

分子轨道理论

唐敖庆 杨忠志

(吉林大学理论化学研究所)

量子力学的奠基人、伟大的物理学家尼尔斯·玻尔在讨论原子中电子运动的规律时,用量子化条件确定电子运动的轨道,从而确定了电子的能级。当电子由一个轨道跃迁到另一个轨道时,原子放出或吸收光子。这正是玻尔划时代的原子结构理论^[1]。在量子力学诞生以后,讨论原子和分子结构时,用单电子函数作基础,求 Schrödinger 方程的近似解,这样确定的单电子函数被称作原子轨道和分子轨道,它们描写电子运动的性质,无论从概念上或处理手法上,这都可以看作是玻尔轨道理论的发展。因此,在缅怀这位伟大科学家的丰功伟绩,纪念他诞辰一百周年时,我们简要地介绍分子轨道理论的发展历程。

一、三种化学键理论

化学键理论阐明以下的问题:在分子中,原子间亲合力的本质;原子在空间排布的决定性因素;百多种的原子何以能组合成数以百万计的分子;分子的结构和性质之间的关系等。

价键理论、分子轨道理论和配位场理论是三种重要的化学键理论。在三、四十年代,价键理论占主要地位。五十年代以来,分子轨道理论得到了巨大的发展,目前处于优势。

值得提出的是,玻尔在 1912 年提出一种简单的分子结构模型^[2],给出的 H_2 、 O_2 和 H_2O 等分子结构的图象如图 1 所示。图中的黑点表示原子核,小圆圈表示电子。这种图象简单直观,可以说,它与 Lewis^[3] 在 1916 年公开发表的“八电子隅律”以及价键理论的定性结论是一致的。

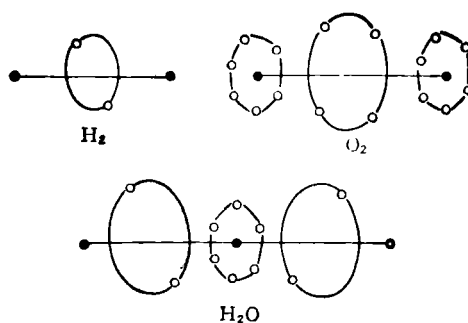


图 1 玻尔分子结构模型

1. 价键理论

1927 年,即量子力学建立后不久,Heitler 和 London 用一个非常简单的波函数

$$\begin{aligned} \psi(1, 2) = & N[a(1)b(2) + b(1)a(2)] \\ & \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) \\ & - \beta(s_1)\alpha(s_2)] \end{aligned}$$

来讨论 H_2 分子^[4]。式中第一个中括号代表空间部分的波函数,在交换两个电子的 1 和 2 坐标时它是对称的, a 和 b 是分别定域在两个氢核上的单电子 $1s$ 轨道;第二个中括号代表自旋部分的波函数,在交换两个电子的自旋坐标 s_1 和 s_2 时,它是反对称的, α 和 β 是两个自旋函数; N 为归一化常数。总波函数 $\psi(1, 2)$ 关于交换两个电子是反对称的。应用这样简单的波函数,理论上可计算出 H_2 分子的平均核间距离为 0.80\AA , 结合能为 3.20eV , 而实验值分别为 0.74\AA 和 4.75eV , 两者符合得相当好。这解释了化学键的本质问题,当时很轰动,使许多物理学家和化学家相信可以用量子力学来解决化学问题,这就是价键理论的开始。

1931 年, Pauling 和 Slater 发展和推广了 Heitler 和 London 处理 H_2 分子的方法,使之

适用于多原子、多电子的分子^[5,6],使价键理论达到成熟.特别是 Pauling 还提出了杂化轨道理论,可以解释分子的几何构型.价键理论的特点在于电子的定域化,认为单键由一对反平行的电子组成,双键由两对定域的电子组成,它们主要在两个核之间运动.三、四十年代,价键理论获得了很大的成功,后来由于进行精确计算的工作复杂,所以发展缓慢.

2. 分子轨道理论

1926—1932年,在讨论分子(特别是双原子分子)光谱时, Mulliken^[7]和 Hund^[8]分别对分子中的电子状态进行分类,得出选择分子中电子量子数的规律,提出了分子轨道理论.分子轨道理论认为,电子是在整个分子中运动,而不是定域化的.他们还提出能级相关图和成键、反键轨道等重要概念.

1931—1933年, Hückel 提出了一种简单的分子轨道理论(HMO)^[9],用以讨论共轭分子的性质,相当成功,是分子轨道理论的重大进展.

1951年, Roothaan 在 Hartree-Fock 方程^[10,11]的基础上,把分子轨道写成原子轨道的线性组合,得到了 Roothaan 方程^[12].1950年, Boys 用 Gauss 函数研究原子轨道^[13],解决了多中心积分的问题.从 Hartree-Fock-Roothaan 方程出发,应用 Gauss 函数,是今天广为应用的自洽场分子轨道理论的基础,在量子化学的研究中占有重要地位.

1952年,福井谦一提出了前线轨道理论^[14],用以讨论分子的化学活性和分子间的相互作用等,可以解释许多实验结果.

1965年, Woodward 和 Hoffmann 提出了分子轨道对称守恒原理^[15],发展成为讨论基元化学反应可能性的重要规则,已成功地用于指导某些复杂有机化合物的合成.

上述各个年代提出的基本理论和方法,是分子轨道理论发展过程中的几个里程碑,在本文以后的几个部分将要简单加以介绍.

3. 配位场理论

1929年, Bethe 建立了晶格场理论^[16],用

以讨论晶体中金属离子能级的分裂情况.这个模型认为,中央金属离子周围的阴离子形成一个静电场,从而改变中央金属离子的能级.例如图2中的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子,中央金属离子为 Ni^{2+} ,周围的4个阴离子为 CN^- .但用晶格场理论讨论 $(\text{MnO}_4)^-$ 和 SF_6 时,就不合适,因为其中的 $\text{Mn}-\text{O}$ 和 $\text{S}-\text{F}$ 键并非典型的离子键,而是共价键.为了适用于这种情况,把晶格场理论和分子轨道理论结合起来,就形成了配位场理论.配位场常具有一定的对称性,用群论方法可以使配位场理论的计算大大简化,使能级有明确的分类,目前已有几种系统的理论方法^[17].

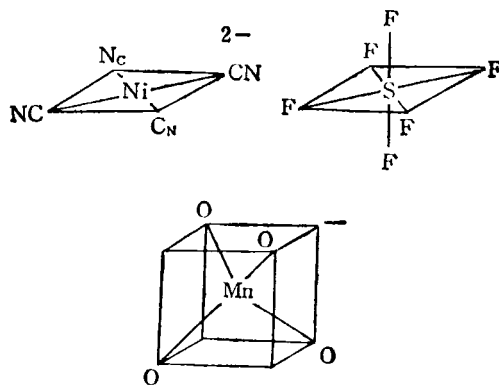


图2 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, MnO_4^- 和 SF_6 的几何构型

这三种化学键理论中,起初价键理论占主要地位,这是因为定域化的价键概念与当时化学家所熟悉的经典化学键的观念相符.五十年代以来,分子轨道理论取得巨大进展,逐渐占了优势,其原因是:分子轨道理论容易计算,且得到实验(光电子能谱等)的支持.下面着重介绍分子轨道理论五十年来发展的过程.

二、Hückel 分子轨道理论(HMO)

1. 基本思想

这个理论是 Hückel 于 1931—1933 年提出的^[7],方法简单,当时就可以作实际计算.它的基本思想是,把电子间的双粒子相互作用近似地用单电子的平均位场代替,从而导致分子体

系的单电子运动方程:

$$H(1)\phi(1) = \epsilon\phi(1), \quad (1)$$

其中 $H(1)$ 为分子中单电子的 Hamilton 算子, $\phi(1)$ 为单电子波函数, 即分子轨道, ϵ 为相对应的分子轨道能量. 分子轨道 ψ 写为原子轨道 ϕ_i 的线性组合

$$\psi = \sum_i C_i \phi_i, \quad (2)$$

代入(1)式,利用变分法,就可以得到关于分子轨道能量 ϵ 的久期方程式:

$$|H_{ij} - \epsilon S_{ij}| = 0, \quad (3)$$

上式左端为久期行列式, H_{ij} 和 S_{ij} 分别代表 Hamilton 算子的矩阵元和重叠积分矩阵元:

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle, \quad (4)$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle. \quad (5)$$

HMO 理论的成功之处还在于对(3)式的进一步简化. 对于有机共轭分子,把原子核、内层电子和 σ 电子看成分子骨架,只考虑外部的 π 电子,取共轭原子的 p_z 原子轨道作基函数. 例如,对于碳链共轭分子(共轭多烯),Hückel 将矩阵元作了如下处理:

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \alpha, S_{ii} = 1, \\ H_{i-1,i} &= H_{i,i+1} = \beta, \end{aligned} \quad (6)$$

其它矩阵元=0.

由此,可使(3)式大大简化:

$$\begin{vmatrix} x & -1 & & & & & & & 0 \\ -1 & x & & & & & & & \\ & & \ddots & & & & & & \\ & & & \ddots & & & & & \\ 0 & & & & x & -1 & & & \\ & & & & -1 & x & & & \end{vmatrix} = 0, \quad (7)$$

其中

$$x = \frac{\epsilon - \alpha}{\beta}. \quad (8)$$

仅用两个参数 α 和 β , 就可以对这一类分子统一进行处理. 这个理论,促进了后来图论的发展^[28].

2. 分子稳定性

HMO 理论可以很好地解释环状共轭分子的稳定性. 图 3 给出了三至七元环共轭分子的

能级图. 从分子轨道的电子占据情况来看,三元环正离子是稳定的,两个电子占据成键轨道;而中性的三元环将有一个电子占据反键轨道,容易失去而变得不稳定. 中性的四元环为双自由基,不稳定,至今未合成出来. 由类似的原因,五元环负离子(环戊二烯基)、中性的六元环(苯)和七元环正离子是稳定的. 由此总结出 $4n + 2$ 规则: 有 $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) 个电子的环状共轭分子是稳定的. 这个规则与实验事实完全相符.

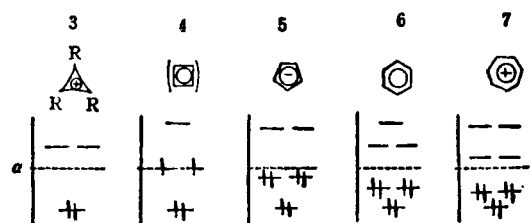


图 3 环状共轭体系的能级图

1984 年, S. Yoneda 等合成了一个有趣的共轭分子^[29]:

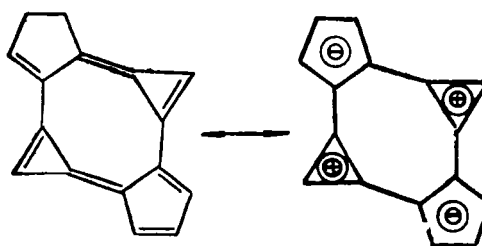


图 4 两个三元环和两个五元环组成的共轭分子

它由两个三元环和两个五元环组成,容易成为图 4 右边的图象而稳定. 用 HMO 方法计算表明,与这个分子相类似,若 n_1 元环和 n_2 元环像图 4 那样在一个大环上交替出现,组成共轭体系,则在 $n_1 + n_2 = 4n$ 时,分子是稳定的.

3. 反应活性

HMO 理论可以预言共轭分子的化学反应活性,已经提出了几种反应指标,如电荷密度、定域能、前线轨道指数等. 这里仅以两个分子的 π 电荷密度为例(图 5). 亲电试剂 (NO_2^+ , Br^+ 等)进攻苯胺,容易发生在邻位和对位(即电荷密度大的地方). 甘菊环的 3 和 2 位置上

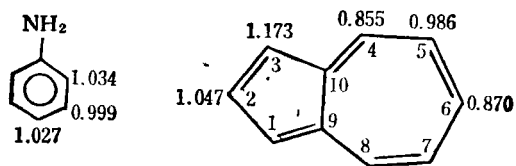


图5 苯胺和萘环的 π 电荷密度

容易发生亲电取代，而4和6位置易发生亲核取代。这些都与实验结果一致。当然，有时需要用更精确的方法来讨论。

三、前线轨道理论

前线轨道理论是福井谦一于1952年提出的^[22]。这个理论认为，分子的性质，特别是分子与其它分子的相互作用，主要是由前线轨道（最高占据分子轨道 HOMO 和最低空分子轨道 LUMO）所决定的。HOMO 决定分子的给电子能力，而 LUMO 决定分子的得电子能力。只计算 HOMO 上的电荷密度分布，预言分子的反应活性，有时会比其它方法还好。例如，图6所示的萘葱，用各种方法预言的亲电反应的活泼位置如表1所示。可见，前线轨道理论与实验结果一致。

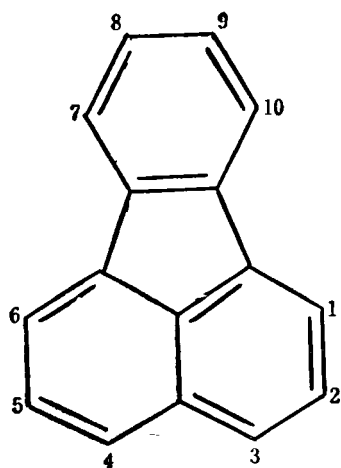


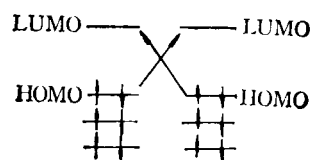
图6 萘葱

前线轨道理论给出了分子间相互作用时电子流动的简单图象，如图7所示。图7(a)是两个相同分子间的作用，它们的 HOMO 中的电

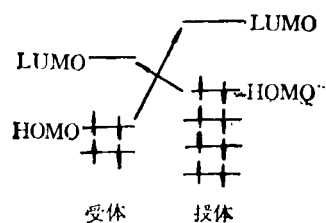
物理

表1 各种方法预测的萘葱的活泼位置

方法	最活泼位置	次活泼位置
电荷密度	8 或 2	
定域能	3 或 7	
前线轨道	3	8
实验	3	8



(a)



(b)

图7 两分子的前线轨道作用图象

(a) 电子在两分子中相互传递；

(b) 电子在授体和受体间的流动

子分别流向对方的 LUMO。图7(b)为授体和受体分子间的作用，授体的 HOMO 能级比受体的高，它的电子流向受体的 LUMO，而受体的 HOMO 与受体的 LUMO 的能级差别较大，电子流动较少，是次要的作用。用这种图象来讨论周环反应、催化作用和生物分子间的作用等，都取得了好的结果。福井谦一在1981年获得了诺贝尔奖金化学奖，主要是由于对前线分子轨道理论的贡献。

四、分子轨道对称守恒原理

有机化学家 Woodward，首先从实验上发现某些有机反应很有规律性，例如电环化、环加成和 σ 迁移等反应在加热和加光时，得到的产物具有很强的选择性。1965年，Woodward 和 Hoffmann 一起提出了轨道对称守恒原理，解释

了这些实验规律，并成功地指导了某些有机分子(例如 B_{12}) 的合成。Hoffmann 因此而获得了 1981 年诺贝尔奖金化学奖。下面着重以电环化反应为例介绍这条原理。

1. 电环化反应

我们把线型共轭多烯的末端生成一个单键及其逆过程定义为电环化反应。电环化反应可以通过两种方式进行，即对旋或顺旋，如图 8 所示。对旋过程以保持一个对称面为特征，而顺旋保持着一个二重对称轴。

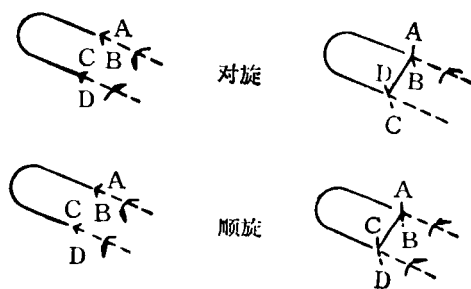


图 8 电环化反应的两种方式
(A, B, C, D 为取代基)

电环化反应的选择性很强。当链状共轭多烯含有的 π 电子数 $k = 4q + 2$ (其中 $q = 1, 2, 3, \dots$) 时，则在加热时反应按对旋方式进行，而光照时反应按顺旋方式进行。当 π 电子数 $k = 4q$ 时，则与上述选择定则正好相反，电环化反应的选择定则如表 2 所示。起初很难理

表 2 电环化反应的选择定则

电子数	热反应	光反应
$k = 4q + 2$	对旋	顺旋
$k = 4q$	顺旋	对旋

解有如此明确的选择定则。按轨道对称守恒原理，则容易解释这种规律性。

以丁二烯电环化为环丁烯为例。丁二烯和环丁烯的四个前线轨道中有两个最高占据的分子轨道和两个最低的空轨道(如图 9 所示)。对旋反应时，体系始终有镜平面对称性，而顺旋时，保持有二重轴对称性。把丁二烯和环丁烯的分子轨道，按镜平面和二重轴作用下的对称

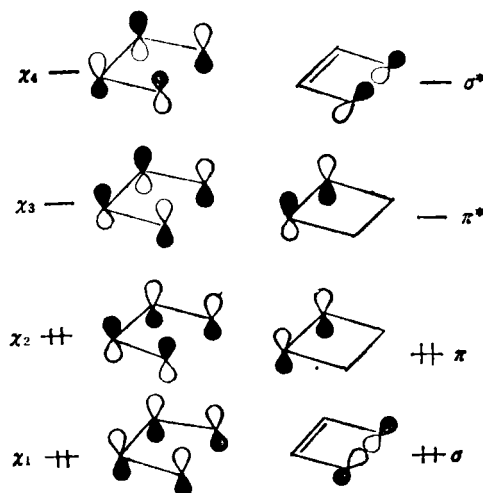


图 9 丁二烯和环丁烯的前线轨道

性进行分类，结果如图 10 所示。图 10 中，左部为对旋过程，右部为顺旋过程，S 代表对称的轨道，A 代表反对称的轨道。按照分子轨道对称性守恒原理，把丁二烯和环丁烯的同一对称性的轨道相连，且同一对称性的连线互不相交，就构成反应过程的能级相关图。

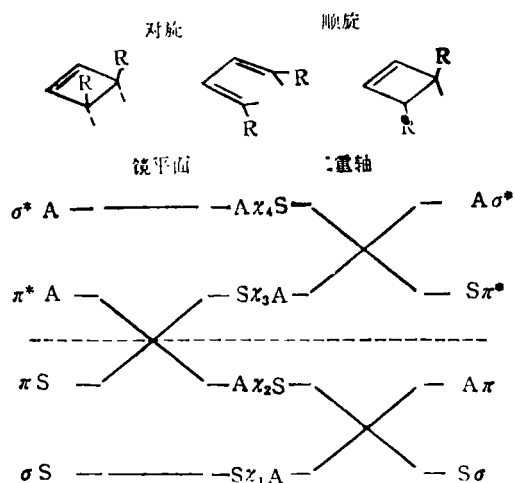


图 10 丁二烯对旋与顺旋转变为环丁烯的相关图

图 10 的右部和左部分别为顺旋和对旋过程的相关图。对于顺旋过程，可以看出，成键轨道与成键轨道相连，反键轨道与反键轨道相连，因此在加热时，基态反应是允许的，丁二烯的加热电环化只得到顺旋产物。然而，对于对旋过程，有成键轨道与反键轨道相连，基态反应禁阻，只有在光照时才能使一个电子跃迁到激发

态,这时反应才是允许的.当为己三烯时,与丁二烯的情况正好相反,依此类推,可以很好解释表 1 中的电环化反应的选择定则.

2. 环加成反应

两个链状共轭分子,其末端互相作用生成 σ 键,得到环状分子的过程及其逆反应,称作环加成反应.对于一个分子,若反应中的生成键或断裂键位于它的分子平面的同一面,则这个反应关于这个分子是同面的;若生成键或断裂键位于某分子平面的两侧,则反应关于这个分子是异面的.由于环加成反应涉及两个分子,所以环加成反应可分为四种基本过程:同面-同面,同面-异面,异面-同面,异面-异面.这个反应的规律性也很强,其选择定则总结在表 3 中.其中, m 和 n 分别表示两个共轭分子的 π 电子数, $q=1,2,3,\dots$. Woodward 和 Hoffmann

表 3 环加成反应的选择定则

$m+n$	热反应	光反应
$4q+2$	同面-同面 异面-异面	同面-异面 异面-同面
$4q$	同面-异面 异面-同面	同面-同面 异面-异面

首先用前线分子轨道的相互作用解释了这个反应的选择定则.我们提出了环加成反应的局部对称性的概念,找出了反应过程中所具有的对称元素,解决了分子轨道关联的问题^[20].

3. σ 迁移反应

σ 迁移反应可以图 11 为例来说明.

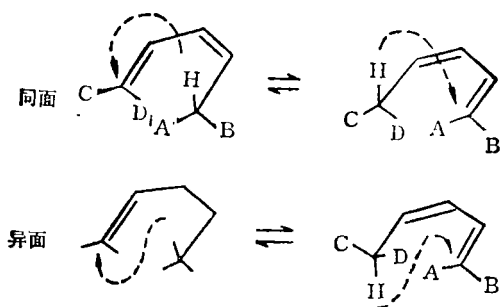


图 11 σ 迁移反应

在图 11 所示的反应中,末端非共轭 C 原子上的一个 H 原子迁移到另一端的原来共轭的 C 原子上,有同面过程和异面过程之分,选择定则

物理

见表 4. 表中的链长包括末端的那个非共轭 C 原子.分子轨道对称守恒原理可以很好地说明这个反应的规律性.

表 4 σ 迁移反应的选择定则

链长	热反应	光反应
$4q+3$	异面	同面
$4q+1$	同面	异面

轨道对称守恒原理已广泛地应用于讨论其它类型的反应,取得丰硕的成果^[21].

五、Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程

HMO 理论只能对化学问题进行定性的讨论,而要进行严格的定量计算,就需要 HFR 方程.

对于原子、分子等多电子体系,反对称化的电子波函数采用 Slater 行列式波函数形式:

$$D = A \prod_k \phi_k(k) \omega_k(k), \quad (9)$$

其中 ϕ_k 为分子轨道, ω_k 为自旋函数,只有自旋为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 的两种形式, A 为反对称化算子.应用变分法,求解体系的薛定谔方程,得到分子轨道 ϕ_k 所满足的方程即为 Hartree-Fock 方程:

$$\hat{h}^F \phi_k = \epsilon_k \phi_k, \quad (10)$$

其中 ϵ_k 为对应于分子轨道 ϕ_k 的分子轨道能量, \hat{h}^F 为单电子的 Hartree-Fock 算子,其表达式为

$$\hat{h}^F = \hat{h}_0 + \sum_l (2\hat{f}_l - \hat{K}_l), \quad (11)$$

其中 \hat{h}_0 为单电子的哈密顿算子, \hat{f}_l 和 \hat{K}_l 分别为 Coulomb 算子和交换算子. (10) 式形式上是单电子的本征值问题,把一个电子看作是在原子核和其它电子的平均场下的运动,但算子 \hat{h}^F 中包含着分子轨道 ϕ_k , 因此 (10) 式只能用自洽的方法来进行求解,故称之为自洽场分子轨道理论.讨论原子问题时, (10) 式用得很普遍.但对于处理分子问题时, (10) 式难于

求解, Roothaan 提出把分子轨道 ψ_k 写成原子轨道 ϕ_i 的线性组合,即

$$\psi_k = \sum_i \phi_i C_{ik} = \phi C_k, \quad (12)$$

其中 C_{ik} 为组合系数, ϕ 为 ϕ_i 组成的行向量, C_k 为 C_{ik} 组成的列向量. 使用变分法, 推得 C_k 满足的方程为

$$h^F C_k = \epsilon_k C_k, \quad (13)$$

其中 h^F 为算子 \hat{h}^F 在基底 ϕ 下的表示矩阵, (13)式就是 HFR 方程.

从 HFR 方程出发, 采用高斯函数作基函数, 是今天广为应用的从头计算 (ab initio) 方法的基础. 从头计算方法的结果已相当好, 有的已达到实验精度以内, 表 5 给出了键长计算的例子. STO-3G 和 4-31G 是两种从头计算方法.

表 5 理论的和实验的键长(Å)

键	分子	键 长			
		STO-3G	4-31G	最好计算	实验
C≡C	C ₂ H ₂	1.168	1.190	1.205	1.203
C=C	C ₂ H ₄	1.306	1.316	-	1.330
C-C	C ₂ H ₆	1.538	1.529	1.531	1.531
C≡N	HCN	1.153	1.140	-	1.154

关于化学反应位能面的计算, 也达到相当高的精度. 例如, B. Liu 精确计算了 H₃ 的位能面^[22], 包括一万多个组态的相互作用, 对 156 个核构型作了计算, 精度达到 0.1k cal/mole, 得到活化势垒为 $E_c = 9.68 \pm 0.12$ kcal/mole.

目前, 从头计算方法能够用于研究不稳定的分子、化学反应的途径和过渡态及分子的几何构型和性质等许多重要问题. 其中有些问题目前实验上尚难检验, 可以用量子化学计算结果加以预测. 量子化学家和实验化学家密切结合, 使一些人在谈论从微观角度设计和控制化学反应的问题.

六、光电子能谱

光电子能谱是近二十多年发展起来的新兴

技术, 它用光照射分子, 把电子激发出来, 测量光电子的动能, 从而推出分子的电离能, 绘出光电子谱图. CO 的光电子谱图如图 12 所示. 从图中可以看到三条谱带. 谱带和分子轨道间有

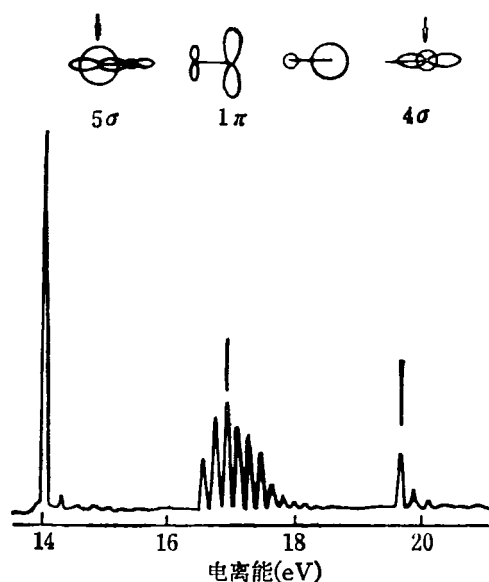


图 12 CO 的 HeI 光电子谱图

很好的对应关系. CO 的电子构型为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$, 其能量较高的几个分子轨道如图 12 的上部所示. 第一条谱带在电离能 14eV 附近有一个很强的峰, 其余的峰甚小, 这对应着非键电子的电离, 电离时基本不改变两原子间的相互作用和核间距离. 最高占据分子轨道 5σ 主要是由 C 上的 2p 和 2s 轨道组成的, 接近于非键轨道, 与光电子能谱的第一条谱带的结果相符. 我们知道, 当 CO 配位于金属原子时, 总是 C 的一端指向金属原子, 这正是定域在 C 上的 5σ 孤电子对配位的结果. 电离能在 17eV 附近的第二条谱带, 对应着 1π 能级上两个分子轨道上电子的电离, 这两个轨道是成键的, 电子电离时将改变两原子间的相互作用和核间距离, 因此出现了由跃迁到不同振动能级而引起的一系列峰线. 第三条谱带对应 4σ 轨道上电子的电离. 光电子能谱和分子轨道理论的结果互相验证, 促进了各自的发展.

从分子轨道理论的发展趋势来看, 有三点值得提出:

(1) 用双电子函数代替单电子函数, 作为求薛定谔方程近似解的基础。这样做有两大优点。首先, 电子相关能可以包括在双电子函数中, 不必再象单电子函数那样, 需要用数以万计的组态混合来弥补电子相关能的不足。其次, 可以确定一些标准的双电子键函数, 代表某些化学键中电子运动的状态, 用以讨论大量有关分子的结构。遵循这条途径, 有可能使价键理论和分子轨道理论得到统一。近年来, 国内外都有人在这个方向上进行过探索, 但进展不大, 原因还是计算上的困难。但随着计算机的不断发展, 这种困难总是能够克服的。

(2) 用多组态相互作用的单电子分子轨道理论, 结合分子动态学、激光化学、表面化学等重要学科领域的新的实验结果, 进行精确计算, 有可能得到很有意义的结论。例如在 U. C. Berkley 李远哲教授的实验室, 用交叉分子束和激光技术, 得到很多重要的实验结果, 该校的量子化学组正在结合这些结果, 进行精密的研究。

(3) Hückel 分子轨道理论过去在一些重要定性问题上起过很好的作用, 今后在这方面还将继续起作用^[23]。但由于这个理论采用的模型过于简单, 要用它得到可靠的定量结果是不可能的。要进行定量计算, 最好用从头计算方法, 至少也要用半经验计算方法, 例如 EHMO, CNDO 和 X_α 方法等^[24]。如果只涉及到定性结论, 例如共轭分子的稳定性和分子轨道对称守恒等, 则用 HMO 理论也就够了。针对不同的问题, 可以采用不同层次的近似方法来处理。

参 考 文 献

[1] N. Bohr, *Phil. Mag.*, **26**(1913), **1**.

- [2] H. Kragh, *J. Chem. Educ.*, **54**(1977), 208
 [3] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, New York, (1923).
 [4] W. Heitler and F. London, *Z. Physik*, **44**(1927), 455.
 [5] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**(1931), 1367, 3225.
 [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **37** (1931), 481; **38** (1931), 1109.
 [7] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **32**(1928), 186; *J. Chem. Phys.*, **3**(1935), 375.
 [8] F. Hund, *Z. Physik*, **40**(1927), 742; **36**(1926), 657; **42**(1927), 93.
 [9] E. Hückel, *Z. Physik*, **70**(1931), 204; **76**(1932), 628.
 [10] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24** (1928), 89, 111, 426
 [11] V. Fock, *Z. f. Phys.*, **61**(1930), 126.
 [12] C. C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**(1951), 69.
 [13] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A*, **200**(1950), 542.
 [14] K. Fukui et al., *J. Chem. Phys.*, **20**(1952), 722.
 [15] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**(1965), 395.
 [16] H. Bethe, *Ann. Physik*, **3**(1929), 135.
 [17] 唐敖庆、孙家钟、江元生、邓从豪、刘若庄、张乾二、鄢国森、古正、戴树珊, 配位场理论方法, 科学出版社, (1979).
 [18] 唐敖庆、江元生、鄢国森、戴树珊, 分子轨道图形理论, 科学出版社, (1980).
 [19] S. Yoneda, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**(1984), 63.
 [20] 唐敖庆、孙家钟, 科学通报, **24**(1979), 736; *Int. J. Quantum Chem.*, **18**(1980), 57.
 [21] R. B. Woodward and R. Hoffmann 著, 王志中、杨忠志译, 轨道对称性守恒, 科学出版社, (1978).
 [22] P. Siegbahn and B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 2457.
 [23] Jiang Yuansheng, Tang Aoqing and R. Hoffmann, *Theoret. Chim. Acta*, **66**(1984), 183.
 [24] 徐光宪、黎乐民、王德民, 量子化学 (中册), 科学出版社, (1985); 唐敖庆、杨忠志、李前树, 量子化学, 科学出版社, (1982).