

七、中国量子化学

早在 20 世纪 20 年代末,中国化学界就开始应用量子力学讨论分子结构,首先是海特勒和伦敦用变分法解氢分子的薛丁谔方程,奠定了共价键的量子力学基础。不少人对变分函数的选择做了有价值的研究工作,其中王守竞引进有效电荷作为变分参量,计算出氢分子的离解能,较前人工作有显著改进。为了研究分子的转动光谱,需要解非对称陀螺分子的转动薛丁谔方程,在各种近似方法中,王守竞的近似方法得到比较满意的结果。

量子化学的位能面研究始于 30 年代,首先由国外的艾林(Eyring)、戈尔兴诺维茨和中国化学家孙承谔计算出 3 个氢原子作用的位能面,位能面的计算对后来发展微观反应动力学产生了积极影响。

中国比较系统地广泛地研究量子化学实际上是从 1949 年 10 月后逐步开展的。

1949 年 10 月至 1959 年,中国量子化学和化学键理论,也和其他学科一样得到了迅速的发展。先后发表了创新性的论文约 50 篇,内容分属分子结构与化学键函数、分子结构与性能、分子间作用力、分子轨道理论、多电子键函数等问题,成绩是比较显著的。在这 10 年里,尽管从事量子化学研究的人不多,涉及的领域也不广,但取得了重大成果。

唐敖庆提出了计算一般键函数的算法;唐敖庆、刘若庄和孙聚昌等应用最优键函数算法和计算函数的矩阵方法,得到了许多种重要类型的新键函数,可以用来解释一些分子结构;唐敖庆和戴树栅将杂化轨道理论中群论分析方法推广到 f 轨道。

应用量子力学来讨论分子结构问题主要用单电子的波函数作为计算基础,唐敖庆建议用双电子波函数算法,彭桓武建议用多电子波函数算法,这些新的见解,丰富了化学键理论,比后来从密度矩阵理论发展出来的双粒子函数早了十几年。

应用分子轨道理论、电子配对理论和变分法来讨论分子结构的工作,有徐光宪、赵深、卢嘉锡和黄祖洽等,关于金属键理论的工作,有关于鲍林的金属键理论及评介。

徐光宪在关于分子旋光问题的研究中得出了有价值的结果。他还和赵深讨论了键能加和性规律的偏差及其校正方法。徐光宪对无机含氧酸分子的结构和 PH 值进行了研究,建议了一种计算方法。

唐敖庆、江元生、曾成首先得到双中心球坐标展开公式和双中心椭圆坐标展开公式,给出了系统计算的多中心算法;唐敖庆和孙家钟运用双中心球坐标展开公式,对对称陀螺分子间范德华引力做了透彻的全面处理;邓从豪建议用一种势函数对双原子分子振动光谱进行研究;刘若庄利用双中心球坐标展开公式计算了水分子间氢键的键能;苟清泉用变分波函数计算氮原子的基态能量;徐光宪建议一种新的电子能级分组法;钱人元、李世缙讨论了化学键和原子电负性关系。

进入 60 年代,中国在配位场理论和分子轨道理论等领域取得了较快的进展。

1965 年以来,由唐敖庆领导的物质结构学术讨论班,针对配合物分子中具有点群对称性且分子中心是一个过渡金属原子这一特点,系统地发展了配位场理论的不可约张量法。唐敖庆还撰写了《配位场理论方法》专著。

在分子轨道理论方面，值得提到的是：唐敖庆在分子轨道对称守恒原理讨论中，引进反应坐标描写相互作用，推导出电环化、环加成和 σ 键迁移反应的轨道能量公式，使该原理在简单分子轨道范围具有半定量意义；唐敖庆和孙家钟又提出了双对称概念，对环加成和 σ 键迁移反应中的轨道对称问题，重新做了处理；赵学庄也应用场论中的有关定理对分子轨道守恒原理做了论证。

1975 年以来，唐敖庆、江元生提出了具有自己特点的分子轨道图形理论，能直观简便地获得本征多项式、能级和轨道系数；唐敖庆、鄢国森等得到了用图形规则表示的齐次线性方程组解普遍形式，引起了数学工作者的重视。

在 HMO 理论研究中，张乾二和邓从豪也做了不少创造性的工作。

到了 80 年代，量子化学大普及，各种量子化学计算程序着手建立，计算机大量使用，量子化学得到很大的发展，并且向实用方面普及。当代量子化学的两个活跃领域是微观反应动力学和量子药理学，中国也开始有了研究工作。邓从豪应用量子场论方法，对绝对反应速度理论及其基础做了探讨；戴乾圜根据微扰分子轨道法，提出致癌活性的“双区理论”，理论分析与实验结果的符合率达到 98%。

1990 年 10 月，第 4 届全国量子化学会议暨庆祝中国量子化学奠基人唐敖庆执教 50 周年在山东济南举行。中国化学会执行理事长徐光宪致开幕词，他代表中国化学会向为发展中国量子化学和培养人才做出杰出贡献的唐敖庆教授表示祝贺和感谢。邓从豪介绍了唐敖庆对中国量子化学事业的重要贡献，指出唐敖庆自 50 年代从美国回到北京大学后，第一个在中国讲授量子化学，并从事化学键理论和分子内旋转理论的研究，为中国培养一大批高级量子化学人才。

这次会议的代表共 250 人，论文 256 篇，专题报告 23 个，它是中国 80 年代量子化学成果的大检阅。会议的特点之一，是理论研究更加深入了。在量子化学的理论方法、计算方法等方面，都取得了新的进展；在成键的基本规律、群论和拓扑方法的应用、从头计算方法的扩展与改进以及组态相互作用等方面，有了较深入的研究；在反应途径的位能面、反应散射的量子理论、有机与配合催化的反应机理等方面，有了新的进展；对于固体和表面的研究体系，有了较大的扩展，如对原子簇、矿物、界面现象的研究，都较过去有了进一步的深入。

会议的特点之二，是应用量子化学的论文比过去有所增加。在论文上表现为：过去许多没有能力使用的方法现在用上了；一些过去没有用的程序，现在得到较广泛的应用；超导及其他新型材料、催化、激发态光谱，被认为是三个较好的发展方向。

会议的特点之三，是量子化学与其他学科和研究手段的关系越来越密切。对于分子结构与各种能谱，由于计算方法的改进，计算精度有了提高，并注意到量子化学与无机化学、有机化学、分析化学和药物化学等学科的关联；在用量子化学和分子力学的方法深入研究生物和药物的构效关系方面，取得了很好的结果。以上会议的三个特点，充分反映了中国现阶段量子化学发展的状况。