

第七讲：多原子分子

分子轨道法与HMO

分子轨道法与HMO

1. 分子轨道理论概述

- 基本近似**
非相对论近似、B. -0. 近似、轨道近似、LCAO-MO近似
- 成键三原则**
能量相近、最大重叠、对称性匹配
- 电子组态构造规则**
能量最低、Pauli原理、Hund规则
- 分子轨道的性质**
单电子哈密顿算符的本征函数、属于点群的不可约表示、满足正交归一性。

► 2

分子轨道法与HMO

2. 水分子的分子轨道法定性处理

1)、组成分子轨道的原子轨道集合

氧原子基态电子组态：(1s)² (2s)² (2p)⁴

1s、2s、2p的轨道能分别为：-542.6 eV、-32.4 eV、-15.6 eV

氢原子基态电子组态：(1s)²

1s轨道能为：-13.6 eV

由氧的 1s、2s、2p轨道和两个氢的 1s轨道将组成7个分子轨道

↑

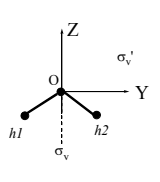
原子轨道线性组合分子轨道

► 3

分子轨道法与HMO

2. 水分子的分子轨道法定性处理

2)、原子轨道的对称分类



C _{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A ₁	1	1	1	1	z
A ₂	1	1	-1	-1	
B ₁	1	-1	1	-1	x
B ₂	1	-1	-1	1	y

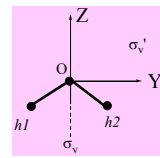
► 4

分子轨道法与HMO

2. 水分子的分子轨道法定性处理

(i) 氧的原子轨道按分子点群不可约表示分类

C _{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
s	s	s	s	s	A ₁
p _x	p _x	p _x	p _x	p _x	A ₁
p _y	p _y	-p _y	-p _y	p _y	B ₂
p _z	p _z	-p _z	p _z	-p _z	B ₁



1s, 2s, 2p_x ---- a₁ ; 2p_y ---- b₂ ; 2p_z ---- b₁

$\Gamma_O = 3a_1 + b_1 + b_2$

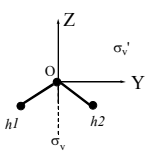
► 5

分子轨道法与HMO

2. 水分子的分子轨道法定性处理

(ii) 氢原子的1s原子轨道 (h₁, h₂) 按分子点群不可约表示分类

C _{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
h ₁	h ₁	h ₂	h ₂	h ₁	
h ₂	h ₂	h ₁	h ₁	h ₂	
x	2	0	0	2	



以 (h₁, h₂) 为基的二维表示可约化为： $\Gamma_{h_1, h_2} = a_1 + b_2$

$\Gamma_O = 3a_1 + b_1 + b_2$

水的分子轨道的对称性分类： $\Gamma_{MO} = 4a_1 + b_1 + 2b_2$

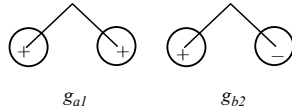
► 6

2. 水分子的分子轨道法定性处理

(iii) 由氢原子的原子轨道 (h_1, h_2) 构成的群轨道 (SALC)

$$g_{a1} \propto \hat{p}^{a1} h_1 = \frac{1}{4}(\hat{E} + \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}_v') h_1 \quad g_{b2} \propto \hat{p}^{b2} h_1 = \frac{1}{4}(\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}_v') h_1$$

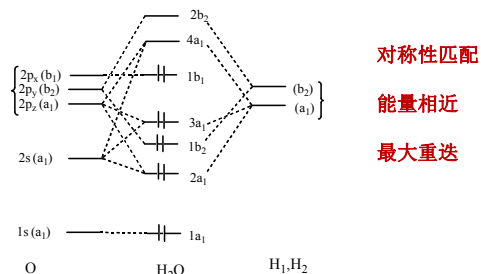
$$= \frac{1}{2}(h_1 + h_2) \quad = \frac{1}{2}(h_1 - h_2)$$



7

2. 水分子的分子轨道法定性处理

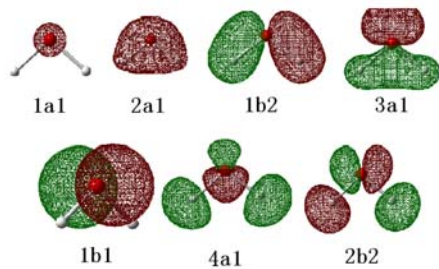
3)、能级图



8

2. 水分子的分子轨道法定性处理

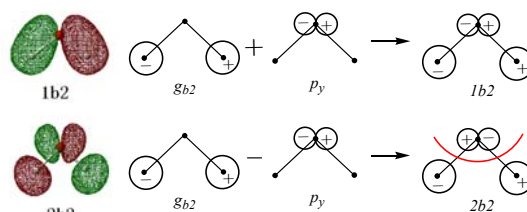
水的分子轨道图形 (界面图)



9

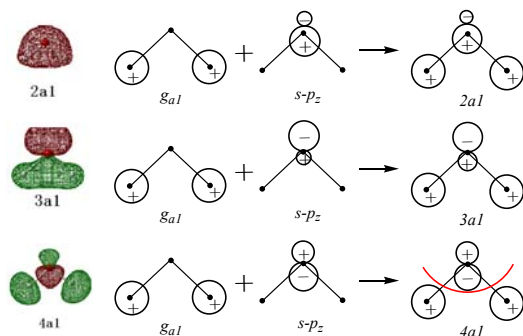
2. 水分子的分子轨道法定性处理

4)、原子轨道相互作用示意图



10

2. 水分子的分子轨道法定性处理



11

2. 水分子的分子轨道法定性处理

结果讨论

(1) MO的构成特点

- (A) 能量最低的MO ($1a_1$) 全部贡献来自氧原子的 $1s$
- (B) 成键MO为: $2a_1$ 、 $1b_2$ 、 $3a_1$
- (C) 最高占据轨道 $1b_1$ 是非键性质, 来自氧原子的 $2p_x$
- (D) $4a_1$ 、 $2b_2$ 是反键MO (空轨道)。

(2) 电子谱项

若分子开壳层电子组态为 $(\gamma_1)^1 (\gamma_2)^1$, 其中 γ_1 和 γ_2 分别属于点群的不可约表示 G_1 和 G_2 , 则电子谱项由直积表示 $G_1 \times G_2$ 约化给出。

闭壳层组态的电子谱项属全对称表示。

基组态: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2$

电子谱项: 1A_1

第一激发组态: $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^1 (4a_1)^1$

电子谱项: 1B_1 、 3B_1

12

2. 水分子的分子轨道法定性处理

小结

多原子分子定域键的分子轨道法定性处理步骤

- (1) 分析原子轨道集合在分子对称操作下的变换性质;
- (2) 结构等价原子的相应AO按对称性组合成群轨道 (SALC) 即: 分子轨道碎片;
- (3) 按对称性匹配和能量相近的原则, 将不等价原子的轨道碎片组合成分子轨道:
同位相组合 --- 成键 (无节面),
反位相组合 --- 反键 (有节面);
- (4) 能级图、电子组态、电子光谱项。

▶ 13

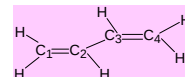
3. Hückel分子轨道法 (HMO)

HISTORY HMO法为量子化学的经验方法之一。它在1930年代提出, 1950-1960年代得到较为广泛的应用。HMO法在了解有机共轭分子的性质方面, 曾起到过很好的作用。

- 适用对象:**
- (1) 大 p 键 (共轭分子): C_6H_6 , NO_2
 - (2) 多中心非 p 键 (缺电子体系): B_2H_6 , H_3^+
 - (3) 原子团簇: Cu_3

有机分子的共轭效应:

C1C2键长=1.35Å > 典型CC双键键长 (1.33Å)
C2C3键长=1.46Å < 典型CC单键键长 (1.54Å)



CC键趋向平均化, 单双键之分不明显

结论: 存在遍及整个分子的化学键——离域键 (非定域键)

▶ 14

3. Hückel分子轨道法 (HMO)

1). HMO方法的基本概念

(1) π 电子近似: (σ - π 分离)

共轭大分子: 原子核、内层电子、非键电子和 σ 电子一起构成 分子骨架。 π 电子在这个分子骨架构成的等效势场中运动。只具体处理 π 电子。



以苯为例, 讨论分子的电子结构时, 可把 σ 电子与 π 电子分开处理, 这就叫做 σ - π 分离。

(2) 单电子近似

 π 电子Hamiltonian:

$$\hat{H}_\pi = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{eff}(n)$$

$$\hat{H}_\pi \Psi = E \Psi$$

$$E = \sum \epsilon_i$$

$$\Psi = |\psi_{k1}(1)\psi_{k2}(2)\dots\psi_{kN}(N)|$$

$$\hat{h}^{eff}(1)\psi_i(1) = \epsilon_i\psi_i(1)$$

▶ 15

3. Hückel分子轨道法 (HMO)

1). HMO方法的基本概念

(3) LCAO-MO近似

只涉及与形成 π 键有关的原子轨道

$$\psi_i = \sum_v C_{vi} \phi_v$$

构建系数方程组

$$\sum_{v=1}^N (h_{\mu v} - \epsilon S_{\mu v}) C_{vi} = 0$$

$$\mu = 1, 6 \quad N; \quad i = 1, 6 \quad N$$

$$h_{\mu v} = \langle \phi_\mu | \hat{h}^{eff} | \phi_v \rangle \quad S_{\mu v} = \langle \phi_\mu | \phi_v \rangle$$

$$\begin{pmatrix} h_{11} - \epsilon S_{11} & h_{12} - \epsilon S_{12} \\ h_{21} - \epsilon S_{21} & h_{22} - \epsilon S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

矩阵表示

$$|\mathbf{h} - \epsilon \mathbf{S}| = 0$$

久期方程

分子轨道

▶ 16

3. Hückel分子轨道法 (HMO)

1). HMO方法的基本概念

(4) Hückel近似

库仑积分 (Coulomb integral): $h_{vv} = \langle \phi_v | \hat{h}^{eff} | \phi_v \rangle = \alpha$

重叠积分 (Overlap integral): $S_{\mu v} = \langle \phi_\mu | \phi_v \rangle = \delta_{\mu v} = \begin{cases} 1 & \mu = v \\ 0 & \mu \neq v \end{cases}$

共振积分 (Resonance integral):

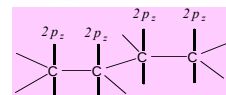
$$h_{\mu v} = \langle \phi_\mu | \hat{h}^{eff} | \phi_v \rangle = \begin{cases} 0 & \mu, v \text{ 不相邻 (经典结构中不成键)} \\ \beta & \mu, v \text{ 相邻 (经典结构中成键)} \end{cases}$$

▶ 17

3. Hückel分子轨道法 (HMO)

2). 丁二烯的HMO处理 $CH_2=CH-CH=CH_2$

碳原子均为 sp^2 杂化, 每个杂化轨道与相邻原子形成 σ 键; 余下1个 $2p_z$ 原子轨道和1个电子形成大 π 键。



采用Hückel近似, 方程组:

$$\begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\alpha - \epsilon}{\beta} = x \quad \text{则:}$$

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

▶ 18

分子轨道法与HMO

3. Hückel分子轨道法(HMO)

2). 丁二烯的HMO处理

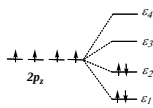
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \xrightarrow{\text{降阶}} x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \Rightarrow (x^2 - x - 1)(x^2 + x - 1) = 0$$

$$\xrightarrow{\text{解}} x = \frac{(1 \pm \sqrt{5})}{2} = 1.618, 0.618 \quad x = \frac{(-1 \pm \sqrt{5})}{2} = -0.618, -1.618$$

分子轨道能量

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + 1.618\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0.618\beta \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0.618\beta \\ \varepsilon_4 &= \alpha - 1.618\beta \end{aligned}$$



19

分子轨道法与HMO

3. Hückel分子轨道法(HMO)

2). 丁二烯的HMO处理

$$\text{分子轨道 (单电子波函数)} \quad \varepsilon_i(x_i) \rightarrow \{C_{it}\} \rightarrow \psi_i = \sum_{v=1}^4 C_{iv} \varphi_v \quad \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{归一化: } \int |\psi_i|^2 d\tau = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + c_{3i}^2 + c_{4i}^2 = 1$$

丁二烯的 p 分子轨道:

$$\begin{cases} \psi_1 = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4 \\ \psi_2 = 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4 \\ \psi_3 = 0.6015\varphi_1 - 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 + 0.6015\varphi_4 \\ \psi_4 = 0.3717\varphi_1 - 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 - 0.3717\varphi_4 \end{cases}$$

20

分子轨道法与HMO

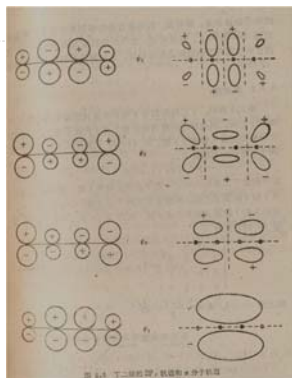
3. Hückel分子轨道法(HMO)

2). 丁二烯的HMO处理

$$\begin{cases} \psi_1 = A\varphi_1 + B\varphi_2 + B\varphi_3 + A\varphi_4 \\ \psi_2 = B\varphi_1 + A\varphi_2 - A\varphi_3 - B\varphi_4 \\ \psi_3 = B\varphi_1 - A\varphi_2 - A\varphi_3 + B\varphi_4 \\ \psi_4 = A\varphi_1 - B\varphi_2 + B\varphi_3 - A\varphi_4 \end{cases}$$

(1) 从 ψ_1 到 ψ_4 节点数依次为0、1、2、3，能量依次增高。

(2) ψ_2 为最高占据轨道(HOMO)， ψ_3 为最低空轨道(LUMO)，统称前线分子轨道(FMO)。



21

分子轨道法与HMO

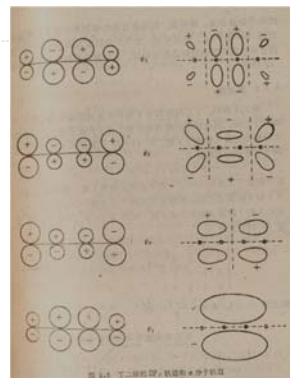
3. Hückel分子轨道法(HMO)

2). 丁二烯的HMO处理

$$\begin{cases} \psi_1 = A\varphi_1 + B\varphi_2 + B\varphi_3 + A\varphi_4 \\ \psi_2 = B\varphi_1 + A\varphi_2 - A\varphi_3 - B\varphi_4 \\ \psi_3 = B\varphi_1 - A\varphi_2 - A\varphi_3 + B\varphi_4 \\ \psi_4 = A\varphi_1 - B\varphi_2 + B\varphi_3 - A\varphi_4 \end{cases}$$

(1) 从 ψ_1 到 ψ_4 节点数依次为0、1、2、3，能量依次增高。

(2) ψ_2 为最高占据轨道(HOMO)， ψ_3 为最低空轨道(LUMO)，统称前线分子轨道(FMO)。



22

分子轨道法与HMO

4. HMO方法与共轭分子性质

1)、离域能 (共振能)

经典结构几个小 π 键总能量与共轭大 π 键的能量之差。

$$DE_{\pi} = E_{L\pi} - E_{D\pi}$$

定域小 π 键的电子总能量

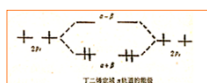
离域大 π 键的电子总能量

丁二烯

定域 π 键模型

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_2 = \alpha + \beta \\ \varepsilon_3 &= \varepsilon_4 = \alpha - \beta \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E_{L\pi} = 4 \times (\alpha + \beta)$$



丁二烯定域 π 键模型图

23

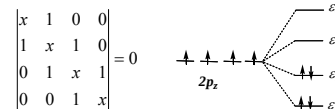
分子轨道法与HMO

4. HMO方法与共轭分子性质

1)、离域能 (共振能)

离域 π 键模型

：



$$E_{D\pi} = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

$$DE_{\pi} = E_{L\pi} - E_{D\pi} \therefore DE_{\pi} = (4 - 4.472)\beta = -0.472\beta = 0.472|\beta|$$

离域能越大，分子的热稳定性越高，热解越困难。

24

分子轨道法与HMO

4. HMO方法与共轭分子性质

2)、电荷分布 (电荷布局数, Population)

分子轨道: $\psi_j = \sum_{v=1}^N C_{vj} \phi_v$

$|C_{vj}|^2 \propto \psi_j$ 上的电子在碳原子n附近出现的几率。

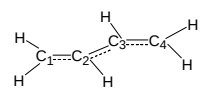
碳原子n上 π 电子的布居数: $q_n = \sum_j n_j |C_{nj}|^2$ n_j MO ψ_j 上的占据电子数

例: 丁二烯的电荷分布

占据轨道

$$\begin{cases} \psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \\ \psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \end{cases}$$

$$q_v = \sum_j n_j |C_{vj}|^2$$

$$q_1 = 2 \times 0.3717^2 + 2 \times 0.6015^2 = 1.0$$


25

分子轨道法与HMO

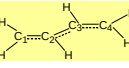
4. HMO方法与共轭分子性质

3)、键级

双原子分子键级 = (总成键 - 总反键) / 2 (定域键)

离域键: $C_{\mu j} C_{\nu j}$ 代表电子在 μ, ν 碳原子间的原子轨道重叠, 反映成键强弱

$\psi_j = \sum_{v=1}^N C_{vj} \phi_v$ **原子m与n间的 π 键级:** $P_{\mu\nu}^{\pi} = \sum_j n_j C_{\mu j} C_{\nu j}$ n_j 为分子轨道占据数



$$\begin{cases} \psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \\ \psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \end{cases}$$

$$P_{1,2}^{\pi} = 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717 = 0.894 = P_{3,4}^{\pi}$$

$$P_{2,3}^{\pi} = 2 \times 0.6015^2 - 2 \times 0.3717^2 = 0.447$$

通过比较键级, 丁二烯中间的CC键比两端的CC键的双键性要小一些, 与实验吻合。

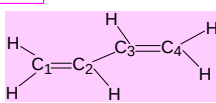
26

分子轨道法与HMO

4. HMO方法与共轭分子性质

3)、键级

用键级可大致地估算有机共轭分子CC键的键长:

$$l_{\mu\nu} = 1.50 - 0.16 P_{\mu\nu}^{\pi}$$


实验:

C1-C2键长 = 1.35Å C2-C3键长 = 1.46Å

HMO理论:

C1-C2键长 = 1.36Å C2-C3键长 = 1.43Å

27

分子轨道法与HMO

4. HMO方法与共轭分子性质

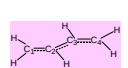
4)、自由价指数

自由价指数是反映某一原子剩余成键能力的休克尔参数

第n个原子的自由价被定义为: $F_n = N_{\max} - \sum_{\mu} P_{n\mu}^{\pi}$

总键级: $P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\sigma} + P_{\mu\nu}^{\pi}$ P^{σ} 为 σ 键键级, 一般取为1。
 P^{π} 为 π 键键级, 用HMO法计算。

对键级的求和包含所有相邻原子, $N_{\max}$ 为最大成键度, 与原子的种类有关



$$F_1 = 4.732 - (2 + 1 + 0.894) = 0.838 = F_4$$

$$F_2 = 4.732 - (3 + 0.894 + 0.447) = 0.391 = F_3$$

两端的碳原子剩余成键能力大。

碳原子 $N_{\max} = 4.732$

28

分子轨道法与HMO

4. HMO方法与共轭分子性质

5)、分子图

在分子的碳骨架结构图上标出电荷密度、键级、自由价指数

通过分子图的分析, 可以了解共轭分子的电荷分布、结构(键长)、极性、反应特性

分子图的应用

- 键的性质和分子稳定性 (键级)
- 计算偶极矩 (原子净电荷、键长)
- 判断分子化学活性。

自由基在自由价(F)最大处发生反应;
亲核基团在电荷密度(q)最小处起反应;
亲电子基团在电荷密度(q)最大处起反应;
若电荷密度相等, 各种基团均在自由价最大处发生反应

29

分子轨道法与HMO

5. 离域 π 键的形成条件和表示法

离域 π 键 (大 π 键): 形成 π 键的电子不限于在两个原子之间运动, 而是多个原子形成的分子骨架中运动

在经典结构式中由单键和双键交替连接的原子, 常能够形成大 π 键

离域 π 键的形成常使体系的能量降低, 分子的稳定性增加

形成大 π 键的条件

- 原子共面, 每个原子都有互相平行相同的p轨道, 且这些p轨道能有效重叠;
- 总的 π 电子数少于参与成键的p轨道数的2倍。

离域 π 键的表示法 $\prod_n^m$ 下标 n 为 p 轨道数 (参加成键的原子数目) 上标 m 为 π 电子数

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\prod_4^4$  $\prod_6^6$  $\prod_{10}^{10}$  $\prod_9^{10}$

30

5. 离域 π 键的形成条件和表示法

1). 无机共轭分子

(i) 二氧化氮 NO_2 N: sp^2 杂化, 余下一个2p轨道, 垂直于分子平面 Π_3^1

久期方程

$$\begin{vmatrix} \alpha_O - \epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_N - \epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_O - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

解:

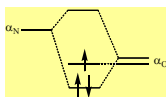
$$(\alpha_O - \epsilon)^2 (\alpha_N - \epsilon) - 2\beta^2 (\alpha_O - \epsilon) = 0$$

$$(\alpha_O - \epsilon) [\epsilon^2 - (\alpha_O + \alpha_N)\epsilon + \alpha_O\alpha_N - 2\beta^2] = 0$$

$$\epsilon_1 = \frac{1}{2} [\alpha_N + \alpha_O - \sqrt{(\alpha_N - \alpha_O)^2 + 8\beta^2}]$$

$$\epsilon_2 = \alpha_O$$

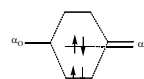
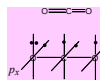
$$\epsilon_3 = \frac{1}{2} [\alpha_N + \alpha_O + \sqrt{(\alpha_N - \alpha_O)^2 + 8\beta^2}]$$



▶ 31

5. 离域 π 键的形成条件和表示法

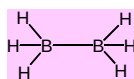
1). 无机共轭分子

(ii) O_3 中心O: sp^2 杂化, 余下一个2p轨道, 垂直于分子平面 Π_3^4 (iii) 二氧化碳 CO_2 C: sp 杂化, 余下两个相互垂直的2p轨道 $2\Pi_3^4$  Π_4^6 (iv) 碳酸根 CO_3^{2-} C: sp^2 杂化, 余下一个2p轨道, 垂直于分子平面

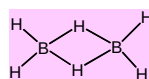
▶ 32

6. HMO应用: 缺电子分子的多中心桥键

缺电子原子: 价电子数少于价轨道数

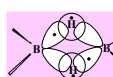
B 原子的组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ (三个价电子、四个价轨道)乙硼烷 (B_2H_6) 的几何构型:

“乙烷式”

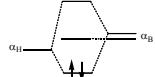


“乙烯式”

乙硼烷的三中心桥键

B: sp^3 杂化

$$\begin{vmatrix} \alpha_B - \epsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_H - \epsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_B - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$



此类多中心桥键在硼氢化合物中相当普遍

▶ 33

7. 群论在HMO方法中的应用

1). 基本思想

MO是AO的线性组合:

$$\psi_i = \sum_v C_{iv} \varphi_v$$

HMO法的数学处理:

$$(\mathbf{h} - \epsilon \mathbf{S}) \mathbf{C} = \mathbf{0}$$

MO $\{\psi_i\}$ 为不可约表示的基, 可先将AO组合成SALC:

$$\{\varphi_i\} | \nu = 1, 6 \quad N \rightarrow \{g_i^A\} | r = 6 \quad \{g_i^B\} | S = 6 \quad 6$$

按对称性分组用SALC (对称轨道) 做线性变分计算:

$$\psi_i^A = \sum_r C_{ir} g_r^A \quad \psi_j^B = \sum_s C_{js} g_s^B$$

采用SALC, 久期方程组将成为块对角化的形式:

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 6 & 0 \\ 0 & B & 6 & 0 \\ 7 & 7 & 7 & 7 \\ 0 & 0 & 6 & 9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 7 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\mathbf{h} - \epsilon \mathbf{S}) \mathbf{C} = \mathbf{0}$$

基函数正交定理及其推论保证以下积分为零

$$h_{rs} = \langle g_r^A | \hat{h} | g_s^B \rangle = 0 \quad S_{rs} = \langle g_r^A | g_s^B \rangle = 0$$

▶ 34

7. 群论在HMO方法中的应用

2). 处理步骤:

(i) 点群 $\rightarrow$ 子群 $\rightarrow$ 特征标表

(ii) 选AO集合, 对有机共轭分子:

$$(p_x) - \{\varphi_i\}$$

由AO的变换性质, 得以全体AO集合为基所得可约表示的特征标:

$$\hat{R} \varphi_i = ? \rightarrow \chi_{\Gamma_{AO}}(\hat{R})$$

(iii) 约化 Γ_{AO} , 可知MO的对称种类。

(iv) 造SALC:

$$\{g_r^A\} | r = 6$$

$$\{g_s^B\} | s = 6$$

(v) 按对称类型分别用线性变分法处理。例如, A方块、B方块、E方块……

$$(\mathbf{h}^A - \epsilon \mathbf{S}^A) \mathbf{C}^A = \mathbf{0}$$

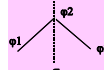
$$(\mathbf{h}^B - \epsilon \mathbf{S}^B) \mathbf{C}^B = \mathbf{0}$$

▶ 35

7. 群论在HMO方法中的应用

3). 例子

例1: 烯丙基

每个C以 sp^2 杂化, 与相邻C以及H原子成键构成平面型分子骨架, 尚余一个 $2p_z$ AO和一个p电子, 形成大 π 键 $C_{2v} \rightarrow$ 子群 C_s 

C_s	E	σ
A'	1	1
A''	1	-1
φ_1		φ_1
φ_2		φ_2
φ_3		φ_3
Γ_{π}	3	1

约化MO的对称性分类为

$$\Gamma_{\pi} = 2a' + a''$$

 $\varphi_2 \rightarrow a'$ (φ_1, φ_3) $\rightarrow a', a''$

MO能级图

 π 电子组态: $(1a')^2(1a'')^1$

▶ 36

分子轨道法与HMO

7. 群论在HMO方法中的应用

例2: 三次甲基甲烷
 $D_{3h} \rightarrow C_{3v}$ 子群

特征标表

C_3	E	C_2	C_2^2
A_1	1	1	1
E_1	1	ω	ω^*
E_2	1	ω^*	ω

AO基的变换性质

C_3	E	C_2	C_2^2
ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1	ϕ_1
ϕ_2	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
ϕ_3	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_2
ϕ_4	ϕ_4	ϕ_2	ϕ_3

约化
 $\Gamma_\pi = 2a + e$
 对称性分类
 $\phi_1 \rightarrow a \quad \phi_2 \sim \phi_4 \rightarrow a, e$

MO能级图:

Π 组态: $(1a)^2 (1e)^2$

分子轨道法与HMO

7. 群论在HMO方法中的应用

a. 对称性的SALC:

$$g_1^a = \phi_1$$

$$\phi_2^a \propto \hat{p}^a \phi_2 = \frac{1}{3} [\hat{E} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2] \phi_2 \Rightarrow g_2^a = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

波函数的归一化利用了休克尔近似

$$\langle g_1^a | g_2^a \rangle = \frac{1}{3} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4 | \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) = \frac{1}{3} (1+1+1) = 1$$

$$\langle g_1^e | g_2^e \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \phi_1 | \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \rangle = 0$$

e. 对称性的SALC:

$$g_1^e = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \quad g_2^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_4)$$

它们已归一化且相互正交: $\langle g_1^e | g_2^e \rangle = 0$

取: $\psi = c_1 g_1^a + c_2 g_2^a + c_1' g_1^e + c_2' g_2^e$ 则: $(h - \epsilon S)C = 0 \rightarrow \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & e \end{pmatrix} C = 0$

分子轨道法与HMO

7. 群论在HMO方法中的应用

(1) 处理a方块:

$$\psi = c_1 g_1^a + c_2 g_2^a$$

$$g_1^a = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \quad g_2^a = \phi_1$$

$$\begin{pmatrix} h_{11} - \epsilon S_{11} & h_{12} - \epsilon S_{12} \\ h_{21} - \epsilon S_{21} & h_{22} - \epsilon S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

由Hückel近似, 计算矩阵元

$$h_{11} = \langle g_1^a | \hat{h} | g_1^a \rangle = \langle \phi_1 | \hat{h} | \phi_1 \rangle = \alpha$$

$$h_{22} = \langle g_2^a | \hat{h} | g_2^a \rangle = \frac{1}{3} \langle \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 | \hat{h} | \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \rangle = \alpha$$

$$h_{21} = h_{12} = \langle g_1^a | \hat{h} | g_2^a \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \phi_1 | \hat{h} | \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \rangle = \sqrt{3}\beta$$

$$S_{11} = S_{22} = 1 \quad S_{21} = S_{12} = \langle g_1^a | g_2^a \rangle = 0$$

(2) 处理e方块:

$$g_1^e = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \quad g_2^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_4)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & 0 \\ 0 & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1' \\ c_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_2 = \langle g_1^e | \hat{h} | g_1^e \rangle = \frac{1}{6} \langle 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4 | \hat{h} | 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4 \rangle$$

$$= \frac{1}{6} (4\alpha + \alpha + \alpha) = \alpha = \epsilon_3$$

波函数:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_4)$$

分子轨道法与HMO

7. 群论在HMO方法中的应用

(2) 处理e方块:

$$g_1^e = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \quad g_2^e = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_4)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & 0 \\ 0 & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1' \\ c_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_2 = \langle g_1^e | \hat{h} | g_1^e \rangle = \frac{1}{6} \langle 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4 | \hat{h} | 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4 \rangle$$

$$= \frac{1}{6} (4\alpha + \alpha + \alpha) = \alpha = \epsilon_3$$

波函数:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_4)$$

分子轨道法与HMO

7. 群论在HMO方法中的应用

(3) C_1 和 C_2 原子间的 π 键键级:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{3}\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_4)$$

C1和C2原子间总键级:

$$P_{12} = P_{12}^{\pi} + P_{12}^{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{3}} + 1$$

C1原子的总键级

$$\sum_{\mu} P_{1\mu} = P_{12} + P_{13} + P_{14}$$

$$= 2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \right) + 1 \cdot \left(0 \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \right) + 1 \cdot \left(0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}$$

C原子的自由价:

$$F_v = 4.732 - \sum_{\mu} P_{1\mu}$$

A36. 试用 Hückel 近似确定分子 H_3^+ , H_3 和 H_3^- 的最稳定构型 (线型或三角形的)

A37. 设环丁二烯是正方形构型, 用 HMO 法计算环丁二烯的 π 电子能级。

A38. 设丁二烯分子中有一个电子从最高占据轨道跃迁到最低空轨道, 试计算这种激发态丁二烯分子的电荷密度、键级、自由价。

A39. 试写出苯分子大 π 电子 HMO 法处理中的久期方程。

A40. 试用 HMO 法计算假想分子三次甲基甲烷 $(CH_3)_3C$ 的 MO 能级。

A41. 试计算二环丁二烯分子的共轭能、电荷分布、键级和自由价, 并画出分子图。