

第七讲：多原子分子

分子轨道法与HMO

1. 分子轨道理论概述

1、基本近似

非相对论近似、B. -0. 近似、轨道近似、LCAO-MO近似

2、成键三原则

能量相近、最大重叠、对称性匹配

3、电子组态构造规则

能量最低、Pauli原理、Hund规则

4、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. 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

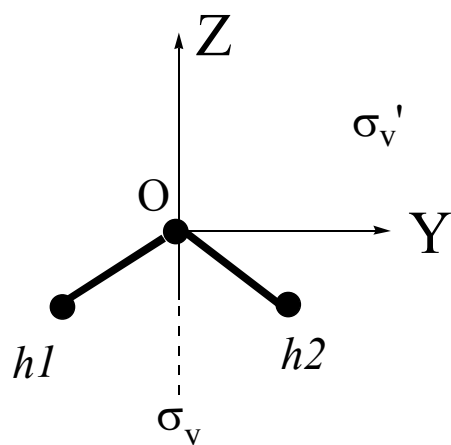
由氧的 1s、2s、2p轨道和两个氢的 1s轨道将组成7个分子轨道



原子轨道线性组合分子轨道

2. 水分子的分子轨道法定性处理

2)、原子轨道的对称分类



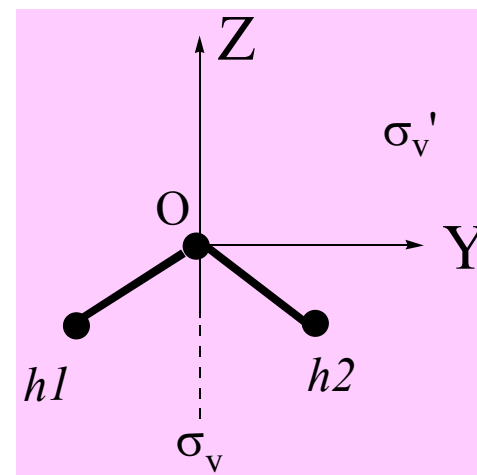
C_{2v} 点群的特征标表

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

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_z	p_z	p_z	p_z	p_z	A_1
p_y	p_y	$-p_y$	$-p_y$	p_y	B_2
p_x	p_x	$-p_x$	p_x	$-p_x$	B_1



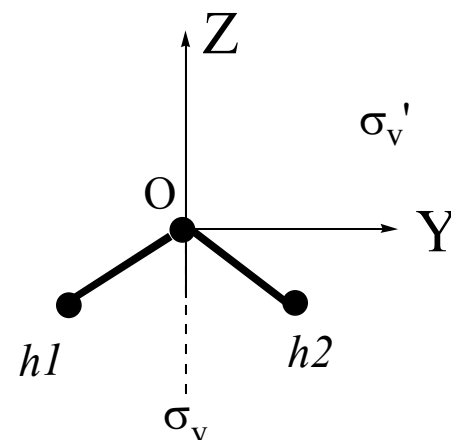
$$1s, 2s, 2p_z \text{ --- } a_1 \quad ; \quad 2p_y \text{ --- } b_2 \quad ; \quad 2p_x \text{ --- } b_1$$

$$\Gamma_O = 3a_1 + b_1 + b_2$$

2. 水分子的分子轨道法定性处理

(ii) 氢原子的1s原子轨道 (h_1, h_2) 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
χ	2	0	0	2



以 (h_1, h_2) 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

$$\Gamma_{MO} = 4a_1 + b_1 + 2b_2$$

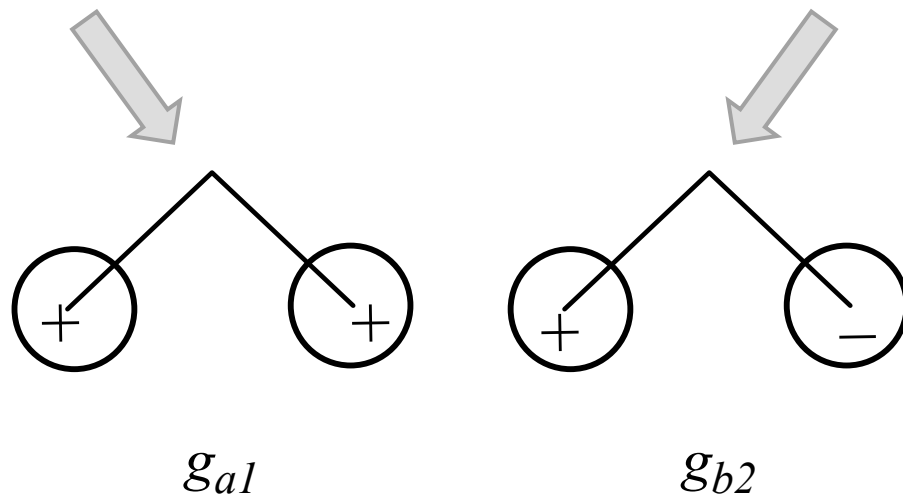
:

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)

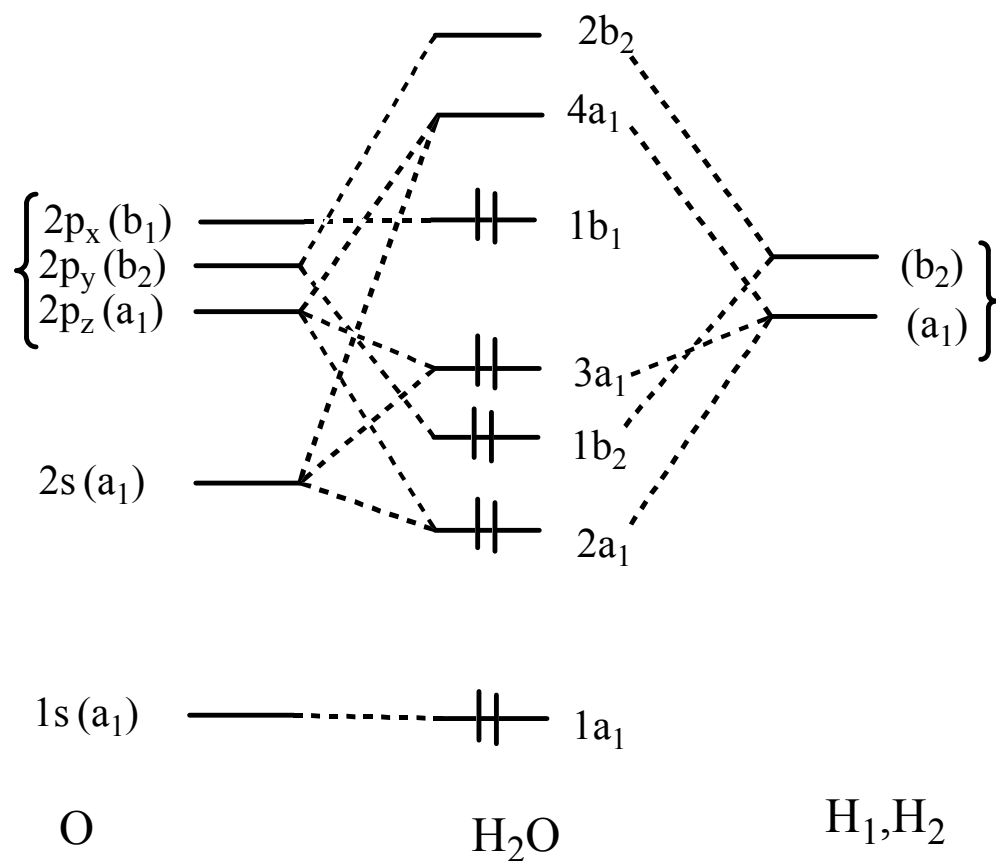
$$g_{a1} \propto \hat{p}^{a1} h_1 = \frac{1}{4}(\hat{E} + \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_V + \hat{\sigma}_V')h_1 = \frac{1}{2}(h_1 + h_2)$$

$$g_{b2} \propto \hat{p}^{b2} h_1 = \frac{1}{4}(\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma}_V + \hat{\sigma}_V')h_1 = \frac{1}{2}(h_1 - h_2)$$



2. 水分子的分子轨道法定性处理

3)、 能级图



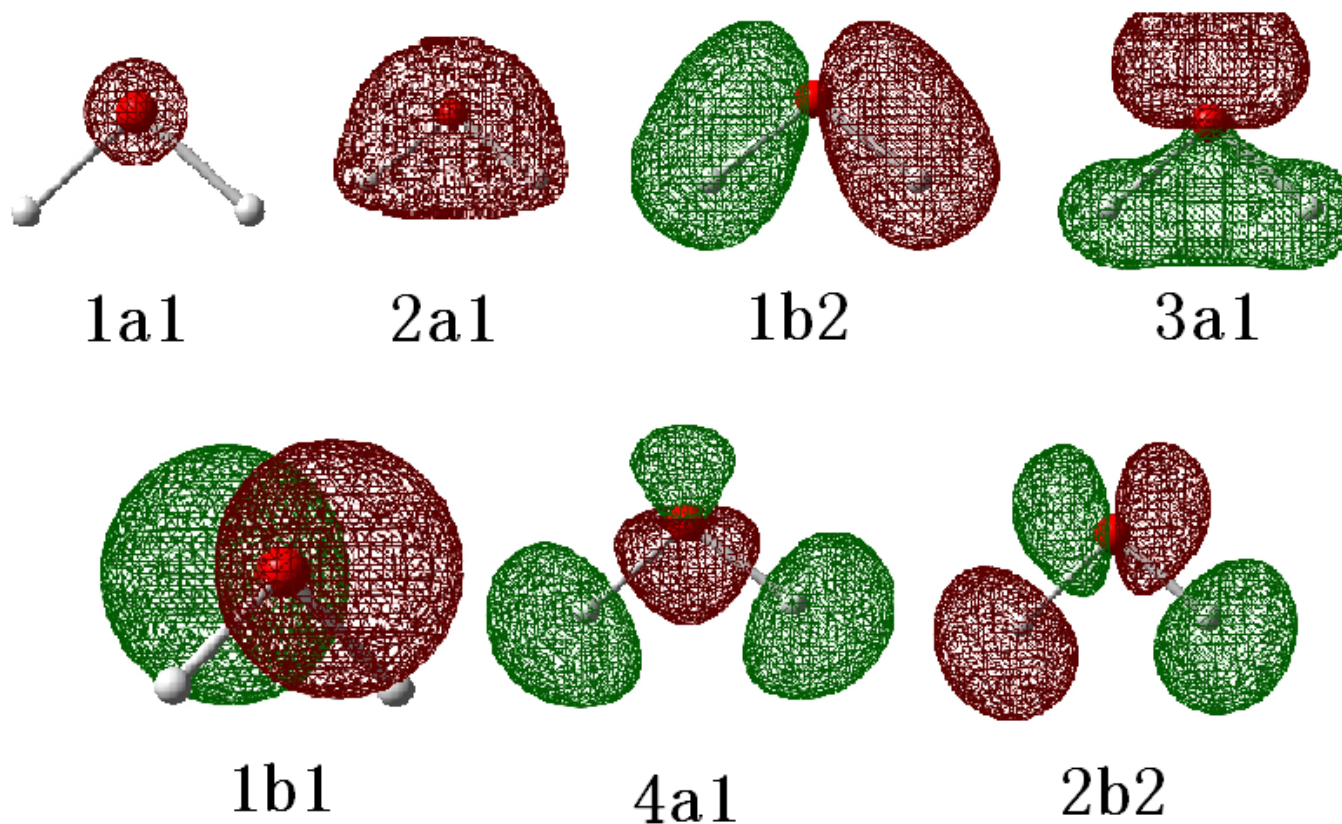
对称性匹配

能量相近

最大重叠

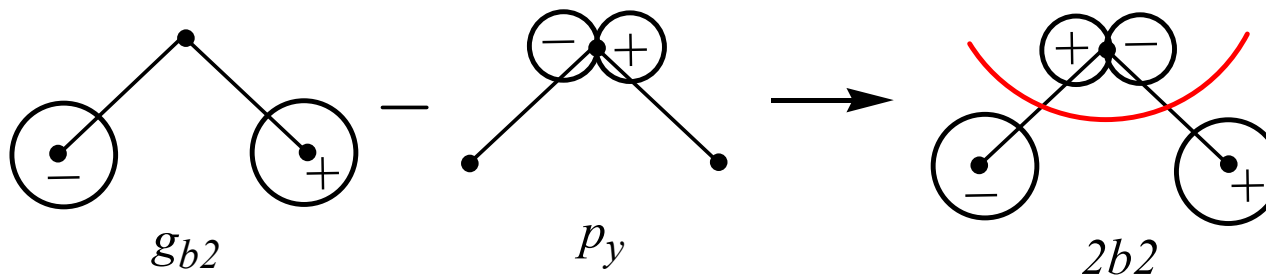
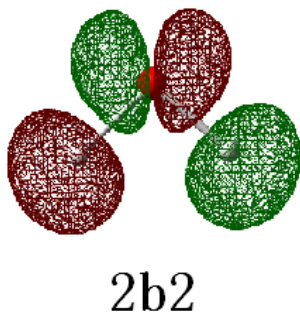
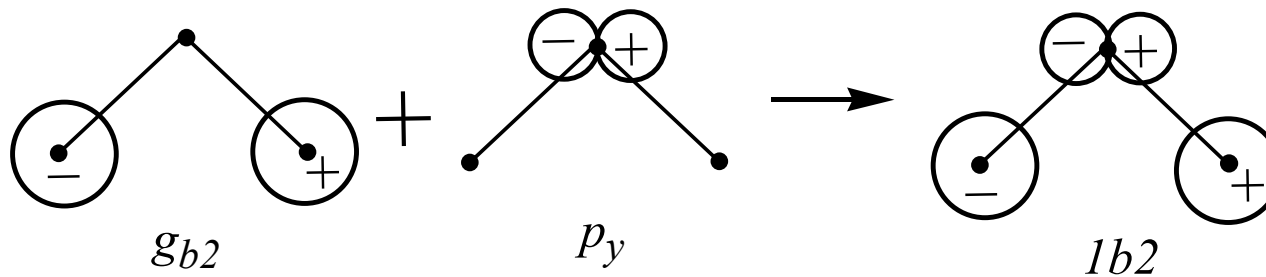
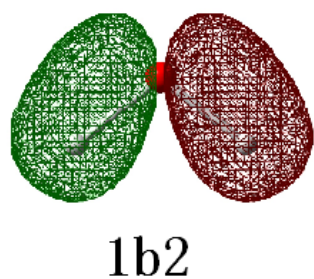
2. 水分子的分子轨道法定性处理

水的分子轨道图形（界面图）

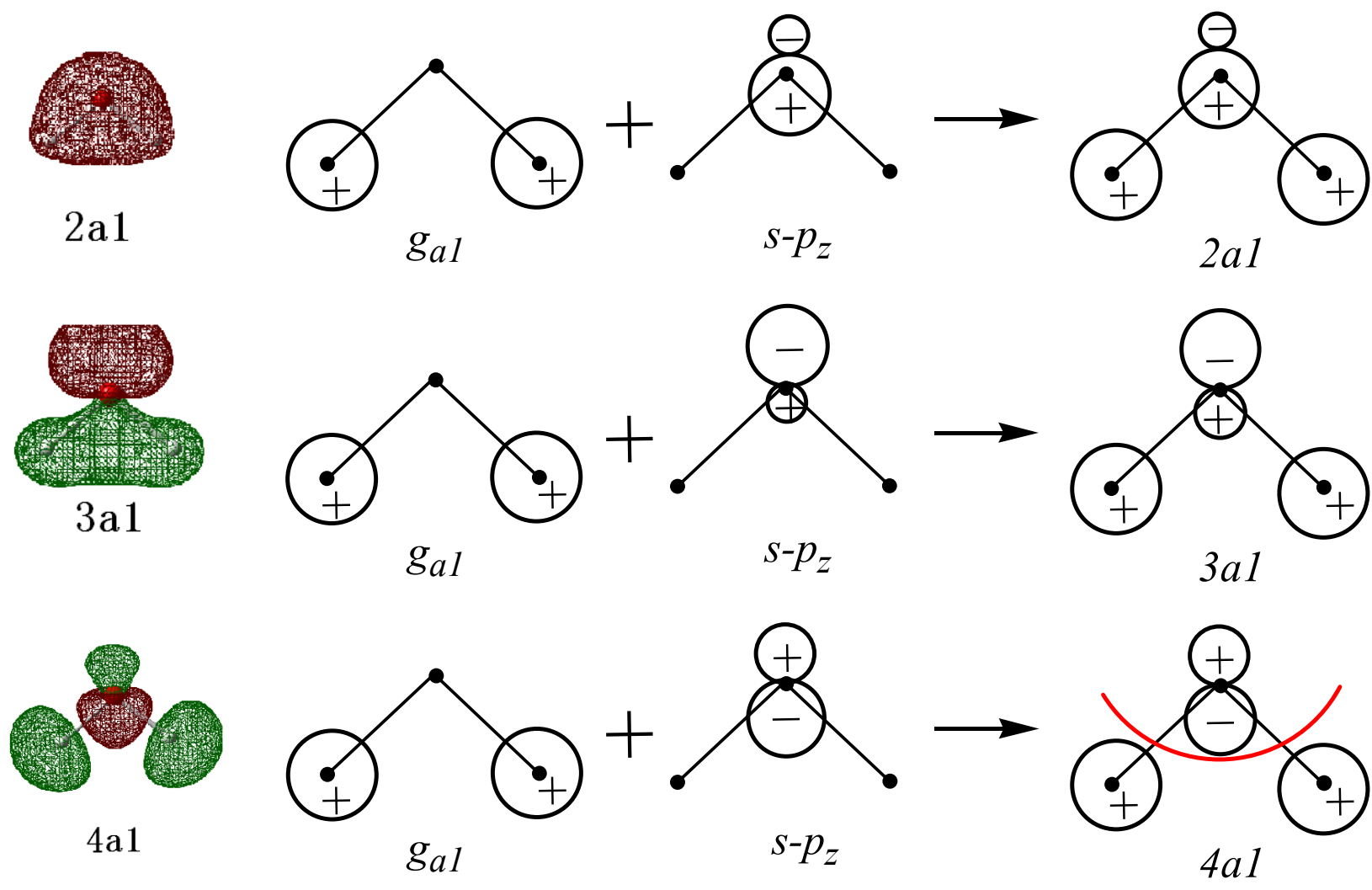


2. 水分子的分子轨道法定性处理

4)、原子轨道相互作用示意图



2. 水分子的分子轨道法定性处理



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 $(y_1)^1 (y_2)^1$, 其中 y_1 和 y_2 分别属于点群的不同不可约表示 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: X^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

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。

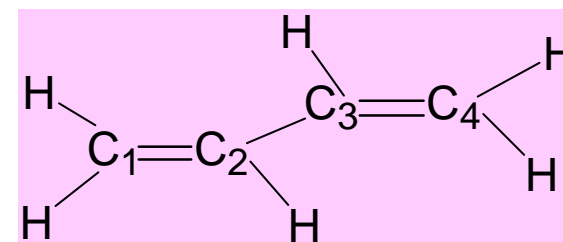
3. Hückel分子轨道法(HMO)

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:

C_1C_2 键长=1.35Å > 典型CC双键键长(1.33Å)
 C_2C_3 键长=1.46Å < 典型CC单键键长(1.54Å)



CC键长趋向平均化，单双键之分不明显

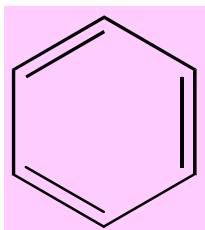
结论: 存在遍及整个分子的化学键——离域键（非定域键）

3. Hückel分子轨道法(HMO)

1). HMO方法的基本概念

(1) π 电子近似: ($\sigma - \pi$ 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 $\sigma - \pi$ 分离。

(2) 单电子近似 π 电子Hamiltonian:

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

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

$$E = \sum \varepsilon_i$$

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

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

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

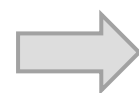
$$\sum_{v=1}^N (h_{\mu v} - \epsilon S_{\mu v}) C_{vi} = 0$$

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

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

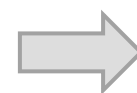
$$\begin{pmatrix} h_{11} - \epsilon S_{11} & \dots & h_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{n1} - \epsilon S_{n1} & \dots & h_{nn} - \epsilon S_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

矩阵表示



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

久期方程



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

分子轨道

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) :
$$h_{vv} = \langle \varphi_v | \hat{h}^{eff} | \varphi_v \rangle = \alpha$$

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

共振积分 (Resonance integral) :

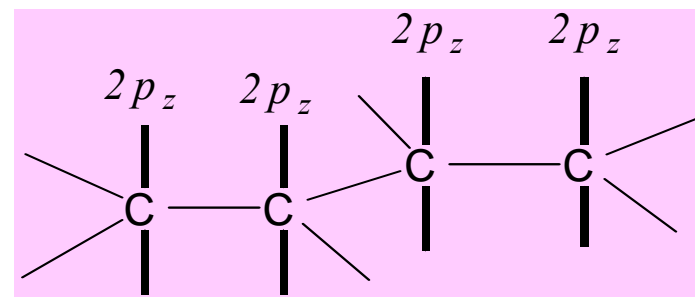
$$h_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{h}^{eff} | \varphi_\nu \rangle = \begin{cases} 0 & \mu, \nu \text{ 不相邻 (经典结构中不成键)} \\ \beta & \mu, \nu \text{ 相邻 (经典结构中成键)} \end{cases}$$

3. Hückel分子轨道法 (HMO)

2). 丁二烯的HMO处理



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：

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

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

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

3. Hückel分子轨道法 (HMO)

2). 丁二烯的HMO处理

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

$$\xrightarrow{\quad} x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \xrightarrow{\quad} (x^2 - x - 1)(x^2 + x - 1) = 0$$

解

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

分子轨道能量

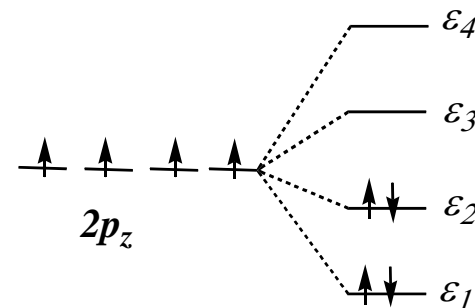
:

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$$



3. Hückel分子轨道法 (HMO)

2). 丁二烯的HMO处理

分子轨道 (单电子波函数)

$$\varepsilon_i(x_i) \rightarrow \{C_{vi}\} \rightarrow \psi_i = \sum_{v=1}^4 C_{vi} \varphi_v \quad \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

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:

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

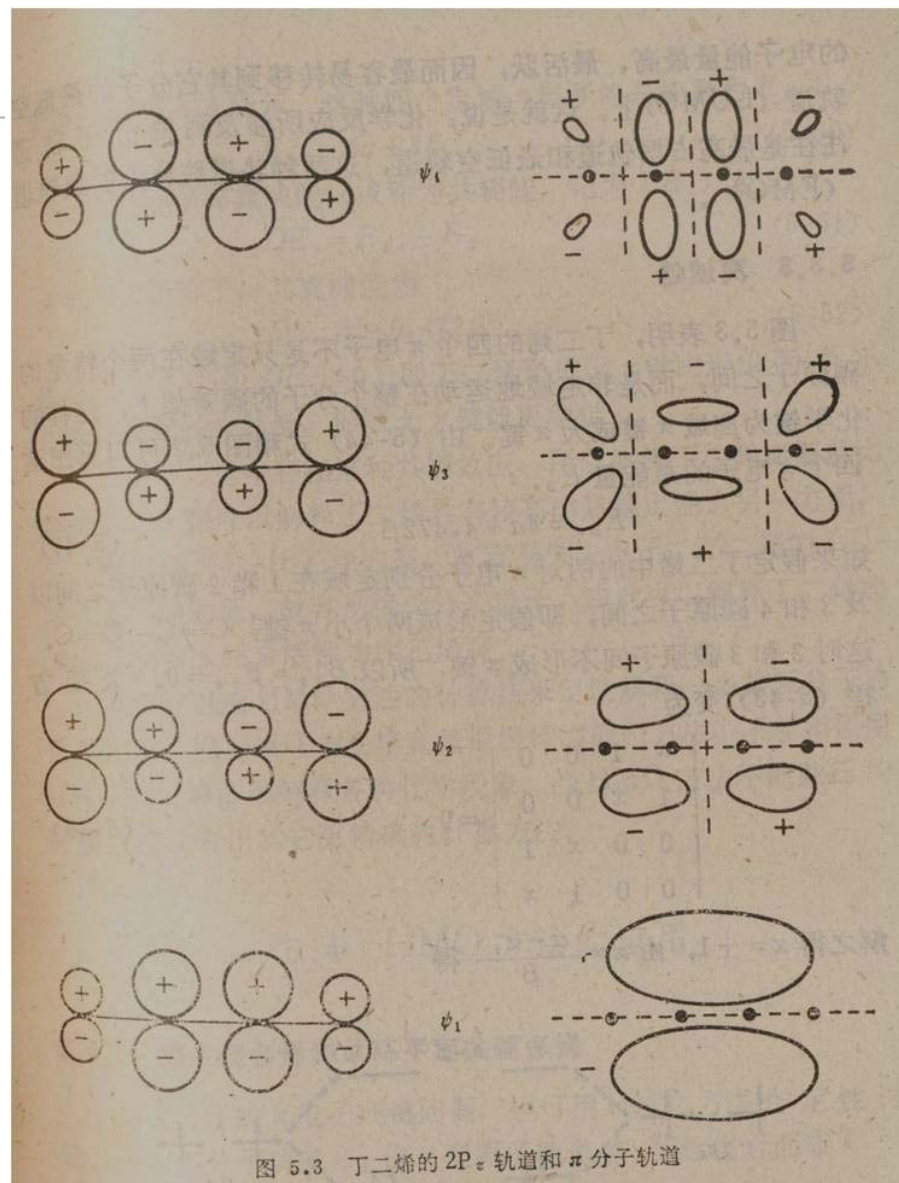
3. Hückel分子轨道法 (HMO)

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)。



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)。

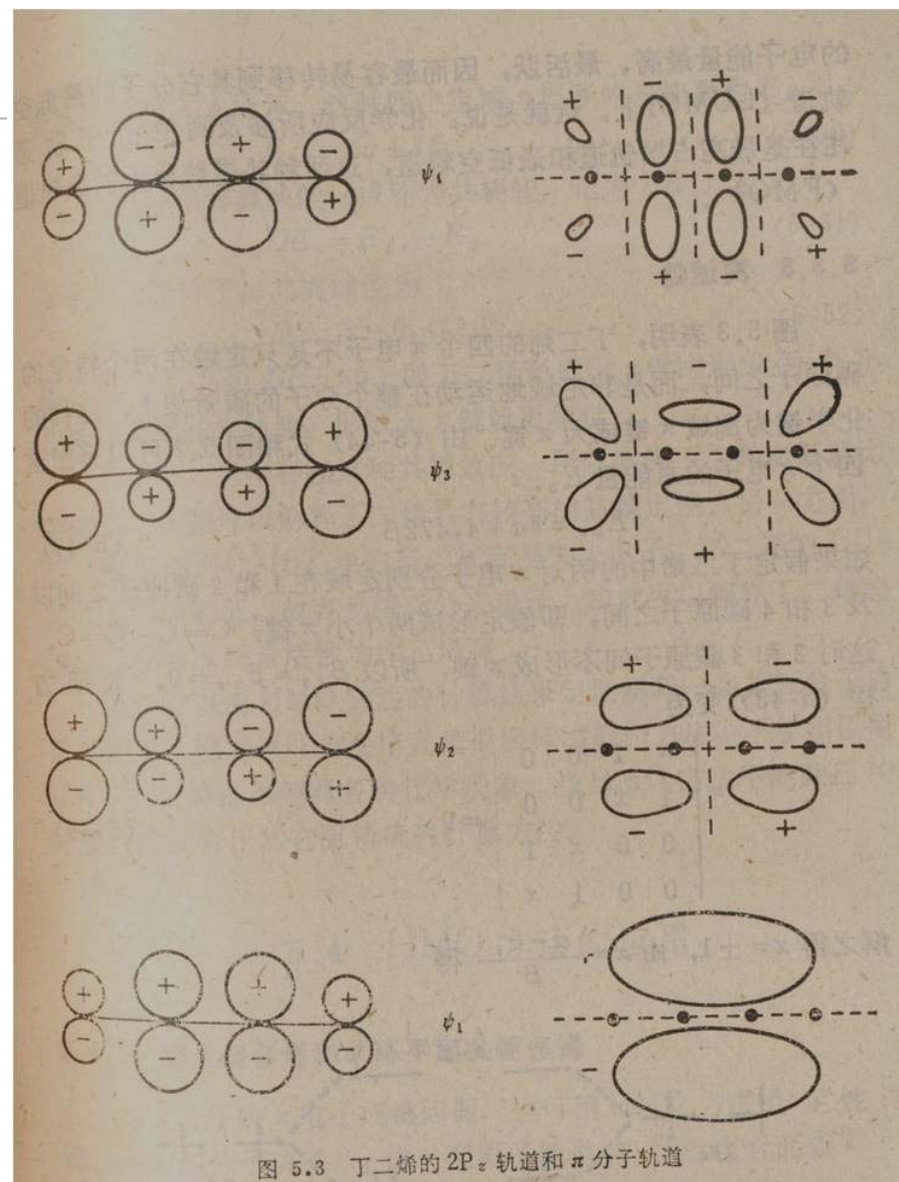


图 5.3 丁二烯的 2P_z 轨道和 π 分子轨道

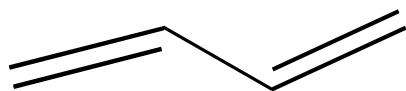
4. HMO方法与共轭分子性质

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

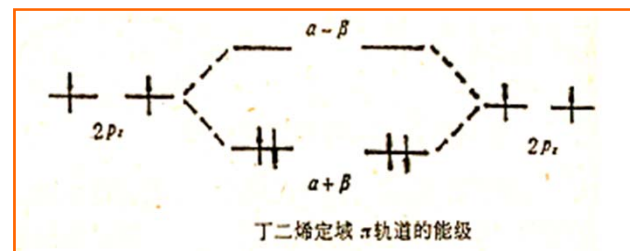
:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \alpha + \beta$$

$$\epsilon_3 = \epsilon_4 = \alpha - \beta$$

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

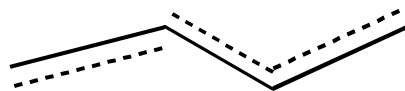


4. HMO方法与共轭分子性质

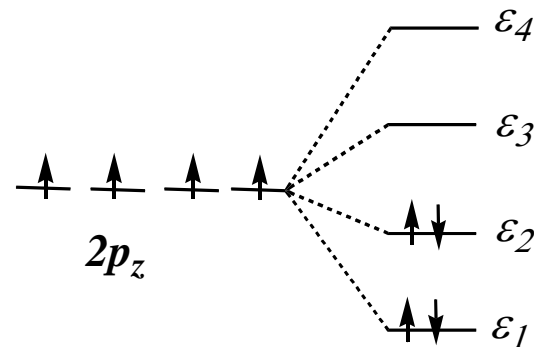
1)、离域能（共振能）

离域 π 键模型

:



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$



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

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

$$\begin{aligned} \therefore DE_{\pi} &= (4 - 4.472)\beta \\ &= -0.472\beta \\ &= 0.472|\beta| \end{aligned}$$

离域能越大，分子的热稳定性越高，热解越困难。

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

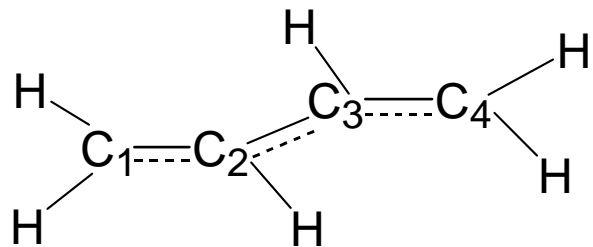
$$|C_{vj}|^2 \propto \psi_j$$

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

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

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

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

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)

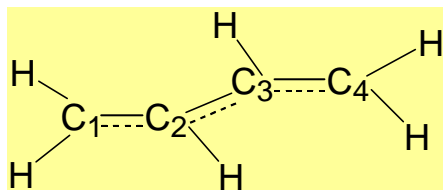
离域键: $C_{\mu j} C_{\nu j}$ 代表电子在 m, n 碳原子间的原子轨道重叠, 反映成键强弱。

$$\psi_j = \sum_{\nu=1}^N C_{\nu j} \phi_{\nu}$$

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



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

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

ψ_1

ψ_2

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

ψ_1

ψ_2

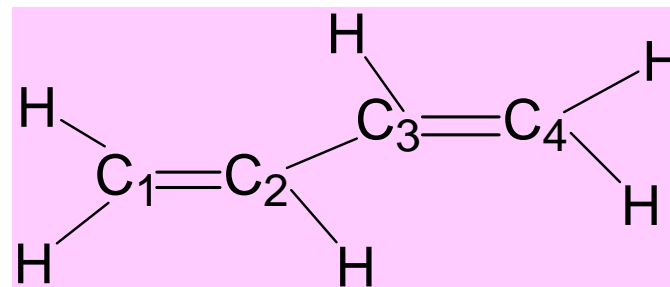
通过比较键级, 丁二烯中间的CC键比两端的CC键的双键性要小一些, 与实验吻合。

4. HMO方法与共轲分子性质

3)、键级

用键级可大致地估算有机共轲分子CC键的键长：

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



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

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:

$$F_v = N_{\max} - \sum_{\mu} P_{\mu v}$$

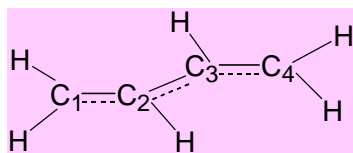
总键级:

$$P_{\mu v} = P_{\mu v}^{\sigma} + P_{\mu v}^{\pi}$$

P^{σ} 为 σ 键键级, 一般取为1。

P^{π} 为 π 键键级, 用HMO法计算。

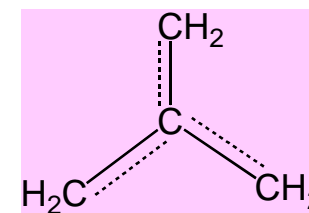
对键级的求和包含所有相邻原子, N_{\max} 为最大成键度, 与原子的种类有关



$$F_1 = 4.732 - \overset{\sigma}{\uparrow} (2 + 1 + \overset{\pi}{\uparrow} 0.894) = 0.838 = F_4$$

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

两端的碳原子剩余成键能力大。

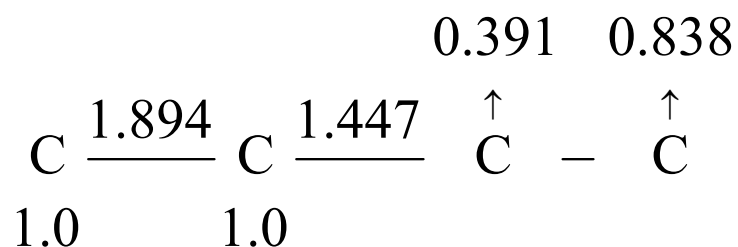


碳原子 $N_{\max} = 4.732$

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

- (1) 键的性质和分子稳定性 (键级)
- (2) 计算偶极矩 (原子净电荷、键长)
- (3) 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

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

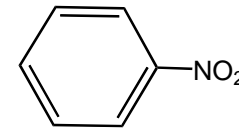
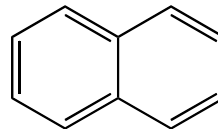
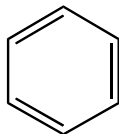
- (1) 原子共面，每个原子都有互相平行相同的p轨道，且这些p 轨道能有效重叠；
- (2) 总的 π 电子数少于参与成键的p轨道数的2倍。

离域 π 键的表示法



下标 n 为 p 轨道数（参加成键的原子数目）

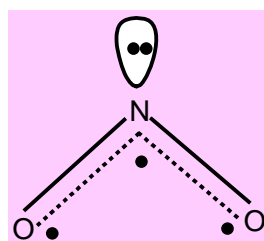
上标 m 为 p 电子数



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

久期方程

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

解:

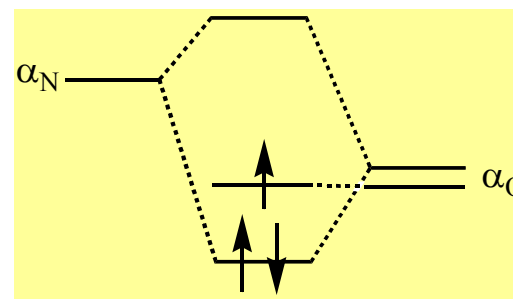
$$(\alpha_O - \varepsilon)^2(\alpha_N - \varepsilon) - 2\beta^2(\alpha_O - \varepsilon) = 0$$

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

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_N + \alpha_O) - \sqrt{(\alpha_N - \alpha_O)^2 + 8\beta^2} \right]$$

$$\varepsilon_2 = \alpha_O$$

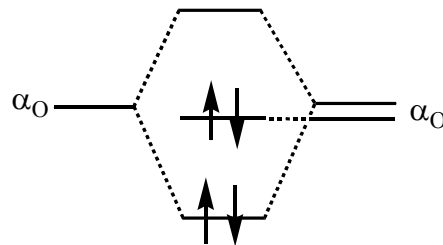
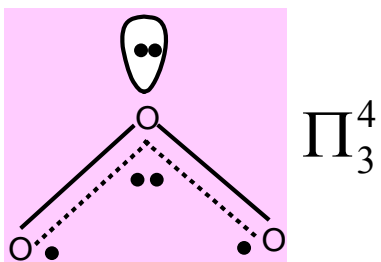
$$\varepsilon_3 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_N + \alpha_O) + \sqrt{(\alpha_N - \alpha_O)^2 + 8\beta^2} \right]$$



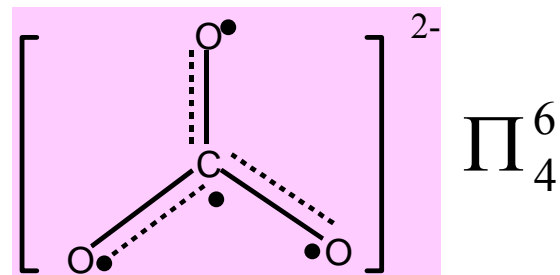
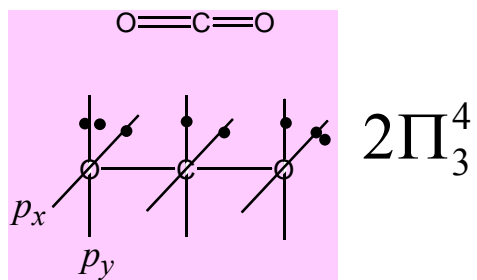
5. 离域 π 键的形成条件和表示法

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



(iii) 二氧化碳 CO_2 C: sp 杂化, 余下两个相互垂直的2p轨道



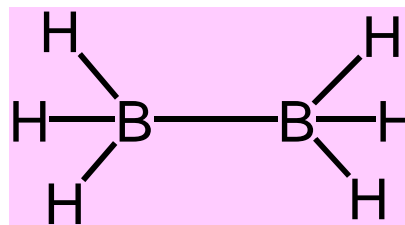
(iv) 碳酸根 CO_3^{2-} C: sp^2 杂化, 余下一个2p轨道, 垂直于分子平面

6. HMO应用：缺电子分子的多中心桥键

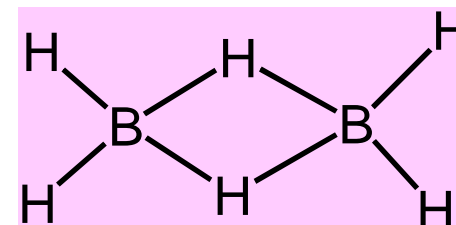
缺电子原子：价电子数少于价轨道数

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：



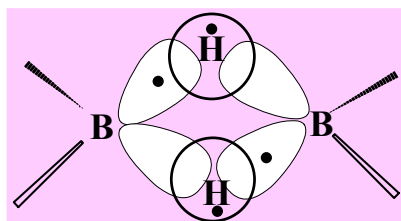
“乙烷式”



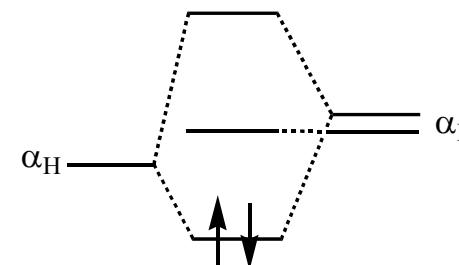
“乙烯式”

乙硼烷的三中心桥键

B: sp^3 杂化



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



此类多中心桥键在硼氢化合物中相当普遍

7. 群论在HMO方法中的应用

1)、基本思想

MO是AO的线性组合:

$$\psi_i = \sum_{\nu} C_{i\nu} \varphi_{\nu}$$

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:

$$\{\varphi_{\nu} | \nu = 1, 6 \dots N\} \rightarrow \{g_r^A | r = 6\}, \{g_s^B | s = 6\}$$

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:

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

基函数正交定理及其推论保证以下积分为零

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

7. 群论在HMO方法中的应用

2)、处理步骤:

(i) 点群 → 子群 → 特征标表

(ii) 选AO集合, 对有机共轭分子:

$$(p_{\pi}) - \{\varphi_{\nu}\}$$

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:

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

(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

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

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

7. 群论在HMO方法中的应用

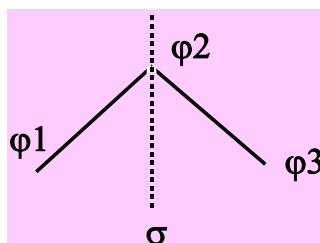
3)、例子

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 $2p_z$ A0和一个p电子, 形成大 π 键

$C_{2v} \rightarrow$ 子群 C_s



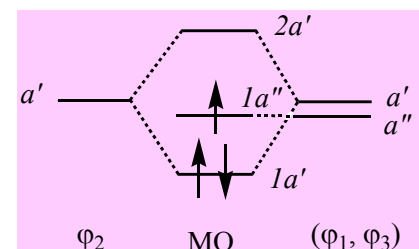
C_s	E	σ
A'	1	1
A''	1	-1
Φ_1	Φ_1	Φ_3
Φ_2	Φ_2	Φ_2
Φ_3	Φ_3	Φ_1
$\chi_{\Gamma\pi}$	3	1

约化MO的对称性分类为

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

$$\varphi_2 \rightarrow a' \quad (\varphi_1, \varphi_3) \rightarrow a', a''$$

MO能级图

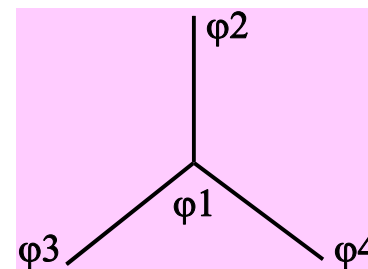
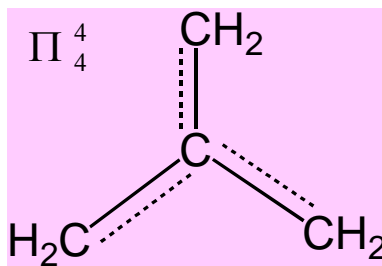


π 电子组态: $(1a')^2(1a'')^1$

7. 群论在HMO方法中的应用

例2: 三次甲基甲烷

$D_{3h} \rightarrow C_3$ 子群



特征标表

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_1	1	ϵ	ϵ^*
E_2	1	ϵ^*	ϵ

$$\epsilon = e^{i\frac{2\pi}{3}} = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}$$

AO基的变换性质

C_3	E	C_3	C_3^2
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
$\chi_{\Gamma\pi}$	4	1	1

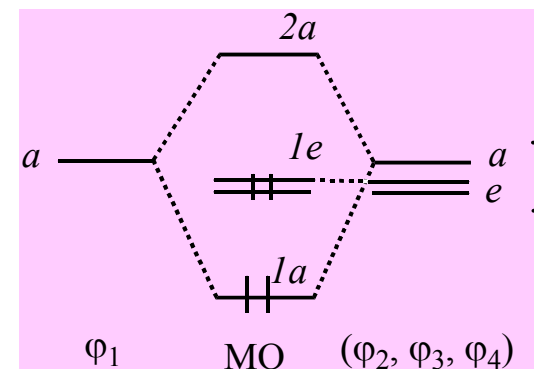
约化

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

对成性分类

$$\phi_1 \rightarrow a \quad \phi_2 \sim \phi_4 \rightarrow a, e$$

MO能级图:



Π 组态:

$$(1a)^2 (1e)^2$$

7. 群论在HMO方法中的应用

a 对称性的SALC :

$$g_1^a = \varphi_1$$

$$\varphi_2^a \propto \hat{p}^a \varphi_2 = \frac{1}{3}[\hat{E} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2]\varphi_2 \Rightarrow \therefore g_2^a = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$

波函数的归一化利用了休克尔近似

C_3	E	C_3	C_3^2
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
$\chi_{\Gamma\pi}$	4	1	1

$$\langle g_2^a | g_2^a \rangle = \frac{1}{3} \langle \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 | \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 \rangle = \frac{1}{3}(1+1+1) = 1$$

$$\langle g_1^a | g_2^a \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \varphi_1 | \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 \rangle = 0$$

e 对称性的SALC :

$$\begin{cases} g_1^e = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4) \\ g_2^e = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_4) \end{cases}$$

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

$$\langle 2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 | \varphi_3 - \varphi_4 \rangle = 0$$

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

7. 群论在HMO方法中的应用

(1) 处理a方块:

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

$$g_2^a = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$

$$g_1^a = \varphi_1$$

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

由Hückel近似, 计算矩阵元

$$h_{11} = \langle g_1^a | \hat{h} | g_1^a \rangle = \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_1 \rangle = \alpha$$

$$h_{22} = \langle g_2^a | \hat{h} | g_2^a \rangle = \frac{1}{3} \langle \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 | \hat{h} | \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 \rangle = \alpha$$

$$h_{21} = h_{12} = \langle g_1^a | \hat{h} | g_2^a \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 \rangle = \sqrt{3}\beta$$

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

$$\therefore \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \sqrt{3}\beta \\ \sqrt{3}\beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta \rightarrow \frac{c_1}{c_2} = 1$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(g_1^a + g_2^a) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{3}\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta \rightarrow \frac{c_1}{c_2} = -1$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(g_1^a - g_2^a) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{3}\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$$

7. 群论在HMO方法中的应用

(2) 处理e方块:

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

$$\begin{cases} g_1^e = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4) \\ g_2^e = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_4) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \langle g_1^e | \hat{h} | g_1^e \rangle = \frac{1}{6} \langle 2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 | \hat{h} | 2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 \rangle \\ &= \frac{1}{6} (4\alpha + \alpha + \alpha) = \alpha = \varepsilon_3 \end{aligned}$$

波函数:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4) \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_4)$$

7. 群论在HMO方法中的应用

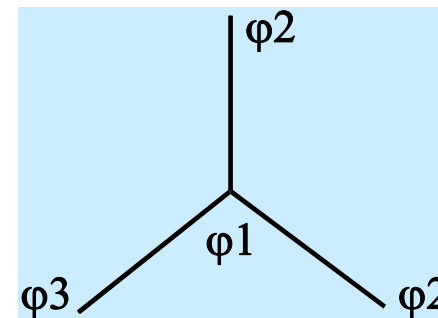
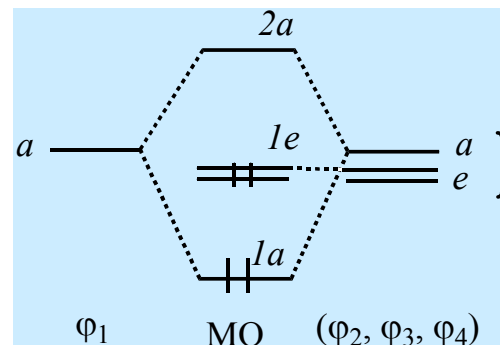
(3) C_1 和 C_2 原子间的 π 键键级:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{3}\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_4)$$

$$\begin{aligned} P_{12}^{\pi} &= \sum_j n_j c_{uj} c_{vj} = \sum_j n_j c_{1j} c_{2j} = \\ &= 2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \right) + 1 \cdot \left(0 \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \right) + 1 \cdot \left(0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$



C1和C2原子间总键级:

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

C1原子的总成键度 $\sum_{\mu} P_{1\mu} = P_{12} + P_{13} + P_{14}$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + 1 \right) \cdot 3 = 4.732$$

C原子的自由价:

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

- A36. 试用 Huckel 近似确定分子 H_3^+ , H_3 和 H_3^- 的最稳定构型 (线型的或三角形的)
- A37. 设环丁二烯是四方形构型, 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 $(\text{CH}_2)_3\text{C}$ 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。