

97.13(4)

~~①359~~ ①359-367第4期  
1997年12月无机化学学报  
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 4  
Dec., 1997特约  
进展与评述

1997\93659\20\013\004

061

## 理论无机化学研究近况

黎乐民

(北京大学化学学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

本文概述近几年理论无机化学研究的动态, 简单介绍了一些比较有特色的工作, 对理论无机化学的发展趋势提出了一些看法。

无机化学

关键词: 理论无机化学 电子结构与成键 无机反应机理 相对论效应

## 0 概述

理论化学研究的目的是理解和掌握化学现象和规律, 预测实验结果, 为化学实践提示思路。当前理论化学研究的重心还是阐明化学现象和规律产生的机理, 不过定量的预测能力也在逐步加强了。近年来无机化学理论研究有两个比较明显的趋势。一是在计算中倾向于采用精度高的比较可靠的方法。对于轻元素化合物, 采用从头计算方法, 考虑相关能一般达到二级或四级多体微扰理论(MP2, MP4)水平。对于含重元素化合物, 采取有效势(ECP)方法或密度泛函理论(DFT)方法, 必要时考虑相对论效应校正。半经验方法, 如 EHMO、INDO、MNDO 等, 对于大的复杂体系仍在使用, 但已逐步退居次要地位。二是研究的对象, 在力求接近大多数无机化学家更感兴趣的比较实际的体系, 有些已经是相当复杂的体系, 如生物酶的模拟物, 模拟功能材料的复杂配合物体系, 溶液或熔体中的聚集体, 无机反应的微观过程等。这种发展趋势的出现有其必然性。在发生化学变化所涉及的微观层次, 即电子、原子和分子运动的层次, 其基本物理规律是已经知道了的。理解和预见化学变化的困难, 在于涉及的数学方程太复杂, 求解非常困难。计算机的发展为克服这种困难创造了有利条件。据计算数学家估计, 从 1945 年前后发明电子计算机以来, 人类的计算能力已提高了 7~9 个数量级, 再提高 2~3 个数量级是指日可待的事情。伴随计算技术的发展, 近二十年来量子化学计算方法也有很大发展, 为用精度高的方法研究实际的比较复杂的体系创造了条件。不少十年前难于想象的计算现在都实现了。这促进了基础化学研究中实验工作与理论计算的紧密结合, 现在很多研究论文同时包括有实验与理论工作。由于计算精度的提高, 计算结果在一定情况下已经相当可靠, 因此理论预测性的工作也出现了并在逐渐增多。下面就近几年理论无机化学研究的状况作一简要的综述。由于

收稿日期: 1997-05-04。 收修改稿日期: 1997-05-20。

国家自然科学基金资助项目。

第一作者: 黎乐民, 男, 61 岁, 教授, 博士生导师, 研究方向: 理论无机化学、应用量子化学。

涉及面很广,不可能对几年来的文献作全面总结,只是作为典型例子引用其中的一小部分。

## 1 活跃的研究领域

### 1.1 原子簇

对原子簇化合物的实验研究工作十分活跃。继簇状硼烷(包括碳杂硼烷与氮杂硼烷等)之后,对碳笼簇的研究形成热潮。对碳笼中含有其他原子的簇合物和碳-过渡金属簇合物的研究也引起人们的注意。对亚稳原子簇积累了大量的数据。发现了很多固体中存在的金属原子簇单元。这些都是理论化学家感兴趣的研究对象。研究内容主要集中在原子簇的稳定性规律及其电子结构和化学键的特征方面。对碱金属与碱土金属簇的果胶模型,对主族与过渡金属簇合物的张量球面模型, Wade 规则, 9N-L 规则和  $(nxc \pi)$  格式等前些年有代表性的研究成果是大家熟知的。为便于对碳、硼原子簇的稳定性规律进行研究, B. M. Gimarc 和 Zhao Ming 等提出三维 Huckel 方法<sup>[1,2]</sup>。对亚稳原子簇形成规律的研究有一定进展<sup>[3]</sup>。对含重金属原子簇的电子结构进行了许多研究。例如, E. Furet 等<sup>[4]</sup>对  $M_n(\mu_4-E)_6L_6$  型夹心原子簇 ( $n=8, 9$ , M 和 E 分别为过渡金属元素和主族元素, L 为配体) 的成键情况进行分析; L. M. Robinson 等<sup>[5]</sup>研究了  $[Mo_6Cl_6L_6]^{n-}$  原子簇中配体环境(L)的变化对电子结构及性质的影响; H. Imoto 等<sup>[6]</sup>对  $[Mo_6L_6(PH_3)_6]$  (L=S, Se, Cl) 进行计算, 比较不同原子间键合的相对强度; G. A. Bowmaker 等<sup>[7]</sup>研究了空心和夹心的原子簇  $[H_6Cu_6(PH_3)_6]$  和  $[CCu(PH_3)_6]^{2+}$  的电子结构的差异及由此产生的结果。I. Dance<sup>[8]</sup>对  $[Ti_nC_{13}]^+$  ( $n=8-13$ ), 原子簇的结构和键能进行计算, 解释其生成机理。M. Rohmer 等<sup>[9]</sup>对  $[Ti_8C_{12}]$ 、 $[Ti_{14}C_{13}]$  原子簇的几何构型、电子结构与成键、键能等进行了高精度的计算。O. D. Habertlen 等<sup>[10]</sup>研究了  $[(LAu)_nX_m]^{n+m-6+}$  ( $X_m=B, C, N$  时  $m$  分别为 1, 2, 3,  $L=PH_3$  或  $P(CH_3)_3$ ,  $n=4, 5, 6$ ) 型夹心金簇合物, 指出相对论效应、电子相关作用和配体及夹心原子转移电荷的作用对簇合物的稳定性有近似相等的重要性。对碳笼中含有原子的体系作过很多理论计算<sup>[11,12]</sup>。J. D. Corbett 等<sup>[13]</sup>合成了一系列固态化合物, 其中有含夹心原子的原子簇单元。他们对这类化合物进行了粗略的 (EHMO 型) 能带计算。有人预测笼状氮原子簇可以稳定存在, 并将可能是很好的高能燃料<sup>[14]</sup>。S. Nagase<sup>[15]</sup>配合理论计算预测, 合成了一系列含 Si、Ge、Sn、Pb 多面体的化合物。

### 1.2 电子结构与成键

对分子电子结构的研究与成键分析是理论化学家的常规工作之一, 有助于对化学现象和规律的微观基础的深入认识。首先感兴趣的是具有特殊结构或奇异性能的化合物。例如林振阳等<sup>[16]</sup>研究了  $MF_7$ , 解释了 M 为主族元素 Te, I, Xe 时为五角双锥而  $M=MO, W$  时为戴帽八面体(或三棱柱体)构型的原因。S. Campbell 等<sup>[17]</sup>证明在  $Mo(S_2C_2H_2)_3$  和  $Mo(S_2C_6H_4)_3$  中 S-C-C-S 平面与 S-Mo-S 平面间有一夹角而不共面, 是由二级 Jahn-Teller 效应引起的。A. A. Low<sup>[18]</sup>阐明在  $(\eta^5-C_5H_5)_2M_2(\mu-AO)_2$  ( $M=Co, Ni, A=C, N$ ) 中, 由于 M-M 间有弱的相互作用不是直线型而是弯曲的。T. D. Brennan 等<sup>[19]</sup>发现单质钙和锌有不同压缩行为是由于在压缩时钙发生  $s$  带和  $d$  带的交叉而锌则不发生这种能带交叉。K. A. Jorgensen<sup>[20]</sup>解释了  $(\eta^5-C_5Me_5)_2Ta(=NC_6H_5)H$  的异常构型。J. Kapp 等<sup>[21]</sup>通过高精度计算预言  $M(CN)_2$  分子中, 除  $M=Be, Mg$  时为线型分子外,  $M=Ca, Sr, Ba$  时是扭曲的桥式侧面配位, 配体有流变性质。R. Fournier<sup>[22]</sup>的计算表明 CrCO 和 CuCO 具有弯曲结构而 NiCO 是直线型。我们对希土单羰基配合物的研究表明,

可能存在稳定的侧面配位异构体<sup>[23]</sup>。对  $S_2N_2$ 、 $N_2O_4$  等已知分子,也预言有新的实验尚未发现的异构体存在<sup>[24,25]</sup>。倪海洪等<sup>[26]</sup>研究了 II-V 族元素形成的四元环化合物的几何构型和键能大小顺序,预言一些新化合物的存在。对超价化合物的研究已有多年,至今仍在继续。例如 S、P 化合物中其 3d 轨道是否参与成键的问题<sup>[27]</sup>,实验化学家觉得认为 3d 轨道参与成键对解释化学现象很方便,而理论化学家更多地持否定态度,例如 D. G. Gilheany 等<sup>[28]</sup>,但也有持肯定态度的,如 M. Haser<sup>[29]</sup>。T. D. Crawford 等<sup>[30]</sup>通过计算,确定  $XeF_6$  以  $C_{3v}$  构型最稳定, $C_{2v}$  次之, $G_h$  能量最高。在化学概念与经验规律的诠释方面,有卢嘉锡等<sup>[31]</sup>关于无机芳香性研究,徐光宪<sup>[32]</sup>关于原子共价的新定义及其应用,R. G. Parr 等<sup>[33]</sup>的原子和轨道电负性和绝对硬度研究等。Y. Li 等<sup>[34]</sup>指出,Fukui 函数是联系前线轨道理论和软硬酸碱规律的关节点。E. D. Glendening 等<sup>[35,36]</sup>提出基于自然键轨道的自然能量分解法,可以把相互作用能分解为不同性质的成分(静电作用、极化作用等),得到的结果比 Morokuma 方法的稳定性好。我们提出用分子环境中原子轨道作为基组进行集居数分析,有助于解决用大基组进行精确计算时作集居数分析遇到的困难<sup>[37]</sup>。R. J. Gillespie 等<sup>[38]</sup>用电子密度拓扑图形分析化学成键情况,解释 VSEPR 模型等,强调  $\nabla^2\rho$  的重要性。E. R. Davidson 等<sup>[39]</sup>对过渡金属羰基化合物中反馈  $\pi$  键决定稳定性的说法提出质疑,强调了原子从基态到价态的激励能对键能的重要作用。

### 1.3 反应机理

无机反应机理,是化学家十分感兴趣的课题。前些年微观反应动力学研究主要限于很小的只对物理化学家和理论化学家有兴趣的体系。对于比较实际的无机化学反应体系,则只能根据实验结果作些推测,或者配合以比较粗糙的半经验计算。由于计算能力的提高,近年来情况有所改变,开始使用大基组进行精确的量子化学计算<sup>[40]</sup>。K. Morokuma 小组主要用有效势方法,T. Ziegler 小组则用密度泛函理论方法。很多研究涉及金属有机化合物均相催化机理,如乙酰丙酮合铟氢化物催化烯炔聚合时的乙烯插入及链终止机理<sup>[41]</sup>, $[(SiH_2-C_6H_4-NH)MCH_3]^+$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ) 和  $(SiH_2-C_6H_4-NH)TiCH_3$  催化剂中乙烯插入  $M-CH_3$  键的机理<sup>[42]</sup>, $Cp_2Sc-H$  和  $Cp_2Sc-CH_3$  对 H-H 键和 H-C 键活化的机理<sup>[43]</sup>,高氧化态钼和钨的炔烃化合物催化炔烃化学键易位的机理<sup>[44]</sup>,铬酰氯  $CrO_2$  和 C-H 和 H-O 键的活化和对甲醇氧化的机理<sup>[45]</sup>,Pd(I) 催化的乙烯与 CO 的共聚反应机理<sup>[46]</sup>等。计算给出内禀反应坐标、过渡态、中间体、活化能、产物和反应能等详细描述化学反应过程需要的数据。光化学反应机理的理论研究也很活跃。T. Ziegler 等<sup>[47]</sup>研究五羰基铁光氧化的中间体和产物,A. Rosa 等<sup>[48]</sup>研究  $Mn_2(CO)_{10}$  的光分解反应途径,P. E. M. Siebahn 等<sup>[49]</sup>研究汞的光敏化反应。有些研究考虑了溶剂效应,如 D. E. M. Siegbahn 等<sup>[50]</sup>在研究 Shilov 反应(Pt 盐溶液催化活化烷基中的 C-H 键)中考虑了溶剂环境的作用。微观反应机理的研究工作还有很多,不可能一一列举。这里想强调的是,精确的量子化学计算已经进入这一领域,不再限于粗略的半经验计算和推测了。电子转移(氧化还原)反应的精确计算对小分子体系已比较深入,但对实际的无机化学体系,工作还比较少,主要还是半经验的量子化学计算<sup>[51]</sup>。

### 1.4 复杂体系的理论研究

无机化学实际体系通常都比较复杂。理论无机化学的一个发展趋势是要研究比较实际的问题,就难免碰到比较复杂的体系。例如生物大分子配合物(酶的模拟物),大有机配体的金属有机化合物或配合物,功能材料化合物等。纳米晶体或超大原子簇的理论研究也有吸引力。还有熔体或溶液中的化学过程。对于这样复杂的体系,目前还难于进行精确的量子化学计算。分

子力学及分子动力学方法在大有有机分子及生物分子构象研究中已证明很有效。因此,也被应用到无机化学理论研究中来。M. Zimmer<sup>[52]</sup>在 Chem. Rev. 上有一篇关于生物无机分子力学的综述。与有机体系不同的是:无机化学涉及的元素种类多,对象复杂,化学键型多变,要想找到一套普遍适用的(甚至只要求能用于较多种元素化合物的)力常数很困难。虽然 A. K. Rappe<sup>[53]</sup>提出过对金属配合物的普适力场,V. I. Burton<sup>[54]</sup>考虑了  $d$  电子稳定化能的作用,但结果还是不理想。为得到更可靠的结果,只好针对一种重元素(甚至是对一种元素的某种类型)的化合物优化出一套分子力学参数。例如,V. Alexander<sup>[55]</sup>对大环配体及其铜系、铜系配合物推荐了一套分子力学参数。T. R. Cundari 等<sup>[56]</sup>对 Gd-药物分子配合物确定一组分子力学参数以便进行与 NMR 实验配合的计算,J. C. A. Boeyens 等<sup>[57]</sup>为模拟钼簇配合物结构而选定  $\text{Mo}_2$  四重键的分子力学参数等。这类方法当然并不理想,但还是用来作了不少研究工作。例如,T. V. Timofeeva 等<sup>[58]</sup>用分子力学方法解释一些金属茂化合物的弯曲夹心面包结构,D. P. White 等<sup>[59]</sup>研究了几十种配体对  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  和  $\text{CpRh}(\text{CO})_2$  的  $\eta^2$ -配位作用能,Y. D. Gao<sup>[60]</sup>等研究了一些氧化还原配合物在异相电荷转移时的内层活化势垒。R. Car 和 M. Parrinello 等<sup>[61]</sup>提出量子分子动力学方法,该方法把经典力学与量子力学计算结合起来,由量子力学计算确定诸粒子间的作用势,而用经典力学方法计算粒子在该作用势下的运动。原则上,这种方法可以进行精确计算,不必用经验参数了,但计算量非常大。这种方法已用于粒子数较多,结构比较简单的体系<sup>[62]</sup>,近来也开始用于较复杂的体系了,例如 D. M. John 等<sup>[63]</sup>用来研究了  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$  的乙烯插入反应。无机功能材料基本上都是固体。对于晶态物质可以进行能带计算。无机化学家通常采用基于 EHMO 近似的能带计算,可以说明很多化学现象。例如,M. H. Whangbo 等<sup>[64]</sup>研究了八配位的层状过渡金属( $d^2$ ,  $d^3$ )化合物中控制电荷密度波分布的因素及其对化合物性质的影响。对于掺杂的固体体系,或固体中含有相对独立的原子簇单元(或配离子单元),当研究其局域性质时,可以用镶嵌在宿主晶格中的原子簇模型来进行计算。例如晶体中离子的光谱,离子基团的非线性光学系数等。困难在于如何精确考虑环境的影响,对此至今尚无令人完全满意的方法。J. A. Mejias 等<sup>[65]</sup>提出令基组与环境原子的轨道正交化以计及环境的 Pauli 排斥作用。J. L. Pascual 等<sup>[66]</sup>考虑了晶体中的张弛和极化作用。超大原子簇的合成和纳米粒子实验工作的发展,对理论无机化学提出了挑战。G. Pacchioni 等<sup>[67]</sup>已实现了用 DFT 方法对  $\text{Ni}_{147}\text{He}_{130}$  和  $[\text{Ni}_{33}\text{Pt}_4(\text{CO})_{48}]^{9-}$  原子簇的计算,考虑其性质随原子簇的增大而变化的情况。溶液中的溶剂化离子,有人按连续介质中的原子簇计算,比较成功<sup>[68]</sup>。

### 1.5 重元素化合物的理论研究

在理论无机化学中,重元素化合物的研究占有重要地位,因为这些元素性质多种多样,用途广泛,在生物无机化学中也常会遇到。含重元素化学体系的电子数目多,电子相关作用复杂,前线轨道密集,成键、非键和反键的界限模糊,加上相对论效应显著,理论研究是比较困难的,被认为是对量子化学的挑战,其发展水平落后于对只含轻元素小分子的研究。随着计算能力的提高,这一领域的研究工作近年来发展迅速。主要采用有效势(ECP)方法和密度泛函理论(DFT)方法。相对论效应对原子的电子结构和性质的影响比较清楚,对分子的结构和性质的影响则变化多端,因此近年来研究工作很多。例如,廖孟生等<sup>[69]</sup>研究相对论效应对气相  $\text{MX}$ 、 $\text{MX}_2$ 、 $\text{M}_2\text{X}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 的稳定性的影响,M. Kaupp 等<sup>[70]</sup>对铅化合物的相对论理论计算说明了在无机化合物中主要以  $\text{Pb}(\text{I})$  存在而在有机化合物中以  $\text{Pb}(\text{IV})$  为主的原因。S. C. Chung 等<sup>[71]</sup>研究对  $\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$  的单羰基配合物电子结构的影响。黎健等<sup>[72]</sup>研究  $\pi$  配位

化合物  $M(\text{PH}_3)_2\text{X}_2$  ( $M=\text{Ni, Pd, Pt}, \text{X}_2=\text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ ) 和  $M(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}_4$  ( $M=\text{Fe, Ru, Os}$ ) 中的相对论效应, M. Seth 等<sup>[73]</sup> 研究相对论效应在镧系和铜系收缩中的作用等。E. M. Wezenbeek 等<sup>[74]</sup> 对  $\text{Cl}_3\text{M}-\text{H}$  ( $M=\text{Hf, Th}$ ) 的研究表明, Hf-H 键和 Th-H 键在非相对论近似下很不同, 考虑相对论效应后就很类似了。H. Jacobsen 等<sup>[75]</sup> 对  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{CH}_2$  ( $M=\text{Mo, W, Cr, Mn}^+$ ) 的研究表明  $\text{Cr}=\text{C}$  键比  $\text{Mo}=\text{C}$  键强, 而相对论效应使  $\text{W}=\text{C}$  键比  $\text{Cr}=\text{C}$  键还强。C. Heinemann 等<sup>[76]</sup> 研究了  $\text{MCH}^+$  ( $M=\text{Ni, Pd, Pt, Ir, Au}$ ) 中相对论效应对结构与成键的影响, 发现对 Au 化合物键能受影响较小而键长受影响较大, M 为其他金属时对键长影响不大而对键能影响相当大。我们对镧系元素硫属 (O, S, Se, Te) 和卤属 (F, Cl, Br, I) 化合物的研究表明, 相对论效应不太影响这些化合物的键长和力常数, 但明显削弱化学键强度 (键能), 其主要原因是相对论效应使镧系元素 6s 轨道能级降低和 5d 轨道能级升高, 而化学键形成过程伴随着有 6s 电子向 5d 轨道的跃迁, 激励能的增加使得键能减少。对含有多个过渡元素原子的分子, 磁偶合作用研究得比较多。T. Lovell 等<sup>[77]</sup> 对  $\text{M}_2\text{Cl}_3^-$  ( $M=\text{Cr, Mo, W}$ ) 进行研究, 发现不考虑磁偶合作用时计算的 Cr-Cr 键长误差达 90 pm, 而考虑这种作用后误差降到 10 pm, 对钨化合物则无此现象。O. Castell 等<sup>[78]</sup> 计算了  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4-\text{Cl}]_2^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)]_2^{2+}$  的磁偶合常数。K. Fink 等<sup>[79]</sup> 研究了  $\text{L}_5\text{M}-\text{ML}_5$  ( $M=\text{Ti, V, Cr, L}=\text{配体}$ ) 中的超交换偶合作用。G. A. Medey 等<sup>[80]</sup> 研究了  $\text{Mo}_2\text{X}_3^{2-}$  中的磁偶合机理。混合价化合物的理论研究也吸引人们的兴趣。G. A. Carriedo 等<sup>[81]</sup> 研究了  $\{\text{Mn}\}-\text{CN}-\{\text{Mn}\}$  体系 ( $\{\text{Mn}\}$  表示  $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PH}_3)_2^+$ ) 中的混合价态问题, 解释了该化合物的氧化行为。D. R. Gamelin 等<sup>[82]</sup> 对混合价化合物的近红外和共振拉曼光谱的形状进行了理论分析。

### 1.6 配合谱学的理论研究

电子结构计算结果用来解释电子光谱、磁共振谱等方面的工作不少, 特别是配位场理论方法应用于  $d$  区或  $f$  区过渡元素化合物谱学解析方面。A. J. Bridgeman 等<sup>[83]</sup> 分析了  $d-d$  跃迁谱强度分布与振动的关系。电荷转移跃迁受到重视。C. Daul 等<sup>[84]</sup> 用 DFT 方法详细研究了  $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{2+}$  的 MLCT 谱。J. Zeng 等<sup>[85]</sup> 用 MCSCF 方法研究了  $[\text{Ru}^{2+}(\text{NH}_3)_6-\text{Pyrazine}]$  和  $[\text{Ru}^{2+}(\text{NH}_3)_6-\text{PyrazineH}^+]$  的 MLCT 谱的溶剂效应。人们通过计算, 配合 NMR 谱确定分子的构象。例如: P. T. Brain 等<sup>[86]</sup> 计算  $1-(\text{F}_2\text{B})\text{B}_9\text{H}_9$ , 结合电子衍射和 NMR 实验结果确定其在气相中的结构; J. W. Bausch 等<sup>[87]</sup> 用从头计算与 NMR 结合的方法研究 nido- $\text{C}_4\text{B}_7\text{H}_{11}$  三个异构体的构型。M. Feher 等<sup>[88]</sup> 则通过从头计算与微波谱结合确定 NCNCO 及其异构体的结构。分子 (动) 力学方法与 NMR 结合的计算很多。振动光谱是研究分子结构变化的有力工具, 使用非常普遍。人们希望通过理论计算配合, 从中得出更多分子结构信息。用量子化学半经验方法已可以计算中等大小分子的振动光谱。用分子 (动) 力学方法可以算很大分子的振动光谱了, 不少人用分子力学或分子动力学方法模拟了大分子的振动光谱。大分子的振动光谱很复杂, 计算结果不够准确, 据此进行详细的指认还有困难, 但谱分布的轮廓还是正确的, 对一些重要谱线的指认有帮助。关键在于找到哪怕是只对于某些元素的某种类型化合物的振动光谱计算很适用的分子力学参数。E. Henggle 等<sup>[89]</sup> 在关于同环硅烷的综述中专章讨论其振动光谱和力常数计算问题。分子环境对振动光谱的影响比较大。M. Gutowski 等<sup>[90]</sup> 计算了  $\text{MF}_3^-$  ( $M=\text{Sc, Y, La}$ ) 和  $\text{ZrF}_3^-$ 、 $\text{TaF}_3^-$  的振动光谱, 讨论了与相关晶体的振动光谱有差异的原因。S. Takahashi 等<sup>[91]</sup> 计算了熔体中  $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  等阴离子的结构和振动频率, 与实验结果比较, 确定了这些离子的存在。不少人用分子力学或分子动力学方法模拟溶剂对溶液中分子振动光谱的影响。

## 2 结束语

理论无机化学近年来发展相当快,这从 *J. Am. Chem. Soc.* 和 *Inorg. Chem.* 等著名学术刊物中发表论文的情况就可以看出来。理论计算的精度在提高,研究对象更贴近无机化学家关心的实际体系,理论计算已成为无机化学基础研究的重要组成部分,未来将发挥更大的作用。从理论无机化学的发展趋势看,以下两方面的研究工作值得注意。

### 2.1 复杂体系计算方法的发展

无机化学研究的体系比较复杂,对它的整体进行精确的量子化学计算是困难的,即使计算机的能力进一步提高。而提高计算精度是很重要的,那样,作出的结论才更可靠,也才有定量的预测能力。另一方面,虽然从量子力学原理看精确计算必须考虑体系整体,从化学的经验判断,一个大体系中起主导作用的常常只是相对独立的局部。例如,大配体金属配合物中,中心金属原子及其近邻配位原子起主要作用,其他部分只起环境的作用。在固态化合物中也常有这种情况。因此有必要也有可能发展一种方法,只就对化学变化起主导作用的部分进行精确计算而把其余部分的作用作为环境的影响考虑进去。这不但可以减少计算量,也有助于分清主次,突出主要矛盾。现有的研究复杂体系的方法还是不完善的,需要进一步发展。

### 2.2 在研究对象方面,含重元素化合物将占据优先地位

重元素,特别是 *d* 区和 *f* 区过渡元素,化学性质丰富多彩,无论从基础研究或实际应用的角度都有很大的发展潜力。对于新材料、催化剂等的开发,这点是很明显的。对生物无机化学来说,这些元素也是重要的。混合价化合物和电荷转移过程的理论研究将会得到加强。混合价化合物的很多特征性能有待开发,电子在不同价态原子之间的迁移和浮动有可能得到巧妙的控制和利用,在此基础上有可能发现其新颖的重要应用。这方面的实验研究工作在活跃地进行中,理论研究相对还比较落后,及时跟上去很有必要,也将会富有成果。

## 参 考 文 献

- [1] Zhao, Ming; Gimarc, B. M. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4700.
- [2] Gimarc, B. M.; Zhao, Ming *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 825.
- [3] 张 强、黄荣彬、刘朝阳、郑兰荪. *物理化学学报*, **1996**, *12*, 735.
- [4] Furet, E.; Le Beuze, A.; Halet, J. F.; Saillard, J. Y.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 274; *ibid.*, **1995**, *117*, 4936.
- [5] Robinson, L. M.; Bain, R. L.; Shriver, D. F.; Ellis, D. E. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5588.
- [6] Imoto, H.; Saito, T.; Adachi, H. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2415.
- [7] Bowmaker, G. A.; Pabst, M.; Rösch, N.; Schmidbaur, H. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 830.
- [8] Dance, I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2699.
- [9] Rohmer, M. M.; Benard, M.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 508.
- [10] Haberlen, O. D.; Schmidbaur, H.; Rosch, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8241.
- [11] Bethune, D. S.; Johnson, R. D.; Salem, J. R.; de Vries, M. S.; Yannoni, C. S. *Nature*, **1993**, *366*, 123.
- [12] Nagase, S.; Kobayashi, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *214*, 57; *ibid.*, **1994**, *228*, 106.
- [13] Sevov, S. C.; Corbett, J. D. *Science*, **1993**, *262*, 880.
- [14] 李前树、曲 红、朱鹤孙. *科学通报* **1996**, *41*, 195.

- [15] Nagase, S. *Acc. Chem. Res.*, **1995**, **28**, 469.
- [16] Lin, Zhenyang; Bytheway, I. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 594.
- [17] Campbell, S.; Harris, S.; *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 3285.
- [18] Low, A. A.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 3880.
- [19] Brennan, T. D.; Burdett, J. K. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 746.
- [20] Jorgensen, K. A. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 1521.
- [21] Kapp, J.; Schleyer, P. V. R. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 2247.
- [22] Fournier *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**, 8041.
- [23] 洪功义、黎乐民、徐光宪、林宪杰, *物理化学学报*, **1995**, **11**, 481.
- [24] Warren, D. S.; Zhao, Ming; Gimarc, B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 10345.
- [25] McKee, M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 1629.
- [26] Ni, Hahong; York, M. D.; Bartolotti, L.; Wells, R. L.; Yang, Weitao *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 5732.
- [27] Li, Lemin; Li, Xiao; Liang Zhenxuan *Chinese J. Chem.*, **1992**, **10**, 97.
- [28] Gilheany, D. G. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 1339.
- [29] Haser, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 7311.
- [30] Crawford, T. D.; Springer, K. W.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**, 3307.
- [31] Lu Jiaxi; Chen Zhida *Intern. Rev. Phys. Chem.*, **1994**, **13**, 85.
- [32] 义祥辉、黎乐民、徐光宪, *科学通报*, **1995**, **40**, 127.
- [33] Parr, R. G.; Zhou, Zhongxiang *Acc. Chem. Res.*, **1993**, **26**, 256.
- [34] Li, Yan; Evans, J. N. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 7756.
- [35] Glendening, E. D.; Streitwieser, A. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **100**, 2900.
- [36] Glendening, E. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 2473.
- [37] Liu, Wenjian; Li, Lemin *Theoret. Chem. Acta*, **1997**, **95**, 81.
- [38] Gillespie, R. J.; Bytheway, I.; Dewitte, R. S.; Bader, R. F. W. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 2115.
- [39] Davidson, E. R.; Kunze, K. L.; Machado, F. B. C.; Chakravorty, S. J. *Acc. Chem. Res.*, **1993**, **26**, 628.
- [40] Van Leeuwen, P. W. N. M.; Morokuma, K.; van Lenthe, J. H., Eds.; *Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers; Dordrecht, The Netherlands, **1995**.
- [41] Fan, L.; Krzywicki, A.; Somogyvari, A.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 5287.
- [42] Fan, L.; Harrison, D.; Woo, T. K.; Ziegler, T. *Organometallics*, **1995**, **14**, 2018.
- [43] Ziegler, T.; Folga, E.; Berces, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 636.
- [44] Woo, T.; Folga, E.; Ziegler, T. *Organometallics*, **1993**, **12**, 1289.
- [45] Ziegler, T.; Li, Jian *Organometallics*, **1995**, **14**, 214.
- [46] Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 7337.
- [47] Lyne, P. D.; Mingos, D. M. P.; Ziegler, T.; Downs, A. J. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 4785.
- [48] Rosa, A.; Ricciardi, G.; Baerends, E. J.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**, 2886.
- [49] Siegbahn, P. E. M.; Svensson, M.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 6758.
- [50] Siegbahn, P. E. M.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 4442.
- [51] Newton, M. D. *Chem Rev.*, **1991**, **91**, 767.
- [52] Zimmer, M. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, 2629.
- [53] Rappe, A. K.; Colwell, K. S.; Casewit, C. J. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 3438.

- [54] Burton, V. J.; Deeth, R. J.; Kemp, C. M.; Gilbert, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8407.
- [55] Alexander, V. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 273.
- [56] Cundari, T. R.; Moody, E. W.; Somerer, S. O. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5989.
- [57] Boeyens, J. C. A.; O'Neil, F. M. M. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1988.
- [58] Timoteeva, T. V.; Liu, J. H.; Allinger, N. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7452.
- [59] White, D. P.; Brown, T. L. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2718.
- [60] Ga, Yingduo; Lipkowitz, K. B.; Schultz, F. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11932.
- [61] Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, 2471.
- [62] Hutter, J.; Tuckerman, M.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 859.
- [63] John, D. M.; Lohrenz, C. W.; Ziegler, T.; Bfochl, P. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4434.
- [64] Rovira, C.; Whangbo, M. H. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4094.
- [65] Mejías, J. A.; Sanz, J. F. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 327.
- [66] Pascual, J. L.; Seijo, L. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 5368.
- [67] Pacchioni, G.; Rosch, N. *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 390.
- [68] Li, Jian; Fisher, C. L.; Chen, J. L.; Bashford, D.; Noodleman, L. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4694.
- [69] Liao, Mengsheng; Zhang, Qianer; Schwarz, W. H. E. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5597.
- [70] Kaupp, M.; Schleyer, P. V. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1061.
- [71] Chung, S. C.; Kruger, S.; Pacchioni, G.; Rosch, N. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 3695.
- [72] Li, Jian; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3245.
- [73] Seth, M.; Dolg, M.; Fulde, P.; Schwerdtfeger, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6597.
- [74] Wezenbeck, E. M.; Baerends, E. J.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 238.
- [75] Jacobsen, H.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 775.
- [76] Heinemann, C.; Herfwig, R. H.; Wesendrup, R.; Koch, W.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 495.
- [77] Lovell, T.; McGrady, J. E.; Stranger, R.; Macgregor, S. A. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3079.
- [78] Castell, O.; Caballot, R.; Garcia, V. M.; Handraick, K. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1609.
- [79] Fink, K.; Staemmler, V. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6219.
- [80] Medley, G. A.; Stranger, R. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3976.
- [81] Carniedo, G. A.; Connelly, N. G.; Alvarez, S.; Pérez-Carreno, E.; Carcia-Granda, S. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 272.
- [82] Gamelin, D. R.; Bominaar, E. L.; Mathoniere, C.; Kirk, M. L.; Wieghardt, K.; Girerd, J. J.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4323.
- [83] Bridgeman, A. J.; Essex, S. J.; Gerloch, M. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5411.
- [84] Daul, C.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3538.
- [85] Zeng, J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2059.
- [86] Brain, P. T.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Alberts, I. L. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2565.
- [87] Bausch, J. W.; Rizzo, R. C.; Sneddon, L. G.; Wille, A. E.; Williams, R. E. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 131.
- [88] Feher, M.; Pasinszki, T.; Veszprémi, T. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 945.
- [89] Hengge, E.; Janoschek, R. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1495.
- [90] Gutowski, M.; Boldyrev, A. I.; Simons, J.; Rak, J.; Blazéjowski, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1173.
- [91] Takahashi, S.; Curtiss, L. A.; Gosztola, D.; Koura, N.; Saboungi, M. L. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2990.

---

**A SURVEY OF RECENT STUDIES  
ON THE THEORETICAL INORGANIC CHEMISTRY**

Li Lemin

*(College of Chemistry and Molecular Engineering, State Key Laboratory of  
Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)*

The developments on the studies of the theoretical inorganic chemistry in recent several years are reviewed. A part of the works with distinguishing feature is shortly recommended and some viewpoints on the development trend of the theoretical inorganic chemistry are presented.

**Keywords:**      **theoretical inorganic chemistry**      **electronic structure and bonding**  
                         **inorganic reaction mechanism**      **relativistic effects**