合

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (5-37)$$

应用变分原理之后,得出久期行列式方程[也见(5-6)式]

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5-38)$$

由于 $H_{12} = H_{21}$, 二次方程的两个根

$$E = \frac{1}{2} \{H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2}\} \quad (5-39)$$

仅当根号下的值为 0 时才相等, 能量相等才能交叉, 因此交叉需要两个条件:

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} \\ H_{12} &= 0 \end{aligned} \quad (5-40)$$

现在让我们依次对一个核坐标(因此能量图是二维的), 二个核坐标(能量图为三维的), 或 n 个核坐标(能量图是 $n+1$ 维的)的情况分析一下这些条件。

若只有一个变量(核间距)时, 一般说来, 两个条件不可能同时满足。因此除非依靠对称性使 $H_{12} = 0$, 否则两个能量是不相等的。在一维空间中对称性相同的两个态不能相交^[36, 37]。对于多原子分子的情况, 如果所采用的反应坐标是所有变量相互制约而线性地变化时, 这个结论也成立, 因为实际上这个问题已约化成一个单变量问题了。

如果有两个核坐标 Q_1 和 Q_2 , 就应该有这样的两个值 Q_1^0 , Q_2^0 取这些值时会满足条件 (5-40)。若选择这个点为原点, 对于原子附近核坐标的微小增量, 对角项的差 $H_{11} - H_{22}$ 及非对角元 H_{12} 随核坐标的变化将是线性的 (Taylor 展开)

$$\begin{aligned} H_{12} &= aQ_1 + bQ_2 \\ \frac{b}{a} &= \frac{d}{c} = \frac{Q_1^0}{Q_2^0} \end{aligned} \quad (5-41)$$

$$H_{11} - H_{22} = cQ_1 + dQ_2$$

将坐标 Q_1 和 Q_2 变换成 x 和 y , 从而使 H_{12} 单独是 y 的函数, 并使 $H_{11} + H_{22}$ 为零^[34], 这样作总是可能的。于是方程 (5-39) 变成个双圆锥方程, 在线型三原子分子中出现的情况就是这种圆锥形交叉的最简单例子, 如 HNO, 其中最低 ${}^1\Delta$ 态(组态为 $\sigma^2\pi^4\pi^{*2}$; 与 3.3 节 O_2 比较之) 与较高 ${}^1\Pi$ 态(组态为 $\sigma^2\pi^4\pi^*$

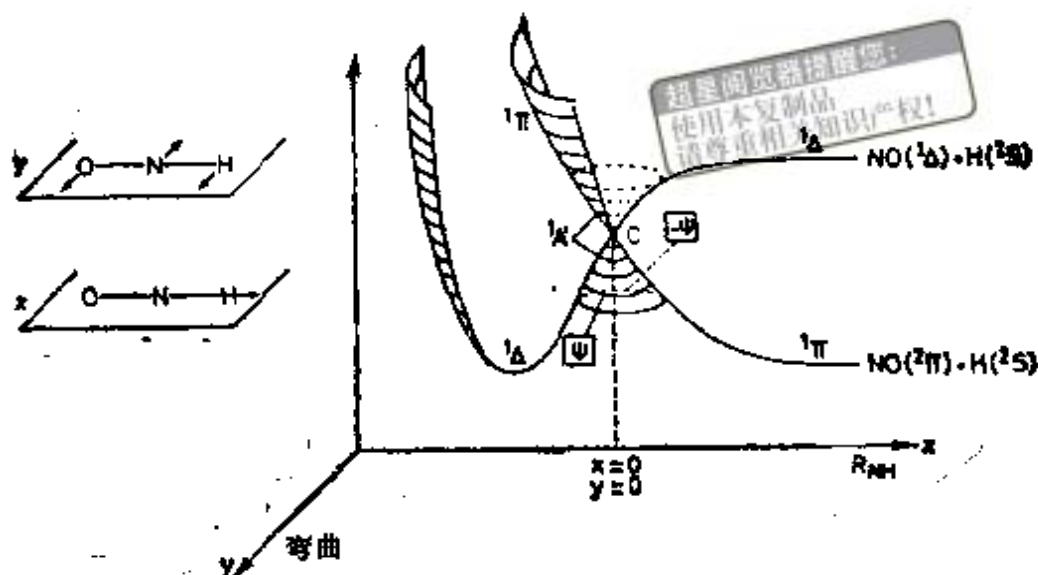


图 5-20 HNO 中的圆锥形相交^{[35], [36]}. 波函数 ψ 在相反符号的锥面上变号. 在 A'' 面上有类似的相交(未标出).

σ^*) 相交(图 5-20). 但是, 较高 ${}^1\Pi$ 态分解成氢原子加基态 NO (${}^2\Pi, \sigma^2 \pi^4 \pi^*$). 而 ${}^1\Delta$ 态却分解成氢原子加高激发态 NO (${}^2\Delta, \sigma \pi^4 \pi^{*2} \leftrightarrow \sigma^2 \pi^3 \pi^* \sigma^*$).

如果此分子在交点 C 处沿着 y 坐标向外弯曲, 那么 (1) 每个态都分裂对于弯曲平面来说是对称的一个 A' 组和一个反对称的 A'' 组分, (2) 相对于这个面是对称的核微扰会使两个组分混合, 结果 $H_{12} \neq 0$, 交点就变成可避免的. 在 C 点:

$$\begin{array}{ccc}
 {}^1\Delta & \longrightarrow & \begin{cases} {}^1A'' \\ {}^1A' \end{cases} \\
 & & \begin{matrix} \text{-----} \\ \text{-----} \end{matrix} \\
 & & \begin{matrix} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{matrix} \\
 & & \begin{matrix} {}^1A' \\ {}^1A' \end{matrix}
 \end{array}
 \quad (5-42)$$

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{matrix} \text{能量相等} \\ \text{对称性下降到 } C_2 \end{matrix} & \begin{matrix} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{matrix} & \begin{cases} {}^1A' \\ {}^1A'' \end{cases} \\
 & & \begin{matrix} \text{-----} \\ \text{-----} \end{matrix} \\
 & & \begin{matrix} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{matrix} \\
 & & \begin{matrix} {}^1A' \\ {}^1A' \end{matrix}
 \end{array}$$

这个圆锥形交叉的特点是, 当

$$x, y \rightarrow -x, -y \quad (5-43)$$

时波函数变号^[37] (图 5-20). 这类交叉的另一个例子出现在 OH_2 中, 即在氧原子离开氢无穷远这种不太可能的几何构型

情况下(图 5-21)^[3,36],它实际上是一个半圆锥形的相交,因为 ν 坐标不可能超过无穷远。我们还遇到过 H_2CO^+ 的情况(5.7 节)。

然而,在所有这些情况中,交叉点是由对称性引起的;实际上它们是在单坐标(双原子分子)情况下,对称性不同的态之间允许交叉向两个核间距坐标情况的推广。此外,在理论上

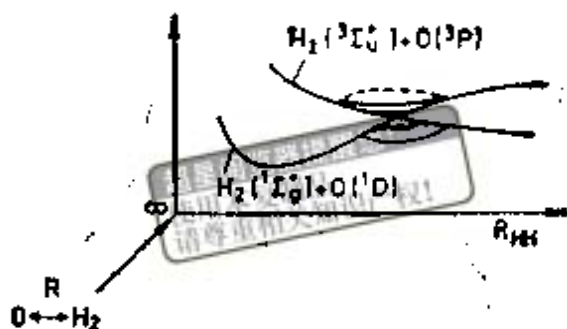
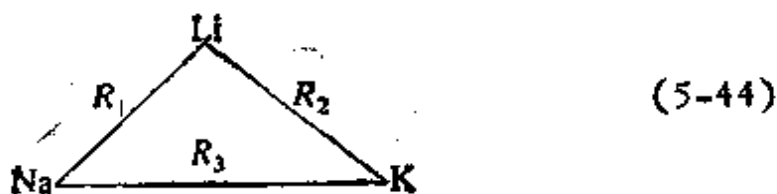


图 5-21 H_2O 分子的半圆锥形交叉^[3,36].
基态位能面 $\text{H}_2(1\Sigma_g^+) + \text{O}(1P)$ 未标出

(5-40),甚至对于两个核坐标的情况,不利用对称性也可以得到满足,对于 n 个核坐标情况,在 $n-2$ 维空间中可以满足(5-40)。因此 Teller^[34], Herzberg 和 Longuet-Higgins^[35] 得出结论:两个态即使具有相同的对称性,当以能量对 n 个核坐标画图时它们也将沿着一个 $(n-2)$ 维超直线的交叉。在最简单的三个核坐标的情况下,能量图应当出现一个交叉点。下面的三角形分子就是一个例子。



其中两个可能交叉的态具有 ${}^2A'$ 对称性(二者相当于三角形 H_3 中态的 ${}^2E'$ 简并对)。Naqvi^[50] 和 Hoytink^[59] 竭力反对这个观点,并提出不同对称性本身就可以迫使发生相交。若对于双圆锥形的情况采用 London-Eyring-Polanyi 能量公式(1-35)

$$\begin{aligned}
 E &= Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} \\
 &\pm \left[\frac{1}{2} (J_{AB} - J_{BC})^2 + \frac{1}{2} (J_{BC} - J_{CA})^2 \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} (J_{CA} - J_{AB})^2 \right]^{1/2} \quad (5-45)
 \end{aligned}$$

这个问题就变成了是否在杂核三角形三原子中平方根可以变成零, 或者是否仅当所有原子相同时

$$J_{AB} = J_{BC} = J_{CA} \quad (5-46)$$

平方根才为零。在平方根为零的情况下会再次出现不同的对称性。不依靠对称性就能满足(5-46)这一点通过解析方法^[60]和数值计算^[61]都可以指出, 当

$$\begin{aligned}
 \sqrt{\frac{1}{2}} (R_2 - R_2') + \sqrt{\frac{1}{2}} (R_3 - R_3') &= x \rightarrow -x \\
 \sqrt{\frac{2}{3}} (R_1 - R_1') - \sqrt{\frac{1}{6}} (R_2 - R_2') \\
 - \sqrt{\frac{1}{6}} (R_3 - R_3') &= y \rightarrow -y
 \end{aligned} \quad (5-47)$$

波函数变号而得到有力的说明, 这是圆锥形交叉特有的性质。关于(5-46), 我们提出如下一个不同的定性证明(图 5-22)。假定 A 小, C 大而 B 居中, 按假定的平衡距离画出 AC 键(相应的交换积分值是 J_{AC})。我们来寻找 B 的位置。绕 A 画一个圆半径为 AB 键长, 这样会使

$$J_{AB} = J_{AC} \quad (5-48)$$

由于 B 小于 C, 这个键长应当比 R_{AC} 小。类似地, 绕 C 画一个半径为 CB 键长的圆, CB 键长要对应于

$$J_{BC} = J_{AC} \quad (5-49)$$

由于 B 大于 A, 这个键长也比 R_{AC} 大, 这两个圆必定交叉, 这

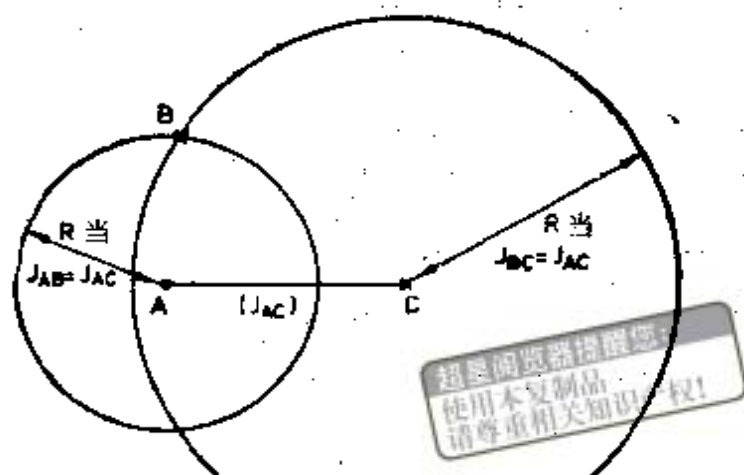


图 5-22 在异核三原子 ABC 中,求锥形交点处的几何构型

就得到了满足 (5-46) 的交点 B。由曲面交点对应的几何形状得出

$$R_{BC} > R_{AC} > R_{AB} \quad (5-50)$$

这个结论与已知的钾(大的)、钠(中的)和锂(小的)原子情况相当符合¹⁾。

尽管有这些论证,看来对称性相同的势能面之间交叉的 $(n-2)$ 维超直线的有效部分可能在无穷远,甚至是在这个假想的面上。近年来,有人谈到在三个态的体系中两个态之间相交的条件²⁾。所有的描述都坚持这些交叉是罕见的。

5.10 Landau-Zener 定律

避免相交概念有什么用处呢? 如果这些正确曲线最终是彼此避免相交的绝热线,那么由某种近似势能面可能相交的知识可以得到哪些有意义的结果呢? 答案是这样的,在两个

- 1) 在考虑所假定的相交时, KNaLi 的几何构型是由 Varandas 等^[61]文章中的图 1 $\theta = 0$ 而得出的。
- 2) 见文献 [62] 和 [63], 两篇文献部分地回答了 Hatton 等人^[64]讨论假避免相交提出的问题,见文献 [65]。

避免相交的面上,其斜对着的分支(如左上部,右下部,它们是非绝热地联系着,见图 5-12)之间存在着重要的物理联系:它们几乎具有相同的电子波函数。另外,在避免相交区这个波函数沿着绝热面发生急剧变化。这一点可以在图 5-12—图 5-18 给出的所有的例子中得到验证,其中包括类型 A 的情况,即沿着非绝热面保持其电子空间对称性的特征而沿着绝热面则被破坏(图 5-13)。就电子决定其所属核的势能这一点来说,这些核倾向于沿着这个非绝热面运动,这时电子波函数和“电子场”保持不变——除非它们运动得足够慢,以致于感受到绝热面逐渐变化的势场,并被它“俘获”。

那么,核的运动保持在非绝热面上或跨越绝热面,例如,从激发态到基态(例如图 5-3, 5-6 和 5-12)的几率是多少呢? Landau 和 Zener^[64] 给出了答案。这个几率,它也是从一个绝热面衰变到另一个绝热面的几率,在一级近似下由下式给出

$$P = \exp \frac{-\pi^2 g^2}{\hbar v \delta_s} \quad (5-51)$$

式中 v 是核沿着反应坐标的运动速度, δ_s 是交叉的非绝热态之间的斜率差, g 是在避免相交点处的能量间隙。Devaquet^[33] 曾对这三个因素所起的作用作了说明。

由 (5-39) 可以得出两个绝热态交点处 ($H_{11} = H_{22}$) 的能量间隙,因子 g 为

$$g = 2H_{12} \quad (5-52)$$

这是我们在 C 类型的避免相交中已经研究过的 $H_{12} = K_{12}$ (5.1 节) 的情况。大的能量间隙意味着非绝热态之间有较强的相互作用;因此能够导致相交波函数是很差的,因而真实的波函数与它们偏离得很远,甚至在远离交点处都是如此。使核遵循近似函数所确定的途径是很困难的,它们趋向于保持

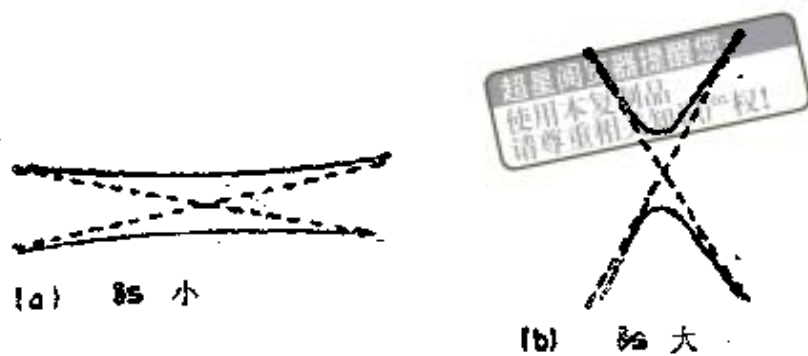


图 5-23 在避免相交的情况下 (Devaquet^[53]) 非绝热(相交)势能面的斜率之差小 (a) 和大 (b) 的情况

在绝热面上。因此 g 越大, P 越小。

现在看一下由两个不同的 δs 值所表征的两种情况(图 5-23), 一种是斜率差较小的情况, 这在很大的坐标空间范围内核如果保持在绝热面上就必须适合波函数的变化。核来得及“看见”电子能量的变化, 从而保持在绝热面上, P 也很小。当 δs 很大时, 核仅仅是通过坐标空间中的一个小窗口“看见”电子能量的变化, 衰变的几率就大。速度 v 的作用与 δs 的作用是一致的: 迅速穿过交叉区确保了核顾不上电子波函数及其势能的变化; v 越大, P 越大。

然而, Landau-Zener 公式是个半经典的, 它可以给出衰变几率, 但不能估算衰变速率。Labhart^[67] 计算过这种衰变速率, 他是位非常谦逊又赋有才干的物理化学家, 在提出这篇最后论文两周之后他就去世了。按着纯量子力学观点, 从一个精确电子波函数 ϕ_+ 描述的绝热面到另一个精确电子波函数 ϕ_- 描述的绝热面的通道仅能在 Born-Oppenheimer 近似 (1.1 节) 的失效的情况下得到, 其中 ϕ_+ 和 ϕ_- 是用非绝热函数 ψ_1 和 ψ_2 表示的 (5-38) 的两个根

1) 我们用 ψ 表示电子态, 用大写字母 Ψ 表示电子振动态, 符号 χ 表示核振动波函数。

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \cos \alpha(\psi_1) + \sin \alpha(\psi_2) \\ \psi_- &= \sin \alpha(\psi_1) - \cos \alpha(\psi_2)\end{aligned}\quad (5-53)$$

“非 Born-Oppenheimer”近似项是“振动加电子的”或“电子振动的”波函数之间与核动能算符所构成的核坐标微分的矩阵元:

$$\begin{aligned}b &= \langle \psi_+ \chi_+ | \mathcal{H}_{\text{非Born-Oppenheimer}} | \psi_- \chi_- \rangle \\ &= \left\langle \psi_+ \chi_+ \left| \sum_j -\frac{\hbar^2}{2\mu_j} \left(\frac{\partial^2 \psi_-}{\partial Q_j^2} \chi_- + 2 \frac{\partial \psi_-}{\partial Q_j} \frac{\partial \chi_-}{\partial Q_j} \right) \right. \right\rangle\end{aligned}\quad (5-54)$$

在(5-54)中, μ_j 是坐标 Q_j 的第 j 个核的质量。这种矩阵元的存在保证了上、下绝热态之间发生联系。正确的定态电子振动波函数应是下列线性组合

$$\begin{aligned}\psi' &= \cos \beta(\psi_+ \chi_+) + \sin \beta(\psi_- \chi_-) \\ \psi'' &= -\sin \beta(\psi_+ \chi_+) + \cos \beta(\psi_- \chi_-)\end{aligned}\quad (5-55)$$

新的能量 E' 和 E'' 与绝热能量 E_+ 和 E_- 的关系是

$$E' - E'' = \frac{E_+ - E_-}{\cos(2\beta)} = \frac{2b}{\sin(2\beta)}\quad (5-56)$$

通常含时间的非定态体系, 可以用新的非绝热基¹⁾表示

$$\Psi = A'(t)e^{-i(E'-E'')t/\hbar}\psi' + A''(t)e^{i(E'-E'')t/\hbar}\psi''\quad (5-57)$$

或者更好一点, 通过(5-55)和(5-56)式, 用原来的绝热基表示

$$\begin{aligned}\Psi &= \{ A'(t) \cdot e^{-ibt/\hbar \sin(2\beta)} \cdot \cos \beta \\ &\quad - A''(t) \cdot e^{ibt/\hbar \sin(2\beta)} \cdot \sin \beta \} \psi_+ \chi_+ \\ &\quad + \{ A'(t) \cdot e^{-ibt/\hbar \sin(2\beta)} \cdot \sin \beta \\ &\quad + A''(t) \cdot e^{ibt/\hbar \sin(2\beta)} \cdot \cos \beta \} \psi_- \chi_-\end{aligned}\quad (5-58)$$

1) 作者感谢 X. Chapuisat 对这个问题的讨论。

方程(5-58)表明,如果时间 $t = 0$ 时,体系处于 ϕ_+ 描述的状态上,若 $t = \hbar\pi \sin(2\beta)/(2b)$ 时,它将处在 ϕ_- 状态上。这样,从一个绝热态转变到另一个绝热态的速率常数为

$$k \approx \frac{b}{\hbar} \quad (5-59)$$

在典型情况下 ($\delta E \approx 2\text{eV}/\text{\AA}$, $\mu = 1.67 \times 10^{-24}\text{g}$, $H_{12} = 0.02\text{eV}$), Labhart 求出

$$k \approx 10^{13}\text{s}^{-1} \quad (5-60)$$

超过临界能隙宽度 ($2H_{12} = 0.2\text{eV}$) 矩阵元 b 急速下降许多个数量级,以致在 1eV 能隙的情况下衰变速率下降到 $1(\text{s})^{-1}$!

在另一种情况下,在避免相交处较高势能面会改变基态势能面上正常的 Arrhenius 性质^[68]。发现有效能垒与 H_{12} 有关指前因子还要包括一个与温度有关的成分。

参 考 文 献

- [1] D. M. Silver, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5959 (1974).
- [2] E. Wigner and E. E. Witmer, *Z. Physik.*, **51**, 859 (1928).
- [3] K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.*, **21**, 624 (1953).
- [4] T. F. George and J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3851 (1971).
- [5] O. Sinanoglu, *J. Chem. Phys.*, **36**, 706, 3198 (1962).
- [6] H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abrahamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2045 (1965).
- [7] J. S. Wright and L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 322 (1972).
- [8] R. W. Carr and W. D. Walters, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1370 (1963); H. M. Frey, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **4**, 147 (1966).
- [9] W. T. A. M. van der Lugt and L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6042 (1969).
- [10] J. Koutecky, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1501 (1967); K. Schulten and M. Karplus, *Chem. Phys. Lett.*, **14**, 305 (1972); S. Shih, R. J. Buenker, and S. Peyerimhoff, *ibid.*, **16**, 244 (1972); T. H. Dunning, R. P. Hosteny, and I. Shavitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5067 (1973).
- [11] R. B. Woodward and R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry" (Verlag Chemie, Weinheim, 1970), p. 176, footnote 253. 中译本: 王志中、杨忠志译,《轨道对称性守恒》,科学出版社

- (1978).
- [12] D. Grimbert, G. Segal, and A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6629 (1975).
- [13] W. G. Dauben, R. L. Cargill, R. M. Coates, and J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2742 (1966).
- [14] E. Kassab, E. M. Evleth, J. J. Dannenberg, and J. C. Rayez, *Chem. Phys.*, **52**, 151 (1980).
- [15] J. Michl, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 507 (1975); W. Gerhartz, R. D. Poshusta, and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6427 (1976).
- [16] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 543, 553 (1968).
- [17] L. Salem, W. G. Dauben, and N. J. Turro, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, **70**, 694 (1973).
- [18] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3486 (1974).
- [19] V. Bonacic-Koutecky, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecky, C. Leforestier, and L. Salem, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **14**, 575 (1975); L. Salem, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 87 (1979).
- [20] H. E. Zimmerman, "Abstracts, 17th National Organic Symposium", Bloomington, Indiana, June 1961, p. 31, *Adv. Photochem.*, **1**, 183 (1963); *Science*, **153**, 837 (1966); H. E. Zimmerman and D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4486 (1961); *ibid.*, **84**, 4527 (1962).
- [21] R. G. W. Norrish, *Transact. Faraday Soc.*, **33**, 1521 (1937).
- [22] M. Kasha, *Radiat. Res.*, Suppl, **2**, 243 (1960); M. Kasha, in *Light and Life*, edited by W. D. McElroy and B. Glass (John Hopkins University Press, Baltimore, 1961), p. 31.
- [23] A. Kellmann and J. T. Dubois, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2518 (1965).
- [24] F. D. Lewis, *Molec. Photochem.*, **4**, 501 (1972); J. C. Scaiano, J. Grotewold, and C. M. Previtali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 350 (1972).
- [25] A. Devaquet, A. Sevin, and B. Bigot, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2009 (1978).
- [26] R. J. Cox, P. Bushnell, and E. M. Evleth, *Tetrahedron Lett.*, 207 (1970); E. M. Evleth, P. M. Morowitz, and T. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7948 (1973).
- [27] G. Quinkert, *Pure Appl. Chem.*, **33**, 285 (1973); O. L. Chapman and J. D. Lassila *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2449 (1968); G. Quinkert, F. Cech, E. Kleiner, and D. Rehm, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **18**, 557 (1979).
- [28] J. W. C. Johns, S. H. Priddle, and D. A. Ramsay, *Disc. Faraday Soc.*, **35**, 90 (1963); G. Herzberg, "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules" (Van Nostrand, Prin-

- ceton, 1966). p. 469; K. Tanaka and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2904 (1979).
- [29] T. Carrington, *Disc. Faraday Soc.*, **53**, 27 (1972).
- [30] A. Sevin, B. Bigot, and A. Devaquet, *Tetrahedron*, **34**, 3275 (1978).
- [31] E. M. Evleth, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1632 (1976); E. E. Eveleth and E. Kassab, *ibid.*, **100**, 7859 (1978).
- [32] W. G. Dauben, L. Salem, and N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 41 (1975).
- [33] L. Salem, C. Leforestier, G. Segal, and R. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 479 (1975); A. Devaquet, *Pure Appl. Chem.*, **41**, 455 (1975).
- [34] E. Teller, *J. Phys. Chem.*, **41**, 109 (1937).
- [35] G. Herzberg, and H. C. Longuet-Higgins, *Transact. Faraday Soc.*, **55**, 77 (1963).
- [36] G. Herzberg, "The Electronic Spectra of Polyatomic Molecules" (Van Nostrand, Princeton, 1966), p. 442.
- [37] T. Carrington, *Disc. Faraday Soc.*, **53**, 27 (1972).
- [38] T. F. O'Malley, *Adv. Atom. Molec. Phys.*, **7**, 223 (1971).
- [39] J. Michl, *Molec. Photochem.*, **4**, 243 (1972).
- [40] J. C. Lorquet, A. J. Lorquet, and M. Desouter-Lecomte, in "Quantum Theory of Chemical Reactions, Vol. II. edited by R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, and A. Veillard (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 241.
- [41] J. L. Magee, *J. Chem. Phys.*, **8**, 687 (1940); R. Grice and D. Herschbach, *Molec. Phys.*, **27**, 159 (1974).
- [42] J. Michl, *Topics Curr. Chem.*, **46**, 1 (1974).
- [43] J. A. Horsley and F. Flouquet, *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 165 (1970).
- [44] J. A. Horsley and W. H. Fink, *J. Chem. Phys.*, **50**, 750 (1969).
- [45] F. Flouquet and J. A. Horsley, *J. Chem. Phys.*, **60**, 3767 (1974).
- [46] R. S. Mulliken, *Internatl. J. Quant. Chem.*, **55**, 83 (1971).
- [47] E. M. Evleth and E. Kassab, in "Quantum Theory of Chemical Reactions", Vol. II, edited by R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, and A. Veillard (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 261; E. Kassab, J. T. Glegborn, and E. M. Evleth, *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 151 (1980).
- [48] A. E. Douglas, *Disc. Faraday Soc.*, **35**, 158 (1963).
- [49] G. Herzberg, "The Electronic Spectra of Polyatomic Molecules" (Van Nostrand, Princeton, N. J., 1966), p. 465.
- [50] R. Runau, S. D. Peyerimhoff, and R. J. Buenker, *J. Molec. Spectr.*, **68**, 253 (1977).
- [51] S. D. Peyerimhoff and R. J. Buenker, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*,

- 27, 243 (1972); R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, 9, 75 (1976).
- [52] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 52, 161 (1977); M. S. Gordon and J. W. Caldwell, *J. Chem. Phys.*, 70, 5503 (1979).
- [53] R. S. Mulliken, *Acc. Chem. Res.*, 9, 7 (1976), *Chem. Phys. Lett.*, 46, 197 (1977).
- [54] M. G. Rockley and K. Salisbury, *J. Chem. Soc., Perkin Transact.*, 1582 (1973).
- [55] M. C. Bruni, F. Momicchioli, I. Baraldi, and J. Langlet, *Chem. Phys. Lett.*, 36, 484 (1975).
- [56] J. von Neumann and E. Wigner, *Physik. Z.*, 30, 467 (1929).
- [57] C. A. Coulson, "Valence", 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1961), p. 65. 中译本: 陆浩等译, <原子价>, 科学出版社 (1966).
- [58] K. R. Naqvi, *Chem. Phys. Lett.*, 15, 634 (1972).
- [59] G. J. Hoytink, *Chem. Phys. Lett.*, 34, 414 (1975).
- [60] H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, A344, 147 (1975).
- [61] A. J. C. Varandas, J. Tennyson, and J. N. Murrell, *Chem. Phys. Lett.*, 61, 431 (1979).
- [62] C. M. Meerman-van Benthem, A. H. Huizer, and J. J. C. Mulder, *Chem. Phys. Lett.*, 51, 93 (1977).
- [63] N. Moiseyev, G. F. Kventzel, and J. Katriel, *Chem. Phys. Lett.*, 57, 477 (1978).
- [64] G. J. Hatton, W. L. Lichten, and N. Ostrove, *Chem. Phys. Lett.*, 40, 437 (1976).
- [65] T. Carrington, *J. Chem. Phys.*, 70, 2958 (1979).
- [66] L. Landau, *Phys. Z. Sowjet.*, 2, 46 (1932); C. Zener, *Proc. Roy. Soc.*, A137, 696 (1932); E. C. G. Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta*, 5, 369 (1933).
- [67] H. Labhart, *Chem. Phys.*, 23, 1 (1977).
- [68] J. P. Laplante and W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.*, 59, 433 (1978).

第六章 由反应物的性质预测反应途径

分子包含着了解它们与其它分子反应所需的全部信息，这种思想一直为化学家所重视。“反应能力”这个术语蕴含着反应分子自身的结构性质就预先决定了一个分子进行反应的能力。一般的常识和经验告诉我们，这至多带有部分真实性。反应能力必须依赖于反应配偶，两个分子碰撞以及二者都不单独具备的特性和行为。照这样说，分子A和B相互反应以及分子B和C相互反应的行为，一般不足以告诉我们分子A和C是如何反应的。尽管如此，由单个分子的性质来确定反应途径(单分子反应，或双分子与给定种类的配偶反应)，这种思想仍然是很有成效的。最好还是通过部分地说明上述特有的性质来“适当拟合”属于两个反应配偶分子的某些性质，事实证明这种做法是极其有用的。

6.1 引言：探索反应途径的“微扰法”

对于反应物来说，外来分子与它的初期相互作用或单分子变形的初始核位移都是最初的小微扰。这种小的微扰可以引起一个小的能量改变，它可用能量的微扰展开来计算。可以预期这种微扰能对反应初始阶段的能量变化给出可靠的指示。我们把总的 Hamilton 算符写成

$$H = H_0 + H' \quad (6-1)$$

其中“微扰” Hamilton 算符是

$$H = \begin{cases} H^{int} & \text{(双分子)} & (6-2a) \\ \Delta(V_{nn} + V_{ne}) & \text{(单分子)} & (6-2b) \end{cases}$$

在(6-2a)中 H^{int} 表示两个逼近分子间相互作用的 Hamilton 算符, 无微扰 Hamilton 算符 H_0 就是分离分子的 Hamilton 算符之和。在(6-2b)中, V_{nn} 和 V_{ne} 分别表示变形分子的核-核和核-电子 Coulomb 势能算符。

在前一种情况下, 计算比较复杂, 因为无微扰的“零级”波函数是两个分子的波函数的简单乘积

$$\begin{aligned} \psi^0 &= \psi_0^A \psi_0^B \quad (\text{能量 } E_0) \\ \psi^* &= \psi_1^A \psi_1^B \quad (\text{能量 } E_*) \end{aligned} \quad (6-3)$$

(0 表示基态, * 表示激发态)。但是, 存在微扰时, 正确波函数对于分子间电子交换必须是反对称的。

$$\begin{aligned} |\psi^0\rangle &= |\psi_0^A \psi_0^B\rangle \quad (\text{能量 } \bar{E}_0) \\ |\psi^*\rangle &= |\psi_1^A \psi_1^B\rangle \quad (\text{能量 } \bar{E}_*) \end{aligned} \quad (6-4)$$

这种相互作用的正确理论已由 Claverie^[2,21] 给出。实际上, 波函数的微扰展开是借助于(6-4)型的全反对称函数实现的, 微扰能就由“一级”微扰项 E' 和“二级”微扰项 E'' 之和给出

$$E' = H_{00}^{int} / S_{00} \quad (6-5a)$$

$$E'' = -\frac{1}{S_{00}} \sum_{\substack{** \\ \neq 0}} \frac{|H_{0**}^{int} - S_{0**} \bar{E}_0|^2}{(\bar{E}_* - \bar{E}_0) S_{**}} \quad (6-5b)$$

式中下标 0 和 * 分别表示能量为 \bar{E}_0 和 \bar{E}_* 的组合体系的反对称函数。在(6-5b)中, 激发既包括反应物(单个的或一起)的局部激发, 也包括从一侧到另一侧或双向同时进行的电荷转移激发。一级微扰项 E' 的说明将在 6.2 节给出。这里我们集中讨论 E'' 。

我们假定 Slater 行列式(6-4)是归一化的 ($S_{00} = S_{**} =$

1) 这个领域的最早期论文之一是 Murrell 等人写的^[2]。

1). 这不是严格成立的, 因为 ψ^A 和 ψ^B 在有限距离内并不正交. 误差的大小约为分子间重叠的二次方, 并随激发态的性质而变化, 激发态越高其值就越大. 因而, 这种近似要求态的基组是有限的^[2], 这样才合理.

对于二级微扰项 E'' , 当距离较大时 (6-5b) 导致弱分子间作用力, 例如色散力、极化力等. 在可以发生化学作用的范围内, 对 (6-5b) 的主要贡献是来自 (对应于从一个分子片到另一个分子片的电荷转移) 单激发态. 按分子轨道理论, 基态

$$\Psi_{00} = |\phi_1^A \bar{\phi}_1^A \cdots \phi_m^A \bar{\phi}_m^A \cdots \phi_1^B \bar{\phi}_1^B \cdots \phi_m^B \bar{\phi}_m^B| \quad (6-6)$$

所对应的电荷转移态为

$$\begin{aligned} \Psi_{0, iA \rightarrow pB}^* = & \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1^A \bar{\phi}_1^A \cdots \phi_i^A \cdots \phi_m^A \bar{\phi}_m^A \phi_1^B \bar{\phi}_1^B \cdots \phi_m^B \bar{\phi}_m^B \cdots \bar{\phi}_p^B| \\ & - |\phi_1^A \bar{\phi}_1^A \cdots \bar{\phi}_i^A \cdots \phi_m^A \bar{\phi}_m^A \phi_1^B \bar{\phi}_1^B \cdots \phi_m^B \bar{\phi}_m^B \cdots \bar{\phi}_p^B| \end{aligned} \quad (6-7)$$

这种电荷转移的必要性, 直观地看起来是正确的, 因为两个反应物之间的成键必然要求电子在它们之间有流动. 若只限于取 (6-7) 所示的加和表示态时, 我们得到

$$E'' = - \sum_{\substack{\text{A的占据} \\ \text{轨道 } i}} \sum_{\substack{\text{B的未占} \\ \text{轨道 } p}} \frac{|\sqrt{2} \langle \phi_i^A | h^{int} | \phi_p^B \rangle - \sqrt{2} \langle \phi_i^A | \phi_p^B \rangle E_0|^2}{\bar{E}_{iA \rightarrow pB} - \bar{E}_0} + \text{由交换 A, B 产生的类似项} \quad (6-8)$$

在这里假定相互作用 Hamilton 算符可以约化成单电子项的有效和

$$H^{int} = \sum_i h^{int}(i) \quad (6-9)$$

重要表示式 (6-8) 的展开结果, 将在 6.2 节中讨论.

在单分子反应的情况下, 采用微扰 Hamilton 算符 (6-2b), 微扰能是

$$E = E' + E'' = \langle 0 | \Delta V_{nn} + \Delta V_{ne} | 0 \rangle - \sum_{\text{激发态}^*} \frac{\langle 0 | \Delta V_{ne} | * \rangle^2}{E_* - E_0} \quad (6-10)$$

式中的下标 0 和 * 分别表示无微扰分子的基态和激发态。一级微扰能既有核-核势能的贡献,也有核-电子势能的贡献。一般情况下,第一项是正的,因为它是采用不变的初始波函数时,由于变形而引起的能量变化。因为分子离开平衡点,能量必然上升。第二项是负的,(在微扰描述中)它表示由于波函数的重排或“弛豫”(为了适应运动着的核)而引起的能量降低。这一项具有特殊的重要性,因为它使我们知道分子的哪种运动是“平稳的”,相应的能量变化较缓慢。

6.2 前线轨道理论¹⁾

1952年 Fukui 等人^[6-11]提出了一种新方法,他们根据占据最高占据分子轨道(HOMO)的“前线”电子的相对密度来预测芳香分子中亲电取代的位置。类似地,对于亲核芳香取代,则把最低空轨道(LUMO)作为决定因素。这种思想与早在20年前 Hückel^[12]提出的 LUMO 能级作用类似。当时 Hückel 是为了解释芳香化合物容易被碱还原及其还原的位置而提出的。1964年在一篇关键的论文中^[13],前线轨道法被推广应用到双分子反应中。文章中根据丁二烯的 HOMO 与乙烯的 LUMO 之间以及乙烯的 HOMO 与丁二烯的 LUMO 之间有利的重叠(图 6-1)解释了 Diels-Alder 反应的有利性。丁二烯的第二个分子轨道 π_2 是 HOMO,它有一个横截 CC 键中点的节面:它在两个端碳原子上的幅值是反相的。乙烯的最低空轨道(LUMO),即反键 π^* 轨道也是如此,两个端碳原

1) 有关资料见文献[4-7]。

子上的位相相反，因而两个轨道能以明显“匹配”的方式发生正重叠。无论怎样选取丁二烯分子轨道的绝对符号，这都是正确的，因为我们总可以选取乙烯 π^* 轨道的整体符号使之与丁二烯轨道相匹配。用类似的方式，丁二烯 LUMO(π_2^* 轨道)中两个端碳原子上的幅值处于同相，有可能与乙烯的 HOMO(乙烯的 π 轨道)充分匹配。还应注意到丁二烯的 π_2 和 π_3^* 轨道刚好在两个端碳原子上有较大的幅值(0.601，而中间碳原子是 0.372)，因此这个情况与乙烯的相互作用确实是最佳的。

图 6-1 中的“前线”轨道相互作用几乎就是 (6-8) 式的图解说明。在反应的初始阶段，二级稳定化能若有较大值，就需要一个分子的占据轨道和另一个分子的空轨道之间的矩阵元¹⁾

$$\langle \phi_A^i | H^{int} | \phi_B^j \rangle \quad (6-11)$$

有较大值和较低激发能；因而前线轨道的相互作用处于最佳

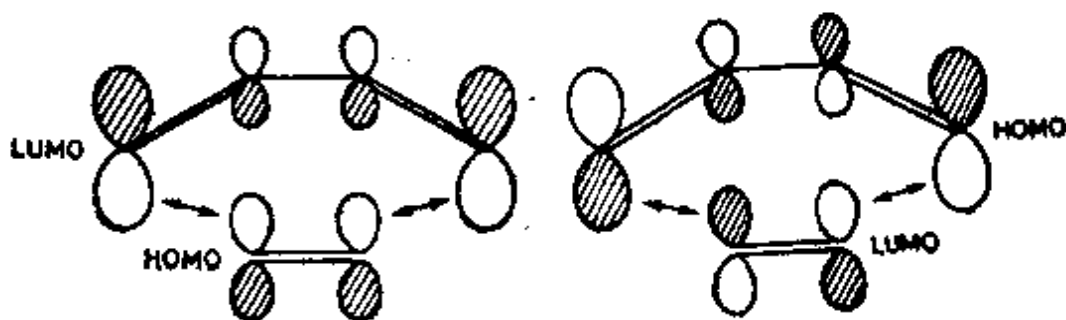


图 6-1 Diels-Alder 反应中，有利的前线轨道相互作用。这两种相互作用同时发生

状况。在某种意义上说，这些必要条件能够直接从分析传统的分子轨道相互作用图(图 6-2)得到。它们也遵循这样一些理论，在这些理论中具有重叠轨道的两个共轭分子之间的相

1) 通常重叠项 $\langle \phi_A^i | \phi_B^j \rangle E_0$ 比 Hamilton 项 $\langle \phi_A^i | H^{int} | \phi_B^j \rangle$ 小。

相互作用是用它们分离的 π 分子轨道来描述的^[14-16]。(6-8)的直接结果是,对于具有相同轨道重叠的两个不同的前线轨道对之间的相互作用,起主导作用的是能级差最小的那对〔在(6-8)中分母最小的那项〕。

还有两个使人迷惑不解的特点有待说明。首先,按(6-8)或轨道相互作用图(图6-2),随着分子的接近总能量应该下降。然而,我们都知道总能量是朝着活化势垒上升的。其次,按图6-2,两个分子相互作用后前线轨道之间的间隔应当增加,而这恰好与图4-7所示的 Diels-Alder 反应情况相反。

对于这两个疑点的解答取决于一级微扰能 E' ,它包含(1)由于两个体系的充满轨道之间的重叠而产生的排斥能(与4.1节 He—He 比较)。(2)当分子接近并发生重排时,由于核位移而产生的变形能。排斥能超过了二级稳定化能并使总能量增加¹⁾。在轨道相互作用水平上,乙烯的 HOMO 由于与具有相同对称性的丁二烯 π_1 轨道相互作用而被升高(回忆图4-5);此外,乙烯的 LUMO 通过与丁二烯 π_2^* 的相互作用而被降低(图6-3),但是这对 E' 没有贡献。因此必须把核变形(所有三个双键都伸长)和电荷从 HOMO 转移到 LUMO 所产生的实际效应也考虑进去。很自然,在两个双键范围内成键的 HOMO 能量上升,而两个反键的 LUMO 能量下降。这些结论都符合 Fukui 的“前线轨道之间能级间隔的缩小原则”^[4]。

如果排斥能可以在定量上支配着化学行为,那么前线轨道相互作用所引起的稳定化能在定性上对于电子在两个分子周围所产生的细微变化就更加敏感。在特定的原子或键上,波函数的幅值无论有多少岬角和裂缝,两个电子壳层之间总

1) Houk 等人研究了 σ 骨架变形能以及芳香和类芳香体系中 π 相互作用稳定化能的相对值^[17]。

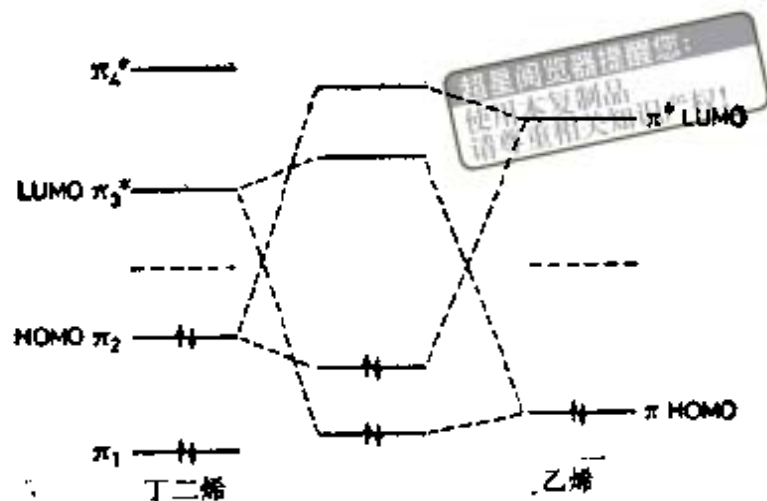


图 6-2 Diels-Alder 反应中，对总稳定化要求有利的二级轨道相互作用示意图

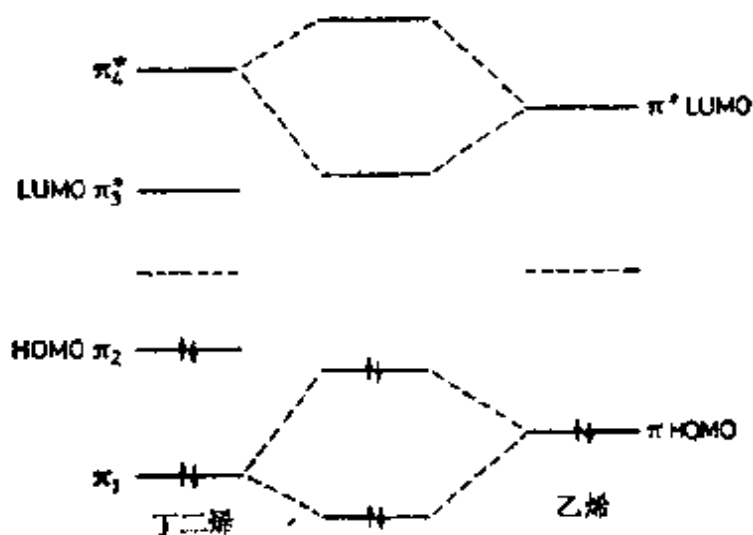


图 6-3 Diels-Alder 反应中，一级轨道相互作用示意图

要发生排斥作用。恰恰相反，前线轨道相互作用包含一侧的空穴与另一侧的电子圆柱面之间(就象手指头在手套里)的特殊配合；它们对两个分子的几何构型非常敏感。这正是 Fukui 的前线轨道理论在预见相互竞争而且表面上趋势差不多的途径哪个优先方面取得成功之点，象环加成反应中的局部选择性(见 4.3 节)。

6.3 前线轨道相互作用控制的化学反应

前线轨道理论在解释许多不同类型的反应途径方面是著有成效的。下面各段给出一些例子。

多烯的电环合反应（也见 5.3 节）

很奇怪，这个有关单分子反应的例子，曾经使前线轨道理论获得广为流传的声誉。在最初的论文中，Woodward 和 Hoffmann^[18] 曾指出，丁二烯闭环形成环丁烯的立体化学选择性可以根据丁二烯的 HOMO (π_2) 的情况作出预见。他们要求在闭环时前线轨道必须自身发生重叠，而且要同相，末端碳原子轨道 ϕ_1 和 ϕ_4 (图 6-4) 的相对位相事先由烯中的共轭作用来确定。为了得到正相重叠，必然得到一种特殊的闭环方式，即“顺旋”方式。这里所用的前线轨道方法是其原始形式^[8-12]，其中假定电子总能量的变化与单个轨道的能量行为是一致的。后来用相关图得到了完全相同的结论^[19]。

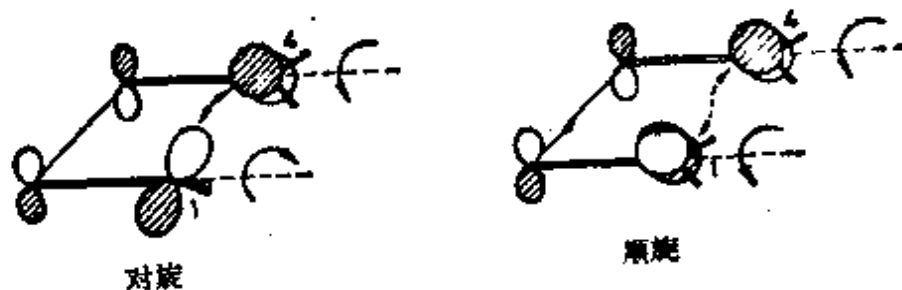


图 6-4 丁二烯的顺旋和对旋闭环
(给出的是 π_2 分子轨道)

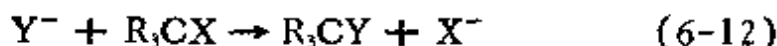
这种前线轨道控制的反应有一个有趣的性质，就是顺旋闭环过程需要经过 ϕ_1 和 ϕ_4 之间的零重叠。开始时重叠是负的，而在产物中重叠是正的。因此，在所有其它条件都相同的情况下，顺旋“对称允许”的反应不如对旋“对称允许”的反

应容易进行^[20]——当 $S_{14} = 0$ 时在 HOMO 的能量变化中出现一个能垒^[20,21]。

使用本复制品
请尊重相关知识产权!

S_N2 反应^[22-42]

这里，前线轨道理论被应用到亲核试剂与一个含四面体碳原子的作用物之间的双分子反应，在反应中后者中的一个键要断裂



进行攻击的亲核试剂一般都有一个能量较高的占据轨道（对于 Cl^- 或 OH^- 具有一个含孤对电子的 p 轨道），现在让我们来寻找这个轨道与作用物的 LUMO（即定域在 CX 键上的反键轨道 σ_{cX}^* ）之间可能是最佳的相互作用。的确， X 是负电性的（ F , Cl 等），而且它的键轨道的能量比 CR 键的能量低。

图 6-5 给出了两种可能存在的相互作用方式——反转或保持构型。负电性取代基促使成键轨道 σ_{cX} 有大幅值的特征，同时在反键轨道 σ_{cX}^* 中碳原子上的幅值大于卤素原子上的幅值。试剂 Y 为了寻找这个大的幅值，它可以从前侧面去攻击作用物（保持原来构型），此时它与碳轨道（ σ_{cX}^* ）两瓣中较大的一瓣重叠，但是它与其余集团的重叠却是反相的（图 6-5）。另一种可能是从背面去攻击，同时发生构型的反转，重叠虽然较小但仍很明显，而且一般是占优势的。当然，随着 CX 键的拉长， σ_{cX}^* 的能量降低，同时前线轨道能级之间的间隔变窄，它与亲核试剂的 HOMO 之间的相互作用增加并促使反应进行。

由这种解释可以直接得出结论，适当地调整作用物的结构将有利于保持构型的反应。特别是增大离去集团 X 和反应中心原子 C 之间的电负性之差，可以减小 σ_{cX}^* 中 X 上的轨道幅值，从而使两者按保持构型接近时反相的重叠减小^[22]。在

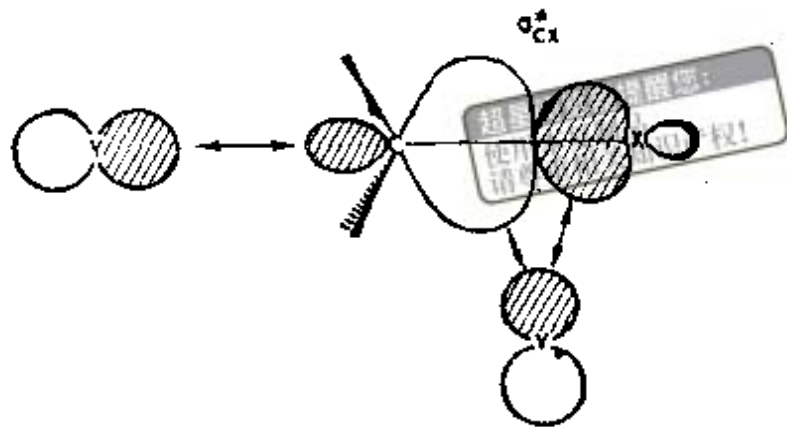
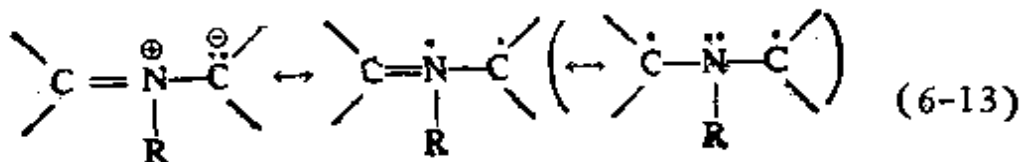


图 6-5 反转和保持构型亲核取代的前线轨道相互作用方式

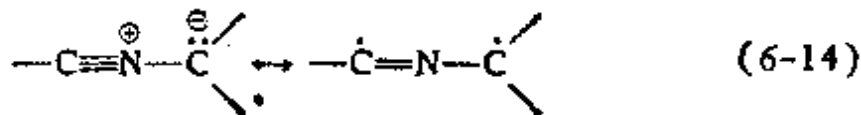
其它条件都相同的情况下，可以预计在硅上的取代反应将比在碳上的更有利于保持构型——当离去集团从氯换成氟或者从 SR 换成 OR，也会发生同样的变化。这些结果与少数已知的实验事实是一致的^[26-28]。基于类似的想法，如果攻击试剂 Y 有充满的 *d* 轨道，它适合于同 σ_{C-X}^* 的前侧部位发生重叠，可能发生保持构型：这正是氧化加成反应的主要推动力。

1,3 偶极环加成反应^[6,28,30]

无论是亚甲胺内鎓盐型



还是腈内鎓盐型



这些分子虽然从电荷定域的观点来看实际是 1,2 偶极 [Huisgen 却给它们取名为“1,3 偶极”(为了强调它们的 1,3 加成)], 但是, 他们却以四电子 π 体系为其特征, 就象烯丙基阴离子那

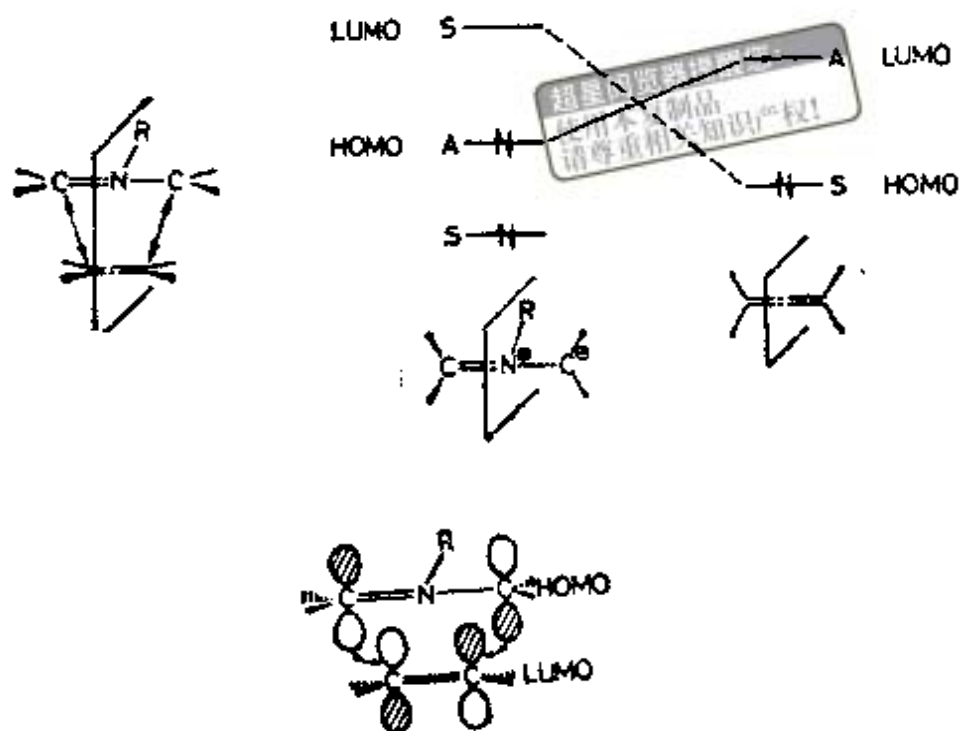
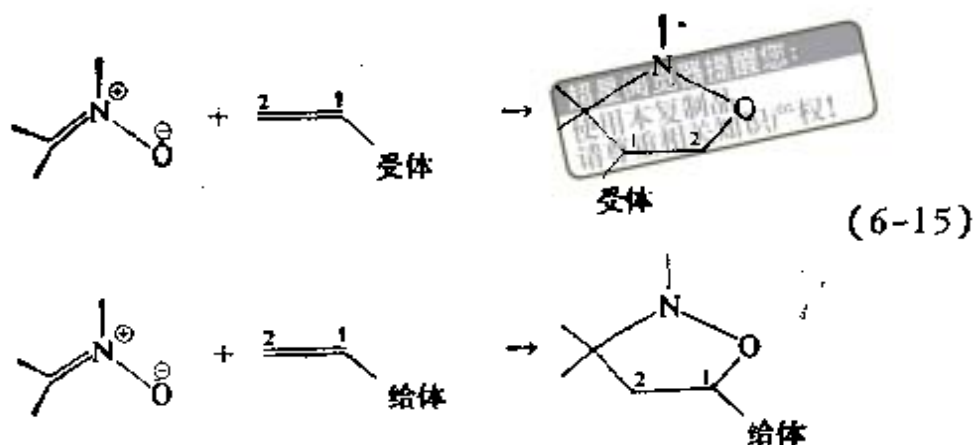


图 6-6 1, 3 偶极环加成反应前线轨道相互作用方式

样。腓内鎓盐还有一个“同面 π' 型”的电子对。有效的前线轨道相互作用已示于图 6-6 中。1, 3 偶极分子的 HOMO 类似于烯丙基骨架的非键轨道，它对于保留在加成几何构型中的对称面是反对称的。它与烯烃的 LUMO 充分地重叠，相反的相互作用（即偶极分子的 LUMO 与乙烯 HOMO 的相互作用）应当较弱，因为轨道之间有较大的能级间隔。不过适当改变烯烃上的取代基可以改善这种状况。

相应地，Houk^[6] 及其合作者曾经指出，对于富电子的“亲偶极试剂”，象苯乙烯或烯醇醚，1, 3 偶极分子的 LUMO 与烯烃的 HOMO 相互作用变成了主要的前线轨道相互作用。这种占优势的相互作用的改变可以导致“配向性”倒过来，优先生成头对头或头尾相接的加合物。例如，氮羰基与强给体取代基相互作用的情况^[7]



在第一种情况下，烯烃的 LUMO 在第 2 个碳原子上有较大的幅值 [见图 6-12(b)]，并与氧相互作用；在第二种情况下，烯烃的 HOMO 在原子 2 上有较大的幅值，并与 1,3 偶极分子 LUMO 中具有较大电荷密度的碳原子发生重叠。

6.4 酸和碱的硬度和软度^{[31] 1)}

至此，我们只着重讨论了中性体系之间的相互作用。如果相互作用的分子带有净电荷又会怎样呢？例如酸碱中和反应。显然，这时应将起控制作用的前线轨道能量加到 Coulomb 能上去。对于两个具有相同静电吸引能的酸-碱对来说，前线轨道的能量将起到调节或鉴别的作用。图 6-7 给出了四种可能情况，它们取决于酸的 LUMO 的高低和碱的 HOMO 的高低。从图 6-7 得出的结论即使对 Lewis 酸和碱也仍然适用，因为前线轨道相互作用的有效性与净电荷是否存在无关。

从图 6-7 可见，具有低能量 LUMO 的酸(具有半充满 s 轨道的金属，如 Cu^+ ， Ag^+ ， Hg^{2+} ；或者中性的电子受体，如 Br_2 ，四氰乙烯)和具有高能量 HOMO 的碱 (CN^- ， RS^- ，中性的三基磷 R_3P ，羰基 CO) 的前线轨道相互作用产生的稳定

1) 见文献[5]的评述。

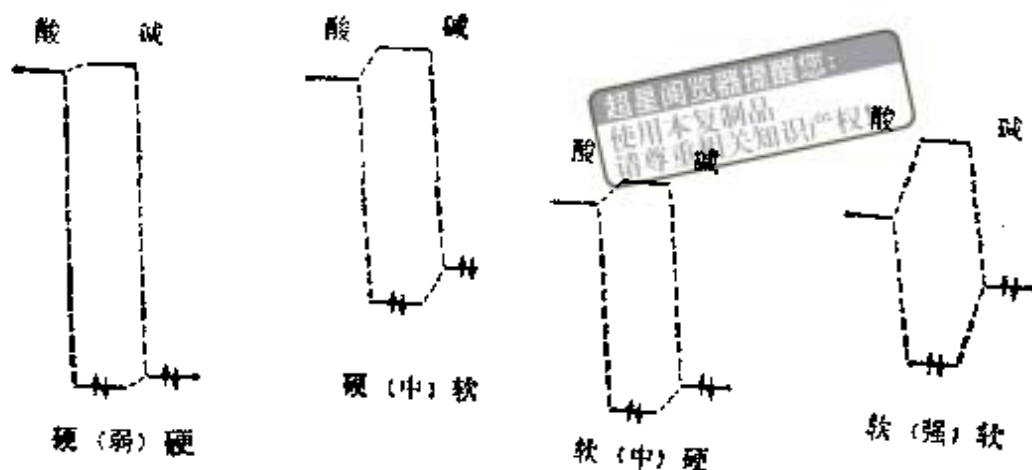


图6-7 酸碱中和反应中,前线轨道相互作用的四种可能情况(酸的 LUMO 和碱的 HOMO), 圆括号内给出稳定化能的大小, 这些相互作用方式只适合于质子化的溶液(见 169 页)

化能最大。上面列举的这些酸和碱恰好对应于 Pearson^[31] 确定的并称为“软”酸和“软”碱的两种类型。Pearson 指出了问题的关键,软酸与软碱反应速度较快,并形成较强的键;而硬酸(质子 H^+ , 碱金属正离子 Li^+ , Na^+ , K^+ 或中性分子,象 BF_3 , $AlCl_3$) 能与硬碱(氢氧根 OH^- , 卤素阴离子 F^- , Cl^- , 硫酸根 SO_4^{2-} , 硝酸根 NO_3^- , 而且还有中性的氨 NH_3 或胺 RNH_2) 较好地反应。后来, Klopman^[32] 指出, 这个实验事实与前线轨道相互作用有关。这种软酸对软碱的强优先性(正象前面指出的那样)是 HOMO-LUMO 强相互作用的结果。但硬酸对硬碱的强优先性原因还不太清楚。在图 6-7 中仅从轨道相互作用看“硬” \longleftrightarrow “软”应该超过“硬” \longleftrightarrow “硬”; OH^- 与 Cu^+ 的反应应该比与 Na^+ 的反应更好, 但是这与实验事实相反。

Klopman 用静电作用能来解释“硬” \longleftrightarrow “硬”的优先性。一般说来,如果这种碱具有低能量的 HOMO 电子对(硬),这些电子对必然被牢固地束缚着,这就意味着它具有强的静电场且极化率较小(“极化率”是指这个分子在外场作用下,例如

一个离子逼近，所引起的电子云变形的程度。若使电子云容易变形，就要求它们的 HOMO 和 LUMO 很容易通过新加上的微扰进行混合)。同样地，在酸中高能量第一空轨道的存在也表明它的极化率很小，有紧的电子壳层，并且是个强正电性的分子，所有这些都是强酸的典型特征。所以两个“硬”反应物的特点是半径小、极化率小和有较强的静电场。因此，硬酸和硬碱的相遇(图 6-8)将产生较大的稳定化作用，并超过了它们之间较弱的前线轨道稳定化作用。一旦有“软”组分参加反应，其电子壳层的疏散性就会降低它与平衡离子之间的静电吸引。的确，仅当离子球不相互渗透时¹⁾静电吸引能才能完全达到 $\frac{1}{R}$ 。在另一种解释中，如 Pearson 提出的，假定在硬酸或硬碱体系上的净电荷实际上比预想的大，因此可以直接得出它们的优先性。

因此，Pearson 原理的确能解释两种不同类型的反应：“前线轨道控制的”和“电荷控制的”反应^[15,32]。对于相互作用的一对原子分别为 r (碱上的)和 s (酸上的)的情况，在这种反应的能量式中，主要项存在简单的表示式^[4-7,14-16]。前线轨道的贡献为[见 (6-8) 式]

$$E_{\text{前线}} = -2 \frac{\left(\sum_r \sum_s c_r^{\text{HOMO}} c_s^{\text{LUMO}} \beta_{rs} \right)^2}{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}} \quad \begin{array}{l} \text{(假定单个} \\ \text{HOMO-LUMO} \\ \text{起主要相互作用)} \end{array} \quad (6-16)$$

这里 β_{rs} 是 r 原子上的和 s 原子上的原子轨道之间 k^{int} (6-9) 的矩阵元， c_i^r 是 r 原子上第 i 个分子轨道的系数。静电项包含可由溶剂^[33]的介电常数适当调节的 Coulomb 吸引能，

1) 按 Gauss 定理，不在正离子球外面的部分负电荷将完全感受不到这个球的吸引。

还必须加上由溶剂分离的离子到形成分子而引起的“去溶剂化作用能”。

实际上，在确定酸和碱的软和硬的性质方面溶剂的作用比初看上去更加重要。前面论述的效应，即有高能量的 LUMO 意味着将产生强正电性离子 (Li^+) 的问题，需要进一步论述：事实上，对孤立 Li^+ 离子的计算表明，空的 $2s$ 轨道能量比按推测是软的较大的离子能量低得多。类似的，小的负离子 (OH^- , F^-) 的 HOMO 能量在气相中相当高，这可以从电子集中在一个小体积中会产生大的电子间排斥能推测出来^[34]。所以，单独看这些离子本身，它们的轨道具有属于软体

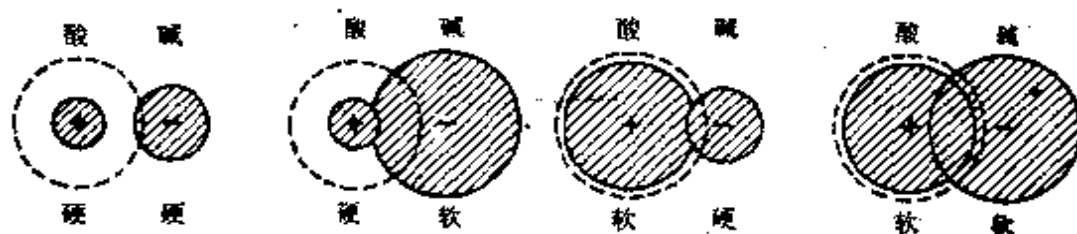


图 6-8 静电相互作用：酸碱中和作用的四种可能情况(酸的 LUMO 用虚线表示)

系的特性！只有溶剂化(借助质子化溶剂)才能赋予小离子硬的特性^[34]。对于小的阴离子，强正的溶剂化层使其 HOMO 能级下降；对于小的阳离子，包围着它的负平衡离子使其 LUMO 上升。在酸碱反应开始时，通过与作用物的直接相互作用，这些小离子也获得了部分硬的特性。作用物的 Coulomb 场起到与质子化溶剂相似的稳定化作用。另一方面， Li^+ 阳离子与冠醚或穴状配位体的络合使 Li^+ 表现出“软”的性质，由于离子的 LUMO 能量低，这里表现为前线轨道控制，该离子就好象是被孤立的^[35]，还好象其体积比实际体积更大地去参加反应。

6.5 光化学反应中的前线轨道相互作用

前线轨道理论同样能够满意地处理反应分子之一被激发的反应。相互作用能的变化主要是由一级微扰能 E' (6-5a) 引起的。由于激发在一个反应配偶的闭壳层中造成一个“空穴”，根据 Pauli 原理 (4.1 节) 电子之间不相容排斥能下降。与此同时，有激发电子的轨道与其配偶分子中最接近的空轨道混合使得一级稳定化能上升。图 6-9 表示出这两个效应。

在这种反应中，一级微扰能一般地都远远大于二级效应，而且是控制光化学反应途径的主导因素。无论以单重激发态

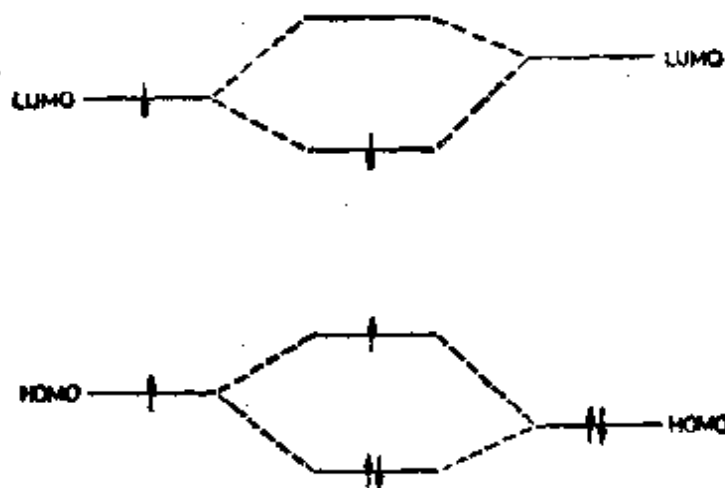


图 6-9 激发态分子与基态分子之间的相互作用(前线轨道)，图中给出激发电子通过它的轨道与其配偶分子的轨道混合而得到一级稳定化作用

还是以三重激发态的形式参加反应都是如此。例如，前线轨道理论在预测两个乙烯分子同面光环化反应的难易程度方面 (图 6-10)，与相关图方法也是一致的。空轨道与占据轨道一样，都是同相重叠。用式子表示时，前线轨道的相互作用能这里主要由下式^[26]决定

$$E_{\text{int}} = - \left(\sum_i \sum_j C_i^{\text{LUMO}} C_j^{\text{LUMO}} \beta_{ij} \right)$$

$$+ \left| \sum_r \sum_s C_r^{\text{HOMO}} C_s^{\text{HOMO}} \beta_{rs} \right| \quad (6-17)$$

还必须加上与(6-16)式相等的二级微扰项,但要除以 2, 考虑其损失的 HOMO-LUMO 相互作用能。用等式(6-17)可以容易地去比较某些反应的各种可能的初始途径,例如,丁二烯光化二聚或环庚三烯酮光化二聚。

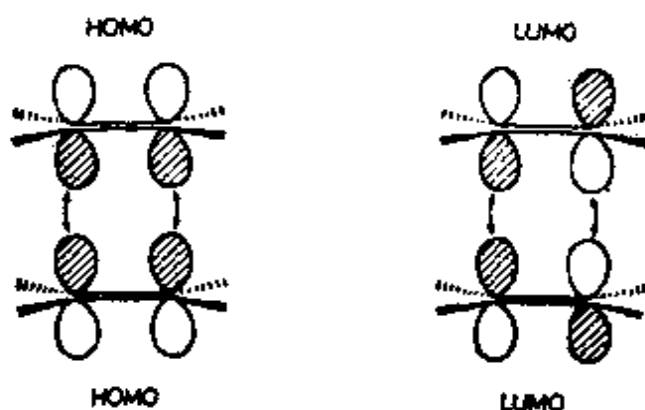
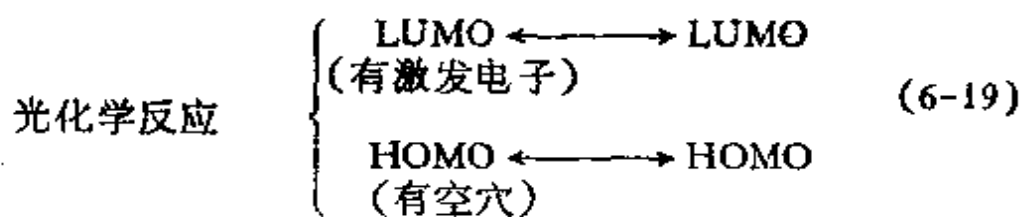
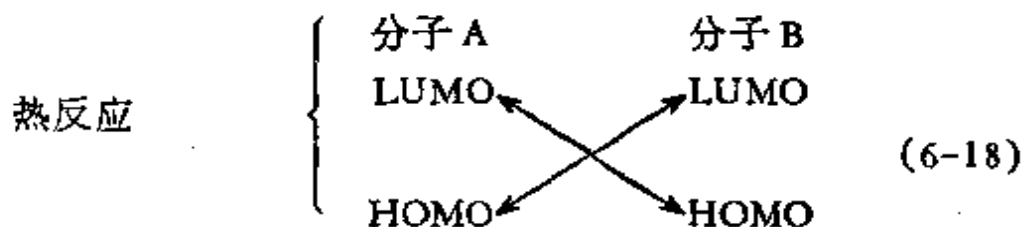


图 6-10 在乙烯同面光二聚反应中,有利的前线轨道相互作用

综上所述,非离子的双分子反应的有利途径可由下列轨道相互作用能最大来确定:



前线轨道理论也可以应用到自由基反应中,但是其结果可能说服力不是很强,可以认为反应结果取决于自由基的单占据轨道(SOMO)与作用物的 HOMO 或 LUMO 之间的

相互作用。图 6-11^[5] 表明了这两种不同的可能性。例如，在说明交替共聚方面是很成功的^[5]，但这个方法有时也失灵，由于不能事先在两对相互作用轨道 (SOMO-HOMO 或 SOMO-LUMO) 中选择哪对相互作用是占优势的^[36]。

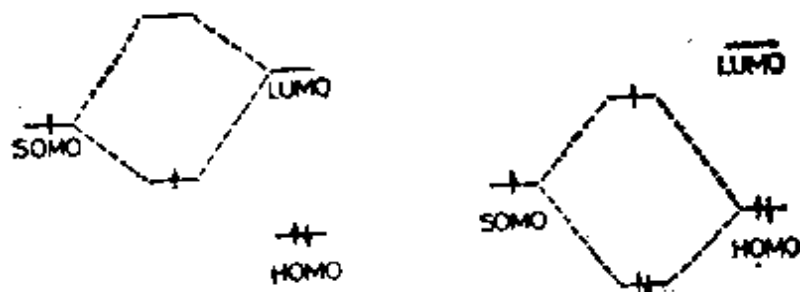


图 6-11 主要的前线轨道相互作用

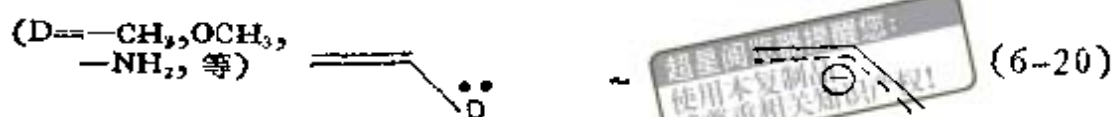
(左) 亲核自由基与高能单电子占据轨道 (SOMO)
(右) 亲电自由基与低能单电子轨道^[5]

6.6 轨道相互作用的其它类型：给体-受体相互作用和下层轨道的控制

在 4.9 节我们曾经分析了轨道对称性控制部分失灵的情况，从而使禁阻反应变成允许反应了。前线轨道法，或者更普通的在 6.1 节导出的微扰法，同样可以圆满地解释这些现象。

给体-受体相互作用^[27]

让我们再来讨论一下两个乙烯的热环加成反应：如图 6-12(a) 所示，这里，反应的轨道对称性禁阻的特性是通过不存在任何有利的 HOMO-LUMO 相互作用表示出来的。在有给体取代基 (丙烯 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, 等等) 或受体取代基 (丙烯腈 $\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 等等) 存在时，情况将会发生明显的变化。一个烯烃如果取代上一个给体，并使其一对电子与 π 键发生共轭，就会变成与烯丙基阴离子是等电子的体系^[5]



如果它取代上一个受体,一般是将一个有低能量 π^* 轨道的 π 键接到此体系上,烯烃分子就变成与丁二烯是等电子的体系



前线轨道的幅值可以根据这个结果直接得出来。已定性地将它们表示在图 6-12(b) 中。对于富电子和缺电子烯烃的双键部分,其幅值的定量结果表示在图 6-13 中[注意,给体取代的烯烃的 LUMO 并不会太好地服从 (6-20) 式所预期的幅值,预期它在取代原子上有较大的幅值]。

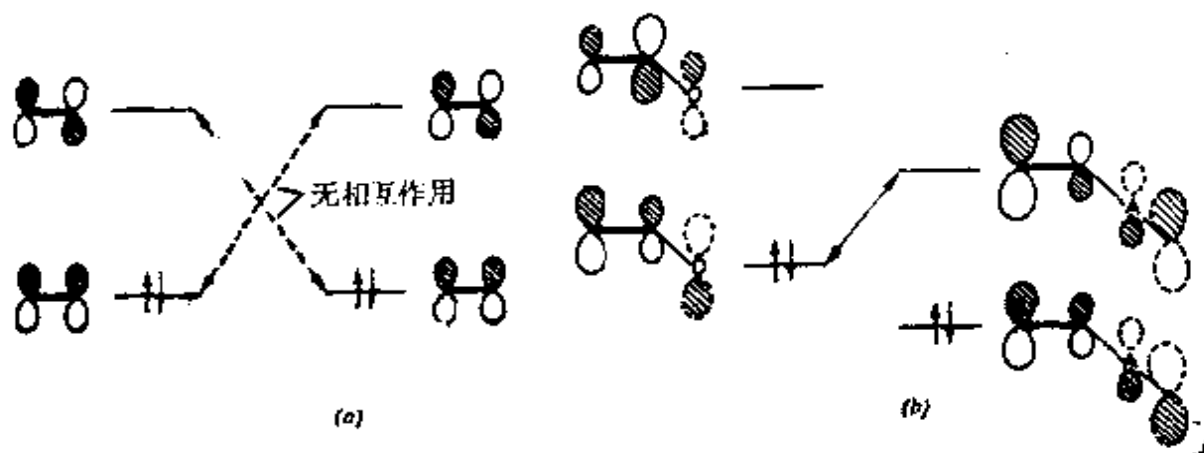


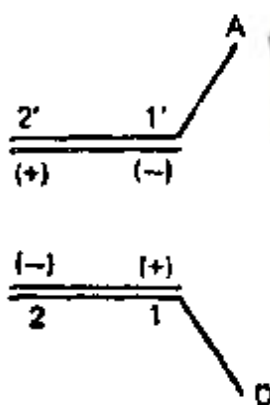
图 6-12 乙烯同面热二聚反应的轨道相互作用图

(a) 非极性情况;

(b) 给体-受体情况,给体和受体取代基轨道用虚线表示

图 6-12(b) 表明,取代作用使前线轨道之间相互作用产生两个主要变化:(1) 富电子烯烃的 HOMO 和缺电子烯烃的 LUMO 上不均衡的幅值,此刻在按同面“头对头”的方式逼近时,有利于两个端原子(2, 2')之间形成较大的重叠;这种逼近方式与根据简单的极性观点所预期的相同

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！



(6-22)

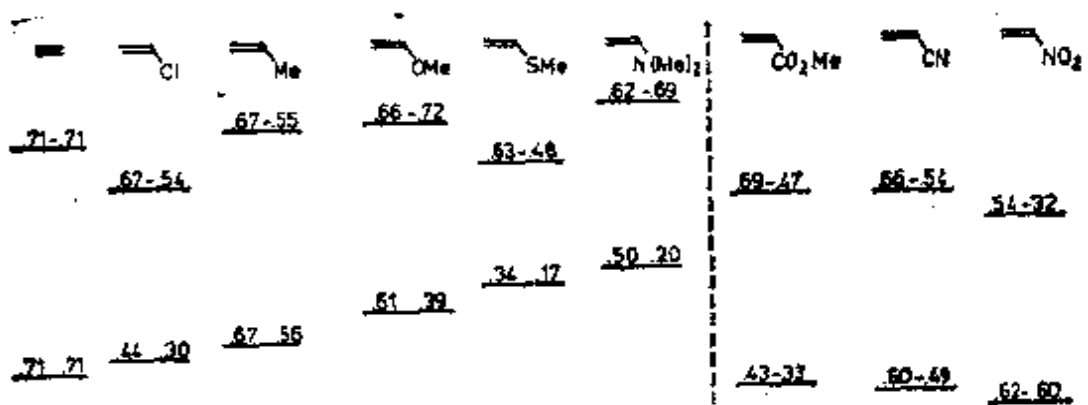


图 6-13 富电子和缺电子烯烃的前线轨道
(同时给出相对能量)^[41]

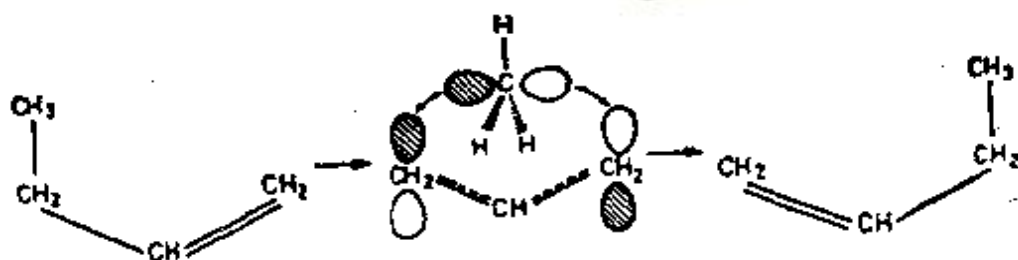
(2) 给体一侧的 HOMO 和受体一侧的 LUMO 在能量上极其接近。所有这些条件都有利于反应发生，很可能是分两个步骤，中间经过两性离子。当反应物相互作用时，电荷从 HOMO 向 LUMO 转移，所以电荷转移组态(或与所采用模型有关的共振结构)对过渡态有很大贡献。因此，这种方法能够定性地描绘从极性到非极性环加成反应^[37]的和从协同性到非协同性的各种“光怪陆离”的行为。

内层轨道控制^[38-40]

有时轨道相互作用示意图所揭示的某些特性是在相关图中无法表达清楚的，尤其是对某些“次级”相互作用。例如，(6-23)所示的对称性允许的 σ 迁移反应，可以通过迁移基团

的原子轨道与保留骨架^[41]上的非键轨道之间的“初级”相互作用得到满意解释。

超星网原创作品
使用本复制品
请尊重相关知识产权!



(6-23)

然而,若选择对称性禁阻途径(迁移集团不是反转而是保持构型),那么初级相互作用就没有了。只剩下迁移集团上的原子轨道与另一分子片上的充满的成键轨道和空的反键轨道之间的次级相互作用;这两个相互作用的效果都起稳定化作用。对于1-丁烯(假定反应中甲基保持原始构型)同面1,3- σ 迁移重排反应,其总结结果示于图6-14中。

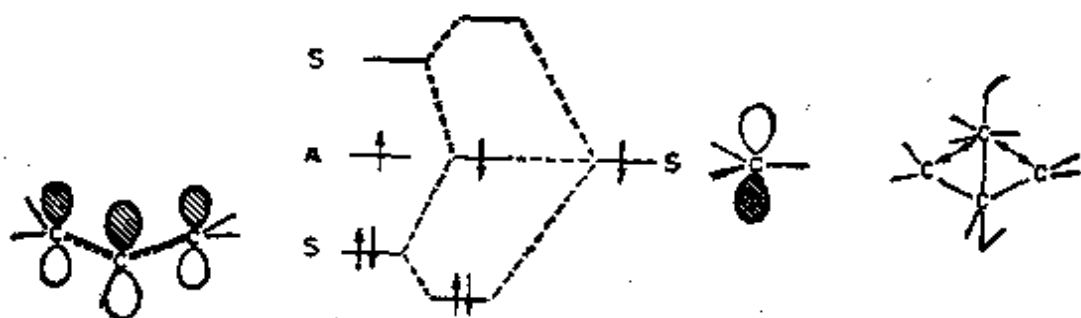


图 6-14 内层轨道控制(对称性是相对于垂直面的)。迁移基原子轨道与烯丙基骨架的反键轨道和成键轨道相互作用是有利的,它们都具有相同的(S)对称性

在过渡态中——形式上是反芳香环丁烯构型(3.9节和5.4节)—— CH_3 的原子轨道和烯丙基的成键 π 轨道之间相互作用,使前者中的一个电子变得不稳定,使后者的两个电子变得稳定。烯丙基 π^* 轨道和原子轨道之间相互作用以补偿的方式重新使这个未成对电子变稳定。总的说来, CH_3 的原子

轨道能量保持不变，但是对于成键电子对都产生了净的稳定化作用。这种效应称为“内层轨道控制”的效应^[38-40]。显然，足以使 Woodward-Hoffmann 对称性禁阻的途径比在空间上是随机的双自由基途径占优势，在这些反应物中对称性允许的途径要受到空间阻碍。双环 [3.2.0] 庚烯变成双环 [2.2.1] 庚烯的重排反应就是这种情况^[42]。

6.7 弛豫性：理论^[43-48]

现在我们返回到发生单分子反应的单个分子过程，我们能够推测这个分子与其它同类分子碰撞而获得足够热能之后所经历的路径吗？“弛豫性”理论对这个问题作出了肯定回答，它将分子的初始变形看成一个微扰，这样，分子能量的改变就可以完全按微扰方法处理。我们必须知道初始分子的基态和激发态（包括连续态）以及基态和激发态之间通过微扰的偶合。换句话说，关于平衡构型周围的详细的“钵形”势能面（无穷多点）可以通过描述此构型下的一组无穷多个波函数求得。原则上，未知数也一样多。实际上，某些低位的激发态足可以给出微扰能中占绝对优势的贡献，以致可以直接指出从钵底出来最容易的途径（图 6-15）。特别是，当存在一个非常低的并与基态偶合的态时，只需要较小的能量就能使分子变形；人们把它叫做“准 Jahn-Teller”效应¹⁾。

恰当的表达式是

1) “准 Jahn-Teller”效应(在两个电子态的能量不完全相等,但彼此接近的体系中的变形),最早由 Opik 和 Pryce^[49] 做过说明,“准 Jahn-Teller 效应”这个术语本身似乎在 50 年代末 60 年代初,出自剑桥大学理论化学实验室(例如,见 den Boer 等人^[50]),很多无机化合物的变形都是由准 Jahn-Teller 效应促成的^[11]。

$$E = \langle 0 | \Delta V_{nn} + \Delta V_{nc} | 0 \rangle - \sum_{*} \frac{\langle 0 | \Delta V_{nc} | * \rangle^2}{E_{*} - E_0} \quad (6-10)$$

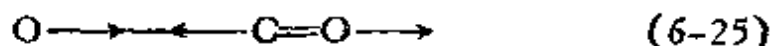


图 6-15 初始分子的激发态可用于寻找出钵的最佳途径

沿着我们所研究的坐标 Q ，展开势能算符变化 ΔV 是比较方便的。于是，考虑到核位移的二次项时，表示式

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} = & \left\langle 0 \left| \frac{\partial^2 (V_{nn} + V_{nc})}{\partial Q^2} \right| 0 \right\rangle \\ & - \sum_{*} \frac{\left\langle 0 \left| \frac{\partial V_{nc}}{\partial Q} \right| * \right\rangle^2}{E_{*} - E_0} \end{aligned} \quad (6-24)$$

就给出了电子能量沿坐标 Q 变化的曲率，也就是说，沿着 Q 运动的力常数的二倍。Bader^[43] 首先将上式用于比较简单的多原子分子中不同简正振动方式的力常数。在经典的 CO_2 例子中，最低激发态有 ${}^1\Sigma_u^+$ 对称性，基态有 ${}^1\Sigma_g^+$ 对称性。因此，当算符 $\partial V_{nc}/\partial Q$ 有 Σ_u 对称性时，(6-24) 式的第二项对微扰能给出较大的负贡献。但 $\partial V_{nc}/\partial Q$ 与 Q 具有相同的对称性，所以 Σ_u^+ 态核运动的“反对称”简正方式



有较大的负稳定化项（由于第一项是正的，因而总的微扰能仍然是正的）。对于对称伸缩运动



这种稳定化贡献是不存在的。因而(6-25)式所表示的简正方式的力常数比(6-26)式所表示的简正方式的力常数要小。另一方面,我们可以说,按下面分子能量展开式

$$E = \frac{1}{2} k(\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + k_{12}\Delta r_1\Delta r_2 \quad (6-27)$$

定义的“相互作用常数” k_{12} 是正的。

实质上,(6-24)式的第一项表示在电子密度不变的情况下核运动所产生的能量变化(是一种“经典”力常数)。第二项表示核位移导致电子重排时所造成的能量降低。可以把它称为分子沿坐标 Q 的“弛豫性”^[44,22]。现在我们仔细研究一下矩阵元

$$\left\langle 0 \left| \frac{\partial V_{nc}}{\partial Q} \right| * \right\rangle \quad (6-28)$$

这个矩阵元的大小将取决于(1)基态 0 和激发态 $*$ 的相对对称性(除非两个函数的直积表示包含位移 Q 的表示,否则这个矩阵元为零)。(2)波函数 ψ^0 和 ψ^* 之间的重叠区域,更确切地讲,两个函数 ψ^0 和 ψ^* 之间的“跃迁密度”^[52]。 ρ_0^* 必须处在对位移 Q 有贡献的核的区域内(对于一个闭壳层基态 ψ^0 和激发态 ψ^* 且它们的区别只在两个轨道 ϕ_i 和 ϕ_j 的一个单电子跃迁,这时 ρ_0^* 就是这两个轨道幅值的简单乘积 $\sqrt{2}\phi_i\phi_j$)。激发态对于沿给定简正方式 Q 的弛豫性所做的贡献取决于这两个因素,当然,也与激发能的大小有关。

然而,对两个竞争的简正模式 Q_1 和 Q_2 进行比较时,不能只看沿这两个简正方式的弛豫性。经典力常数起着至关重要的作用,例如,(6-24)式的第一项对弯曲运动比对伸缩运动要小得多;因此弯曲运动几乎总是优先于伸缩运动,无论相对的弛豫性如何!若想作出有效的比较,就只能限于那些含有相同的一组分子内键坐标的简正方式(一组对称性等价的键

长改变或键角改变)。只有这样才能从基态和最低激发态的对称性预见最低的能量途径。即使如此,还要有一个限制,它涉及跃迁密度 ρ_0^* 的位置,即在对简正方式 Q 有贡献的核附近 ρ_0^* 必须较大。例如,在平面型烃类化合物中, $\sigma-\sigma^*$ 跃迁在促进核的面内运动方面比较低能级 $\pi-\pi^*$ 跃迁更有效。类似地,丙酮的 n, π^* 跃迁可以引起羰基上的碳进行面外运动,但烷基上的碳原子却很难。

6.8 弛豫性: 应用

现在我们给一些实例,说明弛豫性方法对实际反应途径的应用。

pH_3 的互变现象^[53]

平衡时为三角双锥型的 pH_3 分子,仅需 16kJ/mol 就可以变成四方锥型^[54]。这两种构型分别属于 D_{3h} 和 C_{4v} 对称性,它们的轨道能级示于图 6-16。已知最典型的互变运动¹⁾是 Berry 准转动^[56],它将一个 D_{3h} 构型的分子通过交换两个轴向的和两个赤道面上的配位体(经过 C_{4v} 对称性)变成截然不同的几何构型。

用弛豫方法如何说明从 D_{3h} 到 C_{4v} 的转换,或者相反的转换这种运动现象呢?处在平衡几何构型时,与分子轨道 $4a_1' \rightarrow 3e'$ 跃迁相对应的最低激发态具有 e' 对称性。在三角双锥构型中,有三个 e' 简正振动方式^[57],一个是 pH 的伸缩方式,它具有较大的经典力常数[(6-24)式的第一项,可以不必管它。另外,两个 e' 简正方式分别是两个赤道面上的配位体 (ν_6) 和两个轴向配位体 (ν_7) 的 $\widehat{\text{HPH}}$ 键角的弯曲这两种运动

1) 可靠的准转动势能面的计算,见文献[55]。

超星浏览器提醒您：
使用本复制品
请尊重相关知识产权！

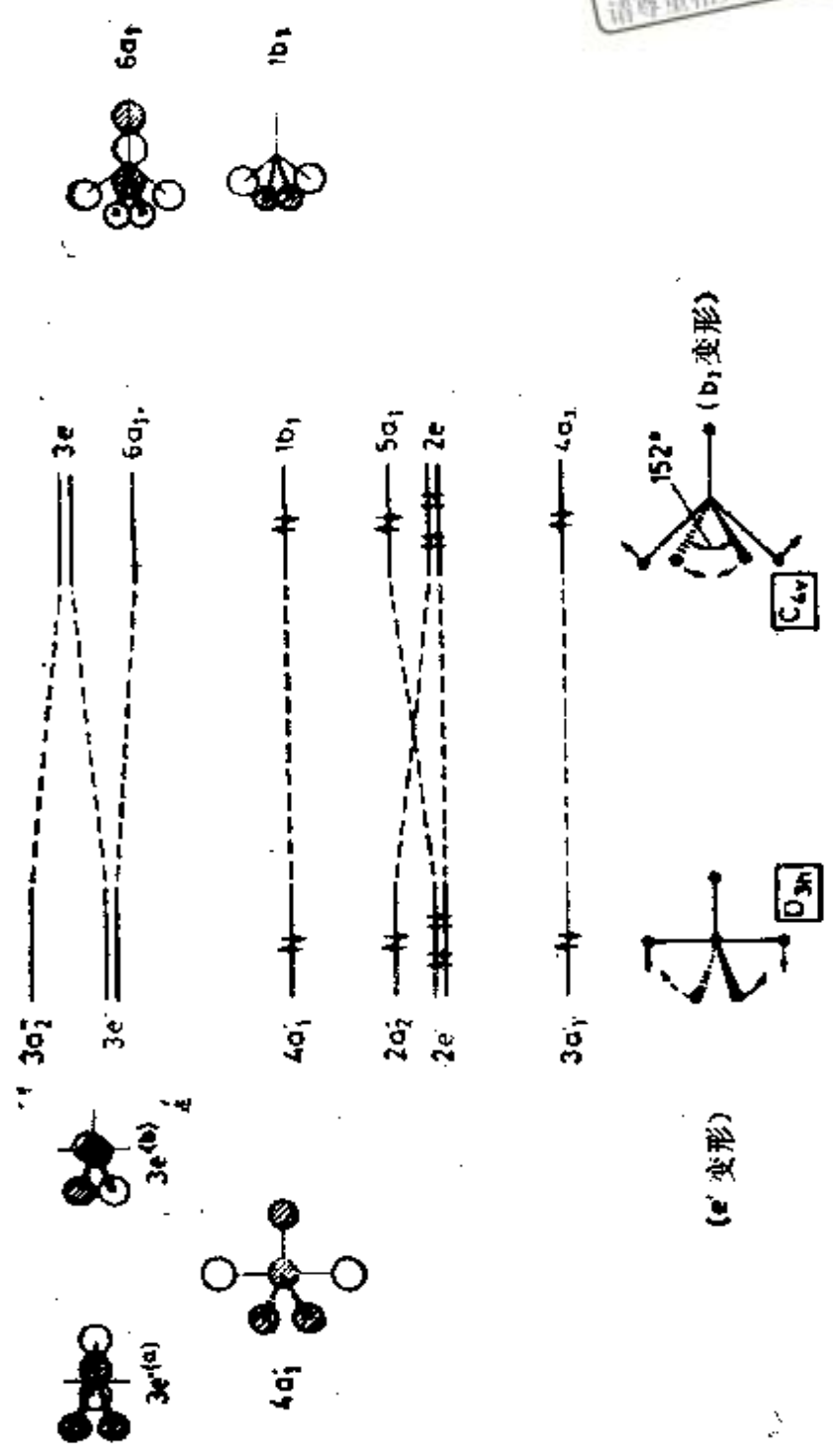
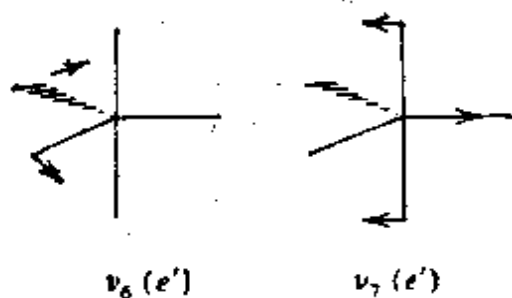


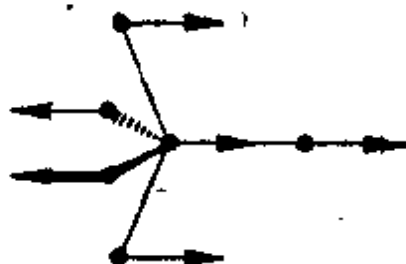
图 6-16 pH_3 的 D_{3h} 和 C_{2v} 构型的轨道能级及其相关图⁽³⁰⁾. 使两种构型互換的变形和前线轨道也在图中给出



(6-29)

适当配合起来就是使赤道面上的角张开,轴向角闭合,正好象 Berry 准转动机理所要求的那样。因此,理论上可以满意地说明最低能量运动的对称性。这对核运动的细节也是对的。确实,跃迁密度 $\rho_0^* = 4a_1 \times 3e^{i\omega}$, 它类似于 $3e^{i\omega}$, 倾向于沿 v_6 中箭头所指的方向推开赤道面上的两个配位体(见图 6-16 中轨道 $3e^{i\omega}$, 核将从无阴影的区域向阴影的区域移动,左边 $\widehat{\text{HPH}}$ 角内无阴影的那个瓣将两个氢推开,从而打开这个角¹⁾。

类似地,在 C_{4v} 结构中,最低激发态相应于 $1b_1 \rightarrow 6a_1$ 跃迁,具有 b_1 对称性。四方锥型有两个 b_1 简正方式,其一是四个等价氢的 pH 伸缩方式,另一个是键角的弯曲方式,即四方锥底部非邻接的两个氢原子之间的 $\widehat{\text{HPH}}$ 角张开,同时另外两个氢的 $\widehat{\text{HPH}}$ 角闭合:



(6-30)

这正是使 C_{4v} 结构变成 D_{3h} 结构所需要的运动(图 6-16)。现在我们知道一个归纳出的结论,这种运动的能量曲率是负的,

1) 从定量的角度,这个论证并不完全有说服力,因为 ρ_0^* 所诱导的 P 原子运动,倾向于使这个角闭合。

所以在 C_{4v} 中 b_1 运动的弛豫性甚至可能比 D_{3h} 中的 e' 运动的弛豫性还要大。这一点可以用 C_{4v} 分子的微扰表示式中有较低激发能给予合理地说明 (对于 $1b_1 \rightarrow 6a_1$ 跃迁, SCF 轨道能量[见(1-9)式]差是 0.496 a.u., 而对于 $4a_1' \rightarrow 3e'$, 则为 0.557 a.u.)^[54]。

环丁烷的共面分解^[58]

我们再讨论一下环丁烷 \rightarrow 两个乙烯的反应 (见 4.2 节和 5.2 节)。这次我们想用弛豫法来比较环的协同分解和分步分解[图 6-17(a)]。两种运动都包含 CC 键的伸缩; 因而集中讨论弛豫项是合理的¹⁾。将分子简化成一个方环时, 这四个 CC 伸缩的对称坐标表示在图 6-17(b) 中。这些坐标已经包括有关这两个途径的对称性所需要的信息, 从而没有必要画出简正坐标, 而且其它核的运动 (CH 伸缩) 也可能混合进来。容易证明^[58]

$$Q_{\text{协同}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{A_{1g}} + Q_{B_{1g}}) \quad (6-31)$$

$$Q_{\text{分步}} = \frac{1}{2} (Q_{A_{1g}} + Q_{B_{1g}} + \sqrt{2} Q_{E_g^g})$$

尽管协同和分步的运动都包含坐标的混合, 我们仍然可以说一种对称简正方式表征一种运动; B_{1g} 表征协同运动; E_g^g 表征分步运动[见图 6-17(a)、(b)]。

现在这些 CC 伸缩方式无例外地都是有关碳原子在分子平面内的位移; 在 (6-24) 式中与此相应的激发态应该是涉及建立在 CC 键轨道上的分子轨道 (σ_{CC} 或 σ_{CC}^*) 之间的跃迁。这就保证了“跃迁密度”被限制在核运动的区域内。相应的分

1) 的确, 这两个运动经过正确归一化后, 如 (6-31) 式所示, 应当有相同的经典力常数。

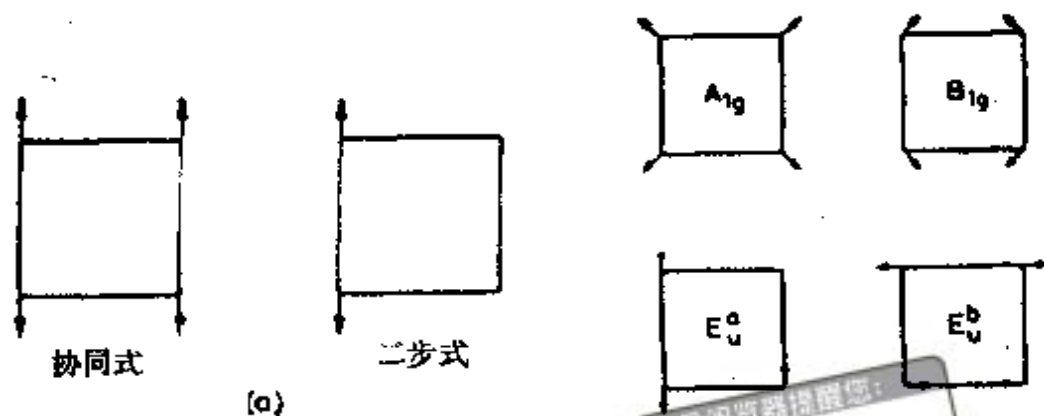


图 6-17 环丁烷碳骨架的运动: (a) 协同和二步式; (b) 对称方式

子轨道已表示在图 6-18 中。最低激发态具有对称性

$$e_u \rightarrow a_{2g} \equiv e_u \quad (6-32)$$

这表明对于二步运动是有利的。

因此,在反应物电子态的多重形式方面,从相关图得到的定性信息这里又一次再现了。这并不奇怪,例如,我们可以把 e_u 的高能量轨道 σ^* 和有利于 b_{1g} 运动所对应的高能量跃迁

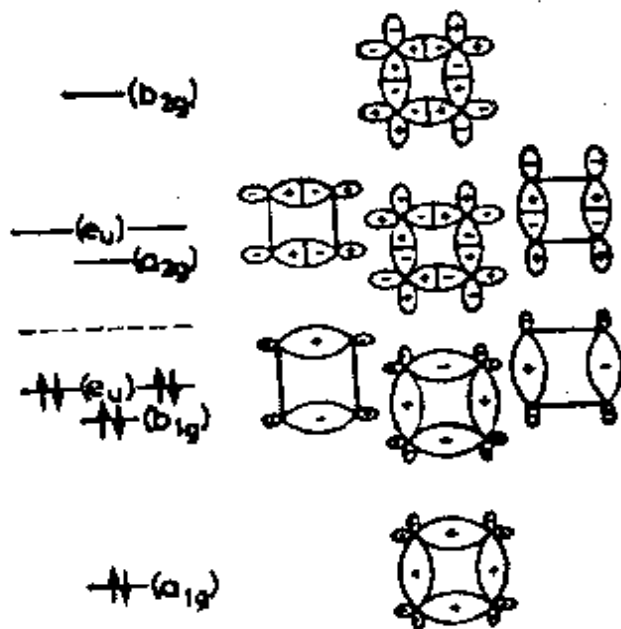


图 6-18 由 CC 键轨道构成的环丁烷分子轨道^[10]

$e_u \rightarrow e_u$ 看成与图 4-3 中高能量的一个相同轨道(产物 SA 轨道)是等同的。但是,严格地说,在轨道对称性相关图中轨道 SA 是通过与乙烯对的较低轨道相关而造成了反应禁阻的,于是弛豫法就可以在定性上与相关图法建立起联系。当然,这里缺乏严格性。

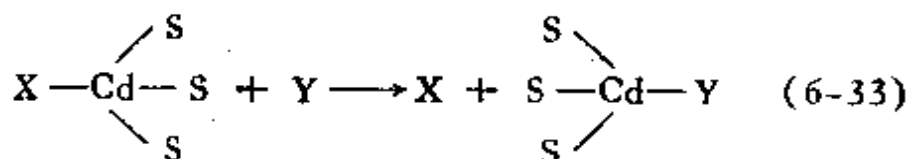
过渡结构

最近发现^[59], 对任何态来说,经典力常数[(6-24)式中第一项]在多维面上应该处处是正的,这意味着,过渡态处的负曲率无例外地是由弛豫项造成的。

6.9 根据包含与反应中心等价的分子片的晶体结构来推测反应途径

Bürgi 和 Dunitz^[60,61] 曾建立一种确实与众不同的方法来确定反应途径。这种方法称为结构相关法,其中心思想就是对某一反应分子片要找出所有包含这个分子片的晶体结构,在所预想的变成产物的途径上,这些结构或者类似于平衡结构或者类似于变形结构。最令人感到奇怪的是,确实存在足够多的这种经过 X 光测定的结构,从这些结构可以看出反应物变形的途径。把这些结构画在一起就可以形成一个想象的从反应物到产物的途径。

最早的一个例子^[60]是下面的取代反应:



Bürgi 分别从下面四个晶体结构中

$\text{Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (它不仅包含四配位、五配位,而且包含六配位的镉原子)

$\text{Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (具有四配位、五配位的镉原子)

$\text{Cd}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{I}$ (四、五、六配位)

$\text{Cd}[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2]_2$

选出能表明五配位镉 (或者在三角面上有一个附加配位体的四配位镉) 的所有情况。这样可以给出 11 个结构, 其中实测的两个距离 x 和 y 都不相同;

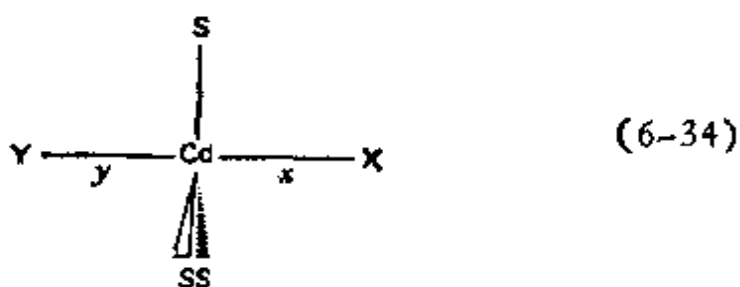


图 6-19 从一系列平衡 X 光几何构型得出反应途径^[62]

轴向配位体 X 和 Y 为两个碘原子(五种情况)、两个硫原子(一种)、一个硫原子和一个氧原子(三种情况)以及碘与氧(两种)。

在此基础上作出如下假定: 借助属于不同分子的一组实验点可以构成所要预期反应途径的一个势能面(实际上每一个点属于不同的势能面)。这些点都是根据 X 光测定该结构得到的平衡构型, 而且它们也是各自势能面上的极小值。预期的反应途径与这些极小值的关系示于图 6-19 中^[62]。当然, 不能保证这个假定是完全正确的, 晶体内部的作用力使分子片结构变成特殊平衡构型所用的方式不一定就与分子片在溶

液这种特定条件下进行反应时发生变形的方式是一致的。但是，这种方法取得的成功是很明显的。这可以通过它与精确的计算结果(例如，氢化物离子在羰基上的加成)¹⁾极好地一致来说明。

再来看一下镉的取代反应，我们可以画出实测的两个轴向键 X—Cd 和 Y—Cd 的增量 Δx 对 Δy (与标准距离的偏离)彼此关系的曲线。得到一条平滑的曲线(图 6-20)，曲线的前一半采用实验点，另一半是由其对称性得到的。双曲线的特性与对这种型式的取代反应所预期的情况符合得相当好，其中 X 和 Y 同时配位时 Cd—X 和 Cd—Y 的键长比它们的正常平衡值都要长一些。

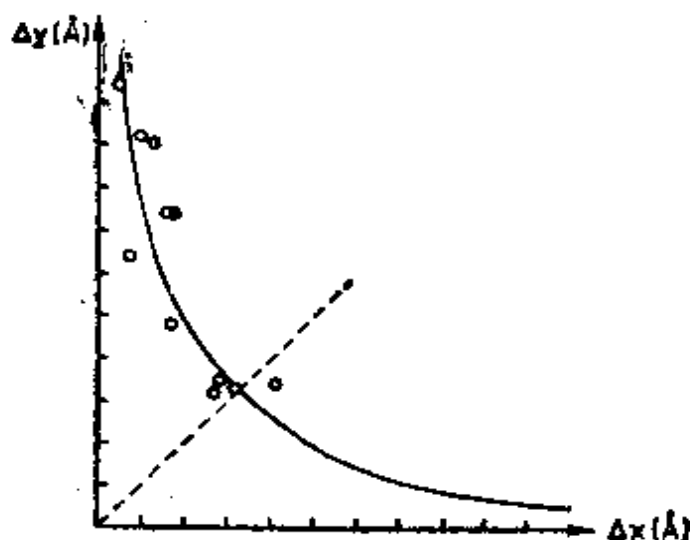


图 6-20 由镉的一系列 X 光结构得到的轴向 Cd—X 距离增量 Δx 与 Cd—Y 距离增量 Δy 的相互关系^[60]

6.10 “静态”反应能力指数

研究化学反应能力有一种更简单但比较粗糙的方法，它是以研究反应分子基态的“静态”性质：电荷、键级、自由价以

1) 将文献[61]与文献[63]结果相比较。

及极化率等为基础的^[64]。这些特性在过去的 20 年中常常被人们所丢弃，宁愿采用更精深的方法。这里我们将集中讨论一下静态法中某些较新的方面。

超星阅读器
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

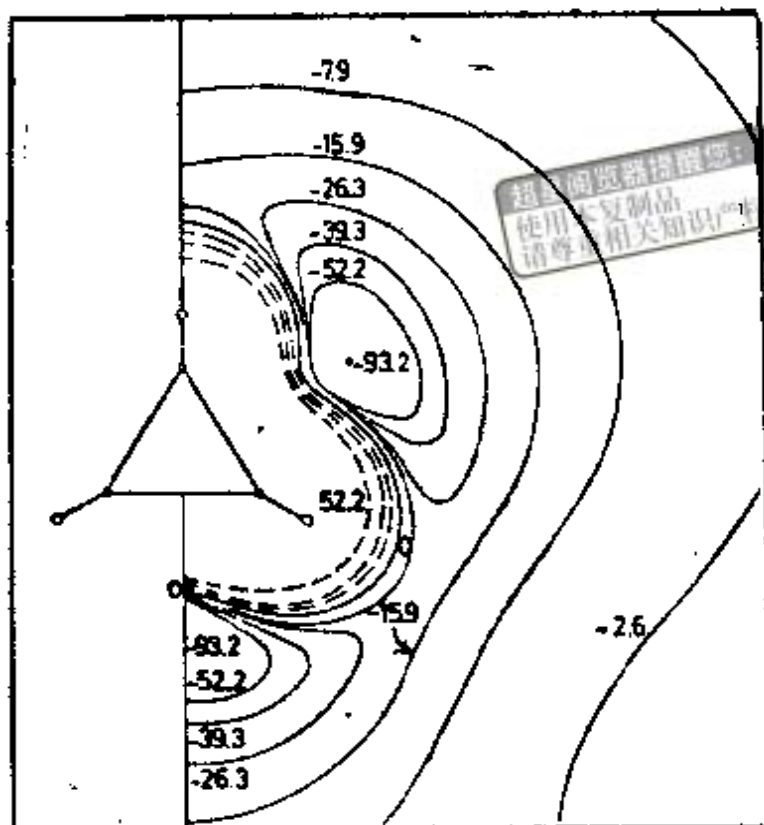
分子静电势能^[65-67]

在 6.1 节中，我们曾经谈到任何分子与其它分子反应的特性取决于分子本身的性质，这样一个由来已久的理想，若对一个分子可以确定其详细的“反应场”或“反应势能”，上述理想就可以变为现实。靠近的反应分子应受到这个反应场的作用。它明显有 Coulomb 势能和交换势能[有些象 (1-20) 式]的贡献。交换势能必然与参与反应的另一个分子有关。因此，对于每一反应对分子会有不同的反应势能，然而，分别计算的 Coulomb 势能仅是该分子本身的性质(用于确定离子试剂^[64]进攻位置的净电荷是这种势能的粗略的“一级”代用量)。Scrocco 及其合作者^[65,66]曾在许多地方使用了分子势能^[67]。知道分子态的波函数后，他们计算出该分子空间内每一点 i 处的函数值：

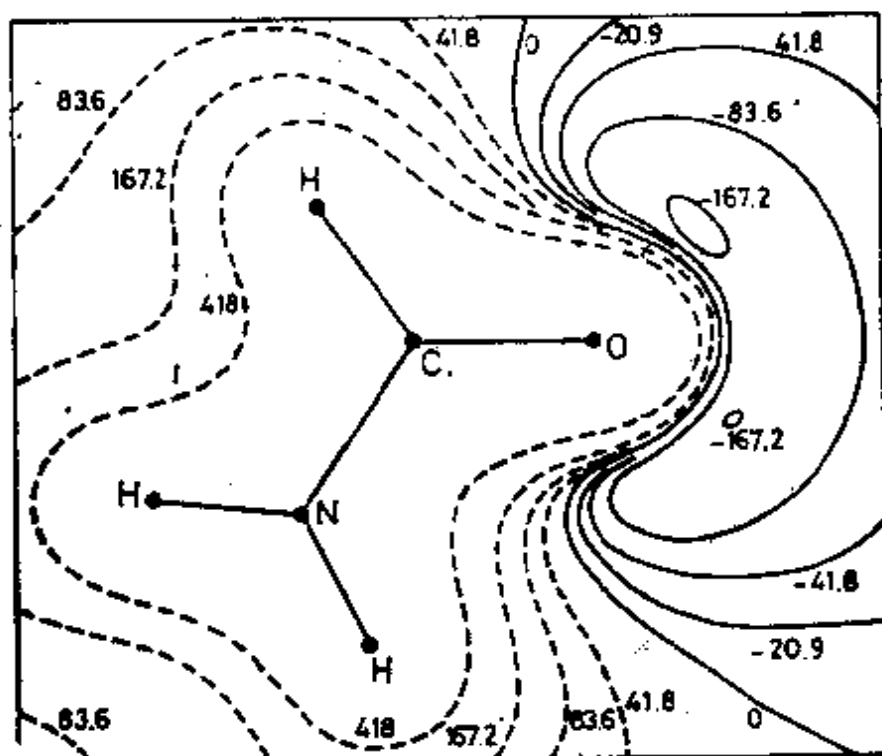
$$V(r_i) = - \int \frac{\rho(l)}{r_{li}} d\tau_l + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (6-35)$$

在(6-35)式中， ρ 是单电子密度， Z_{α} 是原子核 α 的电荷，电子电荷元 $d\tau_l$ 和原子核 α 到点 i (要计算此点的 V) 的距离分别为 r_{li} 和 $r_{\alpha i}$ ，所得的反应势能 V 是用等值线形式的图表示的。由同心的等值线圈起来的小区域，表示该处有深的势能极小。图 6-21 给出两个这种图的范例，一个是环丙烷的[图 6-21(a)]^[65]，另一个是甲酰胺的[图 6-21(b)]^[67]。第一张图充分地指出环丙烷分子将从侧面进行质子化¹⁾(在垂直分子平

1) 环丙烷的质子化实验研究，见文献[68]和[69]。



(a)



(b)

图 6-21 静电势能图
 (a) 环丙烷, 环平面内^[65]; (b) 甲酰胺, 平面内^[67]
 (吸引势为负的, 能量以 kJ/mol 为单位)

面的图中没有明显的极小)。就密度而不是轨道而言,第二张图完满地揭示了 Pauling 的杂化概念是符合实际的,即氧原子上的每个 sp^2 孤对电子都对应着一个低势槽。激发态的图也画出来了,它们与这些态的亲电性或亲核性符合得相当好^[67]。由一个已知基团得到的反应势能在多大程度上可以从一个分子移到另一个分子上,这是个很重要的问题^[66],显然,相邻集团的性质是不可忽略的。

单重态和三重态^[70]的相对激发能和不同 PK 值

对于 Brönsted 酸及其共轭碱之间的平衡



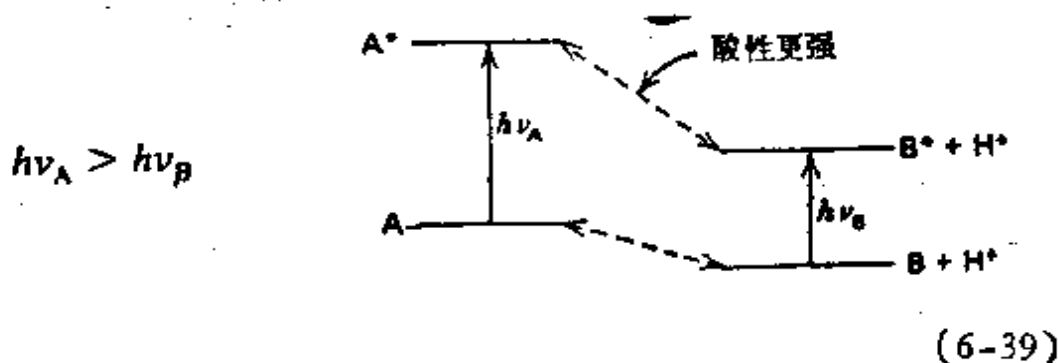
PK_a 值

$$pK_a = -\log K_a \quad (6-37)$$

可用来量度 A 的酸度,由于上述平衡依赖于酸及其共轭碱的相对自由能,特别是它们的相对焓值,所以能改变 A 和 B 相对能量的任何过程也会改变其酸度。电子激发的情况就是这种过程,激发后平衡变成

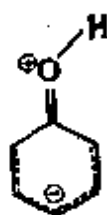


若酸比其共轭碱有更高的激发能



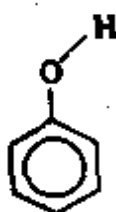
由于平衡(6-38)向右移动,激发态的酸性变得更强

苯酚是个典型的例子,它在激发态时酸性更强,可直接用
电荷转移的共振结构



(6-40)

来解释,它对最低激发态有重要贡献。质子从这个结构解离
并把这个离去H原子附近的正电荷带走,应当比从下面基态
结构



(6-41)

解离更加使易。

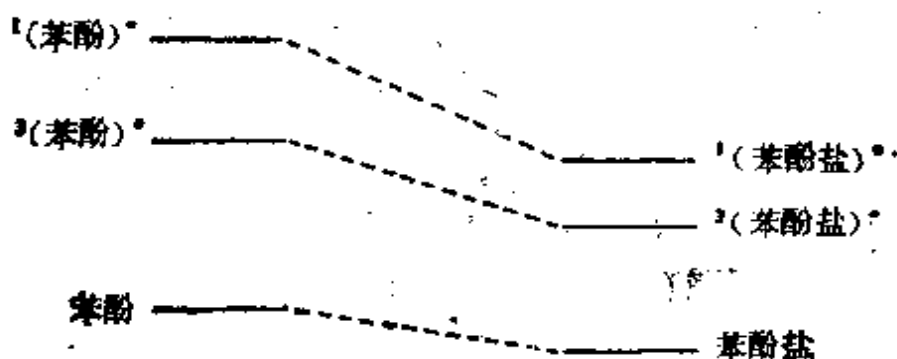


图 6-22 酚及酚盐阴离子状态的定性能级次序

在单重激发态和三重激发态的 pK_a 之间还可以进一步作出区别。前者变到后者所引起 pK_a 值的变化取决于酸的单重-三重激发能量差与其共轭碱的单重-三重激发能量差的相对大小。在苯酚情况下, pK 值从基态到单重激发态而引起的减小值比到三重激发态更加明显(在 2-萘酚中 $pK_a = 9.5$,

$pK_T = 8.3$, $pK_S = 3.1$)^[71]. 这意味着苯酚盐阴离子的态能级与其中性母体分子的态能级相比是逐渐变密了 (而且能级较低) (图 6-22). 苯酚三重激发态的酸度比单重激发态的弱, 可以认为是由于它不能形成象(6-40)式那样的激发共振结构引起的. 然而, 与基态有关的结构, 象



会使酸度略有增加, 但是这在三重态中也可以观察到.

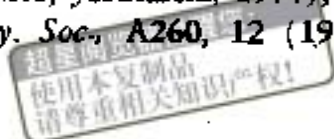
参 考 文 献

- [1] B. Claverie, in "Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers", edited by B. Pullman (Wiley, New York, 1978), p. 69.
- [2] B. Claverie, private communication to the author.
- [3] J. N. Murrell, M. Randic, and D. R. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, **A284**, 566 (1965).
- [4] K. Fukui, *Topics Curr. Chem.*, **15**, 1 (1970).
- [5] I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions" (Wiley, New York, 1976).
- [6] K. N. Houk, in "Pericyclic Reactions", Vol. 2, edited by A. P. Marchand and R. E. Lehr (Academic, New York, 1977), p. 181; K. N. Houk, *Topics Curr. Chem.*, **79**, 1 (1979).
- [7] J. Sims and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5798 (1973).
- [8] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952).
- [9] K. Fukui, C. Nagata, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1433 (1954).
- [10] K. Fukui, T. Yonezawa, and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **27**, 423 (1954).
- [11] K. Fukui, T. Yonezawa, and C. Nagata, *J. Chem. Phys.*, **31**, 550 (1959) (see discussion).
- [12] E. Hückel, *Z. Physik*, **76**, 628 (1932).
- [13] K. Fukui, in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Bio-

- logy", edited by P. O. Löwdin and B. Pullman (Academic, New York, 1964), p. 513.
- [14] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3341, 3345, 3350, 3353, 3357 (1952).
- [15] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968); G. Klopman and R. F. Hudson, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **8**, 165 (1967).
- [16] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 543, 553 (1968).
- [17] K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, and L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6797 (1979); W. L. Jorgensen, *ibid.*, **97**, 3082 (1975).
- [18] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965).
- [19] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2045 (1965).
- [20] L. Salem, unpublished results.
- [21] D. T. Clark and D. R. Armstrong, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **14**, 370 (1969).
- [22] L. Salem, *Chem. Br.*, **5**, 449 (1969).
- [23] K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **38**, 1749 (1965).
- [24] R. G. Pearson, *Chem. Eng. News*, **48**, 66 (1970).
- [25] N. T. Anh and C. Minot, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 103 (1980).
- [26] L. H. Sommer, W. D. Korte, and P. G. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 862 (1967).
- [27] R. Corriu, J. Massé, and C. Guérin, *J. Chem. Res., (S)* 160 (1977).
- [28] R. Corriu and B. Flenner, *J. Organomet. Chem.*, **102**, 407 (1975).
- [29] K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **39**, 498 (1966).
- [30] P. Caramella and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6397 (1976).
- [31] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963); R. G. Pearson and J. Songstad, *ibid.*, **89**, 1827 (1967).
- [32] G. Klopman, in "Chemical Reactivity and Reaction Paths", edited by G. Klopman (Wiley, New York, 1974), Chapter 4.
- [33] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry" (Plenum, New York, 1973), Chapter 3.
- [34] C. Minot and N. T. Anh, *Tetrahedron Lett.*, 3905 (1975); N. T. Anh, *Topics Curr. Chem.*, **88**, 146 (1980); A. J. Parker, *J. Chem. Soc.*, 1328 (1961).
- [35] A. Loupy and J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Lett.*, 2571 (1978).
- [36] J. Fossey and D. Lefort, *Tetrahedron*, **36**, 1023 (1980).
- [37] N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1924 (1972).
- [38] J. A. Berson and L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8917 (1972).
- [39] J. A. Berson, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 406 (1972).
- [40] L. Salem, in "Chemical and Biochemical Reactivity", edited by

- E. B. Bergmann and B. Pullman (Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem, 1974), p. 329.
- [41] R. B. Woodward and R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry" (Verlag Chemie, Weinheim, 1970), pp. 114—118.
中译本: 王志中, 杨志志译, «轨道对称性守恒», 科学出版社(1978).
- [42] J. A. Berson and G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5503 (1967); *J. A. Berson, Acc. Chem. Res.*, **1**, 152 (1968).
- [43] R. F. W. Bader, *Molec. Phys.*, **3**, 137 (1960); *Can. J. Chem.*, **40**, 1164 (1962).
- [44] L. Salem, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 99 (1969).
- [45] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1252 (1969); *Acc. Chem. Res.*, **4**, 152 (1971).
- [46] L. Bartell, *J. Chem. Ed.*, **45**, 754 (1968).
- [47] J. Burdett, *J. Chem. Soc., A*, 1195 (1971).
- [48] H. Metiu, J. Ross, R. Silbey, and T. F. George, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3200 (1974); see also Ref. 6 for a review.
- [49] U. Opik and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.*, **A238**, 425 (1957).
- [50] D. H. W. den Boer, P. C. den Boer, and H. C. Longuet-Higgins, *Molec. Phys.*, **5**, 387 (1962).
- [51] I. B. Bersuker, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 357 (1975).
- [52] H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, **A235**, 537 (1956).
- [53] R. G. Pearson, "Symmetry Rules for Chemical Reactions" (Wiley, New York, 1976), pp. 190 sqq.
- [54] A. Rauk, L. C. Allen and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3035 (1972).
- [55] A. Strich and A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5574 (1973).
- [56] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32**, 933 (1960).
- [57] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" (Wiley, New York, 1963), Fig. II-23.
- [58] J. Wright and L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5947 (1969).
- [59] I. B. Bersuker, *Nouv. J. Chem.*, **4**, 139 (1980).
- [60] H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.*, **12**, 2321 (1973).
- [61] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, and E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5065 (1973).
- [62] K. Müller, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **19**, 1 (1980).
- [63] H. B. Bürgi, J. M. Lehn, and G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1956 (1974); N. T. Anh and O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 61 (1977).
- [64] A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" (Wiley, New York, 1961).
- [65] R. Bonaccorsi, E. Ecrocco, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5270 (1970).

- [66] R. Bonaccorsi, E. Scrocco, and J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4049 (1976).
- [67] J. Tomasi, in "Quantum Theory of Chemical Reactions", Vol. I, edited by R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, and A. Veillard (Reidel, Dordrecht, 1980), p. 191.
- [68] M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, and J. Rosenfeld, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 53 (1973).
- [69] P. P. Dymerski, R. M. Prinstein, P. F. Bente, and F. W. McLafferty *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6834 (1976).
- [70] O. Chalvet, R. Constanciel, and J. C. Rayez, in "Chemical and Biochemical Reactivity", edited by E. D. Bergmann and B. Pullman (Israel Academy Sciences and Humanities, Jerusalem, 1974), p. 77
- [71] G. Jackson and G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A260**, 12 (1961).



第七章 自旋规则:电子交换的 各种表现形式

某些单独电子的能量,例如占据前线轨道电子或包含在轨道相关图中的易移动的电子的能量,总是不足以描绘化学反应的最佳途径。我们已经对态相关规则做过探讨,其中电子排斥作用可以对单电子描述作出重要改进。与形成化学键有关的电子对的自旋以及它们彼此“平行”或“反平行”的自旋成分也是化学反应中有鉴别力的因素。单重态和三重态即使产生于同一组态,也可以有完全不同的性质(见图 3-5 中乙烯的 ${}^1\pi, \pi^*$ 和 ${}^3\pi, \pi^*$ 态,或见图 5-11 中烷基酮 α 劈裂 ${}^3\pi, \pi^*$ 态的独特性质)。这种差异是由所谓的“交换能”引起的,这也是 7.1 节我们要定义的概念。

当谈到“平行”和“反平行”自旋时,回忆一下这个术语所涉及⁽¹⁾的向量图解法(图7-1)是值得的。对于总自旋角动量量子数 $S_{\text{总}} = 0$ 的两个电子,单个自旋角动量向量的确是反平行的。在总角动量量子数 $S_{\text{总}} = 1$ 时,有三种情况,然而,没有一种对应于自旋角动量向量是真正平行的。

7.1 交换:分子轨道的和价键的概念

由于所依据方法的不同,“交换积分”这个术语涉及两个完全不同的定义。

分子轨道定义

首先考虑两个原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B , 它们的“重叠密度”由

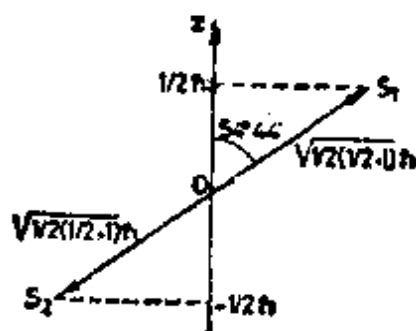
积乘

$$\text{重叠密度} = \phi_A \phi_B \quad (7-1)$$

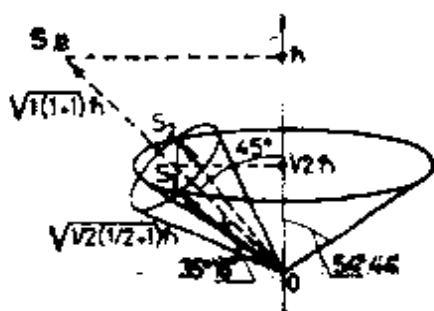
来定义,并且无论重叠积分

$$S_{AB} = \int \phi_A \phi_B d\tau = 0 \text{ 或 } \neq 0 \quad (7-2)$$

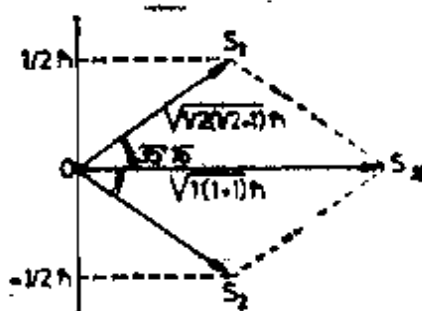
都是成立的。由定义, ϕ_A 和 ϕ_B “之间”的或者“对于” ϕ_A 和 ϕ_B 的交换积分是重叠密度和它本身之间的 Coulomb 相互作用



(a) $S_B = 0$ (单重态)



$$S_B^2 = 1$$



$$S_B^2 = 0$$

(b) $S_B = 1$ (三重态)

图 7-1 “平行”和“反平行”自旋的向量图解法^[1]。单个电子的自旋向量为 S_1 和 S_2 , S_B 为合自旋。将 $S_B^2 = 1$ 的图反向可以得到 $S_B^2 = -1$ 的图解法

$$K_{AB} = \int (\phi_A \phi_B)(1) \frac{1}{r_{12}} (\phi_A \phi_B)(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7-3)$$

积分 K_{AB} 是静电自身的排斥能, 因而它总是正的。

K_{AB} 的大小在某种程度上与 S_{AB} 的值有关, 但尤其与重叠密度的紧密与疏散的程度有关。对于在同一中心原子上的两个正交轨道 ($S_{AB} = 0$), K_{AB} 的大小依赖于正交性的类型(径向的或角度的)。在有效核电核为 1.65 的氦原子中, $1s$ 和 $2s$ 轨道之间的 K_{AB} 典型值为 0.99eV , 而 $1s$ 和 $2p$ 轨道的为 0.77eV 。位于两个相邻原子上的两个原子轨道, 其交换积分下降得很快, 近似地随其重叠的平方而改变。

对于两个分子轨道来说, 由 ϕ_i 和 ϕ_j 所定义的 K_{ij} 以及它们的重叠密度 $\phi_i \phi_j$ 与原子轨道情况完全相同。就象在第一章已经给出的那样(表 1-2 注 a)

$$K_{ij} = \int (\phi_i \phi_j)(1) \frac{1}{r_{12}} (\phi_i \phi_j)(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7-4)$$

此外, 这种分子轨道之间的交换积分也总是正的。

价键定义

在价键描述中, 交换积分却有着完全不同的解释; 它的符号也不同。在计算两个氢原子(1.2节)之间的相互作用能时, 总 Hamilton 算符通常分为两部分, 无微扰 Hamilton 算符和由于原子互相接近产生的微扰 Hamilton 算符[见(6-2a)]。原子 A(电子 1) 进攻原子 B(电子 2) 时, 其微扰 Hamilton 算符为

$$H' = \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (7-5)$$

式中 R 是核间距, r_{A2} 是核 A 与电子 2 之间的距离, r_{12} 是电子间的距离。无论是单重基态还是三重激发态, 其总能量表示

都包含这个算符对于(1-2)式所示的波函数的期望值。这个能量包括交叉项

$$J = \int \phi_A(1)\phi_B(1)H'\phi_A(2)\phi_B(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (7-6)$$

并把它叫做交换积分。在这个积分中 H' 的第一项和第四项有正的贡献,后者与原子轨道交换积分 K_{AB} (7-3) 完全相同。另外, H' 的核与电子的吸引部分有负的贡献。总之, J 是微扰 Hamilton 算符关于重叠密度 $\phi_A\phi_B$ 的平均,是个负的量。

三重激发态与单重基态之间的价键能量差为^{[2]1)}

$$E(^3H_2) - E(^1H_2) = \frac{Q - J}{1 - S_{AB}^2} - \frac{Q + J}{1 + S_{AB}^2} \quad (7-7)$$

式中 Q 是“Coulomb”积分,它相当于 H' 关于 $\phi_A(1)\phi_B(2)$ 或 $\phi_B(1)\phi_A(2)$ 的对角值

$$Q = \int \phi_A(1)\phi_B(2)H'\phi_A(1)\phi_B(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (7-8)$$

因而,在一级近似下,价键交换积分以其绝对值的大小来衡量三重态与单重态的能量差

$$-J \approx \frac{1}{2}(E_{\text{三重态}} - E_{\text{单重态}}) \quad (7-9)$$

在7.5节中,这个式子把 J 引入“唯象”Hamilton 算符中。

7.2 Hund 规则和为什么相同轨道组态的三重态比单重态能量低

1924年由实验观测的原子线状光谱建立起来的Hund规则指出^[5],自旋多重性最大的“光谱项”能量最低,而且对于一个给定多重性也是如此, L (轨道角动量) 值最大的光谱项能量最低。Hund规则可应用到原子的一个给定的电子组态,最

1) (7-7)式右边的这两项分别对应于波函数(1-4)和(1-2)的能量。

常见的例子就是氧原子(组态 p^4 和态 ${}^3P < {}^1D < {}^1S$)。初看起来,这个规则似乎对于分子也适用,氧分子 O_2 (组态 π^{*2} 和态 $3\Sigma_g^- < {}^1\Delta_g < {}^1\Sigma_g^+$)可作为一个例子。

Hund 规则的传统解释要借助于电子交换,它以最简单的方式对一个由给定的开壳层电子组态 $\psi_1\psi_2$ 所得到的单重态和三重态作出区分。单重态和三重态相对的双电子能量为

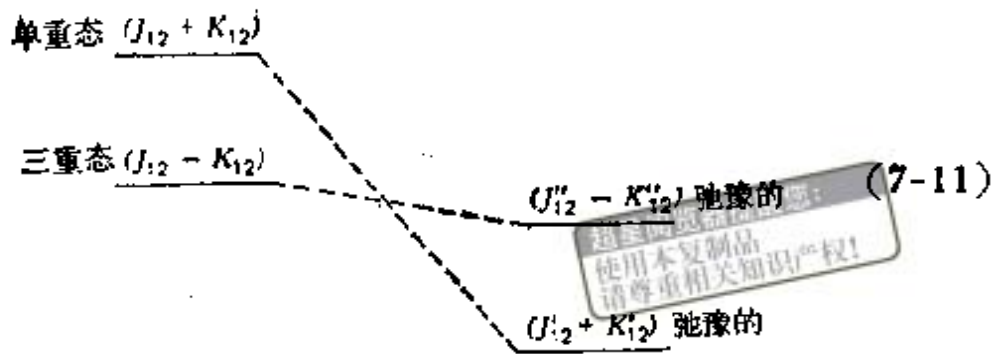
$$\begin{aligned} \text{单重态:} & \quad J_{12} + K_{12} \\ \text{三重态:} & \quad J_{12} - K_{12} \end{aligned} \quad (7-10)$$

其中 J_{12} 和 K_{12} 与表 1-2 注 a 中的定义一样。我们看一下两个轨道之间(图 7-2)的重叠密度 $\psi_1\psi_2$ 所定义的区域。在单重态中,两个电子可以同时自由占据这个“交换区”,但在三重态中,Pauli 不相容原理是不允许这样做的(见 4.1 节)。因此,在单重态时这个区域中出现了电子排斥相应的项;而在三重态时则完全不存在这种排斥(在某种意义上是 Coulomb “解除”),给出一个符号相反的项。

Colpa 及其合作者^[4-6]首先指出,以前的解释过于简化了¹⁾。他们指出(7-10)式存在着有关轨道的深奥推论。两个轨道都趋于变形,以便减少双电子能量 J_{12} 的大小, J_{12} 无论在何种态下都是很大的正值。在单重态情况下,所有轨道的扩张既减少了 J_{12} 也减少了不利的 K_{12} , 在三重态的情况下,由于轨道扩张而使 J_{12} 减少的趋势被由于轨道收缩而使有利的 K_{12} 增加(虽然较弱)的趋势所抵消。总的来说,轨道弛豫对单重态的效应比对三重态的效应强得多,即如(7-11)所示意。尽管两个态都变得比原来稳定了,但此时单重态比三重态能量低!

那么, Hund 规则为什么还起作用呢? 弛豫态中电子与

1) 见文献[7]的综述。



核的吸引作用给出了最终的解释。三重态的轨道比单重态的轨道收缩得更强些，所以它有较大的核与电子的吸引作用，因而最终的电子总能量就负得更多。直接从电子交换得来的 Hund 规则是无法用简单图象描述的。正确的图象是电子相



图 7-2 sp 组态的重叠密度(有点的为正的,有叉的为负的)以及单重态和三重态电子对间的比较。轨道幅值或是正的(空白),或是负的(影线)。用点表示电子

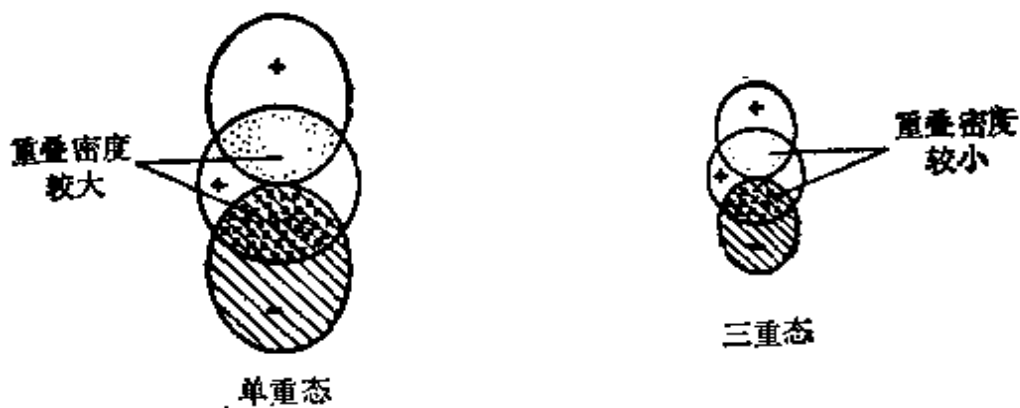


图 7-3 在 sp 组态的单重态和三重态中,轨道弛豫的差别

关以不同的方式使单重态和三重态的轨道发生变形(图7-3)。这种不同的畸变(实际上在反号的交换项中找到了它的起因)又造成了三重态有较大的核吸引能,使它更加稳定。

7.3 违反 Hund 规则的情况和动态自旋极化

自由基分子中,一个电子自旋可以被其它未配对的自旋进行“静态极化”,大约在25年前就已经知道并有所了解^[8-11]。它发生在芳香自由基的CH键上。若将Hund规则用于碳中心原子上相互垂直的 π 和 σ 轨道这个区域时,与未配对 π 电子最靠近的那个 σ 电子总是使其自旋与这个 π 电子的自旋平行。同样,静态极化也出现在共轭 π 体系的自由基中。例如,在烯丙基骨架的端碳原子上存在未配对自旋的情况下,两个成键电子采取不同的分布:如同未配对的电子一样,自旋相同的一对电子情愿处在链的两端(图7-4)。这些效应是芳香烃自由基中电子自旋共振的质子超精细分裂相互作用的原因。

然而,在7.2节我们曾经指出,描述静态自旋极化时,用词需要非常谨慎:未配对电子的自旋实际上不能把一个平行自旋的电子“拉”向它。当一个有相反自旋角动量的电子来到附近时,平行自旋的过剩只反映出在能量上是不利的情况。那么电子就应该在交换区配对,较大的Coulomb排斥也就随之而来。

现在我们来看一下分子中某些值得注意的违反Hund规则的情况。我们知道原子中有少数几个这种反常的情况(镁的 $3s\ 3d$ 组态的 1D 低于 3D)并以电子组态的简并性(多种单重态中的 $3s\ 3d$ 和 $3p^2$)来说明^[12]。但近年来有两个分子的例子也显得特别突出:扭转 90° 的乙烯(3.4节)^[13]和平面正方形的环丁烯(3.9节)^[14]。在第一种情况下,单重态比三重态大约要稳定 0.1eV ,而在第二种情况下将近 0.5eV 。

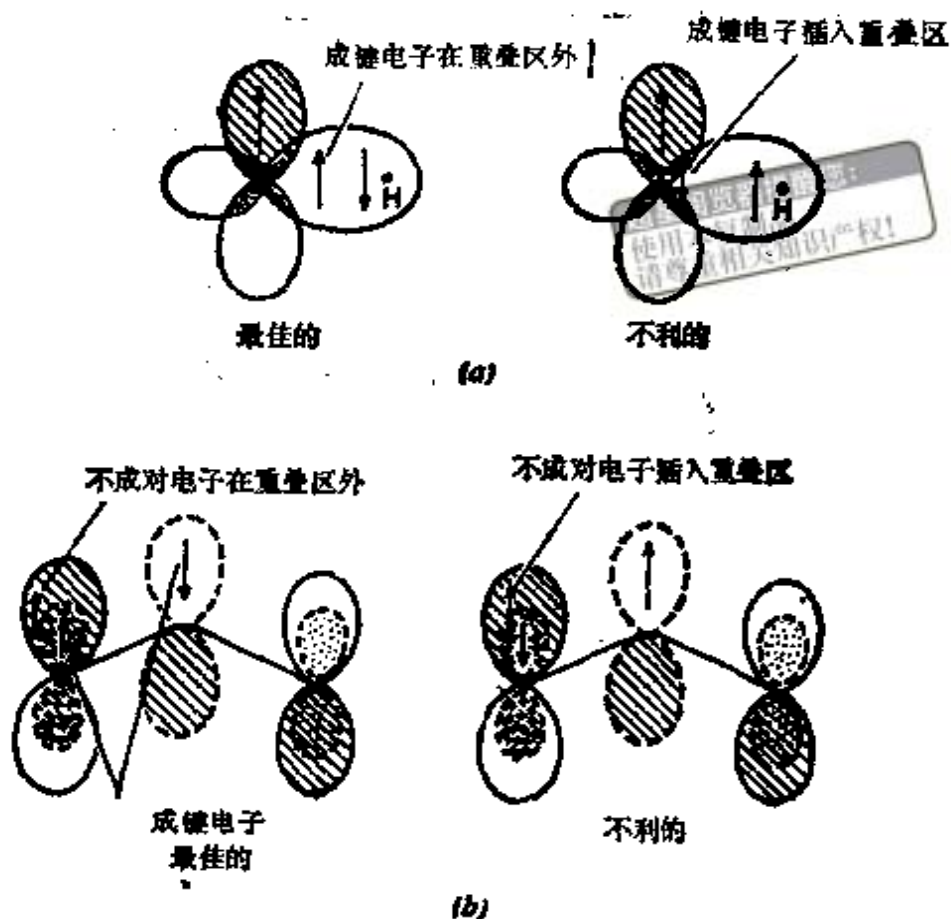


图 7-4 分子中的静电自旋极化: (a) π 自由基中的 CH 键; (b) 烯丙基自由基。在最佳状态下,不成对电子与一个成键电子处于局部三重态;在不利情况下,这些电子(处于局部单重态)或者受到不成对电子或者受到占据重叠密度区的成键电子的拖拽(当然它们可以同时占据这个区域)。在烯丙基自由基中,成键分子轨道用虚线表示,反键轨道用实线,重叠密度区用点(正)或叉(负)表示

Kollmar 和 Staemmler^[13] 用“动态”自旋极化效应的概念对这种违反 Hund 规则的情况作出透彻的解释。这个效应已示于图 7-5 中。实质上,这个分子在每个碳原子上寻找一个局部瞬时 (π, σ) 三重组态,就象在静态极化效应中的情况一样。这就自然而然地导致正交 $p\pi$ 轨道上双自由基电子实现单重态偶合。三重态的双自由基偶合不能使两个局部组态同

时都是三重的。单重态的整体极化称为动态极化。的确，与静态极化的情况相反，这里没有净自旋密度；CC 键 $\uparrow\downarrow$ 单重态的局部三重态极化抵消了另一个 CC 键单重态成分 $\downarrow\uparrow$ 的局部三重态极化。

在环丁二烯中，动态自旋极化发生在双占据的 a_{2u} 轨道¹⁾上，并且按照两个未配对的非键电子（在图 3-7 的棱形轨道中）是平行自旋还是反平行自旋而变化。如果自旋是反平行（单重态）， a_{2u} 轨道可以通过混入空的 b_{1u} 轨道（图 7-6）的某些 π 特性而劈裂成两个棱形轨道，一个填 α 电子；一个填 β 电子。自然容易想到一个 a_{2u} 电子（ α ）被“拉”向两个角落。但在三重态中，一个 a_{2u} （ α ）电子被“拉”向所有四个角落，因为两个棱形轨道包含一个 α 自旋的电子。可以产生一种径向自旋极化，它可以使 α 电子在所有四个中心上有较大的幅值而 β 电子有较小的幅值。这是相当耗费能量的。

总之，动态自旋极化会产生违反 Hund 规则的情况，动态自旋极化是一种瞬时电子相关效应，即内层轨道电子的自旋与未配对电子的自旋发生相关^[17]。这是一种轨道间的相关效应，它降低了单重态的总 Coulomb 排斥能。

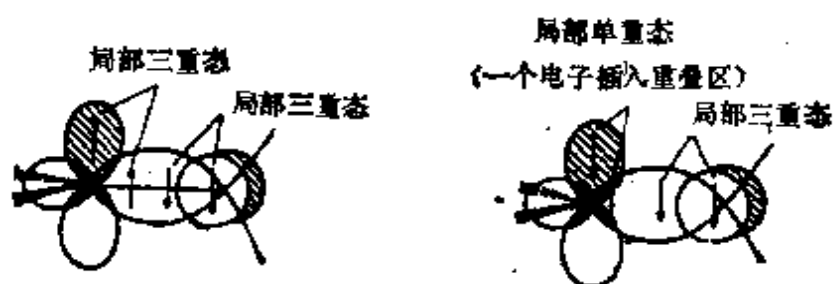


图 7-5 乙烯扭转 90° 时的动态极化：电子自旋的瞬时相关。重叠密度区阴影较深。（左）双自由基单重态；（右）双自由基三重态

1) 见文献 [14] 和 [16] (后一篇文章的图 2b 似乎将 α 和 β 电子的自由基极化弄颠倒了)。

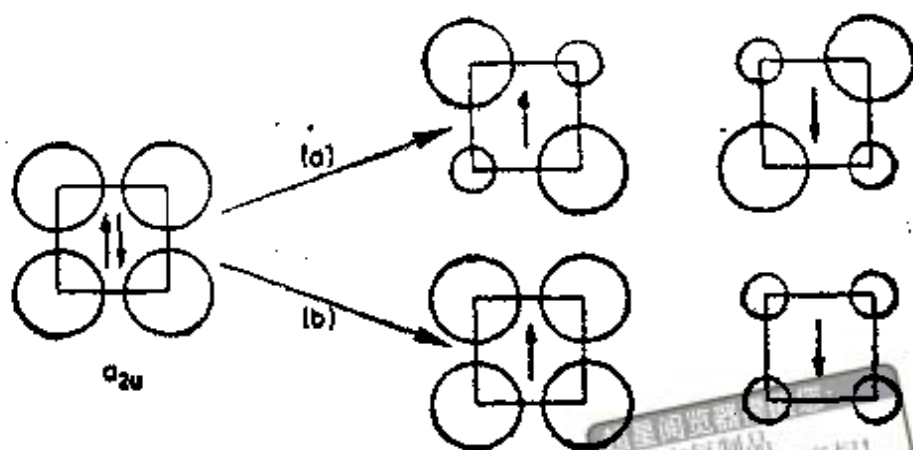
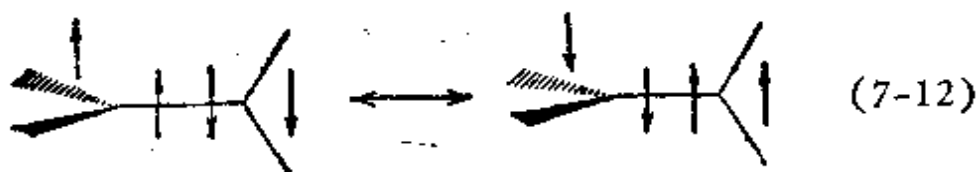


图 7-6 环丁二烯内层成键 π 轨道的动态自旋极化。外面的非键单电子与两个自旋“向上”的电子是 (a) 单重态配对的和 (b) 三重态配对的^[14]

7.4 不同类型的自旋密度波

在 7.3 节，我们看到了 Hund 规则是同一轨道组态产生的单重态和三重态之间不同电子相关导致的结果，它引起了分子中自旋采取特殊的排列，即使单重态也会这样（图 7-5）。总的净自旋密度为零，空间上任一点的净自旋密度也是零。但经过详细分析可以指出，这种零自旋密度是由于分别都有很强的自旋极化的两个等价的情况按照对称性的要求进行组合而造成的。例如，扭转 90° 的乙烯分子的单重态可以描述为



其中两个 CH_2 区域都受到很强的自旋极化的作用。在这两种贡献中，自旋“向上”和自旋“向下”分别占据不同的空间部分，每一部分的自旋波可以说在空间上每一点都有净自旋密度[图 7-7(a)]。

这种自旋波最早是由 Löwdin^[18] 为了描述共轭分子引入的,用它考虑反平行自旋之间相关,这样来构成 $\alpha(\beta)$ 自旋轨道,让它主要集中在偶数原子上;而 $\beta(\alpha)$ 自旋轨道则主要是定域在奇数的原子上. 如图 7-7(b) 所示,这些“交错”自旋波对应于“交错”自旋轨道^[19]. 在最低的 Hartree-Fock 态中,电子在轨道中是配对的,其轨道的幅值沿碳链是单调变化的,它相对于 α, β 自旋分别占据两个不同交错轨道的这个新态来说是不稳定的(这种“三重态不稳定性”,见 3.1 节). 有正确对称性匹配的基态是这样两种可能性,即偶数原子上有 α 自旋和奇数原子上有 α 自旋的线性组合.

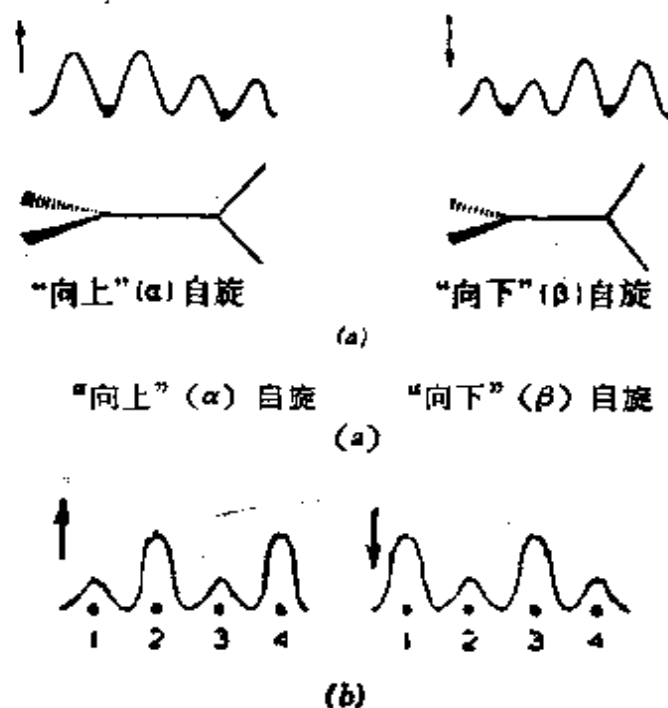


图 7-7 (a) 在旋转 90° 乙烯中的 [沿 H_2CCH_2 骨架的幅值用一维示意图表示, 见 (7-12) 式] (b) 在直链中(“交错”自旋波)^[19] 的自旋波

Yamaguchi^[20,21] 曾经使用 Heisenberg Hamilton 算符对有机自由基中的自旋波进行了广泛的研究. 我们在 7.5 节中将讨论 Heisenberg Hamilton 算符以及分子轨道理论^[22]. 在环状

π 自由基(例如环戊二烯基自由基)中,已经证明其基态自旋结构是“扭转的”或“螺旋的”^[23-25](图 7-8),若第一个原子上的自旋沿 z 轴方向,第二个原子上的自旋则与 z 轴成 $2\pi/5$ 角,第三个原子上的成 $4\pi/5$ 角(或 $-\pi/5$),第四个原子上的成 $6\pi/5$ 角(或 $\pi/5$),第五个原子上的成 $8\pi/5$ 角(或 $-2\pi/5$)。这些向量都在一个平面上,它们的向量和为零,正四面体构型的 H_2 双自由基有类似的情况,也是四个自旋向量加起来等于零(图 7-9)。

在基态二重态混合有单激发组态的情况下^{[22] 1)},这些特殊的扭转自旋密度波是与正常的限制 Hartree-Fock 波函数(1-23)的“不稳定性”相对应的,最好是取(1-22)型的非限制 Hartree-Fock 解。实质上,非键轨道中的未配对自旋电子会使内层电子对极化,如果使(1-23)变得不稳定的组态所包含的激发(电子从占据轨道到空轨道)没有使自旋取向是倒转的,那么(1-22)中的轨道“不同自旋有不同的轨道”,与交错轨道类似, α 电子和它的 β 配对体(以前是配对的)现在偏向于

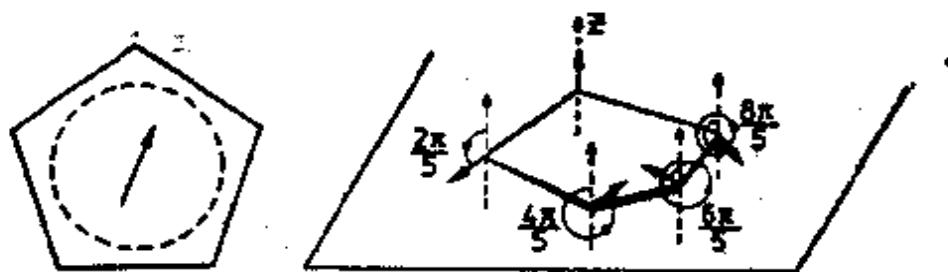


图 7-8 环戊二烯自由基及其扭转自旋波^[23] (右手系自旋向量都处在同一平面上,并且加起来为零)

占据不同的空间部分,对于三电子三原子链[图 7-10(a)],这些“ M_s 调制的”自旋轨道由下式给出

1) Brillouin 的理论^[24]要求 Hartree-Fock 解对于单激发组态的一个小的混合是稳定的。

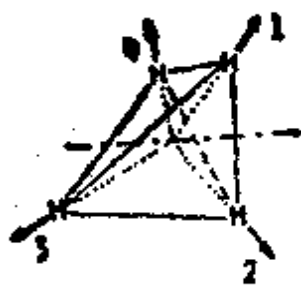


图 7-9 正四面体 H_s 体系中的自旋向量^[20]

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \left[\cos\left(\frac{1}{2}\lambda\right)\phi_1 + \sin\left(\frac{1}{2}\lambda\right)\phi_3 \right] \alpha \\ \chi_1 &= \left[\cos\left(\frac{1}{2}\lambda\right)\phi_1 - \sin\left(\frac{1}{2}\lambda\right)\phi_3 \right] \beta \\ \chi_2 &= \phi_2 \end{aligned} \quad (7-13)$$

这里的 ϕ_1 , ϕ_2 和 ϕ_3 是通常的链状烯丙基的分子轨道。轨道 χ_1 , χ_1' 和 χ_2 类似于交错自旋密度波。

另一方面,如果限制的 Hartree-Fock 函数对改变自旋取向的激发(未配对的有相同自旋的电子由占据轨道转移到空轨道时自旋倒转)是不稳定的,那么(1-22)中相应的自旋轨道解则是 α 自旋轨道部分和 β 自旋轨道部分的混合^[22]。对于三原子链,我们有

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \left[\cos\left(\frac{1}{2}\lambda\right)\phi_1 \right] \alpha + \left[\sin\left(\frac{1}{2}\lambda\right)\phi_3 \right] \beta \\ \mu_1' &= \left[\cos\left(\frac{1}{2}\lambda\right)\phi_1 \right] \beta + \left[\sin\left(\frac{1}{2}\lambda\right)\phi_3 \right] \alpha \\ \mu_2 &= \phi_2 \frac{(\alpha + \beta)}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (7-14)$$

相应的自旋密度波称为“ M_x 调制的”^[22]。波函数必须投影到 S_x 上以便重新获得 Hamilton 算符和自旋算符的正确对易性质。

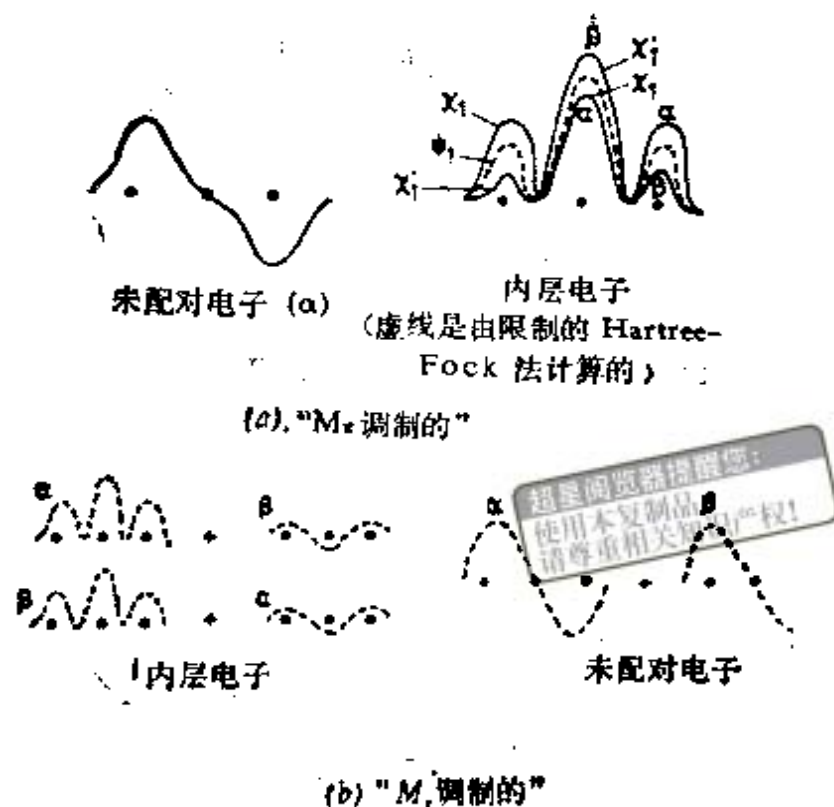


图 7-10 三电子三原子链的不同类型的自旋密度波

最一般的轨道是 M_x^- 和 M_y^- 调制的自旋密度波的组合^[27]，毫不意外，它们是类似于图 7-8 和图 7-9 所示的“螺旋的”或“扭转的”自旋密度波。这个自旋密度在 x 和 y 两个方向上进行调制。然而，必须记住，这种解不是 S^2 的正确本征函数。例如，这一点可以说明为什么在环戊二烯自由基中似乎找不到完整的自旋；在给出这些扭转解的物理意义之前我们必须十分谨慎。

7.5 Heisenberg Hamilton 算符及其应用

虽然两个未配对电子之间的相互作用是纯静电的（有微小的磁效应），由 7.1 节中(7-9)式的结果可知，最低三重态和单重态之间的能量差仅与自旋多重性有关，这一结论激励一些开创者写出“形式的”或“唯象的”、仅与自旋有关的 Hami-

lton 算符。最著名的唯象 Hamilton 算符是由 Heisenberg^[28], Dirac^[29] 和 Van Vleck^[30] 提出的。对于原来是二重态的一组自由基的情况;将相互作用 Hamilton 算符写成

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (7-15)$$

其中 J_{ij} 是不同自由基中心上(轨道不确定)的未配对电子 i 和 j 之间负的价键交换积分,各自的角动量算符为 \mathbf{S}_i 和 \mathbf{S}_j 。

两个电子时,可以把算符 $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ 表示为

$$-2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = -J(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2) \quad (7-16)$$

这里 $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ 是总自旋角动量算符,其本征值为 S 。当两个自旋算符 \mathbf{S}_1 和 \mathbf{S}_2 的本征值为 $S_1 = \frac{1}{2}$, $S_2 = \frac{1}{2}$ 时, \mathcal{H}

的期望值是

$$E = -J[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)] \quad (7-17)$$

因此,三重态与单重态的能量差是

$$E_{\text{三重态}} - E_{\text{单重态}} = -J[S_{\text{三重态}}(S_{\text{三重态}}+1) - S_{\text{单重态}}(S_{\text{单重态}}+1)] \quad (7-18)$$

这个能量差确实等于 $-2J$, 这与价键理论的结果一致。

Heisenberg Hamilton 算符仅给出了单重态和三重态之间的“交换”劈裂,不是其正确的总能量,它们的计算结果分别为 $(3/2)J$ 和 $-(1/2)J$ (与 7-7 比较)。写出完整的自旋 Hamilton 算符是可能的,即它能够通过把一个适当的常数项直接加到(7-15)式来得到这些能量。对于两个电子的情况,这个修正的自旋 Hamilton 算符为^[31]

$$\mathcal{H}_{\text{spin}} = Q - J\left(\frac{1}{2} + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\right) \quad (7-19)$$

对自旋单重态的本征函数它给出的能量为 $Q + J$, 而对自旋三重态的本征函数则为 $Q - J$, 应该时刻记住,虽然 Hamilton

算符(7-15)和(7-19)提出了电子自旋的真实向量偶合,但事实上不存在这种具体的偶合。在两个自由基中心^[31,32]有非正交轨道的情况下,或者除了有自旋角动量还有轨道角动量^[33]的情况下,Heisenberg Hamilton 算符可以得到改善。

Yamaguchi^[20]曾给出一个有启发性的例子,说明 Heisenberg Hamilton 算符在确定三个未配对电子体系所允许的自旋结构方面的应用。他考虑的是由三个原子组成的三角形体系,每一个原子上都有一个未配对的自旋向量——象在自由基加成反应中那样。自旋向量的模型和坐标轴示于图 7-11。假定每个自旋 S_i 是一个以 μ_i 为单位向量,大小为 S_i 的经典向量¹⁾。第三个电子的 S_3 的轴选为 z 轴,其它两个自旋向量放在 xz 平面内。假定体系的能量纯粹由交换产生的(在价键意义上),从(7-15)式,我们有

$$E = -2S^2[J \cos(\theta_2 - \theta_1) + J_1 \cos \theta_1 + J_2 \cos \theta_2] \quad (7-20)$$

式中三个自旋的大小都是 S (注意: S 是自旋大小而与自旋算符 S^2 无关)。按照 Yamaguchi 的做法,我们规定相对于 θ_1 和 θ_2 的小的改变这个能量处于稳定点,因此

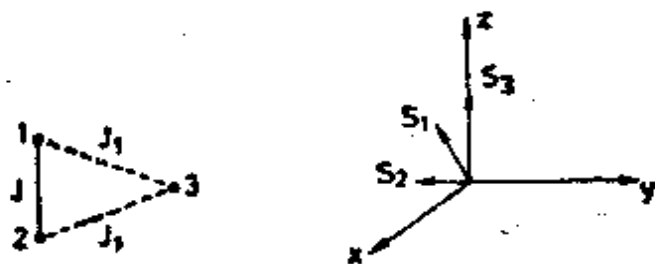


图 7-11 三角形三原子体系(交换积分)和自旋向量的坐标轴选取(三个自旋向量都在 xz 平面上)

- 1) 在这种经典 Heisenberg 模型下,自旋基函数 $\alpha_1\beta_2\alpha_3$, $\beta_1\alpha_2\alpha_3$ 和 $\alpha_1\alpha_2\beta_3$ 都不是算符 S^2 的本征函数。早些时候,文献[21]的局量子 Heisenberg 模型,自旋函数适当组合是 S^2 和 S_z 的本征函数。

$$\begin{aligned} J \sin(\theta_2 - \theta_1) - J_1 \sin \theta_1 &= 0 \\ -J \sin(\theta_2 - \theta_1) - J_1 \sin \theta_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7-21)$$

可先用两式相加,再用两式相减来解联立方程(7-21)。

第一个解是

$$\sin \theta_1 = -\sin \theta_2 = 0$$

$$\text{由此给出} \begin{cases} \theta_1 = \pi, \theta_2 = 0 \text{ (I) 和 } \theta_1 = 0, \theta_2 = \pi \text{ (II)} \\ \theta_1 = \theta_2 = \pi \text{ (III) 或 } 0 \text{ (IV)} \end{cases} \quad (7-22a)$$

相应的自旋排列已示于图 7-12 (I—IV)。所有自旋向量都与 z 轴平行; 自旋结构是 7.4 节所描述的那种“轴向” M_s 调制的自旋密度波。在 I 和 II 中, 原子 3 与单重态分子 12 相互作用

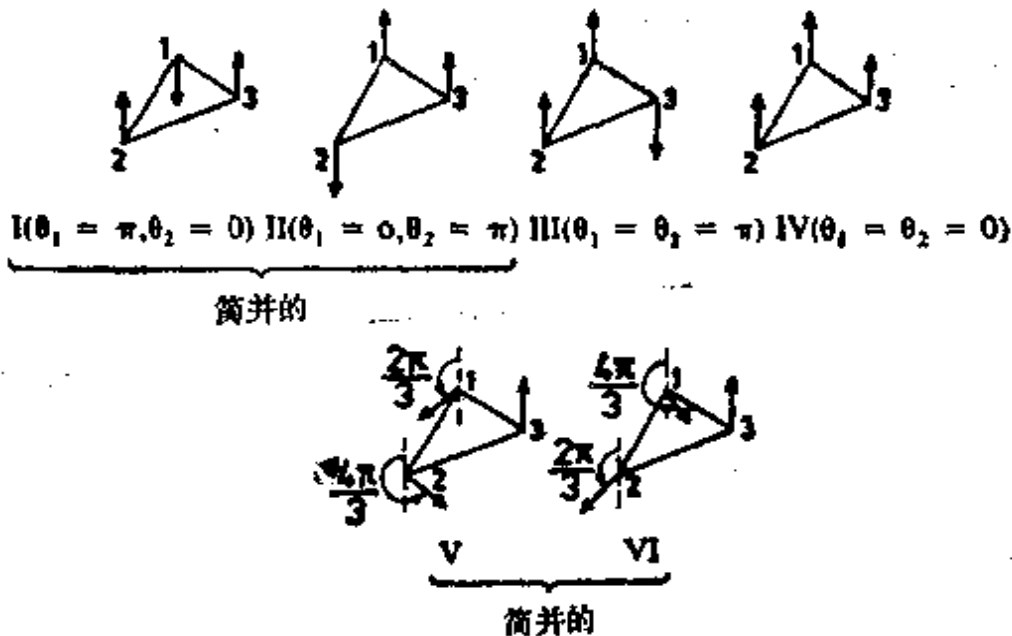


图 7-12 三电子三角形体系的自旋排列^[20]

用给出二重态; 在 III 和 IV 中, 原子 3 与三重态分子相互作用给出第二个二重态和一个四重态。第二个解为

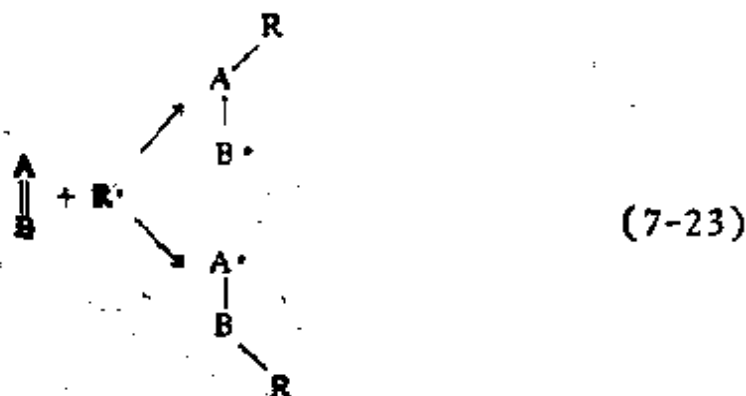
$$\begin{aligned} \sin \theta_1 &= -\sin \theta_2; \quad \cos \theta_1 = \cos \theta_2 \\ &= -\frac{J_1}{2J} > \left(\left| \frac{J_1}{2J} \right| \leq 1 \right) \end{aligned} \quad (7-22b)$$

对于等边三角形 ($J_1 = J$) 的情况, 由此给出简并的解 $\theta_1 = 2\pi/3$, $\theta_2 = 4\pi/3$, 和 $\theta_1 = 4\pi/3$, $\theta_2 = 2\pi/3$. 自旋向量不再沿 z 轴取向. 相应的自旋结构是与环戊二烯自由基 (图 7-8) 同样类型的“扭转”自旋密度波, 见图 7-12 中的 V 和 VI.

对四个自旋向量的一般情况也作过处理^[34]; 在 7.6 节将给出这个方法应用到三电子体系的实际能量研究.

7.6 自由基反应的基本处理方法

在 7.5 节中, 我们已经指出, 一个有未配对电子的中心按三角形逼近一个双原子分子, 这个双原子分子的每一个原子也带一个未配对电子. 这种逼近方式就是一个自由基在一个双键上进行加成反应的简单模型.



等腰三角形逼近

通过计算图 7-12 所示的自旋结构的实际能量可以进一步探究这个经典的 Heisenberg 模型. 在这种具有 C_{2v} 对称性的等腰三角形的特定情况下, 对于第一个二重态 (I 和 II)、第二个二重态 (III) 和四重态 (IV) 分别进行计算是合理的, 因为不存在两个二重态之间 Hamilton 算符的非对角元素. 令

$$\frac{J_1}{J} = x \quad (7-24)$$

是这种等腰三角形逼近方式中唯一的一个参数，接近过程中反应物不会优先加到分子的哪一边上。根据(7-20)，(7-22)和(7-24)得出能量解为^[20](包括不同共振结构的贡献)

$$\begin{aligned} -\frac{E_1}{2JS^2} &= -1 \quad (\text{结构 I} \leftrightarrow \text{II}) \\ -\frac{E_2}{2JS^2} &= -2x + 1 \quad (\text{结构 III}) \\ -\frac{E_3}{2JS^2} &= +2x + 1 \quad (\text{结构 IV; 四重态}) \\ -\frac{E_4}{2JS^2} &= -\frac{1}{2}x^2 - 1 \quad (\text{结构 V} \leftrightarrow \text{VI}) \end{aligned} \quad (7-25)$$

相应的能量图表示在图 7-13 中(仅考虑 $x > 0$ 的值，因为价键交换积分是负的，只在极罕见的情况下是例外的，例如在同一个中心上有两个正交的原子轨道)¹⁾。

$x = 0$ 时，我们得到孤立分子分别处于单重态和三重态时的能量。当单电子自由基中心逼近时，与单重态的相互作用较小(一种不利的配对，一种有利的配对)。二重基态一开始相应于由单重态与未配对电子的原子相遇形成的态 1。但三重态由于它的两个自旋取向以有利的方式与未配对的电子配对，所以是非常稳定的。因此，较高的、由三重态与未配对电子的原子相遇形成的二重态 2 被强烈稳定化，并立刻变成基态。因此这个反应可以进行，表现活化能为零(开始沿着 1，然后沿着 2)；相距较远时，未配对电子与单重态分子(I 和 II) 偶合，相距较近再与三重态(III) 偶合。图 7-13 表明，这

1) 注意：在 $x = 0$ 处，分子的三重态 III 的能量为 $-2JS^2$ ，分子单重态 I 和 II 的能量是 $+2JS^2$ ，而不是(7-17)给出的 $-(1/2)J$ 和 $(3/2)J$ 。

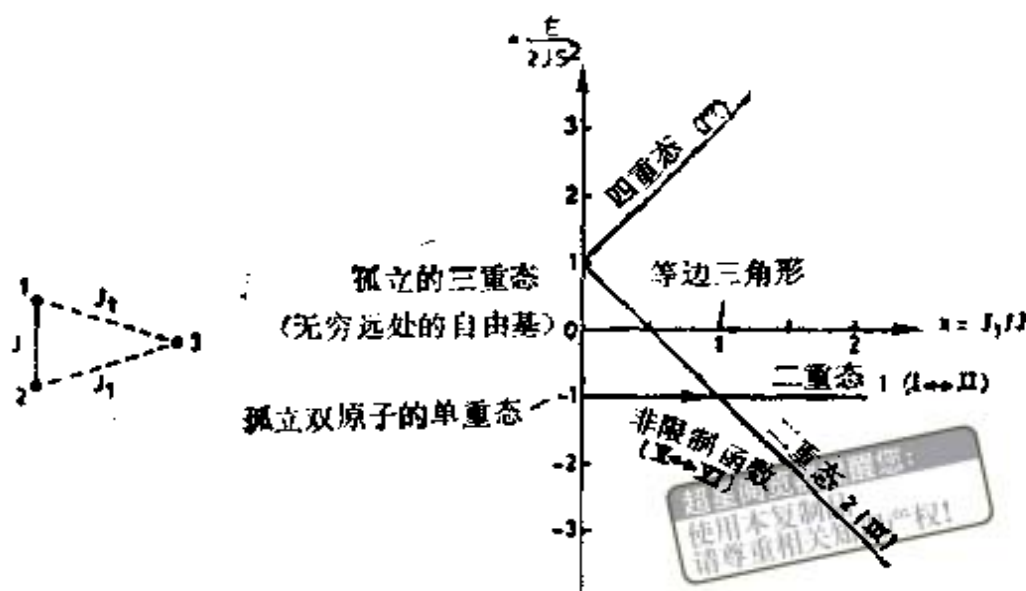


图 7-13 中心 3 按等腰三角形逼近键 1—2 时^[26,27], 经典 Heisenberg 能量的函数关系, 自旋结构见图 7-12, 请与图 7-14 进行比较(共线的, 量子 Heisenberg 模型)

个体系更好的解是起先采取扭转自旋结构 V 或 VI, 这样, 在整个反应过程中它就会保持在基态上(图 7-13 虚线). 这就是说, 由 (7-14) 那样的轨道组成的非限制 Hartree-Fock 函数(但要适合三角形键^[27]) 所给出的能量要比由限制 Hartree-Fock 函数得到的能量 (I-III) 要好些. 然而, 这种 UHF 函数具有 7.4 节末所谈到的局限性.

用完整的价键法^[35]同样研究这个三角形自由基加成反应时, 在两个二重态相交面以前的这段反应途径上出现一个明显的势垒, 这个势垒在简单 Heisenberg 处理中是不出现的.

共线逼近

Heisenberg 模型也可用于¹⁾ 自由基中心 3 按共线方式逼近分子 1 2, 在自由基消去反应中就可能出现这种情况. 然而,

1) 见文献[21]中的量子 Heisenberg 模型, 也见本书 250 页注.

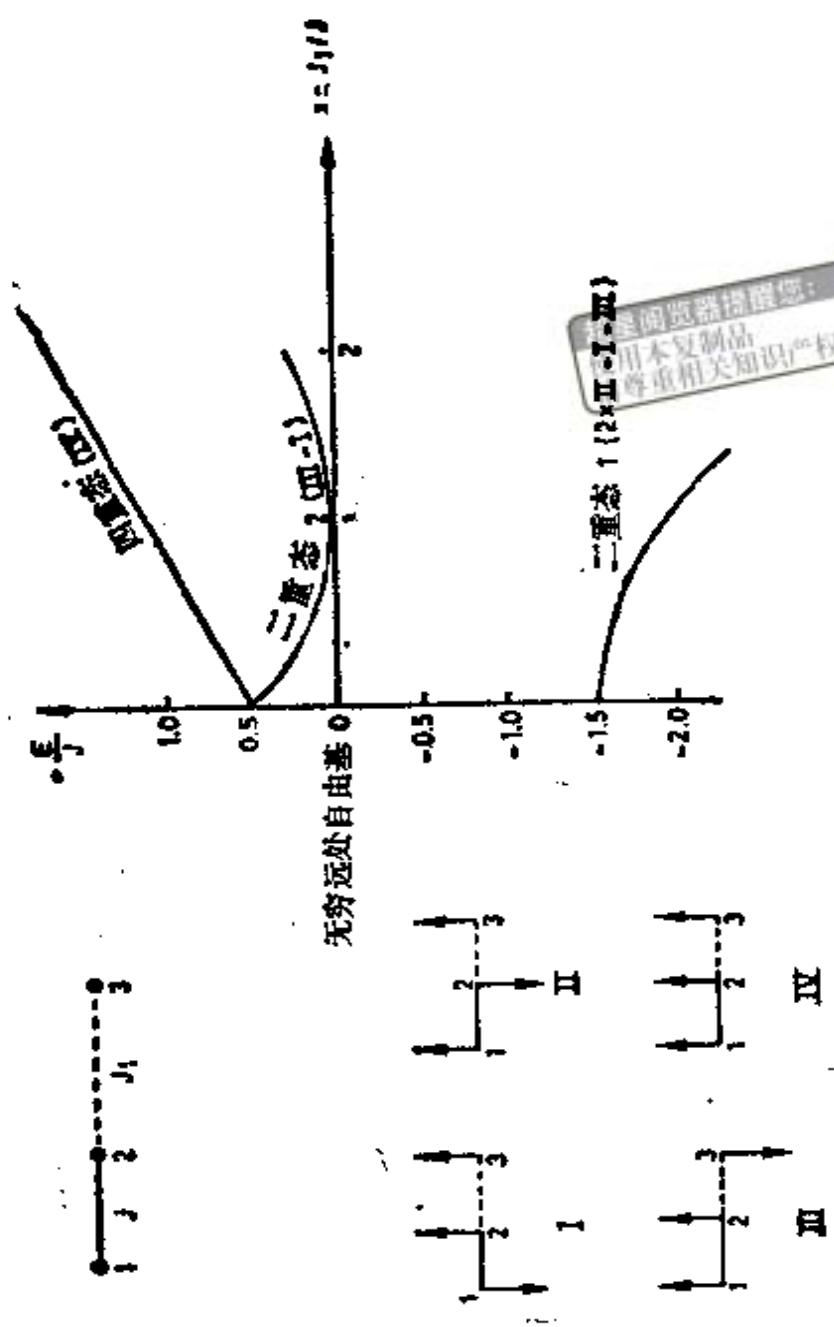


图 7-14 中心 3 共线地逼近键 12 时¹³, 量子 Heisenberg 能量的函数关系, 同时将自旋结构(右手系)对每个态的数值贡献表示出来. 请与图 7-13 进行比较(三角形经典 Heisenberg 模型)

即使用(7-20)式的求导可以得到自旋结构，而相应的自旋本征函数之间的 \mathcal{H} 的非对角矩阵元不为零也不允许用(7-20)去计算本征值。计算这些能量需要对不同自旋结构之间完整的 Hamilton 矩阵进行对角化。对图 7-14 所给出的典型逼近方式，其结果为^[24]

$$\begin{aligned}
 -\frac{E_1}{J} &= -\frac{1}{2}(1+x) - (x^2 - x + 1)^{1/2} \\
 -\frac{E_2}{J} &= -\frac{1}{2}(1+x) + (x^2 - x + 1)^{1/2}, \quad x = \frac{J_1}{J} \\
 -\frac{E_3}{J} &= \frac{1}{2}(1+x)
 \end{aligned} \quad (7-26)$$

超星阅读器扫描
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

不同自旋结构对三个态的贡献以及能量的函数关系也表示在图 7-14 中。处于二重基态时，这个吸收反应会不受阻碍地进行，更精确的计算表明在 $x = \frac{1}{2}$ 处有一个较小的势垒。

最后，应当指出，利用图 7-12 和图 7-14 中讨论的不同的自旋结构，可以画出三自由基反应的态相关图^[36]。画图时需遵循的一条原理是自旋结构的“磁点群”在整个反应途径上应当保持不变。

7.7 超交换

除了未配对电子之间的直接交换效应外，借助插入电子对还可以产生间接交换。自 1934 年^[37]，为控制两个顺磁阳离子之间的相互作用在磁绝缘体中插入反磁阴离子以来，就已经知道这种“超交换”了。即使两个顺磁性中心之间直接相互作用是微不足道的，但中间的反磁离子也会促使两个中心之间产生可观的交换分裂^[38]；两个中心上的自旋变成偶合的了。

这种超交换的最简单模型是两个未配对电子通过一个中间电子对发生的偶合（“三中心、四电子模型”）。这个模型示

3
2
1

于图 7-15. Kramers 的早期处理采用 Heisenberg 型 Hamilton 算符作为微扰,即通过两个中间激发态使初态 i (末端自旋反平行)与终态 f^* (末端自旋交换)发生偶合:

A	C	B	
↑	↑↓	↓	初态 i
\ominus ↑↓	\oplus ↑	↓	激发态 μ
\ominus ↑↓	\oplus ↓	↑	激发态 μ'
↓	↑↓	↑	终态 f

(7-27)

在 Kramers 的理论中,超交换需要同时插入两个激发态 μ 和 μ' (通过偶合 $i \rightsquigarrow \mu \rightsquigarrow \mu' \rightsquigarrow f$; 直接偶合 $i \rightsquigarrow \mu'$ 或 $\mu \rightsquigarrow f$ 是禁阻的,因为这些态的差别超过了一个电子从一个离子到相邻离子的直接转移或相邻离子对上两个电子的直接交换). 因此,这是三级微扰效应. 包含极化激发组态也是 Anderson 处理超交换方法的核心^[39]; Jansen^[40] 曾做过完全价键处理.



图 7-15 超交换的三中心四电子模型

超交换的分子轨道处理需要首先研究两个中心 A 和 B 之间的直接交换^[32,41]. 按照 Kahn 和 Briat^[32]的方法,我们从单重态-三重态能量差的精确表示式入手,由(7-7)我们得到

$$\Delta E_{3-1} = -\frac{2(J - QS_{AB}^2)}{1 - S_{AB}^4} \quad (7-28)$$

式中 J 和 Q 分别由(7-6)和(7-8)定义. 引入分子轨道

* 原书漏掉 / ——译者注.

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \frac{\psi_A + \psi_B}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} \\ \psi_- &= \frac{\psi_A - \psi_B}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}}\end{aligned}\quad (7-29)$$

Kahn 和 Briat 指出,能量差可以转换成大家熟悉的与分子轨道参数有关的表达式

$$\begin{aligned}\Delta E_{3-1} &= -\frac{2(J_{AB}^{MO} - K_{AB}^{MO}S_{AB}^2)}{1 - S_{AB}^2} \\ &+ \frac{2S_{AB}(\epsilon_- - \epsilon_+)}{1 + S_{AB}^2}\end{aligned}\quad (7-30)$$

在(7-30)中, J_{AB}^{MO} 是分子轨道型 ψ_A 和 ψ_B 的双电子 Coulomb 积分, K_{AB}^{MO} 是分子轨道型双电子交换积分(见表 1-2 的注 a); ϵ_- 和 ϵ_+ 分别代表通常的 Hartree-Fock 型分子轨道 ψ_- 和 ψ_+ 的能量[见(1-19)]。

这种能量差的分子轨道表示式有两个相反的贡献: (1) 一项是负贡献(Coulomb 积分是 J_{AB}^{MO} 是正的), 它将导致三重基态(仅由双电子项产生); (2) 一项是正贡献(两个中心 A 和 B 的反键能量 ϵ_- 永远处于成键能量 ϵ_+ 之上) 就会导致正常的单重基态。它基本上与原子轨道的重叠成正比。现在我们来看法键表达式 $\Delta E_{3-1} \approx -2J$ 和 Heisenberg Hamilton 算符 $\mathcal{H} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ 是如何使人误解的, 因为它们都试图用双电子起因说明三重态-单重态的能量差。方程(7-30)表明单电子重叠是主要因素, 正如大家熟知的根据简单分子轨道理论所得出的结论那样。

现在让我们回到四电子三中心的情况^[42]。图 7-16 表示出, 被一个有 s 价轨道配位体所桥联的两个相同金属离子的线型体系模型。这两个金属离子的 d_{z^2} 轨道上都有一个未配对电子。令 Δ 为 d_A, d_B 与 s 轨道之间大的正能量差, 轨道 d_A

和 d_B 通过与 s 轨道的重叠, 以负的反键方式混入自身一小部分 s 成分

$$\begin{cases} d'_A = d_A + \frac{\beta}{\Delta} s, & \beta = \langle d_A | \mathcal{H} | s \rangle \\ d'_B = d_B + \frac{\beta}{\Delta} s, & = \langle d_B | \mathcal{H} | s \rangle < 0 \end{cases} \quad (7-31)$$

式中 \mathcal{H} 是总 Hamilton 算符, Charlot 和 Kahn 现在把这些微扰轨道当成“磁轨道”, 这种轨道可用于处理离子 A 和 B 的双中心问题, 在前面就是这样讨论的. A 和 B 重叠积分变成

$$S'_{AB} = \int d'_A d'_B d\tau \approx \frac{\beta}{\Delta} (S_{d_A, s} + S_{d_B, s}) \quad (7-32)$$

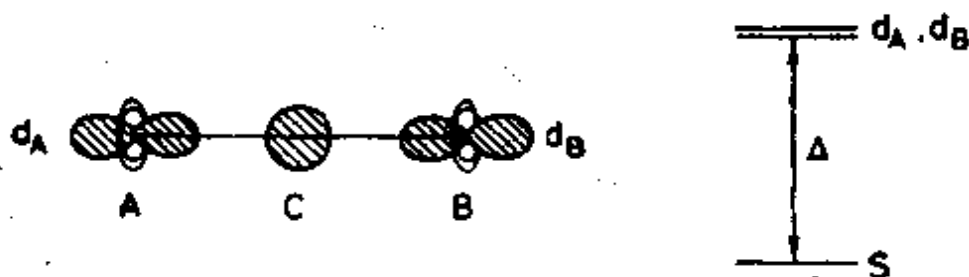


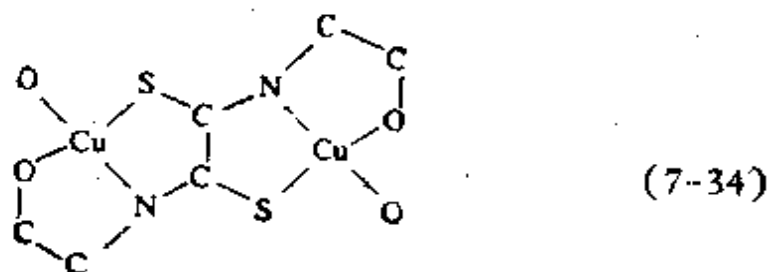
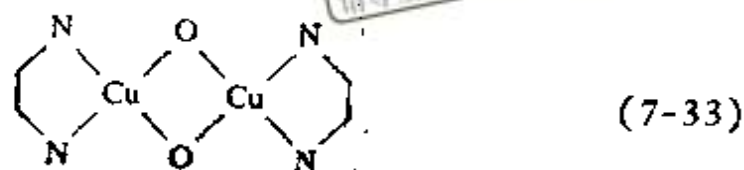
图 7-16 两个模型离子 (d_{σ} 轨道) 被一个非金属中心桥联

如果中间插入几个轨道[进一步看 (7-31a)], 这个积分就不一定是正的了. 类似地, 在有桥式中心的情况下, 这时的能量差 $\epsilon'_- - \epsilon'_+$ 指的是分子轨道 $\psi'_- = d_A - d_B$ 和 $\psi'_+ = d_A + \frac{\beta}{\Delta} s + d_B$ 的能量差, 这些轨道完全离域于插入轨道. 方程 (7-30) 的第二项就以这些新的量来确定 $\Delta E_{3,-}$ 的符号.

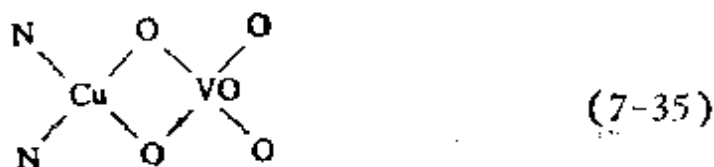
7.8 双核桥联络合物的铁磁性和反铁磁性

间接交换的分子轨道理论是了解双核和多核桥联络合物的铁磁性和反铁磁性的指南. 在这种特殊的络合物中, 金属

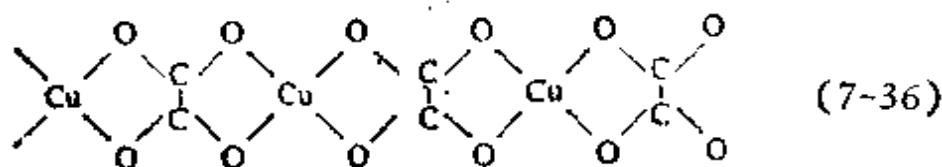
离子是通过象氧和氮这样的带孤对电子的原子用双桥键联结起来。这种例子有同核络合物^[42-45]



异核络合物^[46]



和多核草酸铜^[47]



对磁性的预测要依赖于三重态-单重态能量差的方程(7-30)应用到金属离子磁轨道(7-31)的情况, 每个金属离子的“磁轨道”都部分地向这个离子周围的配位体离域。关键的数量是重叠 S_{AB} (7-32), 双电子排斥积分 J_{AB}

$$J_{AB} = \int d_A^2(1) \frac{1}{r_{12}} d_B^2(2) dT_1 dT_2 \quad (7-37)$$

和建立在整个四个相互作用中心上的完全离域分子轨道之间

的能量差($\epsilon'_- - \epsilon'_+$)。在这种金属体系中,金属的自旋向上和向下交替排列,(正常)单重基态就是常说的反铁磁性的情况,三重基态,意指整个链上的自旋都是平行的,就是所谓的铁磁性的情况。实际上,某些铁磁性成分可能不是由大的双电子积分 J'_{AB} 引起的,而是由(7-30)式的单电子“反铁磁性”项 $2S'_{AB}(\epsilon'_- - \epsilon'_+)/ (1 + S'^2_{AB})$ 很小(由于小的重叠或小的能量间隙)造成的。

在化合物(7-33)中,半空的铜轨道是 $d_{x^2-y^2}$, 它们与两个不同的桥配位体轨道进行重叠; 相应的同相的和反相的分子轨道已示于图 7-17 中, 当铜-氧-铜夹角为 104° 时, 该化合物是反铁磁性的 ($\Delta E_{3-1} = 509\text{cm}^{-1}$), 但当夹角为 96° 时, 它

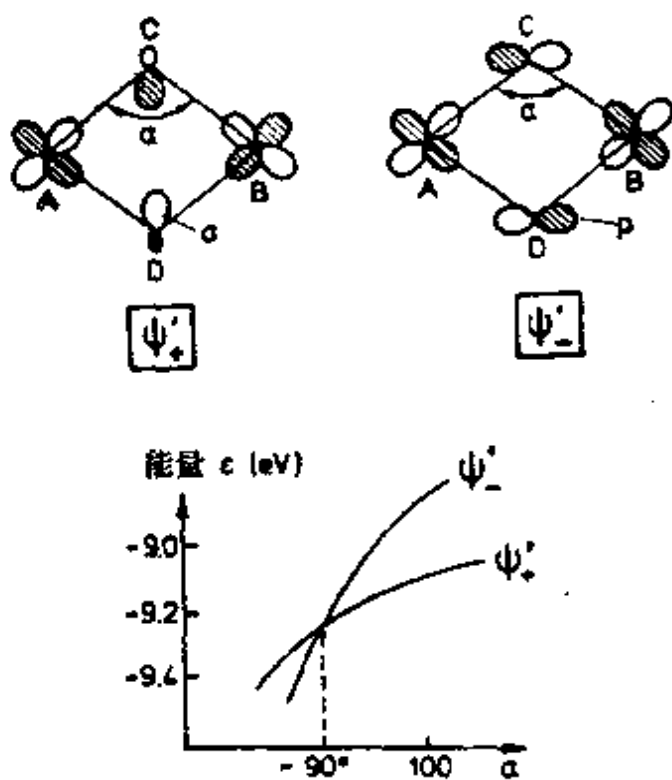


图 7-17 四中心体系 Cu-O-Cu 的对称和反对称分子轨道; 以 α 为函数的能量行为^[44]

就是铁磁性的 ($\Delta E_{3-1} = -172\text{cm}^{-1}$)^[43]。确实,随着这个角的闭合, $d_{x^2-y^2}$ 和桥配体的 p 轨道之间的重叠增大, ψ_- 能量比 ψ_+ 能量降低得快(图 7-17)。

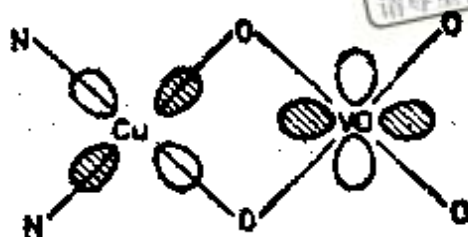


图 7-18 化合物(7-35)中的金属轨道

能量空隙 $\epsilon_- - \epsilon_+$ 变得很小, 并且(7-30)中的“铁磁性”双电子项处于支配地位^[44]。角度再小时, $\epsilon_- - \epsilon_+$ 就会变号, 但这两个“磁轨道”

$$d'_A = d_A + \frac{\beta_\sigma}{\Delta_\sigma} \sigma - \frac{\beta_p}{\Delta_p} p \quad (7-31a)$$

$$d'_B = d_B + \frac{\beta_\sigma}{\Delta_\sigma} \sigma - \frac{\beta_p}{\Delta_p} p$$

之间 S'_{AB} 的符号也同时跟着改变 (d_A 和 p 之间的重叠与 d_A 和 σ 之间的重叠符号相反)。

在(7-34)型分子中, 尽管 Cu—Cu 距离较大 (5.6\AA), 仍然可以观测出反铁磁性^[45]。这是由于金属轨道通过硫的共面 p 轨道与另一个金属轨道产生较大的“透过键”的相互作用^[46], 从而确保有较大的 (0.6eV) ($\epsilon_- - \epsilon_+$) 能量差和(7-30)中反铁磁性的第二项占绝对优势。 ΔE_{3-1} 的观测值为 594cm^{-1} ^[47]。

当两个金属中心不相同, 两个轨道 d_A 和 d_B 的对称性可能是正交的, 就象图 7-18 所示的(7-35)化合物的情况。这里 S'_{AB} 为零, 偶合则变成了纯铁磁性的 ($\Delta E_{3-1} =$

1) 某些作者^[45-47] 给出的实验值 J 恰好等于单重态-三重态的分裂能, 不是象(7-9)和(7-28)要求的那样, 是这个分裂能的一半

-118 cm^{-1})¹⁾。然而,研究这种异核体系时,需要仔细考虑另一个因素,两个金属轨道之间的局部能量差,它最后能使反铁磁性回变(电子在较低 d 轨道中配对)。

最后,在多核草酸铜(7-36)中,观测到的反铁磁性分裂 ($\Delta E_{3-1} = 291 \text{ cm}^{-1}$)²⁾ 已用分子轨道理论进行过分析并证明与提出的 Cu—Cu 距离为 5.14 \AA 的带状结构是一致的。在上边的原子上引入面外的轴向配位体 NH_3 可以使金属轨道有一定程度的改变(这时它们在分子平面上分布的较少),以致它与桥联氧原子的重叠下降到很小的值。同时,观测的三重态-单重态分裂^[47]下降 15 cm^{-1} !

7.9 自旋-轨道耦合: 一般性质

自旋-轨道耦合是允许分子从三重态向单重态转变或者相反转变的主要物理因素。当光谱态之间发生系间窜跃^[49,50],以及在惰性气体存在时^[51],反应中间体因碰撞而诱导的三重态向单重态过渡,或者当有机双自由基发生三重态与单重态的相互转变时,就可能发生这个过程。这里我们讨论最后这个性质^[52,53],它在很多化学反应的机理研究中起重要作用。

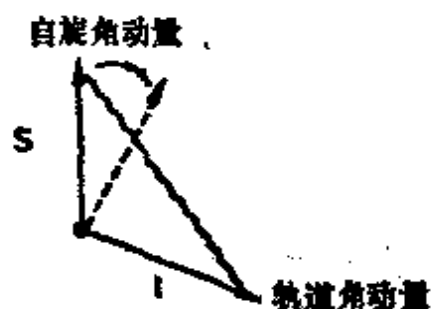


图 7-19 自旋-轨道耦合的图解表示法,自旋角动量在与轨道角动量的相互作用下被拖着转动

1) 同 263 页注 1)。

2) 同上。

自旋-轨道耦合的 Hamilton 算符,在忽略小的双电子效应的近似下,如象电子自旋与其它电子轨道间的耦合,可以写成单电子项之和

$$\mathcal{H}_{\text{自旋-轨道}} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_i \sum_{k \neq i} \frac{Z_i}{r_{ik}^3} \mathbf{l}_k \cdot \mathbf{S}_k \quad (7-38)$$

每一项里都包含电子 k 的轨道角动量 \mathbf{l}_k 与同一电子的自旋角动量 \mathbf{S}_k 的标量积。也包含第 i 个核的核电荷 Z_i 和电子-核间距离 r_{ik} 。

实际上,正如 Kauzmann 精辟地指出的那样(文献[1], p. 349), (7-38)可以按下列方式加以解释。电子轨道运动的磁矩与电子自旋的磁矩发生磁相互作用。这种相互作用好象在两个分子间有一个弹簧,使轨道磁矩拉着自旋磁矩转向(图 7-19)。这种效应对重原子(因子 Z_i) 特别重要,因为当我们关心在电子位置上发生什么变化时,电子绕核的轨道运动与核“绕”电子的运动是等价的。

因此,自旋-轨道耦合有能力将 α 取向的自旋翻过来变成 β 取向,从而造成单重态与三重态之间的转换。周密地观察表明,无论是哪种态都不要轨道角动量固定不变;这种伴随有自旋取向反转的瞬时轨道角动量变化足以诱发这个过程。改变了自旋取向的电子又足以离开它原来的原子轨道或分子轨道进入一个新的轨道,以致于造成短暂的轨道角动量变化。理想情况是电子从一个 p 轨道转移到与之正交的 p 轨道(图 7-20)。对于双自由基,由这个必要条件可以得出如下结论:

1. 改变其自旋取向的两个双自由基电子之一也必须转移到不同的轨道上去。若我们处理的是 p 轨道,转移到的新的 p 轨道必须与原来那个 p 轨道是正交的。

2. 在两个轨道的体系中,例如有两个可以使用的原子轨

道或分子轨道的双自由基，由于三重态时每个轨道中有一个电子，由电子改变自旋取向加上转移而产生的单重态必须有某些离子或两性离子的特性（图 7-21 给出一些例子）。甲撑（图 7-21 中右边的）就是非常有利于发生这种变化的例子。



图 7-20 有效的系间窜跃的理想情况，伴随自旋取向反转的电子跃迁产生轨道角动量

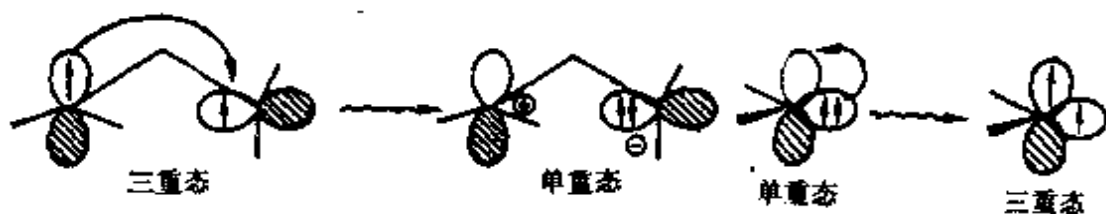


图 7-21 在具有两个可用的轨道的双自由基中有利的系间窜跃的情况。图中表明单重态的离子或两性离子的特性：
（左）1, 3-亚丙基（见 3.6 节）；（右）亚甲基（见 3.2 节）

单重态与三重态之间的相互作用矩阵元约为 38cm^{-1} 。此外，我们还知道系间窜跃并不是很快的，因为单重态的甲撑和三重态的甲撑有截然不同的性质。

系间窜跃的最后一个重要条件是两个相互转换的态有理想或近似理想的简并性。具有过多离子特性的单重态比其相应的纯共价三重态更加稳定，系间窜跃无效。能量匹配不仅适用于电子态，而且对共振能级也适用，因为自旋-轨道偶合能大约只有几个 cm^{-1} 。这种“电子振动”的简并性有时是由于外来气体造成的，或由能够提供密集振动能级的侧链造成的。

7.10 自旋-轨道偶合: 细致效应

讲一下计算单重态双自由基

$$S_0 = \lambda({}^1a^2) + \nu({}^1ab) + \mu({}^1b^2) \quad (3-9)$$

和建立在同一开壳层轨道上的三重态

$$T_0 = {}^3ab \quad (3-6)$$

之间的 $\mathcal{H}_{\text{自旋-轨道}}$ (7-38) 矩阵元时, 头一步的定量运算是启发性的. 单重态三项的矩阵元分别是 [以 $Ze^2/(2m^2c^2)$ 为单位]

$$\left. \begin{array}{l} \lambda I_{ab} \times \text{自旋项} \\ \nu \times 0 \\ \mu I_{ab} \times \text{自旋项} \end{array} \right\}, \quad I_{ab} = \int a \frac{l}{r^3} b d\tau \quad (7-39)$$

这里已忽略了微弱的重叠积分 S_{ab} 和与三重自旋分量 ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta + \beta\alpha$)¹⁾ 性质有关的自旋项. 因而, 自旋-轨道偶合的关键是两个未配对电子的轨道 a 和 b 与角动量算符的三个笛卡儿分量之积的积分的大小^[52,53,56], 即

$$\begin{aligned} I_{ab}^x &= \int a \frac{l_x}{r^3} b d\tau \\ I_{ab}^y &= \int a \frac{l_y}{r^3} b d\tau \\ I_{ab}^z &= \int a \frac{l_z}{r^3} b d\tau \end{aligned} \quad (7-40)$$

在讨论乙烯对乙烯的同面环加成反应 (4.2 节) 和 Diels-Alder 反应 (4.3 节) 时, Shaik^[55,56] 巧妙地把这个结果用于寻找诱发“自旋反转”或系间窜跃所需要的最佳的轨道取向和最佳的核运动.

首先, 若 a 和 b 是两个不同中心上的轨道, 当 a 和 b 相互

1) 实际上, 单重态波函数的纯共价部分的贡献为零.

垂直时(见 7.7 节, 关于需要这种正交性的定性讨论)分量 l_{yx} 有最大值。然后考虑三重态光反应, 其中一个给体和一个敏化的三重态受体彼此逼近, 形成一个碰撞络合物, 继之可能形成三重态激发络合物。当这个激发络合物继续转变成基态产物时, 必然发生自旋反转。反转的效率将由(7-40)型矩阵元的大小决定。现在, 在两个双键以同面方式的环加成中, 这些轨道都按平行取向(图 7-22)。除非能够找到一种促进运动能使原子轨道相互垂直, 并使自旋-轨道耦合矩阵元达到最佳值, 否则自旋-轨道耦合为零。由于三重态的每一个支能级 T_{0x} , T_{0y} , 和 T_{0z} 有不同的完全(空间加自旋)对称性, 从而在(7-39)中给出不同的自旋项, 在系间窜跃的潜力方面, 每一

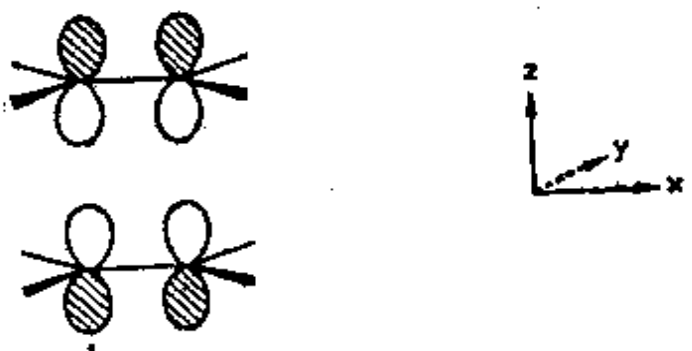


图 7-22 两个乙烯同面的环加成反应中, 轨道的初始方向

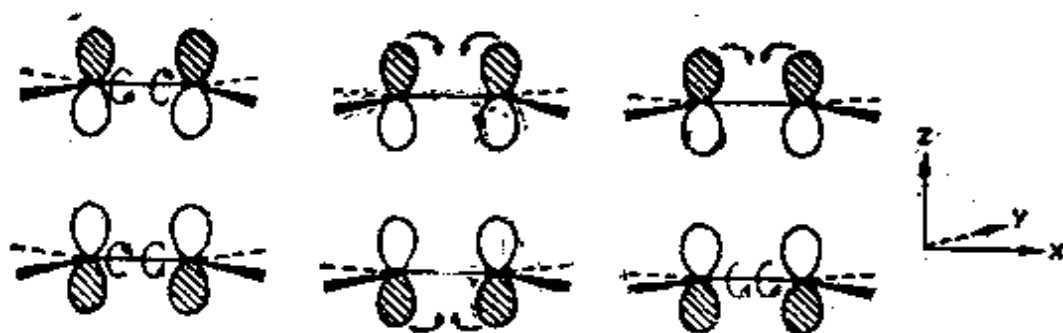


图 7-23 乙烯 D_{2h} 对称性同面环加成反应中三重态的三个不同支能级的促进运动。从左至右: “双分子内对旋”、“双棱锥形化”和“分子内棱锥形化和分子内顺旋”的结合

项将受到不同运动的促进。对加成物采用 D_{2h} 点群时, Shaik^[5] 发现这种促进运动 (1) 对支能级 T_{0z} 是“双分子内对旋”, (2) 对支能级 T_{0y} 是“双棱锥形化”, 以及 (3) 对支能级 T_{0z}^* 是“一个分子内棱锥形化和一个分子内顺旋”的结合。这些运动都示意地表示在图 7-23 中。

尽管所有这三种运动保证了 I_{ab} 的值不为零, 但它们的相对效率只能靠完整地计算出这些积分的值来加以区别。按照这种说法, “双分子内对旋”的机理当所有四个轨道都旋转 45° 时达到最大值, 它最适于按“松弛”的几何构型进行, 这里大的分子内项起支配作用 (分子间项有相反符号)。另一方面, “双棱锥形化”机理当所有四个原来的三角中心达到四面体角时得到极大值, 它最适于按“紧固”的几何构型进行, 分子内和分子间贡献彼此补充。

每一种自旋反转的机理都有自己的立体化学产物。因而, 化学反应中的立体专一性不一定都是由单重态反应的电子性质引起的; 它也可以根据三重态反应的自旋-轨道偶合得出。

参 考 文 献

- [1] W. Kauzmann, "Quantum Chemistry," *An Introduction* (Academic, New York, 1957), p. 314 and Fig. 9—10.
- [2] C. A. Coulson, "Valence", 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1961), p. 174. 中译本: 陆浩等译, 《原子价》, 科学出版社 (1966).
- [3] F. Hund, in "Linienspektren und periodisches System der Elemente" (Springer, Berlin, 1927), p. 124.
- [4] J. P. Colpa, and M. F. J. Islip, *Molec. Phys.*, **25**, 701 (1973).
- [5] J. P. Colpa and R. E. Brown, *Molec. Phys.*, **26**, 1453 (1973).
- [6] J. P. Colpa, *Molec. Phys.*, **28**, 581 (1974); J. P. Colpa, A. J. Thakkar, V. H. Smith, and P. Randle, *Molec. Phys.*, **29**, 1861 (1975).

* 原书误为 T_{0y} ——译者注。

- [7] J. Katriel and R. Pauncz, *Adv. Quantum. Chem.*, **10**, 143 (1977)
- [8] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **24**, 764 (1956).
- [9] R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1066 (1956).
- [10] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **25**, 890 (1956).
- [11] J. A. Pople and R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
- [12] R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1966 (1966).
- [13] R. J. Buenker and S. D. Peyrimhoff, *Chem. Phys.*, **9**, 75 (1976).
- [14] W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5968 (1975).
- [15] H. Kollmar and V. Staemmler, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **48**, 223 (1978).
- [16] H. Kollmar and V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3583 (1977).
- [17] W. T. Borden and E. R. Davidson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **30**, 125 (1979).
- [18] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1509 (1955); R. Pauncz, J. de Heer, and P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2247 (1962).
- [19] D. B. Abraham and A. D. McLachlan, *Molec. Phys.*, **12**, 319 (1967).
- [20] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **30**, 288 (1975).
- [21] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 93 (1974).
- [22] K. Yamaguchi and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 47 (1976); K. Yamaguchi and H. Fukutome, *Progr. Theoret. Phys.*, **54**, 1599 (1975).
- [23] T. Nagamiya, *Solid State Phys.*, **20**, 305 (1968).
- [24] B. Johansson and K. K. Berggren, *Phys. Rev.*, **181**, 855 (1969).
- [25] A. A. Ovchinnikov, I. I. Ukrainski, and G. V. Kventsel, *Soviet Phys. Usp.*, **15**, 575 (1973).
- [26] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1957).
- [27] K. Yamaguchi, and T. Fueno, *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 52 (1976).
- [28] W. Heisenberg, *Z. Physik.*, **38**, 411 (1926).
- [29] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, **A123**, 714 (1929).
- [30] J. H. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities" (Oxford University Press, London, 1932); *Phys. Rev.*, **45**, 405 (1934).
- [31] G. R. Tsaparlis and S. F. A. Kettle, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **45**, 95 (1977).
- [32] O. Kahn and B. Briat, *J. Chem. Soc. Faraday Transact. II*, **72**, 268 (1976).
- [33] O. Kahn, *J. Chem. Soc. Faraday Transact. II*, **71**, 862 (1975).
- [34] K. Yamaguchi, Y. Yoshioka, and T. Fueno, *Chem. Phys.*, **20**, 171 (1977).
- [35] V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky and L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 842 (1977).

- [36] K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 434 (1975).
- [37] H. A. Kramers, *Physica*, **1**, 182 (1934).
- [38] G. van Kalker, W. W. Schmidt, and R. Block, *Physica*, **97B**, 315 (1979).
- [39] P. W. Anderson, in "Solid State Physics", Vol. 14, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic New York, 1963), p. 99.
- [40] L. Jansen, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **16**, 294 (1977).
- [41] P. J. Hay, J. C. Thibeault, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4884 (1975).
- [42] O. Kahn and M. F. Charlot, in "Quantum Theory of Chemical Reactions", Vol. II, edited by R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, and A. Veillard (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 215.
- [43] V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **15**, 2107 (1976).
- [44] M. F. Charlot, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, J. Lucrèce-Abaul, and J. Martin-Frere, *Inorg. Chem.*, **18**, 1675 (1979).
- [45] J. J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **17**, 3034 (1978).
- [46] O. Kahn, P. Tola, J. Galy, and H. Coudanne, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3931 (1978).
- [47] J. J. Girerd, O. Kahn, and M. Verdaguier, *Inorg. Chem.*, **19**, 274 (1980).
- [48] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 1 (1971).
- [49] S. P. McGlynn, T. Azumi, and M. Kinoshita, "Molecular Spectroscopy of the Triplet State" (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969).
- [50] M. El-Sayed, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 475 (1970).
- [51] T. W. Eder and R. W. Carr, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2258 (1970).
- [52] L. Salem and C. Rowland, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **11**, 92 (1972).
- [53] L. Salem, *Pure Appl. Chem.*, **33**, 317 (1973).
- [54] J. A. Bell, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **2**, 1 (1964).
- [55] S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3184 (1979).
- [56] S. S. Shaik and N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 122 (1980).

第八章 溶剂性质和研究溶剂效应的各种模型

研究单个分子的性质与研究它们在溶剂中的反应是有很大的差异的。关于周围的溶剂分子如何改变两个反应分子接近方式的细节问题仍然是个谜。但终究会找到一些普遍定性的规则来解释溶质和溶剂间存在的特殊的电子相互作用，也会找到描述介质分子相对于一对反应分子的运动而产生的动力学效应。

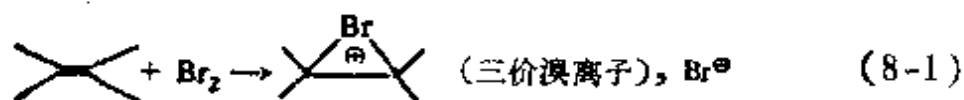
目前，把溶剂的极化，给体-受体特性或极化率与反应速率及光谱位移联系起来的趋势大家已经有所了解。此外，近年来计算溶剂化能和确定溶剂化层的精确结构的理论工作也在与日倍增。把溶剂看成连续介质的模型与那些要依靠最靠近的溶剂分子的精确位置所建立的模型在相互竞争着。随着计算能力的日益增长，将会揭示出更多的有关溶剂分子的详细性质以及这些性质与可观测宏观性质的关系。

8.1 反应速率的溶剂效应：以溶剂化作为反应坐标

某些主要的溶剂效应早已为有机化学所了解：

质子化溶剂可以通过氢键使阴离子溶剂化，而非质子化溶剂则做不到^[1]。

极性溶剂可以通过电荷的或偶极的过渡态增加反应的反应速率。溴在乙烯上的加成反应就是一个例子^[2]：



非极性溶剂没有这种效应，表 8-1 给出溶剂按质子化特性和极性的分类^[3]。

通过最高占据轨道的孤对电子和最低空轨道的空穴所表现的溶剂的给体-受体特性与它的极化特性（分子偶极矩、介

表 8-1 几种溶剂按质子化特性和极性的分类

质子化	ϵ	非质子化	ϵ
弱 极 性			
乙 酸	6.15	正 己 烷	1.89
苯 酚	9.78	四 氯 化 碳	2.24
氨	16.9	四 氢 呋 喃	7.58
强 极 性			
乙 醇	24.5	丙 酮	20.7
甲 醇	33.6	硝 基 甲 烷	35.9
甲 酸	58.5	乙 腈	37.5
水	80.4	二 亚 甲 砜	46.7

电常数)截然不同。在 6.4 节中已对酸和碱着重谈过这个性质。

对气相反应和溶液反应之间的这种变化有多种精确程度的理论描述。最完善的表述应该在反应体系正确的核坐标中加进周围所有溶剂分子的平动和转动坐标,而且严格说来,也是它们的内层价坐标。在 8.8 节中我们再回头讨论这种描述的基本原理。然而,在最粗糙的表述中是把溶剂化作为单一的附加核坐标。这种“坐标”一般代表反应体系和溶剂分子相互逼近时的某种平均距离,这当然是不称心的描述。实际上,这个坐标的初始值对应于极弱的溶剂化,这时在参加反应的溶质作用下,溶剂化具有较弱的取向;而较大的坐标值则对应于周围的溶剂分子很密。在两者之间有一系列有关的溶剂构型。它们对反应溶质的初始几何构型、过渡态结构以及最终

几何构型都是最佳的。

图 8-1 表示出象 (8-1) 中发生的反应所相应的三维能量图, 这个反应是从弱极性反应物出发经由一个强偶极性过渡态到弱极性产物。在气相中, 这个反应从 R_1 点 (反应物) 开始, 经由过渡态 TS_1 到产物 P_1 。设想能量剖面线在对于过渡态的几何构型处有一个大的峰。

这里我们预计反应物和产物的能量易受溶剂化的影响, 但不如过渡态受得影响大。因而, 当我们引进一种极性溶剂时, 并以这样的方式调整它, 使溶剂分子和过渡态之间的稳定化作用变成最佳的, 能量剖面线将变得平缓。反应从 R_2 (反应物) 到 TS_2 和 P_2 所耗费的能量要降低很多。若我们让溶剂更加接近, 整个能量剖面线就会上升, 因为与溶剂分子过分接近时, 立体相互作用在能量上是不利的。若从点 R_3 开始沿着溶剂化坐标前进, 就要经过 TS_3 和 P_3 。整个图形表示一片能量曲面, 其中包括一个能谷, 路径最佳溶剂化过渡态的有利途

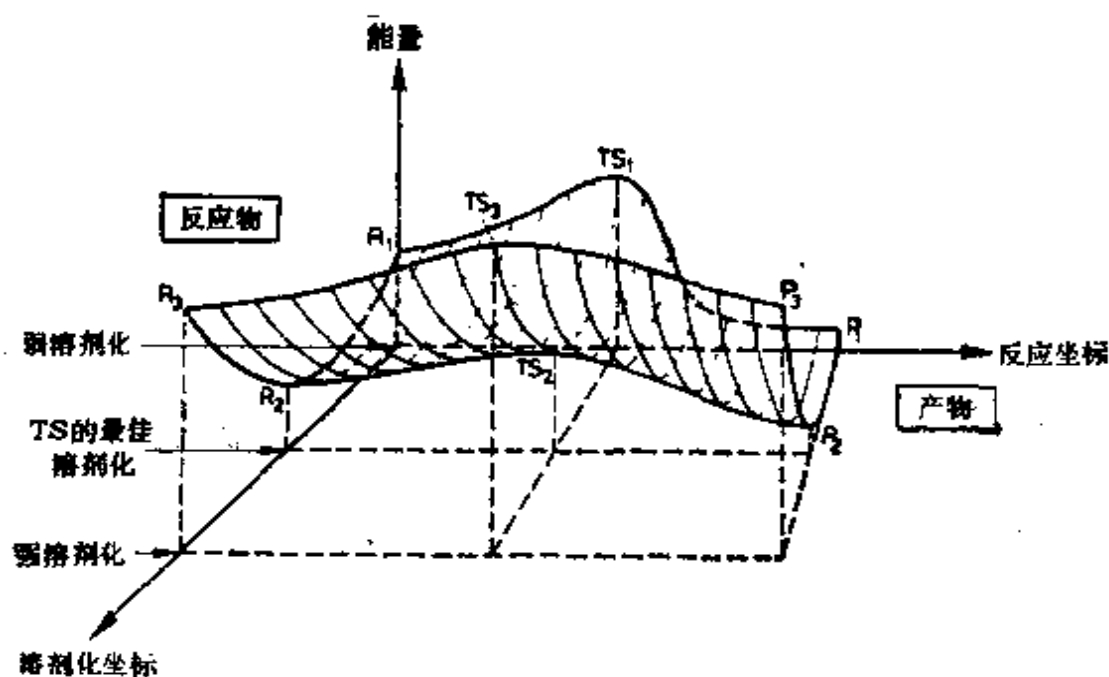
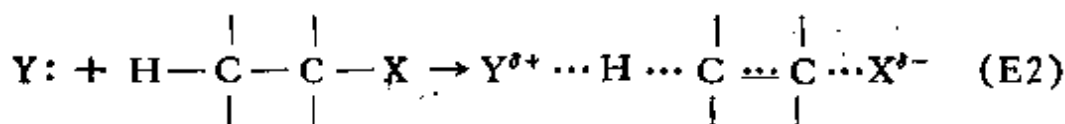
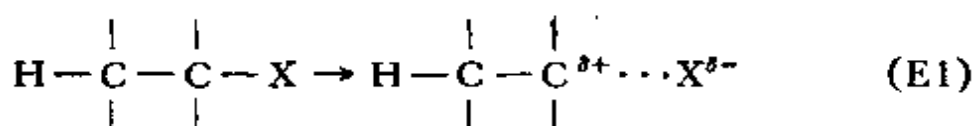
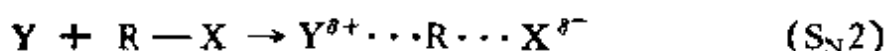


图 8-1 用单个反应坐标描述偶极过渡态的极性溶剂化

径。这种简化的描述说明不了溶剂的位置伴随分子反应所发生的变化。真实的反应途径应该同时包含溶剂运动和反应溶质运动。

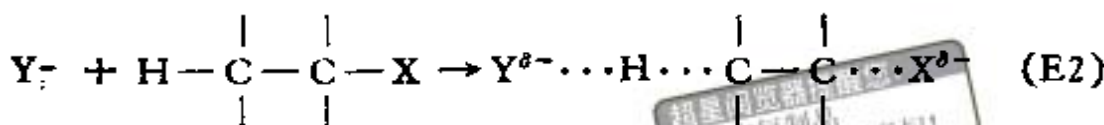
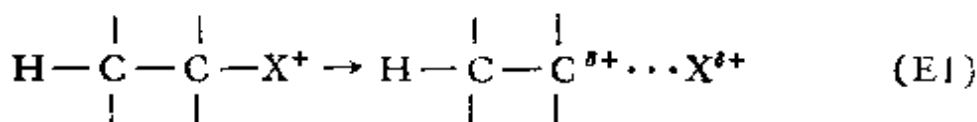
适用于脂肪族亲核取代和消去反应的 Hages-Ingold 规则^[4,5]可以作为图 8-1 的直接应用。他们指出^[5]，溶液极性的增加（就溶剂使电荷溶剂化的能力来说的）可以增加上述反应的反应速率。在这些反应中活化络合物与初始反应分子相比，(1) 电荷分开较大（有较大的有效偶极矩）或(2)总电荷更密集（在指定范围内有较大的有效净电荷）。这些情况在图 8-1 中也得到了描述；虽然反应物 R_1 因溶剂化而更加稳定（比 R_2 ），但它还不如过渡态 TS_1 稳定化的那样多；因此，沿途径 2 有较大的反应速率。在下述反应^[5]中会发生增大电荷间的距离。



(8-2)

(1) 如果在过渡态中电荷分开较小或(2)在过渡态中电荷密集程度变小，导致极性溶剂的溶剂化作用较弱，则可以观察到相反的效应，即反应速率减小。在下述反应的过渡态中会发生电荷密集程度减小





超星电子书
使用本复制品
请尊重相关知识产权!

(8-3)

对于这些反应,图 8-1 中的势能面上的能谷应当向 R_1 方向移动,当溶剂化“坐标”值较小时 TS_1 应当低于 TS_2 .

8.2 吸收和发射光谱的溶剂效应¹⁾

虽然严格说来,紫外光谱并不是本书讨论的课题,但简单讨论一下溶剂引起的谱线位移,有利于更好地介绍溶剂化对分子态能量的影响。首先我们概括一下有关的各种类型的作用力:

溶 质	溶 剂	
	非 极 性	极 性
非极性	色散	色散
极性	色散 极化	极化
		色散
		极化 静电

(8-4)

色散力是弱的 London-van der Waals 力,它是两个分子(溶质和溶剂)中瞬时偶极之间产生的力。极化力是由极性分子的永久偶极矩与配对分子(无论极性或非极性)的诱导偶极矩之间的 Coulomb 相互作用而产生的力。最后,静电力是极性分子的永久电矩(通常是偶极矩)之间的经典 Coulomb 力。

1) 关于紫外光谱溶剂化效应的理论研究,见文献[6-14]。

先来看一下被大量可以极化的非极性溶剂分子所包围的一个溶质分子(偶极矩为 μ)。极化力作用的结果是溶质的偶极在溶剂中诱导出小的偶极矩,反过来,这个小偶极矩又在溶质分子的中心处产生一个“电子的”感应场^[15]

$$\mathbf{E} = -2 \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{\mu}{a^3} \quad (8-5)$$

(8-5) 式中的 n 是非极性介质的折射率, a 是假想的溶质周围“空腔”的半径¹⁾。

其次,再看一下溶剂分子本身是极性的情况,其宏观介电常数为 ϵ 。这里仍然出现电子感应场,但在该处又叠加上一个更重要的感应场 \mathbf{E}' , 它是由于溶剂分子在溶质电场中重新取向而产生

$$\mathbf{E}' = -2 \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \frac{\mu}{a^3} \quad (8-6)$$

总感应场是这种“重新取向”的感应场和电子感应场的和¹⁾

$$\mathbf{E} + \mathbf{E}' = -2 \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \frac{\mu}{a^3} \quad (8-7)$$

(仅当溶质分子是不可极化的情况下,这些表示式才是严格正确的^[13])。

现在我们来考察一下电子跃迁,即在极性介质中,这种跃迁使一个极性分子由其基态 (μ_g) 变成激发态 (μ_e)。在垂直激发态中所有的核坐标与其基态时的核坐标都是一样的,这与 Franck-Condon 原理一致^[16,17]。在溶剂分子还没来得及重新取向之前就完成了电子跃迁。只有由于溶剂的诱导极化所

1) 由于我们对偶极方向的规定(从正端指向负端),感应场与溶质的偶极的方向相反 [(8-5), (8-7) 中的加号], 同时使溶质变稳定: 这个场指向的负端正是偶极的正端; 见图 8-2 的下部。作者非常感谢 J. L. Rivail 对感应场的讨论。

产生的感应场 E 来得及去适应溶质偶极矩的新的 大小和取向 μ_c , 即如图 8-2 所示. 然而, 任何“取向”感应场在激发态 E^* 和基态 E_g 有相同的大小和方向. 因而, 在极性溶剂中, 基态的取向稳定化作用将伴随着激发态的去稳定化作用 (或较小的稳定化作用)¹⁾. 若与非极性溶剂 ($E' = 0$) 比较, 跃迁

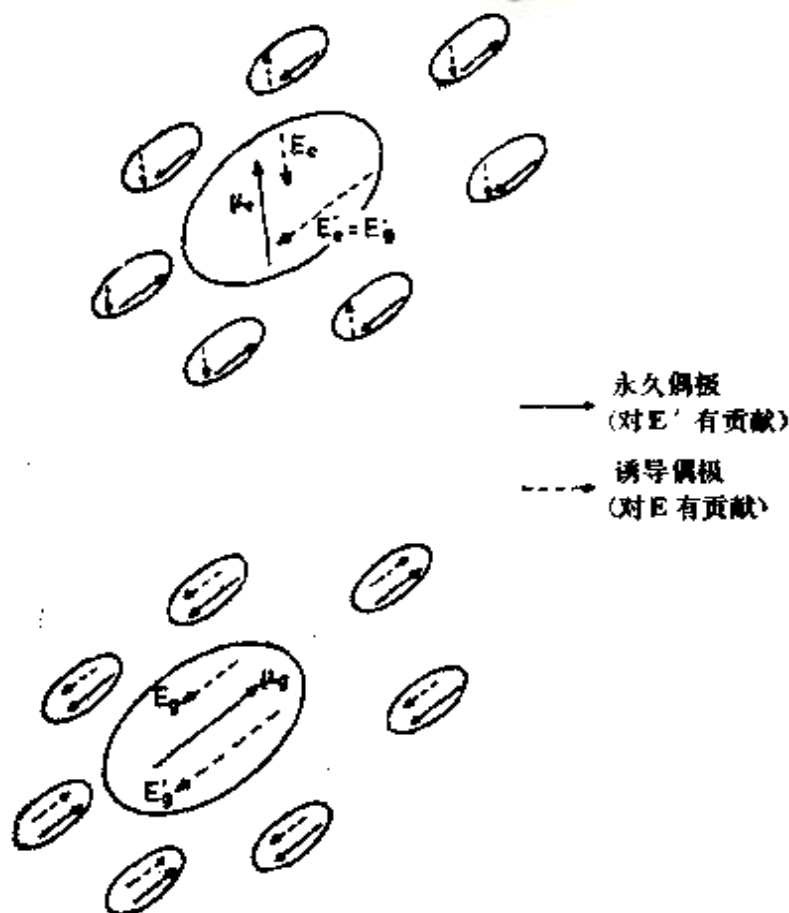


图 8-2 极性溶剂中的极性溶质: 由溶剂分子诱导产生的感应场 E 和由于溶剂分子重新取向产生的感应场 E' . 上面: 激发的溶质分子; 下面: 基态溶质分子(两种感应场都使诱导偶极矩 μ_g 稳定). 在 Franck-Condon 垂直激发态中取向场 $E^*c = E'_g$

- 1) 无论激发能级实际是上升或下降, 都取决于激发偶极相对于基态偶极的取向. 如果 μ_c 比基态极性溶剂预先排定的取向不是太不利, 这个激发态对于非极性情况可能有轻微的稳定化. 但无论在何种情况下, 基态都将受到更多的稳定作用, 而产生蓝移.

能向较高方向移动(图 8-3), 因此, 当溶剂由非极性的向极性的改变时, 偶极溶质的吸收光谱将发生蓝移。

如果时间允许激发的极性分子周围的溶剂进行弛豫的话, 激发能级将被稳定化, 因而在极性溶剂中, 相对于它的吸收而言, 荧光是红移, 因为这个态的稳定化和对应的基态的去稳定化, 荧光发射是按 Franck-Condon 跃迁变到这个基态, 这时溶剂分子来不及进行取向弛豫, 如图 8-3 所示。

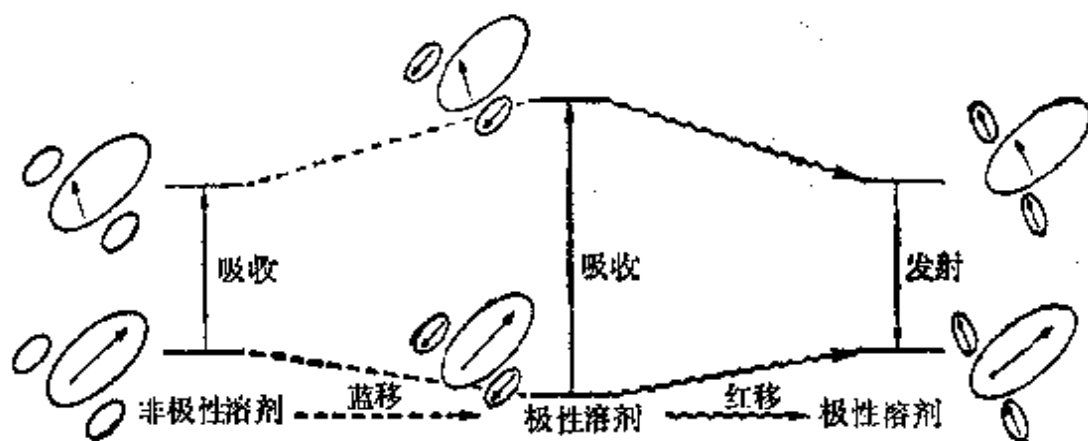
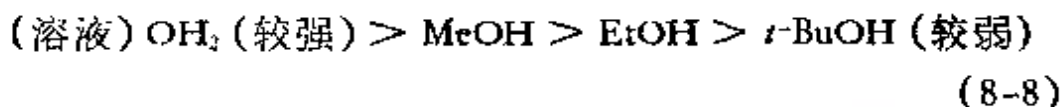


图 8-3 随 (a) 溶剂变化(吸收); (b) 从吸收到荧光发射变化 (极性溶剂) 的谱线位移。用一个大溶质分子周围的小分子表示溶剂

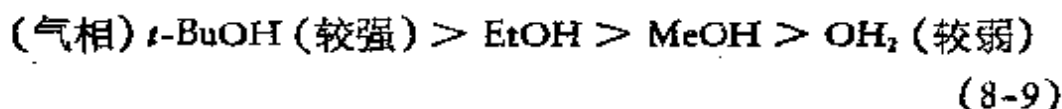
另一个有意义的工作是对具有不同极性的一系列溶剂的谱线位移进行比较。如果 μ_g 和 μ_e 有几乎相同的取向, 当增加溶剂的极性时, 基态和激发态的稳定化作用的相对大小要看 $\mu_g < \mu_e$ (红移) 还是 $\mu_g > \mu_e$ (蓝移) 而定^[19]。在丙烯醛-H₂O 络合物中会出现另一种红移的情况(与单分子体系比较), 这里溶质和溶剂之间的氢键在 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发过程中被稳定化, 因为激发^[19]过程中增加了羰基上负的 π 电荷, 反之, 从非极性或非质子化极性溶液变到质子化极性溶液时, 会引起羰基化合物的 n, π^* 带(例如二苯甲酮或丙酮)发生蓝移^[20]。这里在激发过程中由于氧失去 σ 电荷而引起去溶剂化作用。

8.3 溶剂化造成的稳定性顺序的颠倒

在溶剂对一系列有关分子的相对稳定性产生的效应方面,醇和胺的酸性是个突出的例子. 在溶液中,它们的相对酸性



长期以来就认为是甲基的给电子特性造成的,甲基可以使阳离子稳定化,而使阴离子去稳定化. 因此 OH^- 应该比 MeO^- 更稳定,它又比 EtO^- 更稳定,等等. 然而,在气相中,这个稳定性顺序倒过来^[21].



由于在气相环境中,相当于孤立分子,显然,在溶液中与其说是甲基倒不如说是溶剂决定了稳定性的顺序,同时在孤立分子中甲基取代基也不总是起给电子的作用.

这实际上是 Hudson, Eisenstein 和 Anh^[22] 最早提出的假说. 他们从中性水和羟基阴离子开始,分别把甲醇和甲氧基阴离子与之比较(图 8-4)¹⁾. 由于其填满的准 $\pi(\pi_{\text{CH}_3})$ 轨道和氧²⁾的 $p\pi$ 孤对电子间的四电子排斥作用,甲基使甲醇比水更不稳定一些. 在甲氧基阴离子中,在空的准 $\pi(\pi_{\text{CH}_3}^*)$ 及 $(\pi_{\text{CH}_3}^*)$ 轨道和两个氧电子对之间发生稳定化的双电子相互作用(能量升高的 $p\pi$ 和新形成的 $p\pi'$); 因此,甲氧基离子比羟基稍稳定一些.

假如我们把这些分子放在一个极性质子化溶液中,自然,

- 1) 该能级图表明,这里只涉及在负离子中传输负电荷的两个最不稳定的电子. 在热力学上, CH_3OH , CH_3O^- 的总能量比 H_2O , OH^- 的低得多.
- 2) 关于甲醇和水的群轨道,见文献[23].

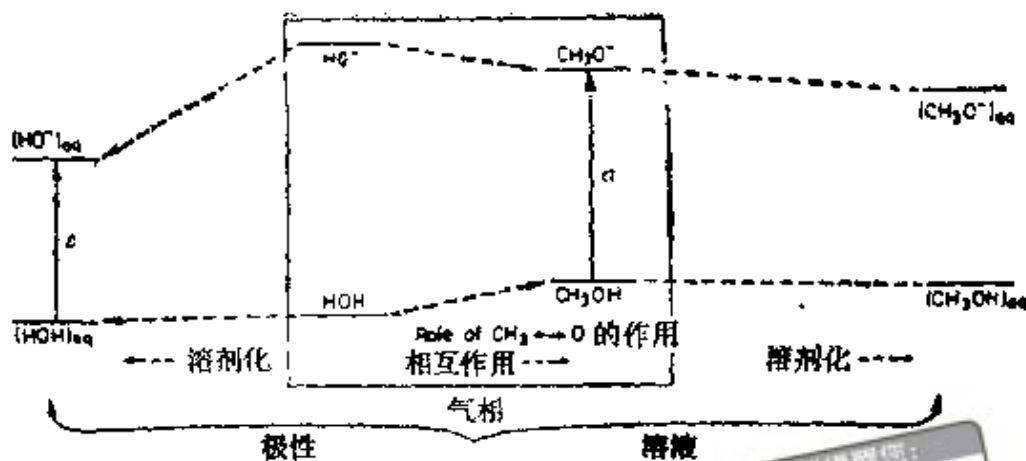
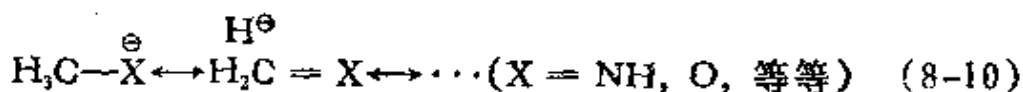


图 8-4 甲醇和水的相对酸性: (a) 在气相中, 甲醇的酸性较强; (b) 在极性溶液中, 水的酸性较强

这两种离子都受到溶剂的稳定化作用。较小的离子因它们的静电力而趋于更好地溶剂化, 此外, 与溶剂形成的氢键使氧的孤对电子稳定化, 并降低它们对双电子效应的有效性, 这个效应会引起孤立的甲基取代离子发生弛豫作用。这两种效应在相同的方向上起作用并使较小的无取代的离子比较大的取代的离子稳定。所以在溶液中, 水的酸性比甲醇的酸性更强。

这个例子说明甲基取代的多变性^[24]。例如, 若甲基取代增加水的酸性, 它就会降低乙炔的酸性^[25]。这时, π_{CH_3} 和三键的非键轨道之间的双电子相互作用起主导作用。然而, 在甲醇中占优势的 $\pi_{CH_3}^* \leftrightarrow p\pi$ 孤对电子相互作用仍然是造成甲胺比氨酸性强的原因^[26], 同时也表明如下类型的“阴离子超共轭”共振结构的存在



小阴离子亲核性的顺序也因质子化溶剂作用而颠倒过来

(气相或非质子化溶剂) I^- (较强) $> Br^- > Cl^- > F^-$ (较弱)

(极性质子化溶剂) F^- (较强) $> Cl^- > Br^- > I^-$ (较弱)

(8-11)

这种现象与最高占据分子轨道 (HOMO)^[27] 的位置有关。在
前线轨道相互作用描述中 (6.3 节和 6.4 节), 这个轨道特别与
亲电取代反应的最初步骤有关。气相中较小的阴离子有较高
且更合用的 HOMO (由于较大的电子间排斥作用将所有占

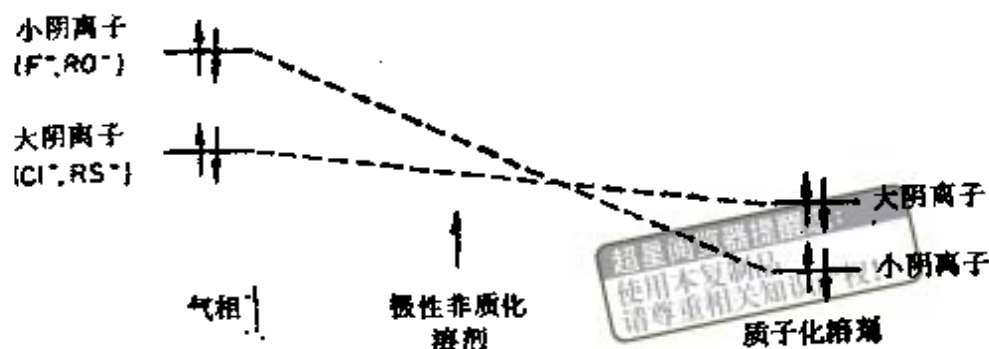
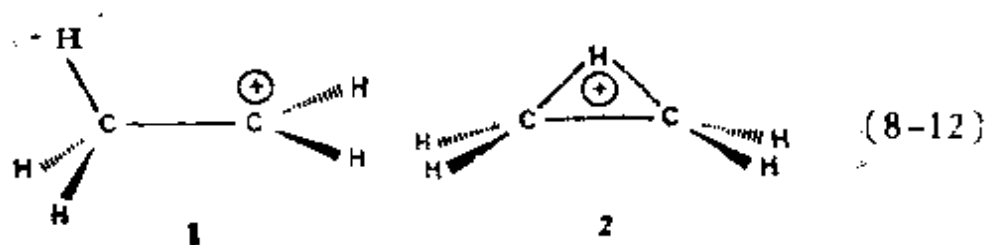


图 8-5 阴离子大小不同时 HOMO 的位置

据轨道向上推), 因而有更强的亲核性。然而, 当被质子化溶
剂层包围时, 这些同样的离子多数参与了氢键的形成, 它们的
HOMO 变得比较大阴离子的 HOMO 还要低 (图 8-5)。在
非质子化溶液中, 情况仍与气相的类似, 尽管亲核性差别不那
么大。

电荷离域程度不同的离子受到溶剂化影响的方式也不
同。例如, 经典的乙基阳离子 (1), 计算表明它不如桥式阳离
子 (2) 稳定, 二者相差 29kJ/mol, 但当二者被溶剂化时 (为模
型溶剂 HCl), 它反而更稳定, 相差 59kJ/mol^[28]。实际上, 经
典阳离子与非经典阳离子 [见 (8-12)] 相比, 前者的净电荷更
集中, 因而溶剂稳定化作用就更大。



8.4 溶剂化电子

本节大部分引用 Dainton^[29] 和 Matheson^[30] 所作的极好评述。溶剂化电子与无定形固体或玻璃中捕获的电子完全不同，可以通过辐射分解某些溶剂(水、氨、胺、醚等)得到，也可以通过在这些相同溶剂中溶解金属，通过无机阴离子或有机溶质(如苯胺和苯酚的闪光分解)，以及通过其它更先进的方法(光电子发射，金属的场发射等)得到。

处理溶剂化电子和了解其物理性质的理论模型(紫外光谱、EPR 谱等)有很多，从很粗糙的直至很高深的都有。这些由浅到深的模型可以作为介绍分子溶剂化一般模型的人门(8.5—8.10节)。这里我们限于讨论定域电子，这与液态惰性气体或非极性烃中出现的离域电子恰好相反。

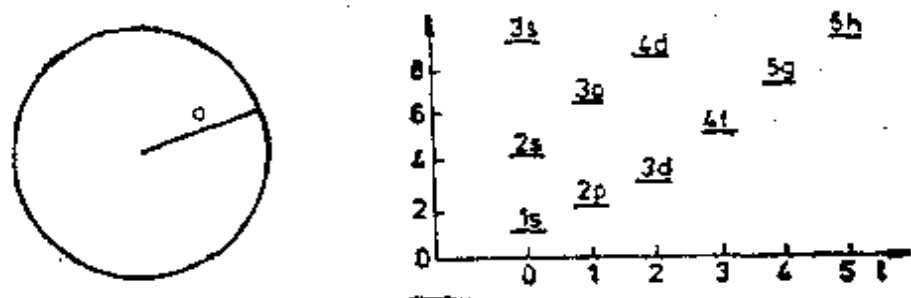


图 8-6 球形箱中一个粒子的能级^[31]
[以 $\pi^2/(2a^2)$ 为单位]

最简单的模型是把这个电子想象成由溶剂分子的包围层所定义的球形空腔中的一个粒子(图 8-6)。这种体系的波函数和能级是大家都熟知的¹⁾。最低的一些能级表示在图 8-6 中。此体系与类氢原子比较有个非常不同的特点，就是后者 l 值不同的波函数有相同的能量，而这个体系当角量子数 l

1) 见文献[31]。该文献的(B-13)式中有一个错误，其中 $1/r$ 应该改成 $1/\sqrt{r}$ 。

增加时,其能量反而降低。如果我们认出在水中溶剂化电子处于 7150 \AA 处的主吸收峰是由空腔中粒子的 $1s \rightarrow 2p$ 跃迁引起的,其能量为 $1.04 \times \pi^2 / (2a^2)$, 就能得出空腔半径为

$$a = 4.75 \text{ \AA} \quad (8-13)$$

另一种模型是采用分子轨道,它设法把溶剂化电子分派给溶剂分子的某些低能级反键轨道,例如,可以假设分子第一个溶剂层的特殊几何构型会使每个分子的最低反键轨道一起稳定化。对于水合电子,起溶剂化作用的水分子可能用它们的一对氢原子朝向这个电子 [图 8-7(a)]^[32]。由于每个分子的最低反键轨道的幅值在氢原子上占优势 [图 8-7(b)]^[23], 所以每一个这种轨道可以同溶剂层中其它相应的分子相互作用。然而,以这种方式来形成很低能级的轨道还有待于证明。

下一步就是对 $(\text{H}_2\text{O})_4^-$, $(\text{H}_2\text{O})_5^-$, $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 型分子簇做实际计算¹⁾。人们想要计算出阴离子簇比相应的中性簇能稳定多少; 从而计算出这些簇对电子的亲合势来。计算结果表明,其值在 1eV ^[34] 到 2.4eV ^[33] 的范围内,但这种计算按其原来假设只限于电荷与第一层溶剂之间的相互作用,它忽略了电子对于包围着这个壳层的可极化“连续”溶剂介质产生的重要效应。把电子与溶剂簇以及电子与可极化的周围连续介质之间的相互作用都考虑进来时^[32,35-37], 才能有真正的改善,就象 Jortner 在其开拓性工作中首先指出的那样。

为了说明这个尝试,这里我们概述一下 Newton^[32] 的方法,它把在近距离内用详细的自洽场 (SCF) 分子轨道法与在远距离用介质的极化作用结合起来。Newton 把体系的总能量写成

$$E = E_0 + U \quad (8-14)$$

1) Natori 和 Watanabe^[33] 首先计算了四面体型水合电子体系。后来有很多半经验的计算^[34]。见文献[32]的综述。

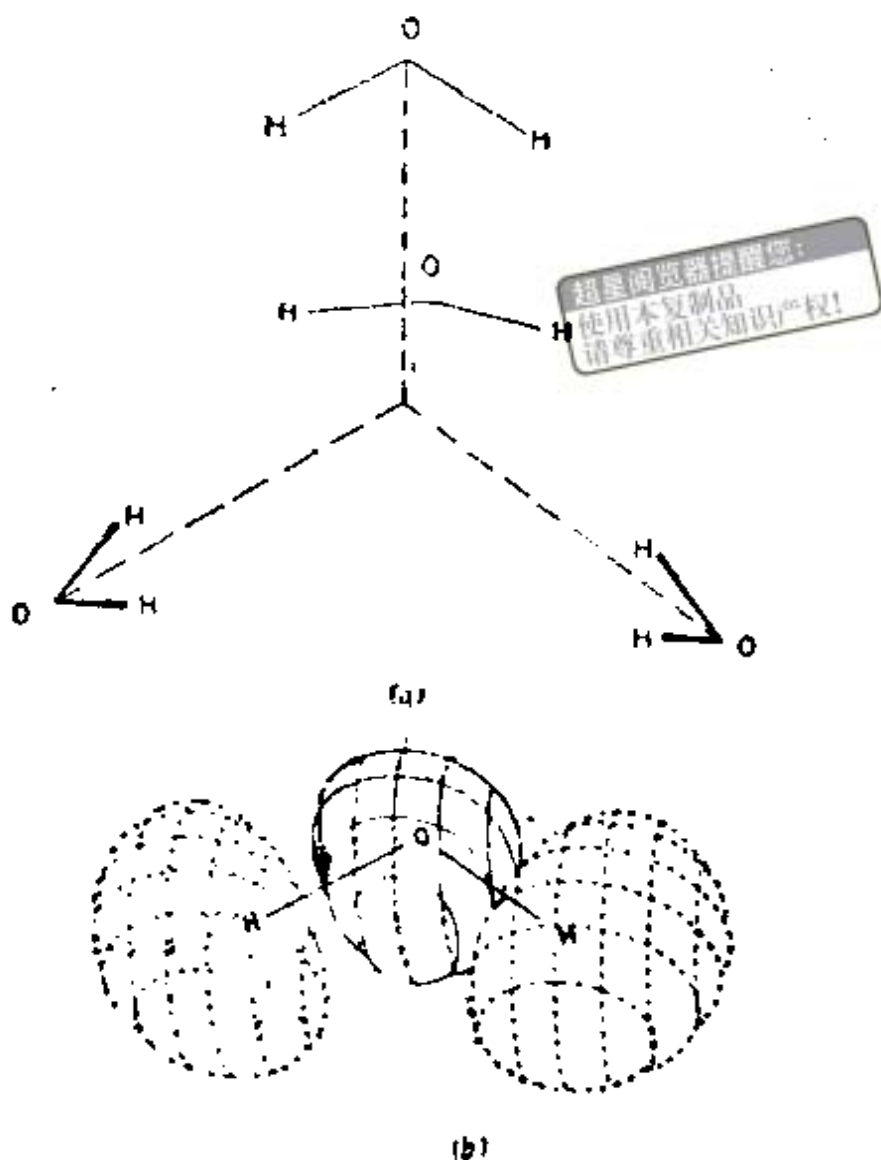


图 8-7 (a) $(\text{H}_2\text{O})^-$ 的偶极取向模型^[32] (b) 水的最低反键轨道^[32]

式中 E_0 是过剩电荷的电子能量加上分立的分子簇的能量, U 是连续介质的极化能. 把连续介质想象成是无限的电介质, 其中包括一个以 a 为半径, 体积为 V 的球形空腔. 一般地把 U 写成电荷从真空转移到介电常数为 ϵ 的可极化连续介质中所需要的自由能. 因此^[33]

$$U = -\frac{1}{8} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \int_V \mathbf{F}' \cdot d\mathbf{r} \quad (8-15)$$

式中 \mathbf{F} 是电荷在介电常数为 ϵ 的介质中产生的场

$$\mathbf{F} = \int_{\text{整个空间}} \rho(\mathbf{r}') \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \quad (8-16)$$

(不要把场 \mathbf{F} 与(8-5)和(8-6)中的感应场 \mathbf{E} 和 \mathbf{E}' 混为一谈, 它们也可以得到象(8-32)那样的 U 表示式]. Newton 只使用 $\rho(\mathbf{r})$ 的径向分量 (因而不出现 $1/(4\pi)$) 并截短 Coulomb 相互作用项, 使(8-15)式中隐含的二重积分简化成

$$U = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \iint_{\text{整个空间}} \rho(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{\max(r_1, r_2, a)} \right] \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (8-17)$$

括号中的函数称为 $g(r_1, r_2)$.

波函数和密度由(8-14)取极小得到. 由此得出一个广义的 Hartree-Fock 方程

$$F'\phi = (F + f)\phi = \epsilon\phi \quad (8-18)$$

[与(1-19)比较], 式中 f 是极化电介质对电子的捕获势的贡献

$$f(r) = \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \int_{\text{整个空间}} \rho(\mathbf{r}') g(r, r') d\mathbf{r}' \quad (8-19)$$

对于分立的分子簇的各种几何构型进行这种计算, 例如图 8-7(a) 中溶剂的偶极指向空腔中心, 或单个氢氧键直接指向空腔中心. 对于图 8-7(a) 中的模型, 空腔中心到氧的平均距离 $r_d = 2.65 \text{ \AA}$, 与有效溶剂分子半径 1.5 \AA 合起来, 得到水合电子的 (也见图 8-8)

$$a = r_d + r_s \approx 4.15 \text{ \AA} \quad (8-20)$$

这个结果可以极好地与非常简单的箱中粒子模型[见(8-13)]相比较.

在这个计算中发现, 有偶极取向构型的 $(\text{H}_2\text{O})_4^-$ 比

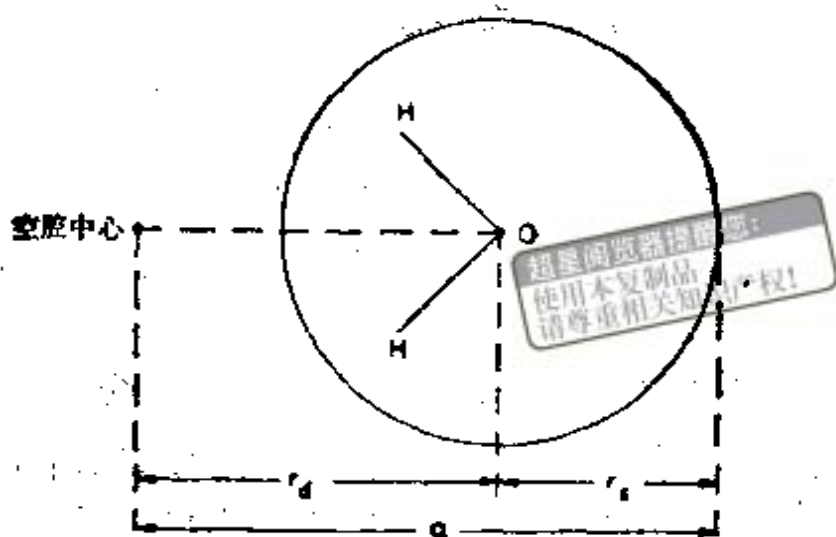


图 8-8 各种半径的定义

(H_2O)，稳定 1.62eV ，而计算的水合电子的激发能为 1.20eV (实验值为 1.73eV) 和垂直电离能为 2.51eV 。

8.5 溶剂化作用的连续介质理论: 虚拟电荷法

有三种通常的方法可用于估算溶剂对反应途径的效应。目前这些方法还只是用在估算简单溶质的溶剂化能，估价溶剂化对构象能差别的影响，以及设计溶剂在溶质周围的详细状况。但是把简单的几何构型推广到整个反应途径不会是遥遥无期的。

连续介质理论 [图 8-9(a)] 把溶质描述成处于与可极化连续介质接触的空腔中，这个可极化的连续介质代表溶剂。在半连续介质理论中 [图 8-9(b)]，溶质周围的第一层或前几层溶剂分子要仔细处理，看成是分立的分子。其余的溶剂分子仍然当成连续介质。Newton 关于溶剂化电子的描述 (8.4 节) 就属于“半连续介质理论”这一类。最后是完全分立的理论 [图 8-9(c)]，它把溶剂和溶质分子等同看待，按完整的量子力学计算去处理尽可能多的溶剂分子。

连续介质模型本身的应用也有两种不同的方式。这两种方法都是把溶质分子放在可极化介质包围起来的空腔内。但在一种情况下，溶剂效应要借助赋予溶剂分子有效电荷来进行计算，这样有效电荷不同于它们的原子所带的真实净电荷。在另一种情况下，溶质及其感应场之间的相互作用明显地包含在 Schrödinger 方程中。

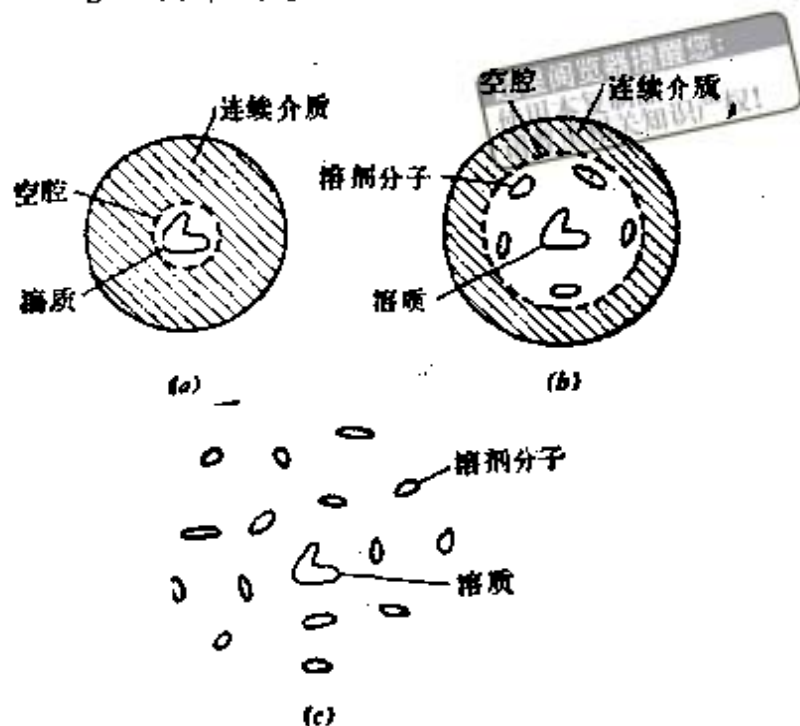


图 8-9 处理溶剂化作用的各种模型：
(a) 连续的；(b) 半连续的；(c) 分立的

1967 年 Klopman^[39] 提出了“溶剂化”模型，其中溶质分子的每个原子被一个假想的粒子所包围，即溶剂化，此假想粒子的电荷与它所连接原子的电荷大小相等，符号相反。采用这种溶剂化模型是为了解释溶剂在带电原子周围的取向分布(图8-10)。一个净电荷为 δq_A 而半径为 r_A 的原子与净电荷为 $-\delta q_A$ 的溶剂化层的相互作用能假定为

$$U = -\frac{1}{2} \frac{(\delta q_A)^2}{r_A} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (8-21)$$

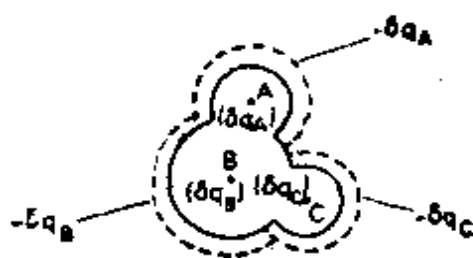


图 8-10 Klopman 溶剂化

如果参数 σ 与连续溶剂^[40]的介电常数 ϵ 一致, 这就是把电荷 δq_A 放在连续介质中的正确的 Born 溶剂化能. 然而, 对于在同一中心上两个符号相反电荷之间的相互作用, 写出象(8-21)这样的表示式, 没有什么理论证明.

因此, Constanziel 和 Tapia^[41,42] 用一种“虚拟电荷模型”改进了这个想法, 在带着有极化能力的电荷 Q_0 的溶质存在时, 在空腔表面上将带有表面“虚拟”电荷 Q (图 8-11)

$$Q = \alpha Q_0 \quad (8-22)$$

式中的 α 值尚需测定, 用这个虚拟电荷来模拟溶剂以及它由溶质引起的诱导极化和取向极化. 总能量为

$$U = \frac{1}{2} \frac{Q_0^2}{a} + \frac{Q_0 Q}{a} + \frac{1}{2} \frac{Q^2}{a} \quad (8-23)$$

式中 a 是空腔半径. 第一项是溶质的自身能量, 第三项是溶剂电荷的自身能量, 中间项是 Q_0 和 Q 的相互作用能. 因而

$$U = U_0 + \frac{Q_0^2}{2a} \alpha (2 + \alpha) \quad (8-24)$$

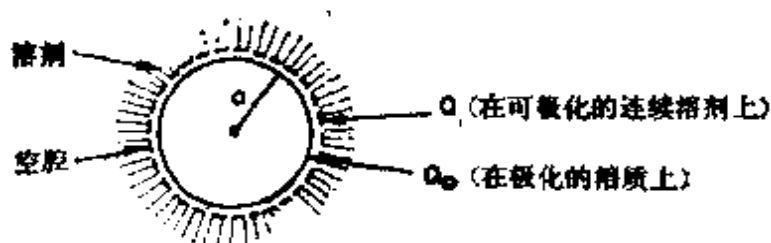


图 8-11 极化电荷 Q_0 和虚拟电荷 Q

式中 U_0 是溶质在真空中的能量。显然,当溶剂的介电常数 ϵ 为 1 时, α 必须为零;而 $\epsilon \rightarrow \infty$ 时, $\alpha \rightarrow -1$ [见 (8-22)]。因此, Constanciel 和 Tapia 所选择的经验函数为

$$\alpha = -\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}\right) \quad (8-25)$$

于是方程(8-24)给出的粒子溶剂化能为

$$U - U_0 = -\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}\right) \frac{Q_0^2}{2a} \quad (8-26)$$

这就是正确的 Bora 表示式。它对溶剂化理论的改进表现在诱导电荷以及溶剂化能都更合理地与 ϵ 有关,而溶剂化理论把 α 任意取为 -1 , 并且 (8-21) 也必须作为“规定”给出。然而,从(8-22)和(8-25)推导的表达式

$$\frac{Q}{a} = -\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}\right) \frac{Q_0}{a} \quad (8-27)$$

与适用于极化电荷 Q_0 的正确的 Onsager 感应场^[43]

$$\mathbf{E} + \mathbf{E}' = -\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{Q_0}{a} \quad (8-28)$$

稍微不同。确实,找到一个 α 值能够同时满足 (8-26) 和 (8-28) 是不可能的。

“虚拟电荷模型”理论容易推广到多原子溶质。在 CNDO 近似下 (1.9 节), 只需要把诱导的虚拟电荷在中心 μ 上引起的相互作用能项,按代数方法加到中心 μ 的近似 Fock 矩阵元 $F_{\mu\mu}$ 上就可以了。这样,每个原子上的净电荷相应地减少了。这种方法曾经用于一对相互作用的水分子^[43]。它清楚地显示出双极小势能。一个极小值起因于中性分子对,另一个是由 H_3O^+ , OH^- 离子对 (图 8-12) 引起的。第二个极小值在介电常数小时不出现。近年来正在发展虚拟电荷模型的一个改进方案——“假想势能法”^[44]。

8.6 溶剂化作用的连续介质理论：感应场法

在感应场法中^[45,46]，要严格计算作为被极化的连续介质¹⁾的溶剂对起极化作用的溶质所受到的感应，从而在 Hamilton 算符中要包含两者的相互作用能。溶质分子用半径为 a 的球内，位于点 r_i 上的 n 个点电荷 q_i 表示(图 8-13)。球内 P 点

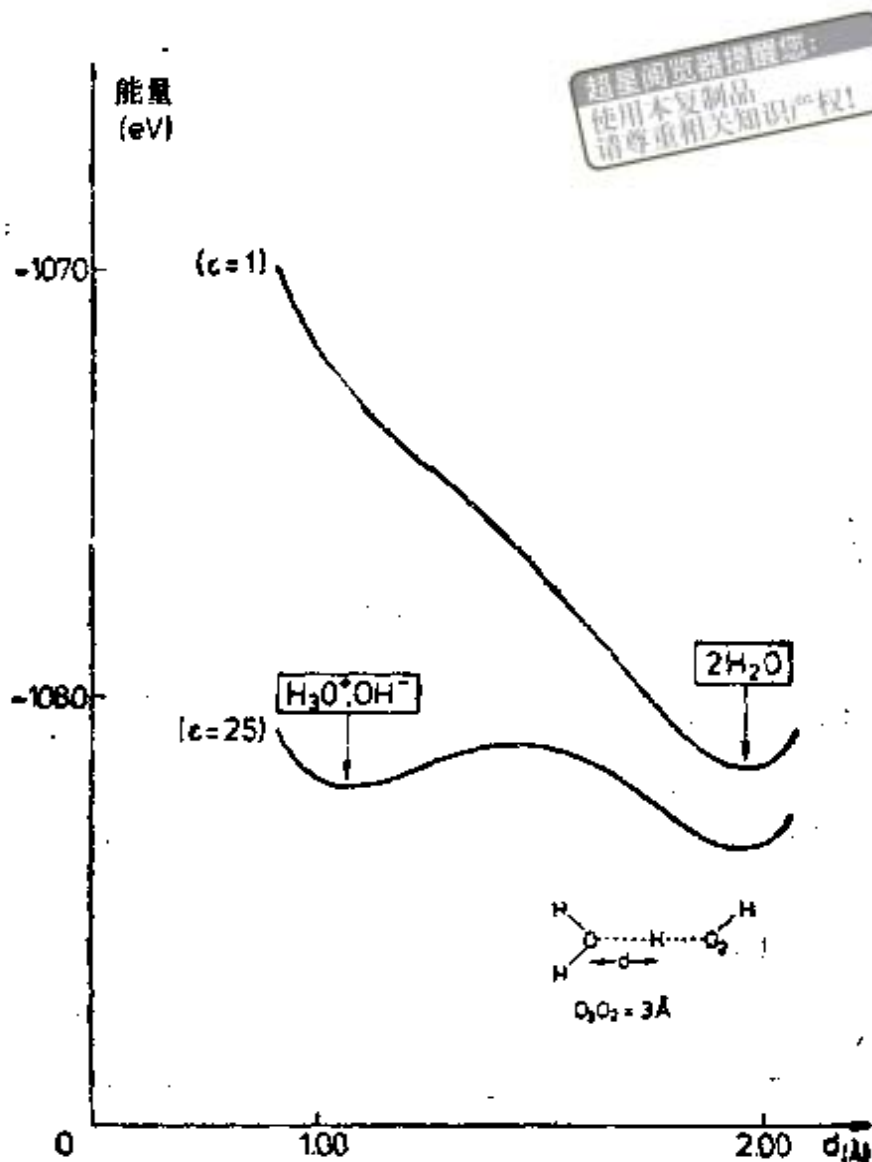


图 8-12 虚拟电荷模型在水分子对上的应用^[45]

1) 这种极化即包括诱导极化也包括取向极化(见 8.2 节)。

(由向量 \mathbf{r} 定义)的势能是球外可极化连续介质的介电常数 ϵ 的函数,由 Kirkwood^[47] 给出的是

$$V(r) = \sum_i \left\{ \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{q_i}{a} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(1-\epsilon)}{\epsilon(l+1)+l} \left(\frac{r r_i}{a^2} \right)^l P_l(\cos \theta_i) \right\} \quad (8-29)$$

第一项是真空中经典势能;第二项是被电荷 q_i 极化的连续介质在 P 点所产生的势能。

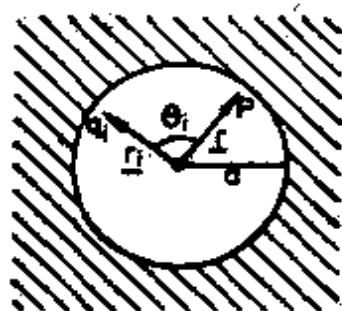


图 8-13 在空腔中嵌入连续介质的点电荷 q_i

于是,对于有连续电荷密度 ρ 的情况,溶质分子与溶剂介质间的相互作用能可由下式给出

$$U = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8-30)$$

[通过 Poisson 方程可将(8-30)与(8-15)联系起来],而对于分立电荷的情况,这个相互作用能可表示成

$$U = \frac{1}{2} \sum_i q_i V(\mathbf{r}_i) \quad (8-31)$$

若一个分子体系,其中在 \mathbf{R}_α 处有电荷为 Z_α 的核,同时电子位于 \mathbf{r}_i 处,就可以利用(8-29)和(8-31)写出一般式

$$U = \sum_{i=0}^{\infty} U_i \quad (8-32)$$

在(8-32)式中,溶剂化能的分量 U_l , 表现为两个量的乘积, 一个是极数为 $2l^*$ 的电矩的分量 M_l^m , 一个是与电矩有相同对称性的总感应场的分量 E_l^m . 我们得到

$$U_l = \frac{1}{2} \sum_{m=-l}^l E_l^m M_l^m \quad (8-33)$$

其中

$$E_l^m = - \frac{(l+1)(\epsilon-1)}{\epsilon(l+1)+l} \frac{1}{a^{2l+1}} M_l^m \quad (8-34)$$

(例如, $l=1$ 时, 参看(8-7))以及

$$M_l^m = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} S_l^m(\mathbf{R}_{\alpha}) + \sum_i S_l^m(\mathbf{r}_i) \quad (8-35)$$

$$S_l^m(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} r_i^l Y_l^m(\theta_i, \phi_i)$$

(Y_l^m 是大家熟悉的球谐函数). 当 $l=0$, 作用能的首项是

$$U_0 = - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{Q_0^2}{a} \quad (8-26)$$

表 8-2 在体积为 111 \AA^3 空腔中, 氯代乙烷的溶剂化能 (kJ/mol)

l	U_l					总 U
	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	
3	2.28	0.422	0.067	0.021	0.017	2.80
8	3.36	0.619	0.063	0.029	0.025	4.15
78	4.07	0.748	0.134	0.038	0.033	5.024

来源: 文献[46].

式中 Q_0 是溶质分子的净电荷. 当 $l=1$ 时, 相互作用能为

$$U_1 = - \frac{1}{2} \left[\frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \right] \frac{\mu^2}{a^3} \quad (8-36)$$

等等.

* 原书误为 2_l ——译者注.

在基于这种模型的量子力学计算中，溶剂化能 U 是通过电子对电矩 M^* 的贡献而依赖于波函数的。因此，在 Hartree-Fock Hamilton 算符中要出现一个与这些电子贡献的电矩有关的附加项。表 8-2 给出了氟代乙烷分子在介电常数为 ϵ 的“连续”溶剂中不同贡献 U_i 的计算结果^[46]。容易看出，仅偶极项 U_i 的贡献就占总溶剂化能的 80%。

这个模型的一个缺点是选择空腔半径上的任意性。Rivail^[45] 和 Rimaldi^[46] 用近似方程

$$\frac{a^3}{\alpha} \approx 3 \quad (8-37)$$

它把半径与分子极化率 α 联系起来，他们用变分法计算 α 。另一个问题是由于在 Hartree-Fock 矩阵元中要包括处于空腔半径的那部分电子密度而造成的。因为这与分子被包括在空腔内的模型假想相矛盾。然而，后来发现处于空腔外的电子密度对(8-32)的贡献是可以忽略的。

8.7 按模型处理并采用分立溶剂分子的理论

现在我们来研究把溶剂分子描述成真实的分立实体的理论，但仍采用某种简化的模型。如果考虑远处的体相溶剂，这些理论可以是半连续型的；如果在溶剂的描述过程中包括大量分子，也可以是完全分立型的。

对后一种类型，前几年 Rossky, Karplus 和 Rahman^[48] 曾谈到一些有效的方法，用以讨论缩氨酸的水溶液。其中包括了所有必要的分子间势函数，而水分子是用 Stillinger 和 Rahman 的“ST2”模型来描述的^[49,50]。在这种模型中，每个水分子都是由位于 Lennard-Jones 球内的四个点电荷所组成。在刚性 ST2 模型中这四个点电荷按四面体取向的形式排布，氧原子位于四面体的中心(图 8-14)。其中两个电荷为正 ($-0.2357e$) 并

代表氢原子；另外两个电荷为负的(0.2357e)，并想象它们代表孤对电子轨道的电荷密度。此水分子模型的偶极矩为2.35debye (实验值为1.83debye)。这个模型可以通过OH键伸缩和HOH键角弯曲而变得“灵活”，同时孤对电子电荷的位置能以合理的方式去“配合”氢原子电荷的位置。

水分子之间的相互作用受一个精细的势函数的支配，这个函数是在普通的 Lennard-Jones (6-12) 势能上(即与距离的倒数的12次幂成正比的排斥项,和距离倒数的六次方成正比的色散吸引项)^[51]再加上一个静电项

$$V_{\text{OH}_2 \leftrightarrow \text{OH}_2} = 4\epsilon_w \left[\left(\frac{\sigma_w}{r_{\text{O}_1 \text{O}_2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_w}{r_{\text{O}_1 \text{O}_2}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j=1}^4 \frac{q_i^1 q_j^2}{r_{ij}} S(r_{\text{O}_1 \text{O}_2}) \quad (8-38)$$

式中 q_i^1 是第一个水分子上的电荷, q_j^2 是第二个水分子上的电荷, O_1 和 O_2 为两个氧原子, 参数值为

$$\begin{aligned} \epsilon_w &= 0.317 \text{ kJ/mol} \\ \sigma_w &= 3.10 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (8-39)$$

当每一个分子的 Lennard-Jones 球的半径为 1.74 \AA 时, Lennard-Jones 势的极小值对应于平衡时分子间的氧-氧距离 $2^{1/6}\sigma_w = 3.48 \text{ \AA}$ 。函数 S 是“转换函数”, 它以这样一种方式来调节静电相互作用, 使得它在距离大于 $R_U = 3.1287 \text{ \AA}$ 时整个行为象是软带电球, 而在距离小于 $R_L = 2.016 \text{ \AA}$ 时又象是硬的不带电球

$$S(r) = \begin{cases} 0 & 0 \leq r < R_L \\ \frac{(r - R_L)^2 (3R_U - R_L - 2r)}{(R_U - R_L)^2} & R_L \leq r \leq R_U \\ 1 & R_U \leq r \end{cases} \quad (8-40)$$

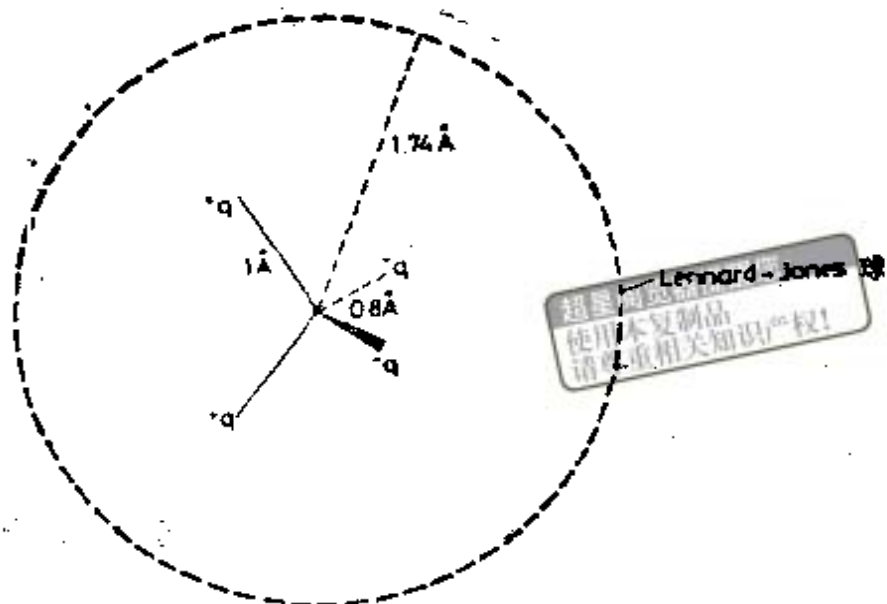


图 8-14 水分子的刚性“ST2”模型

最后,溶质与溶剂间的相互作用,由一个混合的Lennard-Jones静电势描述

$$\begin{aligned}
 -V_{\text{溶质} \leftrightarrow \text{OH}_2} = & \sum_{\text{全部溶质原子 } \lambda} \left\{ 4 \sqrt{\epsilon_w \epsilon_1} \left[\left(\frac{\bar{\sigma}_\lambda}{r_{O\lambda}} \right)^{12} - \left(\frac{\bar{\sigma}_\lambda}{r_{O\lambda}} \right)^6 \right] \right. \\
 & \left. + \sum_{j=1}^2 \frac{q_j q_\lambda}{r_{j\lambda}} \right\} \quad (8-41) \\
 \bar{\sigma}_\lambda = & \frac{\sigma_w + \sigma_\lambda}{2}
 \end{aligned}$$

式中 q_λ 表示溶质的原子 λ 上的净电荷, q_i 表示水分子的第 i 个净电荷。Lennard-Jones 参数的典型数值已列于表 8-3 中; 原子电荷 q_λ 要随溶质的性质变化。

Rosky-Karplus-Rahman 法还考虑了氢键的可能性,例如,水分子与缩氨酸的 N-H 或 C=O 基团之间的氢键。对于相应的结合能来说,这种相互作用势足以正确地再现其实验和理论的预测。不同氢键的相对能量列于表 8-4。Lennard-Jones 参数和电荷 q_λ 的值是通过把这些相对能量和正确的能

表 8-3 Lennard-Jones 参数^a

原子 λ	ϵ_{λ} (kJ/mol)	σ_{λ} (Å)
C	0.376	3.208
H	0.0188	2.616
N	0.669	2.770
O	0.963	2.640

来源: 文献[48].

^a σ 值等于 1.78 乘以包围原子的 Lennard-Jones 球的半径.

量变化与几何构型(角度)的改变进行拟合而选取的。在这些势能作用下, 氢键的存在与否取决于所计算分子的构型, 这些氢键能够“以一种连续的方式自由地形成或断裂”^[48] 并且仅仅根据最佳几何构型的分析就可以推断所给定的氢键是否存在。

表 8-4 最佳氢键相对能量^a

	$-s$ (kJ/mol)
NH...OH ₂	-25
NH...O=C	-34
OH ₂ ...OH ₂	-28
C=O...H ₂ O	-31

来源: 文献[48].

^a 能量零点: 独立刚性物质.

早期的以模型形式使用分立溶剂分子的方法是不很完善的, 但也可以给出一些符合实际的结果。例如, 在最简单的水分子^[52] 模型中, 在三个原子中心上采用分数电荷。此外, Huron 和 Claverie^[53] 研究了被六个硝基苯包围的各种烃的溶质。相互作用能用所有分子上的键极化率和键电荷来计算, 通过三个角度的变化, 可以调整每个溶剂分子相对于溶质的

位置。

近年来，曾经提出另一个更高级一些的半连续型的模型^[30]。在这个模型中，将空间分成四个区域：(1)溶质区，(2)溶剂分子可以活动的强场溶剂化层区，(3)“冻结”溶剂分子形成的连续相表面（它的地位相当于已知的体相溶剂的结构），(4)连续区。在区域2和3中把溶剂分子表示成连接在软球中心上的一些点偶极子。连续区对溶剂化能的贡献是按一个球的静电能来估算的，将区域1—3围起来的空腔半径可近似地作为这个球的半径，而这个球是嵌在有体相介电常数的连续介质中的[见(8-26)]。

本节的这些方法，一般地说，已经简单到足以允许对构型进行统计研究，就是说用 Boltzmann 平均法而不是简单的能量优化法。每一种给定的构型 k ，都有一个 Boltzmann 权重因子

$$P_k = \frac{e^{-E_k/RT}}{\sum_{\text{所有组态 } l} e^{-E_l/RT}} \quad (8-42)$$

从而溶质-溶剂的相互作用能的平均值就变成

$$\bar{U} = \sum_k P_k E_k \quad (8-43)$$

8.8 按精确的量子力学处理并采用 分立溶剂分子的理论

研究溶剂化作用的最终目的在于达到这样一种程度，在一次计算中能够把全部溶剂分子，至少是它们中的几百个，与溶质分子都包括进来。量子力学计算的精确水平，应该尽可能地高些，以避免造成量子化学问题的低质量处理与溶剂分子的高质量处理的对立。这种把“所有”溶剂分子都包括进来

的方法,通常称为超分子方法,并由 Alberte Pullman^[55,56] 首先采用。实际上,根据当今的计算能力,只能处理一、两个溶剂层。然而,这就足以揭示溶剂的结构和典型溶质的环境。

这个方法的第一步是从一个溶剂分子入手。考虑溶剂分子有各种可能的与溶质分子接近的合理构型,探索它们与溶质分子的相互作用能,对逼近的溶剂分子采取各种不同的取向,让它们绕溶质的周围旋转,以及让它绕自身的轴旋转,以便获得最佳取向。不仅可以找到这种平衡取向和结合能,而且为相互作用超曲面的生成提供了有关溶质-溶质结合的“易变性”特征的信息。Pullman 把易变性分成三种不同的类型:

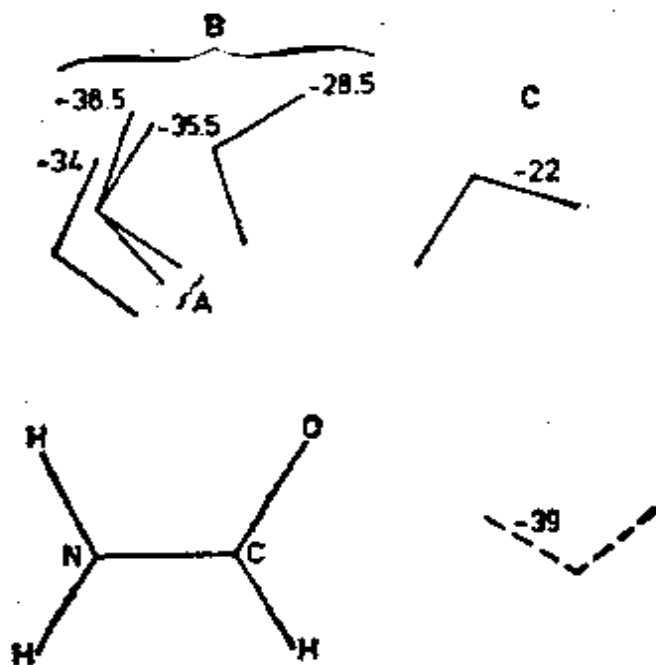


图 8-15 溶剂水分子在甲酰胺 (能量以 kJ/mol 为单位) 接近最佳成键位置的各种易变类型 (A. 原地; B. 稳定区内; C. 稳定区外)。最佳成键位置用虚线表示

- (1)原地易变性(溶剂分子绕其自身轴旋转的易变性); (2) 稳定区内易变性 (在最稳定位置附近运动溶剂分子并使它远离的可能性);和 (3) 稳定区外易变性(具有溶剂在一个不稳定

区域内运动的能量特征)。对甲酰胺的两个最佳水合位置之一的情况,这些易变性可用图解法说明(图 8-15)。原地旋转时的能量变化示于图 8-16^[55,57]。

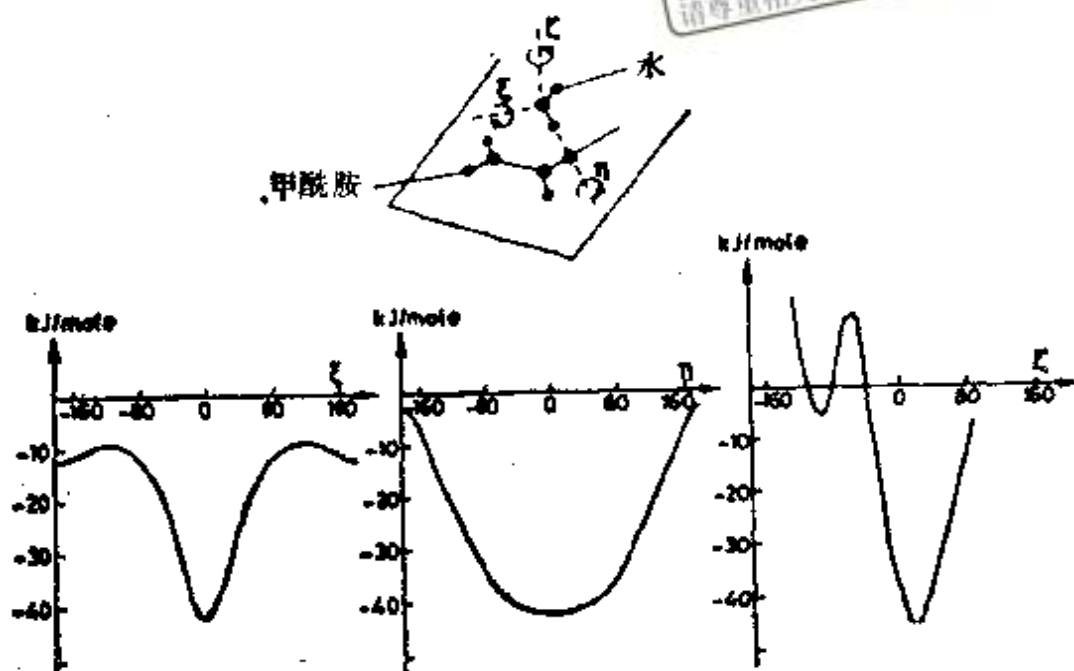


图 8-16 水分子在甲酰胺(水平的)接近最佳水合位置原地旋转的能量变化^[55,57]

第二步是构造一个溶剂化层。直接与溶质连接的分子数有时不易确定。外加一个溶剂分子可能与溶质存在明显的结合能,但关键的量是总能量(溶质加上所有溶剂分子)与所有分子都彼此处于无穷远的能量的相对大小。如果与预先存在的溶剂层的排斥能过大,这个外加的溶剂分子将不能“抓住”这个溶剂层。对许多溶质如象甲酰胺、尿素(图 8-17)、甲酸、甲醇等,都可以用这种方法得出其第一层水合层。考察一下这些多水合层中溶剂最佳的位置就可以看出水分子有其特征的位置。一个给定的化学基团,总是倾向于以相同的方式被包围。例如,羰基倾向于以它的两个同面 sp^2 孤对电子与两个水分子形成氢键(图 8-17)。一个孤立的氨基有两个溶剂水

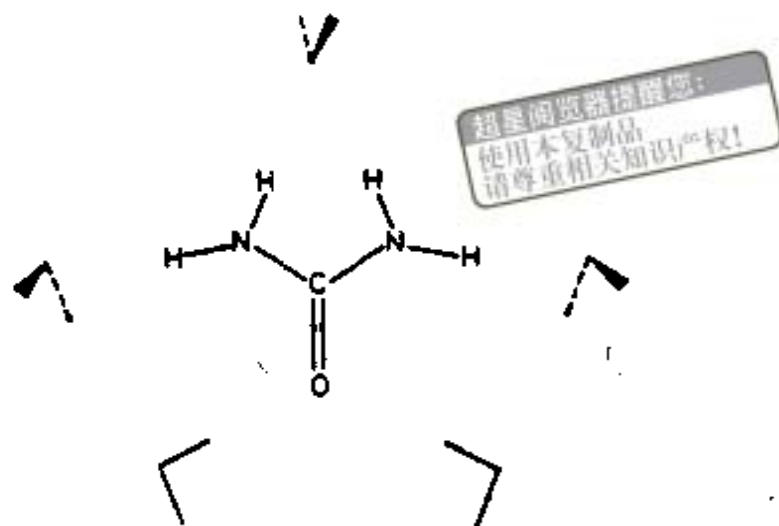


图 8-17 尿素的第一水合层^[59]

分子,分别靠近氨基上的每个氢原子, OH_2 平面基本上垂直于 NH_2 平面,或者氧的 sp^2 - σ 孤对电子或者氧的 $p\pi$ 孤对电子(或有时是二者组合成通常的 sp^3 四面体)指向氨基的氢。在尿素中这两种结合型式都有(尿素的中间氢 σ 孤对,端点氢 p 孤对;见图 8-17)。

最后一步是计算处在最佳排布下的溶剂-溶质超分子的性质,即活化能和构象势垒。如前所述,这种排布本身可能取决于所要考察的反应坐标。

以精确的量子力学方法处理分立溶剂分子的理论可以揭示出其它理论无法提供的详细的细节。例如,腺嘌呤的第一个溶剂化层有四个水分子,胸腺嘧啶有三个。但腺嘌呤-胸腺嘧啶碱基对只能有六个溶剂分子,碱基配对的同时要挤出一个水分子^[60]。另一个例子是在非极性甲基周围水的结构,对二甲基磷酸盐阴离子的计算^[59]表明,水分子与甲基只有很弱的结合;但它们之间很强的氢键足以形成有序的网状结构,类似于很早以前 Frank 和 Evans^[60]提出的“流冰”。这个结论进一步证实了用 ST2 模型(8.7 节)对水中缩二氨酸所做的计

算,此计算指出^[62],水分子没有一个氢原子也没有一个孤对轨道是指向非极性基团的。这种溶剂化作用简直使有利的水-水相互作用的数目达到了最大。

8.9 溶剂运动诱导的化学反应: 电子转移

在 5.8 节中我们曾指出, 当一个价态的和 一个离子的近



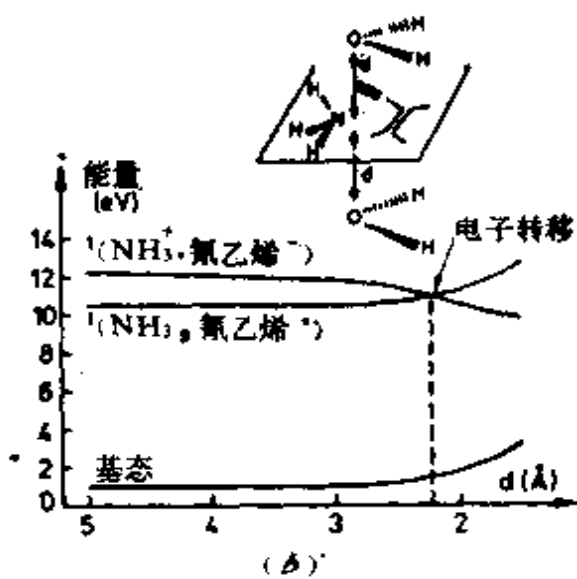
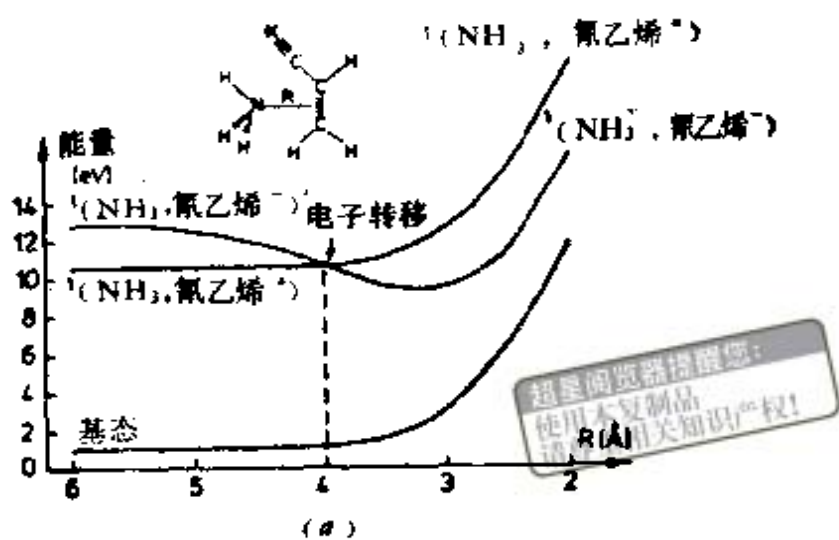


图 8-18 能够诱导电子转移的不同方式: (a) 由配偶分子逼近引起的; (b) 由溶剂分子运动引起的 (R 取 5 \AA)

出现光化学电子转移区域。这个计算最突出的特点是证明了电子转移实质上是溶剂分子的反应，相互作用的分子对必须接近到合理的距离，会给予一定帮助。电子从一个分子对跃迁到另一个分子对绝不会自发进行，它需要适当的周围溶剂的准备运动。它还要服从几何构型的要求¹⁾：(1)给体分子轨道

1) S. F. Nelsen 向作者指出，一般说来，当包含大的几何变化时电子转移极度减慢。

和受体分子轨道之间有非零重叠（因此要求配偶分子之间不能相距太远）；（2）两个轨道之间要有合适的能量关系（第六章）。

电子转移的定量理论是由 Marcus^[64-66] 和 Levich 学派^[67,68] 发展起来的。这些理论以及其它一些理论^[69] 都是以势能图上两个接近相交面的图象为基础的，势能图中，反应坐标是反应物的核坐标与溶剂的坐标以某种不确定形式结合起来的坐标（图 8-20）。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 或 $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ 、 CH_3COOH 可能是典型的反应物给体-受体对。

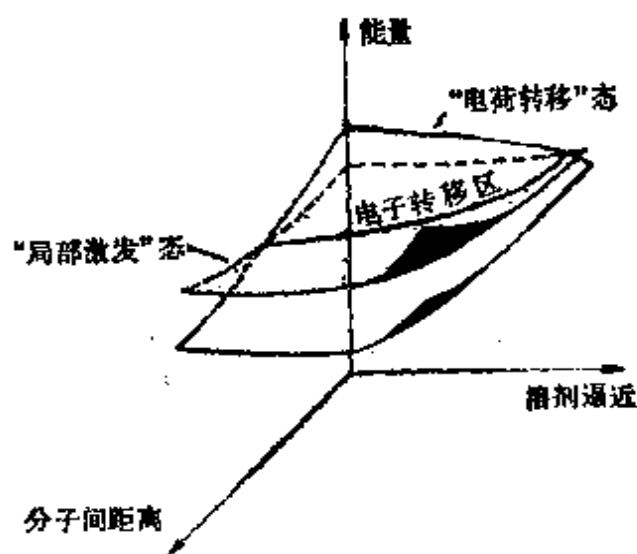


图 8-19 光化学电子转移三维势能面^[64,65]。

该理论中有一些重要的参数，它们是活化自由能 ΔG^* 和 Marcus 参数 λ ，它被定义为把电子从处于平衡几何构型的反应物转移到处于其平衡几何构型的产物所需的能量（因此图 8-20 中的 λ 是量度从反应物直到反应物曲线与产物几何构型交点这一段的能量）。Marcus^[65] 给出

$$\lambda = (\Delta e)^2 \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (8-44)$$

式中 Δe 为转移的电荷， a_1 和 a_2 是有关离子的半径（包括它

们的配位层), r 是它们的距离, 它粗略地等于 $a_1 + a_2$, n 和 ϵ 分别为折光率和介电常数. Marcus 使 ΔG^* 与 λ 联系起来, 使 ΔG^* 与把反应物从无穷远一起移到盐浓度占优势的地方, 并且相距为 r 所需要的功联系起来. 于是就可以通过比较其计算的活化能与实验活化能来检验这个理论, 因为 (8-44) 中所有的能量都是已知的¹⁾. 这个理论在电化学中非常有用, 因为它可以预测氧化还原反应中电子转移的速率常数.

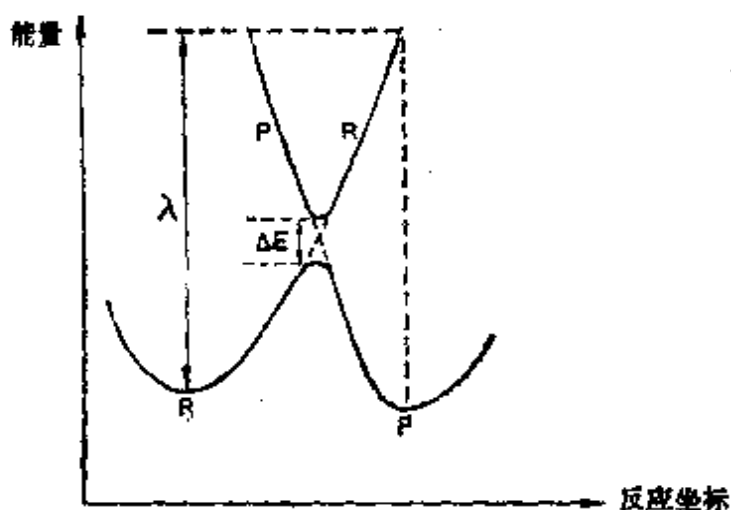


图 8-20 电子转移反应接近交叉面的剖面图^[63]. 曲线 R 表示(给体+受体); 曲线 P 表示(给体[⊕]+受体[⊖])

应该指出, 在电子转移点处, 两个势能面 (反应物 R, 产物 P) 之间的能隙 ΔE 是

$$\Delta E = 2H_{RP} \quad (8-45)$$

[见(5-39)和(5-52)], 这里的 H 是考虑了共价和离子项混合的完全 Hamilton 算符. 简单离子态函数

$$R \equiv A(1)A(2) \quad (8-46)$$

和共价态

$$P \equiv A(1)B(2) + B(1)A(2) \quad (8-47)$$

1) 感谢巴黎大学的 C. Amatore 对 Marcus 理论的有益讨论.

之间的矩阵元 H_{RP} 是

$$H_{RP} = \int A(1)A(2)H[A(1)B(2) + B(1)A(2)]d\tau_1d\tau_2 \quad (8-48)$$

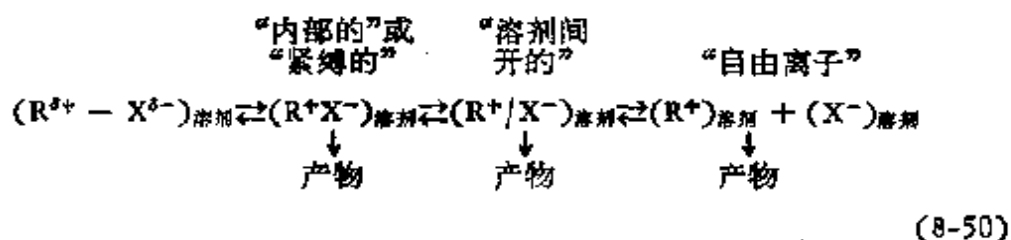
H_{RP} 的大小明显地与反应配偶轨道之间的重叠积分有关。积分值

$$S_{AB} = \int ABd\tau \quad (8-49)$$

越大, H_{RP} 和能隙 ΔE 也越大, 电子转移^[70]势垒就越小。这一点进一步证实了我们的论断, 即在电子转移中重叠是一个重要的几何约束因素。

8.10 紧缚离子对和溶剂间开离子对

由于离子对在溶液中被离解的程度随溶剂而不同, 所以在溶液中有两种不同型式的离子对。这是 Winstein 在有高氯酸锂存在时, 研究苯磺酸盐的乙酸水解中所提出的假设。已知有一种特殊的盐效应, 它可以改变生成阳碳离子的速率, 并且认为是由于存在两种类型的离子对造成的, 就是说只是其中的一种类型即“外部的”或“溶剂间开”离子对受盐的影响。完整的 Winstein 机理^[72]是



离子对离解的势能面, 最终可以揭示出这两种类型的离子对, 计算这种势能面是向理论工作者提出的最新挑战。Simone-tta^[73] 对被 11 个水分子的模型溶剂所包围的 CH_3F 做过计算, 这是最早的工作之一, 它采用了完整的“超分子”方法 (8.8

节), 但能量的计算是用 CNDO/2 法 (1.9 节), 在总能量对 C—F 距离的势能曲线上, 出现三个极小值 (图 8-21)。这些极小值分别解释为: (1) 键合的 CH_3F 分子但键长稍有拉长 (1.385 \AA , 而平衡时为 1.344 \AA), 氟和碳上的电荷有所增加, 这表明它有变成“紧缚”离子对的趋势, (2) 明显拉长的分子, 在非常靠近 CF 键区的每一侧都有一个溶剂分子 (图 8-

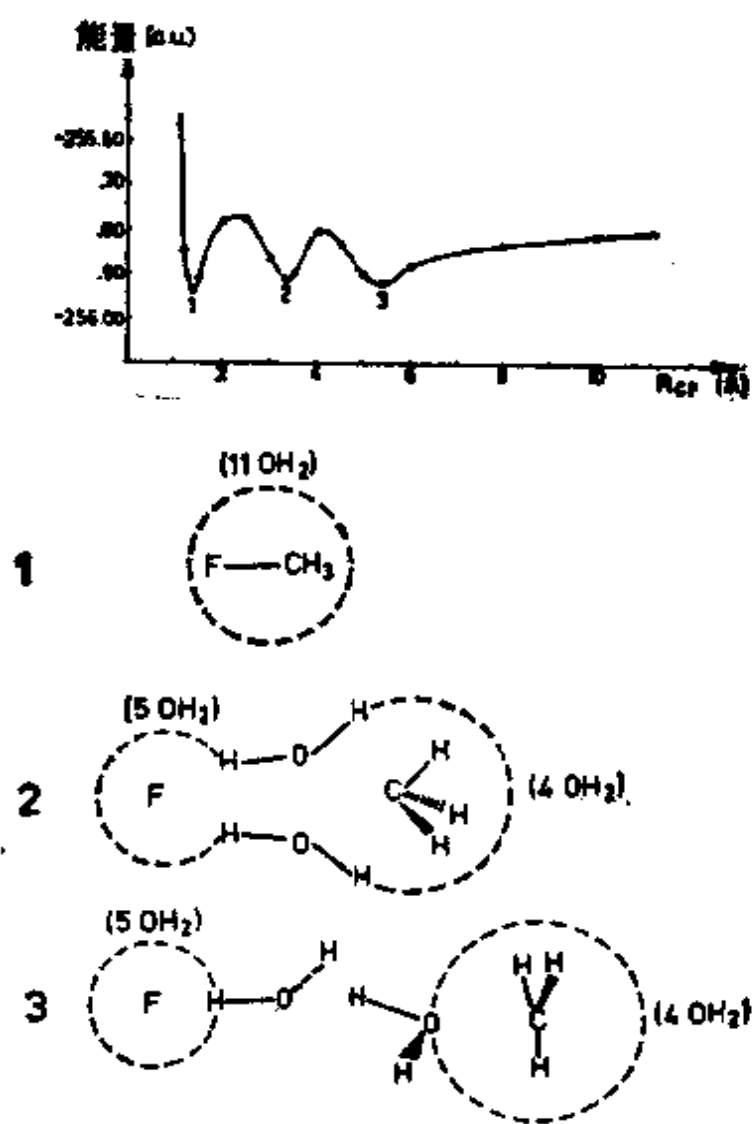


图 8-21 存在 11 个水分子的情况下, CH_3F 离解时总能量对 C—F 距离的曲线以及 1, 2 和 3 极小处的示意图。势阱的大小 ($> 100 \text{ kJ/mol}$) 因采用的计算方法而夸大

21), (3)真正溶剂间开的情况,其中两个水分子已完全钻入碳和氟原子之间。这时两个离子已处于两个不同的,但又毗连的溶剂罩里。近年来 Bigot 和本书作者建立了一个模型^[74],它是由两个硬球点电荷及其周围的许多硬球溶剂偶极分子所组成。在第一溶剂层(定义为与离子直接接触的那些溶剂)中,溶剂分子的实际数考虑成是可变的,并以能量最低为最佳。按二维静电模型计算,每个离子(半径 2.2 \AA)周围最好有七个溶剂分子(半径 1.5 \AA)。能量是阴-阳离子间距离的函数,这个函数曲线上出现四个分开的极小值(图 8-22)。对它们的解释很象对 Simonetta 极小值的解释:第一个是“紧缚”离子对(12);其次一个是“稍微拉长”的离子对(9),其中有两个溶剂分子靠近核间轴;再下一个是真正的溶剂间开的离子对(7),两个离子中间有一个溶剂分子;以及第二种类型的溶剂间开离子对(4),有两对溶剂分子侧排在分子轴两边。结构 7 和 4 与 Simonetta 的结构 3 极其相似。图 8-22 最后一个结构 1 对应于自由基离子。所有结构的能量下降深度都接近于 30 kJ/mol 。

从上面看出,尽管这两种模型都比较粗糙,但都可以得出 Winstein 所假定的“紧缚”离子对和“溶剂间开”离子对。后者只用一、两个溶剂分子把离子隔开。稳定体系 2^[73]和 9^[74]是特别有意思的,它们介于“紧缚”和“溶剂间开”之间,并有两个溶剂分子开始去“撬开”这两个离子。可以把它们叫做“暂时”间开离子对。

建立在统计力学基础上的一些更深的方法可以给出离子-离子分布函数。相同-不相同离子对分布函数的一个典型结果示于图 8-23。位于离子间距离 $r=1.68$ 处的尖峰(d =离子半径,而偶极溶剂分子的直径 d_p 是 $0.68d$)是由被单个溶剂分隔开的离子对引起的。它比离子相接触时(即 $r=d$ 处)的

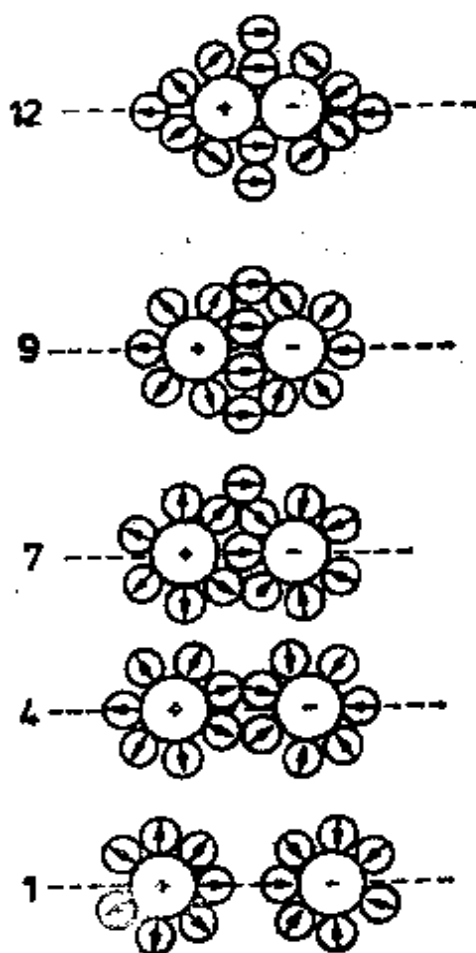
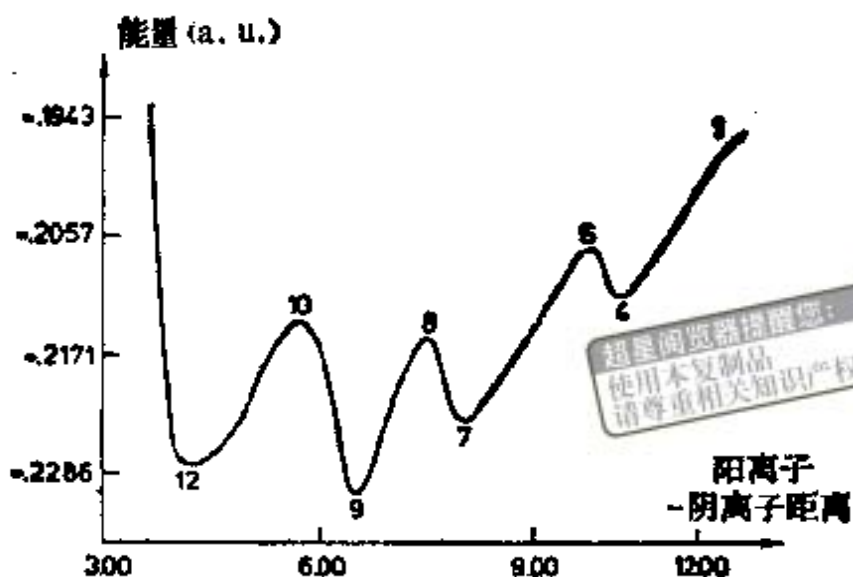


图 8-22 在 30 个硬球偶极包围的两个硬球离子的二维静电模型中，能量对阳-阴离子距离的曲线^[14]。下边给出几个极小处的示意图

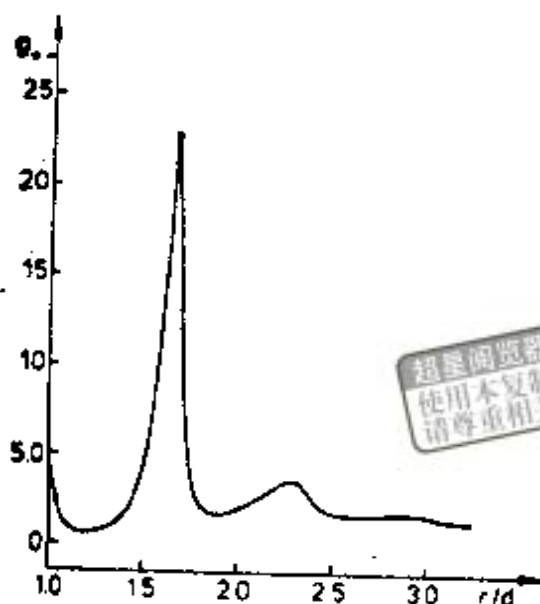


图 8-23 相同—不同离子对分布函数 $g_{+-}^{[72]}$ 。 r 是离子间距离， d 是正负离子的共有半径；离子浓度相当于 0.05 体积摩尔浓度。其它变量是 2.5，溶剂分子的约化偶极为 $2.5[\mu^2/(kTd^3)]$ ，离子约化电荷为 $136 [q^2/(kTd)]$ 和约化偶极数密度为 $0.6(\rho_{\mu}d^3)$ ，取 $d_{\mu} = 0.68d$

峰要高。因此，对这种特殊体系，溶剂间开离子对比紧缚离子对要多。很自然，溶剂间开离子对的尖峰的相对高度将随着离子浓度的增加而降低，这表明找到这种离子对的几率变小了。

参 考 文 献

- [1] A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962).
- [2] I. Roberts and G. E. Kimball, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 947 (1937).
- [3] B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2069 (1964).
- [4] E. D. Hughes and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 244 (1935); *Transact. Faraday Soc.*, **37**, 603, 657 (1941).
- [5] C. Reichardt, "Solvent Effects in Organic Chemistry" (Verlag Chemie, Weinheim, 1979), p. 85.
- [6] H. Margenau and W. W. Watson, *Rev. Mod. Phys.*, **8**, 22 (1936).
- [7] N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 292 (1950).
- [8] H. C. Longuet-Higgins and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **27**, 192 (1957).

- [9] E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, **61**, 562 (1957).
- [10] W. Liptay, *Angew. Chem. Internatl. Ed.*, **8**, 177 (1969).
- [11] N. Mataga and T. Kubota, "Molecular Interactions and Electronic Spectra" (Dekker, New York, 1970), Chapter 8.
- [12] E. Lippert, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 74 (1970).
- [13] A. T. Amos and B. L. Burrows, *Adv. Quant. Chem.*, **7**, 289 (1973).
- [14] M. Lamotte, D. Sc. thesis, University of Bordeaux I, France 1973.
- [15] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
- [16] J. Franck, *Transact. Faraday Soc.*, **21**, 536 (1925).
- [17] E. U. Condon, *Phys. Rev.*, **32**, 858 (1928).
- [18] Ref. 5, p. 197.
- [19] S. Iwata and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 966 (1975).
- [20] P. Haberfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6526 (1974); P. Haberfield, M. S. Lux, and D. Rosen, *ibid.*, **99**, 6828 (1977).
- [21] J. I. Brauman and L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5986 (1970); *ibid.*, **93**, 3911 (1971).
- [22] R. F. Hudson, O. Eisenstein, and N. T. Anh, *Tetrahedron*, **31**, 751 (1975).
- [23] W. L. Jorgensen and L. Salem, "The Organic Chemist's Book of Orbitals" (Academic, New York, 1974).
- [24] J. A. Pople and M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967); W. J. Hehre and J. A. Pople, *ibid.*, **92**, 219 (1970).
- [25] A. Pross and L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6572 (1978).
- [26] D. J. DeFrees, J. E. Bartness, J. K. Kim, R. T. McIver, and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6451 (1977).
- [27] C. Minot and N. T. Anh, *Tetrahedron Lett.*, 3905 (1975).
- [28] W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1049 (1978).
- [29] F. S. Dainton, *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 323 (1975).
- [30] M. S. Matheson, in "Physical Chemistry", Vol. VII, "Reactions in Condensed Phases", edited by H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost (Academic, New York, 1975), Chapter 10.
- [31] W. Kauzmann, *Quantum Chemistry, An Introduction* (Academic, New York, 1957), p. 187.
- [32] M. D. Newton, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2795 (1975).
- [33] M. Natori and T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jap.*, **21**, 1573 (1966); M. Natori, *ibid.*, **24**, 913 (1968); *ibid.*, **27**, 1309 (1969).
- [34] M. Weissmann and N. V. Cohan, *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 445 (1970).
- [35] D. A. Copeland, N. R. Kestner, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1189 (1970).
- [36] K. Fueki, D. F. Feng, and L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1398 (1973).

- [37] J. W. Moskowitz, M. Boring, and J. H. Wood, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2254 (1975).
- [38] C. A. Coulson, "Electricity" (Oliver and Boyd, London, 1956), p. 66.
- [39] G. Klopman, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 200 (1967).
- [40] M. Born, *Z. Physik*, **1**, 45 (1920).
- [41] R. Constanciel and O. Tapia, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **48**, 75 (1978).
- [42] R. Constanciel, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **54**, 123 (1980).
- [43] R. Constanciel and O. Tapia, unpublished results.
- [44] J. E. Sanhueza, O. Tapia, and C. Lamborelle, "TN-621, Quantum Chemistry Group", Uppsala University, Sweden.
- [45] J. Hylton, R. E. Christoffersen, and G. G. Hall, *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 501 (1974); J. Hylton McCreery, R. E. Christoffersen, and G. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7191, 7198 (1976).
- [46] J. L. Rivail and D. Rinaldi, *Chem. Phys.*, **18**, 233 (1976).
- [47] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934); J. G. Kirkwood and F. H. Westheimer, *ibid.*, **6**, 506 (1938).
- [48] P. J. Rossky, M. Karplus, and A. Rahman, *Biopolymers*, **18**, 825 (1979).
- [49] F. H. Stillinger, and A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545 (1974).
- [50] A. Rahman and F. H. Stillinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7943 (1973).
- [51] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (Wiley, New York, 1954).
- [52] J. O. Noell and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **36**, 465 (1975).
- [53] M.-J. Huron and P. Claverie, *Chem. Phys. Lett.*, **9**, 194 (1971).
- [54] A. Warshel, *Chem. Phys. Lett.*, **55**, 454 (1978); *J. Phys. Chem.*, **83**, 1640 (1979).
- [55] A. Pullman, in "The New World of Quantum Chemistry, Proceedings of the Second International Congress of Quantum Chemistry", edited by B. Pullmann and R. Parr (Reidel, Dordrecht, 1976), p. 149.
- [56] A. Pullman, in "Quantum Theory of Chemical Reactions", Vol. II, edited by R. Daudel, A. Pullman, L. Salem, and A. Veillard (Reidel, Dordrecht, 1981), p. 1.
- [57] G. Alagona, A. Pullman, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Internatl. J. Peptide Protein Res.*, **5**, 251 (1973).
- [58] B. Pullman, S. Miertus, and D. Perahia, *Theoret. Chem. Acta (Berl.)*, **50**, 317 (1979).
- [59] J. Langlet, P. Claverie, B. Pullman, and D. Piazzola, *Internatl.*

- J. Quant. Chem. Quantum Biol. Symp.*, **6**, 409 (1979).
- [60] H. S. Frank and M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945).
- [61] P. J. Rossky and M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1913 (1979).
- [62] G. Ramunni and L. Salem, *Z. Physik. Chemie Neue Folge*, **101**, 123 (1976).
- [63] L. Salem, *Science*, **191**, 822 (1976).
- [64] R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956).
- [65] R. Marcus, *Disc. Faraday Soc.*, **29**, 21 (1960).
- [66] R. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 679 (1965).
- [67] V. G. Levich, and R. R. Dogonadze, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **133**, 158 (1960).
- [68] E. D. German, R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, V. G. Levich, and Y. I. Kharkats, *J. Res. Inst. Catalysis (Hokkaido Univ.)*, **19**, 99, 115 (1971).
- [69] N. S. Hush, *Transact. Faraday Soc.*, **57**, 557 (1961).
- [70] D. Roux, Thèse de 3e Cycle, Université de Paris-Sud, Orsay, France, 1980, p. 107.
- [71] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, and G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2597 (1954).
- [72] 参阅文献 [5], p. 35.
- [73] P. Cremaschi, A. Gamba, and M. Simonetta, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 162 (1977).
- [74] B. Bigot and L. Salem, unpublished results.
- [75] D. Levesque, J. J. Weis, and G. N. Patey, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1887 (1980).

内 容 索 引

一 画

- 乙烯 (C_2H_4) 53,86,117,124,140,
141,144,202-206
~二聚作用 117-119,137-
140,147-149
~光二聚反应 140-142,159,
210,211
扭转的~ 71,86-90,241-244
乙烯的二聚作用 212 214
也见乙烯
乙烷 (C_2H_6) 34
乙醇 (C_2H_5OH) 272,279
乙腈 272
乙酸 272
乙基阳离子 ($C_2H_5^+$) 281

二 画

- 二亚甲氧 272
二亚甲基 见乙烯,扭转乙烯
二苯(甲)酮 278
二苯乙烯 89,90
二重态 8,14,246,249, 251, 252-
254
二氧化碳 (CO_2) 33,217
二烯酮 171
二甲基磷酸盐阴离子 300
1-丁烯 215
丁二烯 11,54,59,124,125
160-163,198-202
力场方法 26
力常数 217

三 画

- 三亚甲基 71,94,265
三亚甲基甲烷 72,106-110
三重态 6,8,9,11,14,238,239,240,
241
三重不稳定性 79,245
三重双自由基态 72-74
三氟化硼 (BF_3) 207
三角双锥 219,220
三原子体系 8,24,248
三基磷 (R_3P) 206
广义价键法 10-12
己三烯 166

四 画

- 从头计算 17
分子内双原子 25
分子内对旋 267
分子静电势能 227,228,229
分子轨道法 12-15
分子轨道
反键(水)~ 283,284
苯~ 133,134
环丁二烯~ 104,133
氧~ 81,82
HOMO~ 198
LUMO~ 198
Möbius 环~ 133
SOMO~ 212
分段式途径 38,39,222
双自由基 72-76, 167, 168, 171,
172,265

均匀对称性~ 75
 非均匀对称性~ 73
 双自由基结构 1
 双自由基态 72-76,90-94
 双环(2,2,1)庚烯 216
 双环(3,2,0)庚烯 216
 双核络合物 259-263
 反对称的伸缩 217
 反共振 9,99,101
 反芳香过渡态 121,122,127, 133-137,162
 反应坐标 42
 内禀~ 47
 平行~ 56
 由晶体结构得到~ 224-226
 垂直~ 56
 溶剂~ 271,272
 反应速率 39,60-62
 反铁磁性 259,261
 反转 S_N2 反应 203,204
 不相交原理 128,182,183
 不稳定性(溶剂-溶质成键) 298
 不稳定性,波函数的不稳定性 76, 105,245,246
 水(H_2O) 33, 181, 185, 272,279, 282-286
 五重态 8
 开壳层 27,153
 介电常数 272,276,284, 285, 288, 289,304
 计数的电子 168,171
 中间体 37,38,
 允许的反应 124-127

五 画

去 Rydber 化 181
 去溶剂化作用能 209
 电子,溶剂化的,见溶剂化电子
 电子跳跃 177
 电子相关 6,7,12,13,152,241
 电子转移 301-305
 电子对,电子对数 136

电子对几率分布 136
 电子与核的吸引作用 239,240
 电荷分离 274
 电荷转移 165,196,197,214,230
 电荷转移态 196,197,301-304
 电荷控制 208
 电环合反应 53,159,160,202
 电矩 275,276,277,294
 四方锥型 219,221
 四重态 8,14,252-254
 四电子排斥,见排斥
 四氢呋喃 272
 四亚甲基 121,149
 四原子体系 8
 四氟乙烯 206
 四氯化碳 272
 对称性
 局部~ 117,118
 最高~ 147-149
 轨道~,见轨道对称性
 假~ 143
 态~,见态,态的对称性
 对称性允许 120,121,124,126 130-133
 对称性禁阻 120-121,124,126 130-133
 对称开关 139
 对称面 117,118,125
 对称轴 117,118,146
 对称坐标 222,223
 对称伸缩 217,218
 对应相关图 148,149
 对旋闭环反应 160,202,203
 甲烷(CH_4) 44,129
 甲苯(C_7H_8) 179,180
 甲醇(CH_3OH) 272,279,280
 甲酸 272,299
 甲酸甲酯 36
 甲醛 129,130,168
 甲醛正离子(H_2CO^+) 176
 甲亚胺内镉盐 204,205
 甲氧基离子(CH_3O^-) 279,280

甲基取代 270,280
甲酰自由基 (HCO) 172
甲酰胺 (H_2NCO) 227, 228, 298, 299
丙烯 143,144,212
丙酮 219,272,278
丙烯腈 282,301,302
丙烯醛 278
半圆锥型相交 185
半连续介质理论 286,293-297
半经验方法 20-24
正己烷 272
正碳离子 58,71,305
节面 130-133
发射光谱 275-278

六 画

交错极化作用 见自旋极化作用
交错自旋波 245
交换算符 13,22,28
交换积分 14,75,98,104,105,155-156,235-238
 分子轨道的~ 235
 价键~ 237,249
交叉 见相交
自旋-轨道偶合 263-268
自旋极化 15
 动态~ 241,242,244
 静态~ 241,242,243
自旋多重度 170,238-240
自旋,经典自旋模型 250
自旋密度,烯丙基的自旋密度 102
自旋密度波 244-248
自由基反应 211,212,252-256
自由能关系 60-62
自然相关 129
亚基 79,80
亚甲基 (CH_2) 71,265
亚甲基乙烯 97-99
亚甲基环丙烷 107
亚甲硅基 81
亚氨基离子 (NH_2^+) 81

亚铁离子 303
亚硝酸 (HNO) 183,184
过氧化氢 (H_2O_2) 173
过渡向量 43,44
过渡态 41,42,45,49,50,57-60
过渡结构,见过渡态
光化二聚反应 159,160,210,211
光化学电子转移 302,303
光谱位移 275-278
动态自旋极化 见自旋极化
动态学控制 66
动能 130,132
 核~ 190
共价势能面 177,301
共价函数 5
共面双自由基(三亚甲基甲烷)
 107-110
共振 1-3,7,8,11
 二亚甲基~ 87
 二苯乙烯,扭转乙烯的~
 89,90
 三亚甲基甲烷~ 106
 反相~ 9,72-76,99,101,102
 亚甲基~ 77,78,80
 亚甲基乙烯~ 95,97
 同相~ 9,72-76,99,101,102
 烯丙基~ 99,101,102
 环丁二烯~ 164
 环氧乙烷~ 96
轨迹 47,48
轨道对称性 117-121,124,125,128,152
轨道变形 239,240
轨道相互作用
 一级~ 200,201,210
 二级~ 199,200,210
轨道间相关 243
价键 见广义价键法
价键结构 7
价键函数(2,3和4原子的) 5,8

全同对称性表 2
协同途径 37, 38, 126, 221
吸收光谱 275-278
产物变化控制 66
并环戊二烯 39
夺氢 163-170, 173
多组态自洽场法 16
色散力 197, 275
弛豫性 216-224

七 画

极化力 197, 276
极化能, 由电荷引起的~ 288
极化率 207, 208, 293
两性离子 72
两性离子态 72, 73, 86-90, 90-94,
160-165
两性离子结构 1
连续介质理论 286-293
连续溶剂 284, 285, 286-289
连续, 溶剂 见连续溶剂
扭转乙烯 见乙烯扭转乙烯
扭转自旋波 246, 247, 248
局部选择性 201, 203
局部激发态 165, 301, 302
汞 (Hg^{2+}) 206
系间窜跃 265
芳香过渡态 122, 124, 127, 133-
137, 189
尿素 [$(NH_2)_2CO$] 300

八 画

环丙烷 94, 95, 227, 228
环丙烯 97, 98
环丙烯亚基 80
环丁二烯 (C_4H_2) 72, 76, 103-106,
161, 162, 243, 244
环丁烷 (C_4H_8) 53, 117, 137, 139
157, 158, 222, 223
~分解 120, 222, 223
环丁烯 54, 160, 202
环戊二烯亚基 80

环戊二烯自由基 246
环己二酮 166
环己烷 43
1,4环己二烯 53
环庚三烯亚基 80
环庚三烯酮 211
环加成反应 36, 117, 124, 142
环氧乙烷 96
苯乙烯 181, 205
苯分子 1, 9, 149
苯胺 282
苯氧基双自由基 171
苯酚 230, 272, 282
苯酚盐负离子 231
质子 (H^+) 207
质子化作用 227, 228
质子转移 61
限制的波函数 13, 14, 16
非限制的波函数 13, 14, 16
非绝热面 174, 188, 189
垂直双自由基(三亚甲基甲烷)
106, 107
垂直激发 277
线性内坐标 51
线性同步过渡 51
单重态 6, 8, 9, 11, 14, 238, 239,
240, 241
单重双自由基态 72-73
单分子反应 195, 216
变形能 200
态
~的对称性 152, 154
双激发~ 160-163
非定~ 190
定~ 190
叔丁醇 279
取代反应 56, 58, 203, 204, 274,
275
降冰片二烯 137
空间效应 55
周环反应 157-162
组态相互作用 15, 16, 28, 75, 87

势能面 4,5,33-38, 51, 56-60,
160-162,170-182,301-305
~斜率 189
共价~ 178,301
亚甲基(CH₂)~ 77,78
离子~ 178,301
LEPS~ 25,45
忽略微分重叠法 22,23
金属对禁阻反应的影响 137-140
软(酸、碱) 207

九 画

活化自由能 303-304
活化体积 41
活化络合物 41
活化能 39,40,127,158
活化焓 40
活化熵 40
活性度 173
相交
 轨道~ 179
 真实~ 173,301
 避免~,见避免相交
 相同对称性态之间的~182-187
相关
 自然~ 127,169
 意欲~ 127,145
相关图
 组态~ 155
 轨道~ 115-120,137-149
 179,180
 态~ 156-162,166-173
相关能 154
相互作用(力)常数 218
相互作用能 见能量,相互作用的能
 量
氟代乙烷 293
氟代甲烷(CH₃F) 305,306
氟代亚甲基 79
氟离子(F⁻) 207,280
前线轨道 198-211,281
前线轨道控制 208

重叠积分 5,236
重叠密度 236,240
绝对反应速率理论 39
绝热面 174,188,189
顺旋闭环 54,202,203
顺磁性中心 256
统计平均 297,307
亲核性 280,281
亲偶极试剂 205
氢(H₁) 26
氢(H₂) 25,42
氢(H₃) 162,163,165,178,247
氢键 280,281,295,296
氢分子(H₂) 5,6,12,33, 16, 162,
 163,177
氢负离子(H⁻) 226
羟氧离子(OH⁻) 203, 207, 279,
 280
氢化硼(BH) 180,181
挤出溶剂 300
荧光 278
诱导电荷 288
盆形苯 149
穿过键作用 262
保持构型(S_N2反应) 203,204
给体-受体相互作用 146,212-214
结构相关 224
指前因子 40
钠离子(Na⁺) 207
草酸铜 260,263
突然极化效应 166

十 画

氨(NH₃) 179,180,272,282
胺 207,282
热力学控制 66
离子对
 ~分布函数 307
 溶剂间开~ 34,305-308
 紧缚~ 34,305-308
离子对态 73
离子态 7

离子态共价成键 88,165
离子函数 7,176,177
离子势能面 176,177,301
离子特性 265
氧分子 (O_2) 34,81-86,239
 ~的分子轨道 81,82
氧原子 (O) 240
氧化还原反应 304
氧化腈 72,73
氦分子 (He_2) 115-118,154-156
氦原子 (He) 116
原子簇 283-285
准转动 45,219
准 Jahn-Teller 效应 216
铁氧离子 303
铁磁体 259-263
铍原子 116,117,155,156
臭氧 (O_3) 36,42,43,90-94
消去反应 58,274
振动函数 190
矩形轨道(环丁二烯) 103,104
容易进行的反应 152,169
能量
 ~等值线 33-38
 ~梯度 48-52
 ~间隙 188,304
 活化~,见活化能
 相互作用~ 195-201,210
 最低三重态和单重态的一差
 79,80,107-110,256-259
胸腺嘧啶 300

十 一 画

烯丙基自由基 72,99
烯丙基阴离子 204,212
烯醇阴离子 1
烯醇醚 205
排斥 91,209,294
排斥能,见排斥
1,3 偶极子 72,204
1,3 偶极环加成反应 204,205
假对称性 143

假想势能法 289
银 (Ag^+) 206
推广的 Hückel 法 20
跃迁密度 218,219,222
虚拟电荷技巧 288,289,290
基组 17
 态的~ 197
 极小~ 19
 分割价轨道~ 19
铜离子 (Cu^+) 207
烷基酮 172
2-萘酚 230,231
菱形轨道(环丁二烯) 103,104,162,
 178
理想配对 11
梯度模 49

十 二 画

氯化氢 (HCl) 280
氯化钠 (NaCl) 176,177
氯化铝 ($AlCl_3$) 207
氯代甲烷 (CH_3Cl) 57,58
氯代丙醛 64,65
氯分子 (Cl_2) 45
氯原子 (Cl) 45
氯离子 (Cl^-) 203,207,280
硝基甲烷 272
硝基苯 296
硝酸根 (NO_3^-) 207
超分子方法 298
超共轭 280
超交换 256
硬(酸,碱) 206
硬球模型 293-296,307,308
最小运动原理 52-54
最小能量途径 47,48
棱柱烷 137
硫酸根 (SO_4^{2-}) 207
硫醚 (RS^-) 206
腈内盐 204
氰离子 (CN^-) 206
等电子表 2

氮丙啶 95—96,166
锂离子 (Li^+) 207,209

十三画

溶剂

分立~ 285,293—297
极性~ 272—275
质子化~ 272,273
非极性~ 272,275—278
非质子化~ 272,273
溶剂化电子 282—286
溶剂化作用 279—281
溶剂化层 283
溶剂化能 288,289
溶剂化模型 283,284,285
溶剂分解作用 57,58
溶剂反应坐标 271
溶剂空腔 282,283,285,286,287, 289
溴分子 (Br_2) 206,271
溴代甲烷 (CH_3Br) 56,57
溴离子 (Br^-) 271,280
溴鎓离子 271
锥形化 267,268
锥形交叉 183—185
感应场 276,277,290
微扰能 196, 197, 210, 211, 216, 217
微观可逆原理 66
酮 63,167,169
键迁移 102
禁阻反应 120
辐射跃迁 160
零微分重叠 23,105,158
腺嘌呤 300

十四画

镁 (Mg) 241
酸 206—209
碱 206—209
漏斗 175
静态反应能力指数 226

静态自旋极化,见自旋极化
静电能 206—209,274
磁矩 264
磁轨道 262,260
缩氨酸 295,300

十五画

箱中粒子模型 130—132
鞍点 33—38,41,51
铜硫络合物 224,225

十六画

磷内鎓盐 1
“隅势”法 22
避免相交或交叉 128,156,157, 173—176,301
A型~ 173—176
B, B', C, D, E型~ 176—182
激子模型 140
激发
~和轨道对称性控制 140—142
局部~ 166,196
电荷转移~ 166,196
激发体 165
激发络合物,三重态激发络合物 267

十七画

磷化氢 (PH_3) 220—222
螺旋自旋波 246,248
Arrhenius 速率定律 39
Born-Oppenheimer 近似 4,190
Brønsted 关系式 60
CNDO/2 方法 23,289,306
Coulomb 积分 14,75,105,258
Coulomb 算符 13,27
Curtin-hammett 原理 62—66
Diels-Alder 反应 59,124—130 142,143,159,161,198—201,266
Gaussian 轨道 18,19
收缩~ 19
基本~ 19
GVB 10—12

Hamilton

Heisenberg~ 见 Heisenberg

Hamilton

完全~ 182,183

自旋~ 249

单电子有效 Hamilton 21

116,128,143,197

自旋-轨道耦合~ 266—268

相互作用~ 196

微扰~ 196,238

瞬时排斥~ 154

Hammett 方程 62

Hammond 假设 57—60

Hartree-Fock 方程 13,285

Hartree-Fock 算符 13,22

Heisenberg-Hamilton 248—252

Hückel 的 $(4n+2)$ 规则 137

Hughes-Ingold 规则 274,275

Hund 规则 238—241

Landau-Zener 定律 187—191

Lennard-Jones 势能 26,294

Marcus 理论 303—305

MINDO 方法 24

Möbius 环 133

Norrish I 型反应 171

Norrish II 型反应 167

Pauli 不相容原理 116

PCILO 方法 20,21

pK 值 230,231

Rydberg 化 180,181

Rydberg 轨道 179—181

Rydberg 态 88,89

Schlenk 双自由基 72

Slater 轨道 17

S_N1 反应 58

S_N2 反应 203,204

STO-3G 基组 19

ST2 模型 293,294,300

Thornton 规则 55—57

X α 方法 20

Woodward-Hoffmann 反应 117—

123,124—133,157—162

Woodward-Hoffmann 规则 123

α -断裂 171,172,173

σ -迁移反应 215