

## 第二章 共价键理论和分子结构

### §2-1 波恩-奥本海默近似

#### 1. 分子的哈密顿算符

分子中含有多个原子核和电子，其哈密顿算符可表示为

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right) + \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}$$

下标 $\alpha, \beta$ 表示原子核， $i, j$ 表示电子。

第一项：核的动能算符

第二项：电子的动能算符

第三项：表示电子与核的吸引，其中 $r_{i\alpha}$ 是电子 $i$ 和核 $\alpha$ 之间的距离

第四项：表示电子之间的排斥，其中 $r_{ij}$ 是电子 $i$ 和电子 $j$ 之间的距离

第五项：核与核之间的排斥，其中 $r_{\alpha\beta}$ 是核 $\alpha$ 与核 $\beta$ 之间的排斥。

根据这个哈密顿算符可以写出薛定谔方程，但方程不仅复杂，而且无法精确求解。

#### 2. 电子运动的薛定谔方程

考虑到核的比电子重得多，所以，电子运动速度比核快得多。对于原子核空间构型的变化，电子可以瞬间作出调整适应这种变化。可以认为，原子核在运动中处于某种相对位置时，电子的状态与原子核固定在该位置的电子状态一样。这是一个高度精确的近似。

因此，对电子的运动进行处理时，可以认为核是固定的，在写出分子的哈密顿算符时可略去核的动能项，得到电子运动的薛定谔方程

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (2-1-1)$$

方程中各项的意义如下:

$\hat{H}_{el}$  是纯电子的哈密顿算符,

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2-1-2)$$

$V_{NN}$  是核间排斥能,

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (2-1-3)$$

$V_{NN}$  只与核间距  $r_{\alpha\beta}$  有关。因此, 在固定的核构型下  $V_{NN}$  是常数。

$\psi_{el}$  是电子波函数, 由于核固定不动, 它仅仅是电子坐标的函数。

**电子能量:** 包括了核间排斥能的能量本征值  $U$ 。核间排斥能与所采用的具体核构型有关, 因而电子能量中以参数的形式含有核间距, 不是一个数值。

由于在固定核构型时,  $V_{NN}$  是常数, 所以, 电子运动的薛定谔方程还可以表示为

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = (U - V_{NN}) \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (2-1-4)$$

其中  $E_{el} = U - V_{NN}$  是不包含核间排斥能的**纯电子能量**。

### 3. 核运动的薛定谔方程

电子能量  $U$  中含有核间距作为参数, 它随核构型的变化而平稳的变化。因而, 处理核的运动时, 可以将  $U$  看作是核的势能。核运动的薛定谔方程为

$$\left[ \sum_{\alpha} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right) + U(\dots, r_{\alpha\beta}, \dots) \right] \psi_N = E \psi_N \quad (2-1-5)$$

其中  $\psi_N$  是核的波函数, 仅仅与核坐标有关。

核运动的哈密顿算符中, 第一项是核的动能; 第二项是核的势能(实际上是含有核间排斥能的电子能量)。因此, 能量本征值  $E$  是分子的总能量。  $E$  当然是一个数值, 不依赖于任何参数。

#### 4. 波恩-奥本海默近似

在上面的讨论中，将核的运动和电子运动进行了分开的近似处理，这种近似称为波恩-奥本海默近似。

数学处理证明，在这种近似下，分子波函数可近似表示

$$\psi = \psi_{el} \cdot \psi_N \quad (2-1-6)$$

分子总能量是核的动能(核的振动能+分子转动能)和电子能量(纯电子能量+核间排斥能)之和。

- ◆ 本章中只讨论电子运动。电子波函数  $\psi_{el}$  以及纯电子能量  $E_{el}$  的下标  $el$  将略去。不特别声明的情况下，波函数和能量均指电子而言。

## §2-2 变分原理和线性变分法

### 1. 变分法原理

**基本原理:**

给定一个体系的哈密顿算符  $\hat{H}$ ，如果  $f$  是任何一个满足此问题边界条件的归一化品优函数，则

$$W = \int f^* \hat{H} f d\tau \geq E_0 \quad (2-2-1)$$

其中  $E_0$  是  $\hat{H}$  的最低能量本征值的真实数值，即，基态的真实能量。

如果  $f$  是未归一化的，则  $f$  前面应乘以归一化常数，上式变为

$$W = \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} \geq E_0 \quad (2-2-2)$$

(2-2-1)式中， $f$  称为尝试变分函数(简称变分函数)； $W = \int f^* \hat{H} f d\tau$  称为变分积分。

**变分函数和变分积分:**

变分函数  $f$  并不一定是体系的状态波函数，它可以是任何一个满足问题边界条件的品优函数。所以，变分积分并不是体系的能量平均值。(不要与求物理量平均值的公式混淆，只有当  $f$  是描述体系某个状态的波函数时，变分积分才是能量平均值)

只要  $f$  满足前提条件, 那么变分积分值总是大于或等于基态的真实能量, 因此, 变分法给出了基态能量的上限。

如果  $f$  正好是真实的基态波函数  $\psi_0$ , 则

$$W = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau = \int \psi_0^* E_0 \psi_0 d\tau = E_0 \int \psi_0^* \psi_0 d\tau = E_0$$

变分积分的值就是基态的真实能量  $E_0$ 。

通常情况下并不知道真实的基态波函数, 但是, 所采用的  $f$  越接近于真实的基态波函数, 变分积分的值就越接近  $E_0$ 。实际上, 变分积分趋于  $E_0$  的速度大于  $f$  趋于真实基态波函数的速度, 因此, 有时稍差的尝试变分函数也可能给出较好的近似能量。

将尝试变分函数看作是近似的基态波函数, 将变分积分值看作是近似的基态能量, 这样, 不必解薛定谔方程, 只需选择合适的已知函数求积分, 就可以得到近似的基态波函数和基态能量。

变分法的应用成功取决于尝试变分函数的选择。

**【例】** 变分法求一维势箱中一粒子的近似基态波函数和能量。

哈密顿算符:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$

边界条件: 由于在箱外波函数为 0, 要求  $x=0, l$  时,  $\psi = 0$

选择尝试变分函数:  $f=x(l-x)$ , 其中  $0 < x < l$ ; 而在箱外  $f=0$ 。显然, 这个函数满足边界条件, 而且是品优的, 但由于没有归一化, 我们用(2-1-2)式求变分积分。

$$W = \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} = \frac{\int_0^l (lx-x^2) \hat{H} (lx-x^2) dx}{\int_0^l (lx-x^2)(lx-x^2) dx} = \frac{5h^2}{4\pi^2 ml^2}$$

将变分积分  $W$  的值和真实的基态能量  $E_0 = \frac{h^2}{8ml^2}$  进行比较,

$$W = 1.013E_0$$

虽然  $f$  的函数形式看上去真实的基态波函数(一个正弦函数)差别较大, 但变分积分值和真实的基态能量只相差 1.3%。

## 2. 线性变分法

在分子的研究中，广泛采用的变分函数是线性变分函数，相应的，变分法称为线性变分法。

### 线性变分函数：

选择  $n$  个已知函数  $\{f_1, \dots, f_k, \dots, f_n\}$ ，对这些函数的要求是：彼此线性独立、满足问题边界条件、品优。除此之外，并不要求它们一定是某算符的本征函数，也不要求它们一定是正交归一的。

将这  $n$  个函数进行线性组合，作为尝试变分函数

$$f = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{k=1}^n c_k f_k \quad (2-2-3)$$

$f$  称为**线性变分函数**； $\{f_1, \dots, f_k, \dots, f_n\}$  称为**基函数组**(简称基组或基集)，其中的每个函数为一个**基函数**。

### 久期行列式和久期方程：

在线性变分函数中，各个系数  $c_1, c_2, \dots, c_n$  是未知的。为了确定系数，可以求变分积分，通过使变分积分有极小值(尽可能接近真实的能量)，得到各个系数。

首先，利用线性变分函数  $f$  求变分积分，我们限定这些系数都是实数。可得

$$W(c_1, c_2, \dots, c_n) = \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} = \frac{\int (\sum_{j=1}^n c_j f_j)^* \hat{H} (\sum_{k=1}^n c_k f_k) d\tau}{\int (\sum_{j=1}^n c_j f_j)^* (\sum_{k=1}^n c_k f_k) d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j^* \hat{H} f_k d\tau}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j^* f_k d\tau}$$

积分中两个  $f$  采用了不同的哑变量  $j$  和  $k$ ，这不会改变函数的形式(哑变量可用任意符号)，而且保证了一个级数和自身相乘时，能够得到正确的表达式。

定义如下的缩写符号

$$H_{jk} = \int f_j^* \hat{H} f_k d\tau \quad S_{jk} = \int f_j^* f_k d\tau \quad (2-2-4)$$

$H_{jk}$  为**库仑积分**； $H_{jk}(j \neq k)$  称为**交换积分**， $S_{jk}$  称为**重叠积分**。则变分积分的表达式可从重写为

$$W(c_1, c_2, \dots, c_n) = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}} \quad (2-2-5)$$

$W$  取极小值时， $W$  对各系数的偏微分为 0，得到  $n$  个联立方程

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (2-2-6)$$

利用  $W$  的表达式(2-2-5)，对各系数求偏微分，可以得到这  $n$  个方程的具体形式(这里略去推导过程)

$$\sum_{j=1}^n [(H_{ij} - S_{ij}W)c_j] = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (2-2-7)$$

上式是  $n$  个方程组成的线性齐次方程组，未知数为线性变分函数中的  $n$  个系数。

若  $n=2$ ,

$$\begin{cases} (H_{11} - S_{11}W)c_1 + (H_{12} - S_{12}W)c_2 = 0 \\ (H_{21} - S_{21}W)c_1 + (H_{22} - S_{22}W)c_2 = 0 \end{cases}$$

根据解线性方程组的克莱姆法则，这个方程组有非零解(所有未知数不全为 0)的条件是，未知数  $c_1$  和  $c_2$  前面的系数组成的行列式等于 0

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} = 0$$

推广到任意的  $n$  值，有

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = \det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0 \quad (2-2-8)$$

$\det(H_{ij} - S_{ij}W)$  是缩写符号，表示一个行列式，行列式中第  $i$  行、第  $j$  列的元素为  $H_{ij} - S_{ij}W$  ( $i=1,2,\dots,n$ ,  $j=1,2,\dots,n$ )。该行列式称为久期行列式，相应的，上面这个方程称为久期方程。

### 体系能量的近似值：

解久期方程可以求出变分积分  $W$  的极值。由于行列式展开后  $W$  的最高次幂是  $n$ ，所以方程有  $n$  个根，将它们从低到高排列

$$W_0 \leq W_1 \leq \dots \leq W_{n-1}$$

量子力学进一步证明，

$$W_0 \geq E_0, W_1 \geq E_1, \dots, W_{n-1} \geq E_{n-1}$$

其中  $E_0$  是体系真实的基态能量， $E_1$  是体系真实的第一激发态能量，依此类推。

就象在变分法中所提到的那样，这  $n$  个变分积分的值分别代表体系最低的  $n$  个能级的上限，可以作为这些能级

的能量近似值。

### 近似波函数：

将求出的  $W$  带入联立的线性齐次方程组，如果要用克莱姆法则求解，必须去掉其中的一个方程，根据剩下的  $n-1$  个方程，可以求得  $c_2/c_1, c_3/c_1 \dots c_n/c_1$  的值，这样，每个系数都可以表示为某个数值和  $c_1$  的乘积，最后将线性变分函数进行归一化，可确定系数  $c_1$ 。

由于有  $n$  个  $W$  值，根据每个  $W$  解线性齐次方程组都可以确定一组系数  $c_i$ 。 $n$  个  $W$  给出  $n$  组系数，由此得到  $n$  个近似波函数。这些近似波函数可以证明是彼此正交的。

一般来说，基组中包含的基函数越多，得到的近似波函数和近似能量越好，但实际上通过经过仔细选择，用较小的基组就可以得到较好的近似。

## §2-3 氢分子离子

### 1 原子单位

量子力学处理问题时，为了简化符号，通常采用原子单位。原子单位定义如下：

① 单位质量：电子质量  $m_e$

② 单位电荷：质子电荷  $e$

③ 单位角动量： $\hbar$

④ 单位长度：*Bohr*,  $1\text{Bohr} = a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 52.9\text{pm}$

【根据单位长度的定义可以看出，原子单位中  $\epsilon_0 = 1/(4\pi)$ 】

⑤ 单位能量：*Hartree*,  $1\text{Hartree} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 27.2\text{eV}$

因此，采用原子单位时， $m_e, e, \hbar, a_0$  的数值都是 1。另外，由于类氢原子的能量为

$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) = -\frac{Z^2}{2n^2} (\text{Hartree})$$

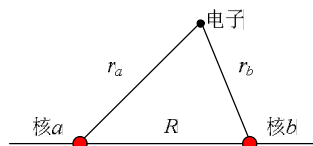
所以，常数里德堡常数  $R=1/2\text{Hartree}$

原子单位的优点是，计算结果不依赖于物理常数现时所采纳的数值。

## 2. 氢分子离子的基态和第一激发态

电子的哈密顿算符:

$\text{H}_2^+$  是最简单的分子。



采用原子单位，电子的哈密顿算符为

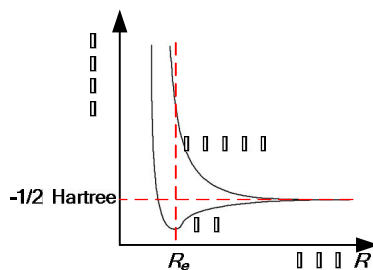
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

其中  $r_a$  为电子与氢原子核  $a$  的距离， $r_b$  为电子与氢原子核  $b$  的距离， $R$  为两个原子核之间的距离。哈密顿算符中的第一项是电子的动能算符；第二、三项是电子分别与两个核的吸引能；最后一项是核间排斥能。

能量曲线:

$\text{H}_2^+$  的电子薛定谔方程是可以精确求解的，得到的电子能量含有核间排斥能  $1/R$ ，其中核间距  $R$  作为参数出现。

用基态和激发态的电子能量对核间距  $R$  作图，



基态的能量曲线有一最低点。设开始时  $\text{H}^+$  和基态  $\text{H}$  原子相距无穷远，电子的能量就是基态氢原子能量 ( $-1/2\text{Hartree}$ )；开始靠近时，能量降低，表现为彼此相互吸引，当达到平衡核间距  $R_e$  时，能量最低；进一步靠近则能量升高，相互排斥。于是，核在平衡核间距  $R_e$  附近做微小振动，形成  $\text{H}_2^+$  离子，这种状态是吸引态。

第一激发态的能量曲线没有最低点，无穷远能量最低，表明电子一旦从基态被激发到第一激发态， $\text{H}_2^+$  的核要相互分离，分解成  $\text{H}^+$  和基态  $\text{H}$  原子，是排斥态。



### 线性变分函数:

$H_2^+$  问题虽可精确求解, 但非常复杂, 而且不能推广到多电子的分子。作为一种近似方法, 可以利用线性变分法求近似波函数和能量。

首先要选择基函数。设分子处于基态。先考虑一种特殊的极限情况: 分子呈分离状态, 核间距  $R$  无限大, 并且电子靠近其中的一个核( $a$  或  $b$ ), 那么, 分离的  $H_2^+$  可视作由孤立的基态 H 原子和  $H^+$  组成(由于  $R$  无限大, 核间排斥能为 0)。这时, 分子基态的电子波函数就是氢原子基态波函数(1s 原子轨道),

$$\phi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \quad \text{或} \quad \phi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

我们用这两个 1s 原子轨道作为基函数, 进行线性组合, 线性变分函数为

$$\psi = c_1 \phi_a + c_2 \phi_b$$

### 久期方程和线性齐次方程组:

有两个基函数, 所以久期行列式为 2 阶。

根据“线性变分法”一节中的讨论, 直接写出久期方程,

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ba} - ES_{ba} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0$$

由于变分积分  $W$  代表体系的近似能量, 上式中直接用能量的符号  $E$  代替变分积分  $W$ 。但要明确这里的  $E$  不是真实能量。

①  $H_{aa}$  称为库仑积分

$$H_{aa} = \int \phi_a \hat{H} \phi_a d\tau \quad H_{bb} = \int \phi_b \hat{H} \phi_b d\tau$$

上式利用了基函数是实函数的事实, 即  $\phi_a^* = \phi_a$ ,  $\phi_b^* = \phi_b$

在两个库仑积分中, 原子轨道  $\phi_a$  和  $\phi_b$  的函数形式相同, 只是变量分别为  $r_a$  和  $r_b$ 。我们可以将  $H_{aa}$  中的积分变量  $r_a$  重新标记为  $r_b$  而不影响积分的数值(就像  $\int_a^b e^x dx = \int_a^b e^y dy$ ), 因此,

$$H_{aa} = H_{bb}$$

②  $H_{ab}$  称为交换积分

$$H_{ab} = \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau \quad H_{ba} = \int \phi_b \hat{H} \phi_a d\tau$$

基于和库仑积分同样的理由，有

$$H_{ab} = H_{ba}$$

③ 由于原子轨道是归一化的，因此

$$S_{aa} = \int \phi_a \phi_a d\tau = 1 \quad S_{bb} = \int \phi_b \phi_b d\tau = 1$$

$S_{ab}$  称为重叠积分

$$S_{ab} = S_{ba} = \int \phi_a \phi_b d\tau \neq 0$$

**注意：**我们说原子轨道(单电子空间波函数)相互正交，是针对同一个原子的轨道而言。 $\phi_a$  和  $\phi_b$  是两个不同氢原子的原子轨道，所以不是正交的，不要误以为  $S_{ab} = 0$ 。

根据上面对各种积分的讨论，久期方程可重写为

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0$$

相应的线性齐次方程组为

$$\begin{cases} (H_{aa} - E)c_1 + (H_{ab} - ES_{ab})c_2 = 0 \\ (H_{ab} - ES_{ab})c_1 + (H_{aa} - E)c_2 = 0 \end{cases}$$

**基态和第一激发态的近似能量和近似波函数：**

将二阶的久期行列式展开，可得到关于  $E$  的二次方程，解之，

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$$

后面将证明交换积分  $H_{ab} < 0$ ，因此  $E_1 < E_2$ 。 $E_1$  为  $H_2^+$  的基态近似能量， $E_2$  为第一激发态的近似能量。

将  $E_1$  带入线性齐次方程组，可得  $c_2 = c_1$ ，将线性变分函数  $\psi$  归一化，可进一步确定  $c_1$ 。对  $E_2$ ，有  $c_2 = -c_1$ ，

同样通过归一化确定  $c_1$ 。近似的基态和第一激发态波函数分别为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}(\phi_a + \phi_b) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}(\phi_a - \phi_b)$$

**关于特殊积分的定性讨论：**

对各种积分采用如下简写符号

$$\alpha = H_{aa}, \quad \beta = H_{ab}, \quad S = S_{ab}$$

定义以核  $a$  和核  $b$  为原子核的氢原子哈密顿算符分别为

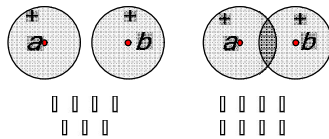
$$\hat{H}_a = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \quad \hat{H}_b = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_b}$$

显然,  $\hat{H}_a\phi_a = E_a^0\phi_a$ ,  $\hat{H}_b\phi_b = E_b^0\phi_b$ 。

由于  $\text{H}_2^+$  含两个相同的氢核, 而且原子轨道  $\phi_a$  和  $\phi_b$  都是  $1s$  轨道, 因此, 轨道能  $E_a^0 = E_b^0 = E_{1s}^{\text{H}}$ 。(轨道能和核电荷  $Z$  有关, 对于异核双原子分子, 即使两个原子轨道的符号相同, 轨道能也不同)

① 重叠积分( $S$ 积分)

$$S = \int \phi_a \phi_b d\tau$$



上图中画出了两个原子轨道的界面图, 正号表示空间中各点原子轨道的数值为正。在界面外, 电子出现的几率非常小, 可近似认为原子轨道的数值等于 0。

设核间距无穷大, 原子轨道没有重叠。在空间的任何一点,  $\phi_a$  和  $\phi_b$  之一等于 0 或两者均等于 0, 因此它们的乘积处处为 0, 积分  $S=0$ 。当核逐渐靠近, 原子轨道重叠, 在重叠的区域,  $\phi_a$  和  $\phi_b$  均为正值, 它们的乘积大于 0, 积分  $S>0$ 。核继续靠近, 随着重叠区域的增加,  $S$  增大, 假设能完全重叠, 则  $\phi_a = \phi_b$ ,  $S=1$ 。

综合上述,  $S$  积分为介于 0 和 1 之间的数值,

$$0 < S < 1$$

② 库仑积分( $\alpha$ 积分)

$$\begin{aligned} \alpha &= \int \phi_a \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right) \phi_a d\tau = \int \phi_a \left( \hat{H}_a - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \phi_a d\tau \\ &= \int \phi_a \hat{H}_a \phi_a d\tau + \int \phi_a \left( -\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \phi_a d\tau = E_{1s}^{\text{H}} + \int \phi_a \left( -\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \phi_a d\tau \end{aligned}$$

可证明, 在平衡核间距时, 上式中的第二个积分约等于 0。所以, 对于分子的平衡构型,  $\alpha$ 积分近似等于原

## 子轨道能

$$\alpha \approx E_{1s}^H$$

### ③ 交换积分( $\beta$ 积分)

$$\begin{aligned} \alpha &= \int \phi_a \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) \phi_b d\tau = \int \phi_a \left( \hat{H}_b - \frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right) \phi_b d\tau \\ &= \int \phi_a \hat{H}_b \phi_b d\tau + \int \phi_a \left( -\frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right) \phi_b d\tau = E_{1s}^H S + \int \phi_a \left( -\frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right) \phi_b d\tau \end{aligned}$$

$E_{1s}^H$  为负值，并且重叠积分  $0 < S < 1$ ，因此 $\beta$ 积分中的第一项为负值。第二项含有  $\phi_a$  和  $\phi_b$  的乘积，只有在重叠区域才不等于 0，但在重叠区域  $r_a < R$ ，所以积分值小于 0。

综合上述， $\beta$ 积分小于 0

$$\beta < 0$$

### 分子轨道能级图：

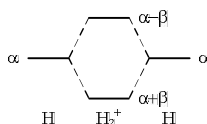
利用刚才对积分的简写符号， $H_2^+$  的能量表达式可写为

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$0 < S < 1$ ，出于简化的目的，忽略  $S$ ，有

$$E_1 \approx \alpha + \beta \quad E_2 \approx \alpha - \beta$$

又因为在平衡核构型时， $\alpha$ 近似等于  $1s$  原子轨道的能量，所以，平衡核构型下， $H_2^+$  基态、第一激发态的能量和  $1s$  原子轨道的能量之间的关系可定性地下图表示，



$H_2^+$  波函数是单电子空间波函数(未考虑自旋)。在原子中，单电子空间波函数称为原子轨道(AO)；类似的，在分子中，单电子空间波函数称为**分子轨道**(简称为 MO)。

因此，上图称为  $H_2^+$  的 **MO 能级图**。两端的实线代表原子的  $1s$  轨道的能量，中间的实线代表分子轨道

的能量，虚线表示分子轨道是两个  $1s$  原子轨道的线性组合。

### 成键分子轨道和反键分子轨道：

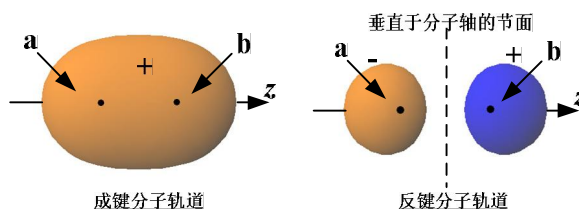
在上图中，分子轨道的能量分别低于和高于氢原子  $1s$  轨道的能量。

当电子占据能量较低的分子轨道时，电子的能量比占据一个孤立氢原子的  $1s$  轨道要低，能够形成稳定的  $H_2^+$ ，有利于化学键的形成。所以，这样的分子轨道称为成键分子轨道。

当电子占据能量较高的分子轨道时，电子的能量比占据一个孤立氢原子的  $1s$  轨道时高， $H_2^+$  发生离解，不利于化学键的形成，这样的分子轨道称为反键分子轨道。

### 分子轨道的界面图：

下面给出了由两个  $1s$  原子轨道线性组合出来的  $H_2^+$  成键分子轨道和反键分子轨道的界面图



从图中可以看出，这两个分子轨道对分子轴呈“圆柱”形对称，称为  $\sigma$  分子轨道。当电子占据这两个 MO 之一时， $H_2^+$  分离后将得到  $1s$  态的氢原子 (或者说，这两个 MO 是由两个  $1s$  AO 线性组合得到的)，我们将它们分别标记为  $\sigma 1s$ 、 $\sigma^* 1s$ 。上标“\*”表示反键。这种 MO 的标记方法称为**分离原子描述**。

此外，分子有对称中心，如果将电子坐标通过中心反演，成键的  $\sigma$  分子轨道呈中心对称(偶函数)，用“g”表示；而反键的  $\sigma$  分子轨道呈反中心对称(奇函数)，用“u”表示。所以，这两个  $\sigma$  分子轨道也可以分别标记为  $1\sigma_g$  和  $1\sigma_u$ 。“1”表示它们是  $H_2^+$  中能量最低的两个  $\sigma$  分子轨道。这种标记方法称为**按对称性编号**。

### 共价键的本质：

对于成键轨道  $\sigma 1s$ ，轨道没有节面，而且电子在核间出现的几率增加，同时受到两个核的吸引，与电子只受 1 个核的吸引相比，体系的能量降低，因而形成稳定的  $H_2^+$ 。这就是共价键的本质。

对于反键轨道  $\sigma^* 1s$ ，通过分子轴的中点并垂直于轴的平面是一个节面，电子在两核之间几率密度减小，体系能量高， $H_2^+$  中的电子从  $\sigma 1s$  激发到  $\sigma^* 1s$  分子轨道时， $H_2^+$  自动离解。

## §2-4 分子轨道理论

### 1. 单电子近似(独立粒子近似)

采用原子单位，多电子分子的电子哈密顿算符为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (2-1-2)$$

因为算符中含有  $r_{ij}$ ，它不能分解为单电子哈密顿算符之和，薛定谔方程不能精确求解。

但是，和多电子原子的处理类似，如果假设每个电子在原子核与其它电子形成的平均势场中独立运动，即，单电子近似，则总的电子哈密顿算符可表示为单电子哈密顿算符之和。单电子算符可表示为

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + U(\vec{r}_i)$$

第一项是电子的动能；第二项是电子和各个核之间的吸引能；第三项是该电子受到的其它电子的平均排斥能。

在单电子近似下，多电子问题变为单电子问题。单电子的运动状态用一个单电子波函数描述，总的电子波函数则是单电子波函数反对称化的乘积(斯雷特行列式)。

单电子波函数又称自旋-轨道，它是一个空间波函数和一个自旋波函数的乘积。其中的单电子空间波函数称为分子轨道。一个分子轨道含两个自旋-轨道，可容纳两个电子。

分子轨道能是占据该分子轨道的一个电子的能量。它是单电子在核与其它电子形成的势场中运动的动能和势能之和。

### 2. 原子轨道线性组合成分子轨道(LCAO-MO)

在对  $H_2^+$  的基态和第一激发态的线性变分法处理中，两个分子轨道是两个  $1s$  原子轨道进行线性组合得到的，这种分子轨道称为**原子轨道线性组合成的分子轨道(LCAO-MO)**。

对  $H_2^+$ ，要得到较高能量的近似分子轨道，需要在线性组合中加入更多的 AO。如，要得到六个能量最低的  $\sigma$  分子轨道，每个原子各取能量最低的 3 个能够“头碰头”重叠的 AO 进行线性组合(设分子轴为  $z$  轴)

$$\psi = [c_1(1s)_a + c_2(2s)_a + c_3(2p_z)_a] + [c_4(1s)_b + c_5(2s)_b + c_6(2p_z)_b]$$

用线性变分法，可得到 6 个最低的分子轨道和轨道能。

同核双原子分子的对称性使得原子  $b$  轨道的系数等于  $\pm 1$  乘以相应的原子  $a$  轨道的系数

$$\psi = [c_1(1s)_a + c_2(2s)_a + c_3(2p_z)_a] \pm [c_1(1s)_b + c_5(2s)_b + c_3(2p_z)_b]$$

考虑能量最低的两个分子轨道，因为分子离解后形成  $1s$  氢原子，可以预期  $c_1$  比其它系数大得多，作为近似，可以让其它系数为 0， $\psi = c_1[(1s)_a \pm (1s)_b]$ ，每个原子提供了一个 AO。

对于次低的两个分子轨道，分子离解后形成  $2s$  氢原子，所以  $c_2$  大，近似有  $\psi = c_2[(2s)_a \pm (2s)_b]$

类似的，最高的两个分子轨道为  $\psi = c_3[(2p_z)_a \pm (2p_z)_b]$

推广到多电子的多原子分子，设有  $m$  个原子核，可以对每个原子各取一个 AO 作为基函数： $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ 。这  $m$  个 AO 的组合给出  $m$  个 MO，

$$\psi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \phi_j \quad i=1,2,\dots,m$$

进一步用变分法确定 MO 的系数和轨道能。

### 3. 原子轨道组合为分子轨道的原则

以异核双原子分子为例。两个原子各提供一个 AO( $\phi_a$  和  $\phi_b$ ) 组成 MO： $\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b$ 。

久期方程为

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0$$

对于方程中的各项积分，

$$H_{aa} = \alpha_a, \quad H_{bb} = \alpha_b, \quad H_{ab} = H_{ba} = \beta,$$

$$S_{aa} = S_{bb} = 1, \quad S_{ab} = S_{ba} = S \text{ (忽略)}$$

久期方程可简化为

$$\begin{vmatrix} \alpha_a - E & \beta \\ \beta & \alpha_b - E \end{vmatrix} = 0$$

库仑积分 $\alpha_a$ 和 $\alpha_b$ 近似等于原子轨道的能量，由于是异核双原子分子，它们的能量不同，假设 $\alpha_a > \alpha_b$ 。解久期方程，得

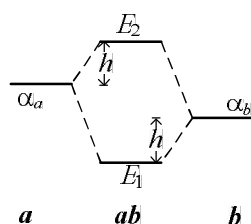
$$E_1 = \alpha_b - h, \quad E_2 = \alpha_a + h$$

其中  $h = \frac{1}{2}[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b)]$ 。

再根据  $E_1$  和  $E_2$  解线性齐次方程组，得到两组系数有如下关系

$$\frac{c_{a1}}{c_{b1}} = \frac{-\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + h}, \quad \frac{c_{b2}}{c_{a2}} = \frac{\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + h}$$

下图为分子轨道能级图



我们进一步指出组合系数  $c_a$  和  $c_b$  的意义。对 MO 进行归一化，

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= \int (c_a \phi_a + c_b \phi_b)^2 d\tau \\ &= \int c_a^2 \phi_a^2 d\tau + \int c_b^2 \phi_b^2 d\tau + \int 2c_a c_b \phi_a \phi_b d\tau \\ &= c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab} = 1 \end{aligned}$$

如果忽略掉重叠积分  $S_{ab}$ ，则

$$c_a^2 + c_b^2 \approx 1$$

系数的平方可以看作原子轨道对分子轨道贡献的相对大小。

① 能量相近原则：能量相近的 AO 才能组合成有效的分子轨道，越近越好。

成键效果取决于  $(\alpha_a - \alpha_b)$  和  $\beta$  值。

如果 AO 的能量差  $(\alpha_a - \alpha_b) \gg 2|\beta|$ ，则  $h \approx 0$ ，有

$$E_1 \approx \alpha_b, E_2 \approx \alpha_a。$$

$$\left| \frac{c_{a1}}{c_{b1}} \right| \ll 1 \rightarrow \psi_1 = c_{b1} \phi_b, \quad \left| \frac{c_{b2}}{c_{a2}} \right| \ll 1 \rightarrow \psi_2 = c_{a2} \phi_a$$

分子轨道和两个原子轨道基本相同。



② **最大重叠原则**：组成 MO 的两个 AO 的重叠程度，在可能范围内越大越好。

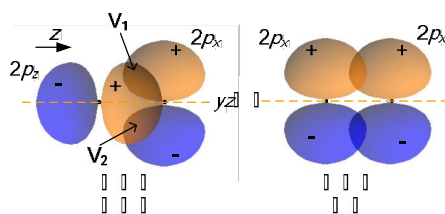
根据()式

$$\beta = E_b S + \int \phi_a \left( -\frac{1}{r_a} + \frac{1}{R} \right) \phi_b d\tau$$

只有在重叠区域， $\phi_a$  和  $\phi_b$  的乘积才不等于 0，因此，重叠程度越大， $|\beta|$  越大， $h$  越大，成键轨道能量越低，电子转入分子轨道后成键效应越强。

③ **对称性匹配原则**：只有对称性相同的原子轨道才能组成有效的分子轨道。

下面用界面图画出了  $2p_z-2p_x$ 、 $2p_x-2p_x$  沿分子轴( $z$  轴)方向重叠的情况



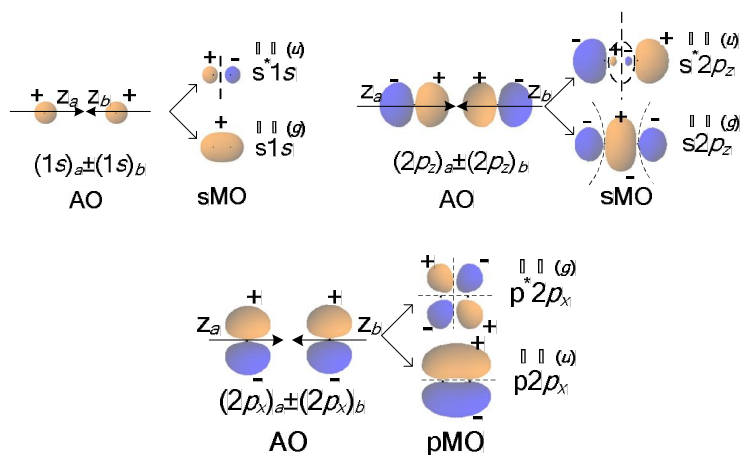
$2p_z-2p_x$  对称性不匹配， $yz$  平面上有两个重叠区： $V_1$  和  $V_2$ ，对  $V_1$  中某一点， $V_2$  中可以找到对应的一点，两点处  $2p_z$  波函数的值相同，而  $2p_x$  则绝对值相同，符号相反。因此，在  $V_1$  和  $V_2$  中对应两点处，波函数乘积的大小相等、符号相反。这样，求交换积分时  $V_1$  和  $V_2$  区域的积分值正好相互抵消， $\beta=0$ ，不能有效成键。

在上述三个成键原则中，对称性匹配原则是必要的，否则  $\beta=0$ ，不能成键。而能量相近原则和最大重叠原则决定了成键效果：能量越接近， $(\alpha_a - \alpha_b)$  和  $\beta$  值的差越大；重叠越大， $|\beta|$  越大，相应的成键轨道能量越低，成键效应越强。

### 5. 双原子分子轨道的类型、符号

**分子轨道的类型：**

对于线性分子，定义  $z$  轴沿分子轴方向，下面给出了同核双原子分子的一些 MO 的界面图，虚线表示 MO 的节面。



从图中可以看出：① $\sigma$ MO: AO 以“头碰头”方式重叠，形成的 MO 对分子轴呈圆柱形对称(如  $2p_z-2p_z$ )；② $\pi$ MO: AO 以“肩并肩”方式重叠，通过分子轴有一个节面 (如  $2p_x-2p_x$  组合出的 MO,  $yz$  平面为节面)，MO 对该节面进行反映时呈反对称。

再观察每种 MO 的成键及反键轨道的对称性：① $\sigma$ MO: 成键轨道按照分子的对称中心进行反演是对称的，用“g”表示(如  $1s-1s$  形成的成键轨道)；反键轨道是中心反对称的，用“u”表示，反键轨道有一个节面通过分子的对称中心并垂直于分子轴(如  $1s-1s$  形成的 $\sigma$ 反键轨道的节面)；② $\pi$ MO: 和 $\sigma$ MO 相反，成键轨道为“u”，反键轨道为“g”。注意：只有同核双原子分子的成键轨道和反键轨道才具有这种对称性，异核双原子没有对称中心，因而没有 g,u 之分。

同核双原子分子 MO 的符号:

同核双原子分子		异核双原子分子
分离原子描述	用对称性编号	
$\sigma 1s$	$1\sigma_g$	$1\sigma$
$\sigma^* 1s$	$1\sigma_u$	$2\sigma$
$\sigma 2s$	$2\sigma_g$	$3\sigma$
$\sigma^* 2s$	$2\sigma_u$	$4\sigma$
$\pi 2p$	$1\pi_u$	$1\pi$
$\sigma 2p$	$3\sigma_g$	$5\sigma$
$\pi^* 2p$	$1\pi_g$	$2\pi$
$\sigma^* 2p$	$3\sigma_u$	$6\sigma$

①分离原子描述:

先写出轨道的类型( $\sigma$ 或 $\pi$ )；如果是反键轨道，加上上标“\*”；在符合后面写出分子分离后原子的状态(也可看作是参与组合的 AO 的符号)。

如,  $(1s)_a \pm (1s)_a \Rightarrow \sigma 1s, \sigma^* 1s$

$(2s)_a \pm (2s)_a \Rightarrow \sigma 2s, \sigma^* 2s$

$(2p_x)_a \pm (2p_x)_a \Rightarrow \pi 2p_x, \pi^* 2p_x$ ,  $(2p_y)_a \pm (2p_y)_a \Rightarrow \pi 2p_y, \pi^* 2p_y$ 。

$\pi 2p_x$  和  $\pi 2p_y$  能量相同, 是两个简并的 MO, 可合写成  $\pi 2p$ ; 同样,  $\pi^* 2p_x$  和  $\pi^* 2p_y$  可合写成  $\pi^* 2p$ 。(类似于  $2p$  是指 3 个简并的 AO)

$(2p_z)_a \pm (2p_z)_a \Rightarrow \sigma 2p_z, \sigma^* 2p_z$ , 可简写为  $\sigma 2p$  和  $\sigma^* 2p$

## ②按对称性编号

同核双原子分子有对称中心, 还可按照对称性编号。上表中列出了两种编号方法的对应关系。

$\sigma_g$  表示成键轨道,  $\sigma_u$  是反键轨道;  $\pi$  MO 正好相反,  $\pi_u$  表示反键,  $\pi_g$  表示成键。

$1\sigma_g$  表示最低的  $\sigma_g$  MO,  $2\sigma_g$  表示第二个最低的 MO, 等等。

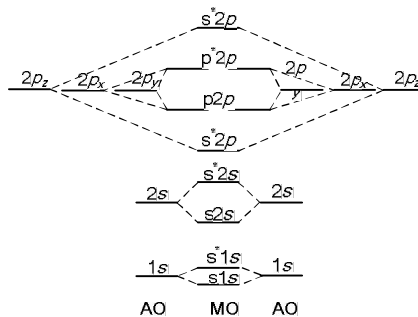
再强调一次,  $\pi 2p$  是含有两个简并的 MO:  $\pi 2p_x$  和  $\pi 2p_y$  (或者用实函数形式的 AO 组合得到的  $\pi 2p_{+1}$  和  $\pi 2p_{-1}$ )。类似的,  $\pi^* 2p$  也是如此。而  $\sigma 2p$  仅指一个 MO:  $\sigma 2p_z$ 。

## 同核双原子分子 MO 的符号:

对于异核双原子分子, 直接写出 MO 的类型, 同类型的 MO 按能量高低在前面加上数字编号 1,2,3..., 如上表所示。

## 4. MO 能级顺序:

### $O_2 \rightarrow F_2$ 的 MO 能级顺序

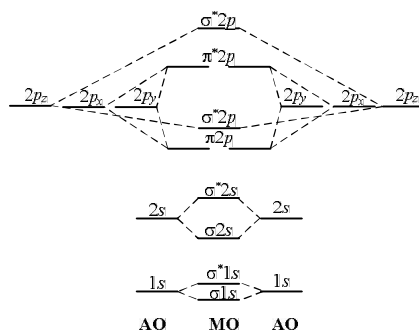


$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi 2p < \pi^* 2p < \sigma^* 2p$$

或表示为:  $1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 3\sigma_g < 1\pi_u < 1\pi_g < 3\sigma_u$

### $H_2 \rightarrow N_2$ 的 MO 的能量顺序

H 原子的  $2s$  和  $2p$  是能量简并的; 对多电子原子  $He \rightarrow N$ ,  $2s$  和  $2p$  的能量也非常接近。因此, 在同核双原子分子中, 根据能量相近原则和对称性匹配原则,  $\sigma 2s$ 、 $\sigma^* 2s$  混入了较多  $2p_z$  轨道的成分, 而  $\sigma 2p$ 、 $\sigma^* 2p$  则混入较多  $2s$  轨道成分, 导致能级顺序发生变化:  $\pi 2p < \sigma 2p$ 。



$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p < \sigma 2p < \pi^* 2p < \sigma^* 2p$$

或表示为： $1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g < 3\sigma_u$

### 5. 电子填充原则

分子轨道具有一定的能量顺序，将电子填充到分子轨道上，得到分子的电子构型(电子组态)。与原子的情况一样，电子在 MO 上的填充要满足三个原子：能量最低原则、保里原理和洪特规则。

### 6. 分子轨道理论的要点

1. 单电子近似；2. LCAO-MO 近似；3. 成键三原则；4. 电子填充原则。

## §2-5 双原子分子的电子结构

### 1. 电子组态和键级

**电子组态：**电子在分子轨道上的排布。

**键级：**

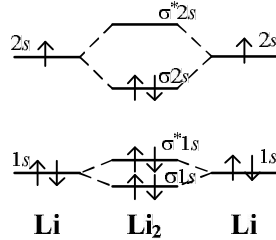
$$\text{键级} = \frac{\sum n - \sum n^*}{2} = \frac{\text{净成键电子数}}{2}$$

其中， $n$  为成键电子数； $n^*$  为反键电子数。

### 2. 同核双原子分子

#### (1) $\text{Li}_2$ :

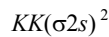
分子轨道能级图：



电子组态:  $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2$ , 或  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$ 。

对于 Li 的内层 1s 轨道所组合成的两个 MO, 轨道上充满电子, 由于成键轨道的能量降低值和反键轨道的能量升高值近似相等(实际上反键轨道能量升高的略多一点), 2 个 Li 的 4 个内层 1s 电子进入 MO 后, 其总能量的改变可以忽略。因此, 原子轨道线性组合成分子轨道时, 一般只需要考虑价轨道。

Li<sub>2</sub> 电子组态也可写为:



其中 KK 表示两个 Li 原子充满电子的  $n=1$  的内部壳层。

Li<sub>2</sub> 没有未成对电子, 这样的分子是反磁性的。

键级= $2/2=1$ , 形成一个  $\sigma$  单键。

### (2)N<sub>2</sub>:

电子组态:  $KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2$ , 或  $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$

$\pi 2p$  含两个  $\pi$  MO, 所以可容纳 4 个电子。

N<sub>2</sub> 也没有未成对电子, 反磁性。

键级= $6/2=3$ , 形成 1 个  $\sigma$  单键和 2 个  $\pi$  键, 为三重键。

N<sub>2</sub> 可以作为配体, 以能量最高的  $\sigma 2p$  电子与金属离子形成络合物,  $\sigma$  电子集中在分子两端, 所以配位时是端基配位。

### (3)O<sub>2</sub>:

电子组态:  $KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^2$

或  $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$

注意: 1. MO 能级顺序和 N<sub>2</sub> 不同:  $\sigma 2p < \pi 2p$ ; 2.  $(\pi^* 2p)^2$  上的 2 个电子是分占  $\pi^* 2p_x$  和  $\pi^* 2p_y$  MO 的自旋相同的电子。

有两个未成对电子, 顺磁性。

键级= $4/2=2$ , 形成一个  $\sigma$  单键(键级为 1)和两个三电子  $\pi$  键(键级为 1/2), 相当于一个双键。

三电子  $\pi$  键含有 2 个成键电子和 1 个反键电子, 比双电子  $\pi$  键弱。因此 O<sub>2</sub> 比 N<sub>2</sub> 的化学性质活泼, 容易失

去电子变成  $O_2^+$ 。

(4)  $F_2$ :

电子组态:  $KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^4$

或  $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$

键级 =  $2/2 = 1$ ，形成一个  $\sigma$  单键。单键是较高  $\pi$  MO 的成键效应和反键效应抵消后剩余的，而反键效应比成键效应略强，所以这个单键比一般单键弱，化学性质活泼。

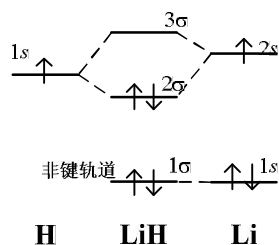
### 3. 异核双原子分子

异核双原子分子中，原子间电负性不同，参与组合的原子轨道的能级不同，中心对称性消失，产生共价键的极性。

(1)  $LiH$ :

氢的  $1s$  价轨道和锂的  $2s$  价轨道能量相近，组成 1 个成键轨道和 1 个反键轨道。

MO 能级图:



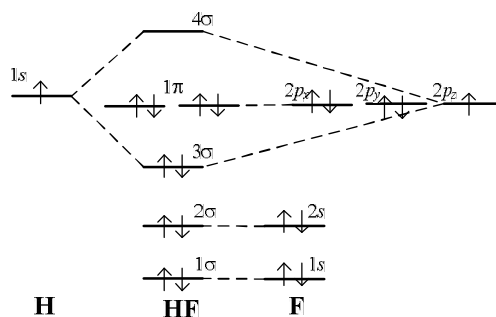
电子组态:  $1\sigma^2 2\sigma^2$  或  $K2\sigma^2$

最低的分轨道  $1\sigma$  MO 可以认为是 Li 的  $1s$  轨道，称为**非键轨道**。

(2)  $HF$ :

氢的  $1s$  和氟的  $2p_z$  价轨道能量相近，对称性一致，组成 2 个  $\sigma$  轨道。

MO 能级图:



电子组态:  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$  或  $K2\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$

从 MO 能级图可以看出:  $1\sigma, 2\sigma, 1\pi$  是非键轨道;  $3\sigma$  是成键轨道。

### (3)CO:

CO 与  $N_2$  是等电子分子, 电子结构相似。

$N_2$ :  $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$

CO:  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$  或  $KK3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$

CO 的最高占据轨道是  $5\sigma$ , 和  $N_2$  相似, 以端基配位。此外, CO 具有极性, 且 C 端带负电荷, 形成配键的能量比  $N_2$  强。

### (4)NO:

NO 与  $O_2^+$  是等电子分子, 但最高占据轨道是  $\sigma$  轨道。

$O_2^+$ :  $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$

NO:  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$  或  $KK3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$

## §2-5 杂化轨道理论

### 1. 定域分子轨道和离域分子轨道

**定域分子轨道:** 双中心的分子轨道。相应的化学键称为定域键。

电子局限在两个原子附近运动。如, 同核双原子分子的分子轨道。

**离域分子轨道:** 多中心的分子轨道。相应的化学键称为离域键。

对于多原子分子, 分子轨道由各原子的原子轨道组合而成, 电子在整个分子范围内运动, 并不是局限在两个原子附近。这可以合理解释单个电子的行为, 如电子光谱, 电离能等等。

分子的很多性质, 如键长、键能、电偶极矩等等, 和多个电子的集体行为有关。用化学键讨论这些是很方便的, 而化学键的概念往往只涉及两个原子, 和离域分子轨道相冲突。另外, 离域分子轨道的计算比较繁琐, 需要用多个原子的 AO 组成 MO。为了摆脱这种困境, 人们提出了定域分子轨道模型。

**定域分子轨道模型:**

离域分子轨道上的电子的集体行为看上去“好像”是某些电子集中在局部区域运动，多中心分子轨道可以用双中心分子轨道代替或近似代替。

## 2. 杂化轨道

对于水分子，若两个 H 的 1s 轨道从 x 和 y 方向与 O 的 2p<sub>x</sub> 和 2p<sub>y</sub> 重叠，形成两个定域分子轨道，两个 O-H 键的夹角为 90°，而实验表明键角为 104.5°。对于甲烷，若用 1s 和 2p<sub>x</sub> 或 2p<sub>y</sub> 形成定域分子轨道，意味着一个 C 只能结合 2 个 H，和实验结果更不一致。因此，为了得到合理的定域分子轨道，人们引入“杂化轨道”的概念

**杂化轨道：**同一原子的能量相近的原子轨道，通过线性组合，构成成键能力更强的新的原子轨道。

① 杂化轨道是原子轨道的线性组合

和 LCAO-MO 一样，*n* 个 AO 的组合产生 *n* 个杂化轨道，轨道数目守恒。

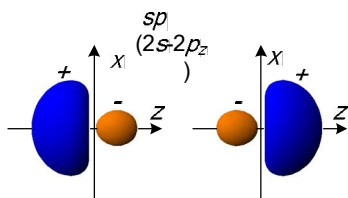
$$\phi'_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \phi_j \quad i = 1, 2, \dots, n$$

下标 *i* 表示杂化轨道；*j* 表示参与杂化的原子轨道(采用实函数形式的轨道)。系数的平方  $c_{ij}^2$  表示原子轨道  $\phi_j$  在第 *i* 个杂化轨道  $\phi'_i$  中所占的成分。

② 参与杂化的原子轨道应具有相近的能量

③ 杂化轨道的成键能力更强

下图是 2s 轨道和 2p<sub>z</sub> 轨道形成的两个 sp 杂化轨道的界面图，从轨道的形状可以看出，在 z 轴正方向和反方向，杂化轨道可以和其它原子形成更强的 σ 键。



## 3. 杂化轨道的基本原则

(1) 杂化轨道的归一性



$$\int \phi_i' \phi_i' d\tau = 1 \quad \phi_i' \text{ 为实函数}$$

将轨道的表达式()带入, 利用 AO 的正交归一性, 可得,

$$c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + \dots + c_{in}^2 = \sum_j c_{ij}^2 = 1$$

### (2) 杂化轨道的正交性

$$\int \phi_i' \phi_j' d\tau = 0 \quad i \neq j$$

$$c_{i1}c_{j1} + c_{i2}c_{j2} + \dots + c_{in}c_{jn} = \sum_{k=1}^n c_{ik}c_{jk} = 0$$

### (3) 单位轨道贡献

每个参与杂化的 AO, 在所有新的  $n$  个杂化轨道中所占轨道成分之和必为一个单位。

$$c_{1j}^2 + c_{2j}^2 + \dots + c_{nj}^2 = \sum_{i=1}^n c_{ij}^2 = 1$$

若同一类型 AO( $s, p$  或  $d$ ) 在各杂化 AO 中所占成分相同, 称为等性杂化。否则称为不等性杂化。等性杂化时, 各杂化 AO 能量相同。

**【例】** 以  $sp^2$  等性杂化为例进行说明, 杂化轨道的形式如下

$$\phi_1' = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{px}$$

$$\phi_2' = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{px} + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{py}$$

$$\phi_3' = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{px} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{py}$$

归一性:  $\phi_1' \left( \left( \sqrt{\frac{1}{3}} \right)^2 + \left( \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^2 \right) = 1$

$$\phi_2' \left( \left( \sqrt{\frac{1}{3}} \right)^2 + \left( -\sqrt{\frac{1}{6}} \right)^2 + \left( \sqrt{\frac{1}{2}} \right)^2 \right) = 1$$

$$\phi_3' \left( \left( \sqrt{\frac{1}{3}} \right)^2 + \left( -\sqrt{\frac{1}{6}} \right)^2 + \left( -\sqrt{\frac{1}{2}} \right)^2 \right) = 1$$

正交性: 如,  $\phi_1'$  彼此  $\phi_2'$  正交

$$\sqrt{\frac{1}{3}} \cdot \sqrt{\frac{1}{3}} - \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sqrt{\frac{1}{6}} + 0 \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} = 0$$

单位轨道贡献：如， $p_x$  轨道在所有杂化轨道中所占成分之和为

$$\left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(-\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(-\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{6}}\right)^2 = 1$$

等性杂化： $s$  轨道在各杂化轨道中的成分相等

$$\phi_1' \left(\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$$

$$\phi_2' \left(\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$$

$$\phi_3' \left(\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$$

$p$  轨道( $p_x+p_y$ )在各杂化轨道中的成分相等

$$\phi_1' \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{2}{3}$$

$$\phi_2' \left(-\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{2}{3}$$

$$\phi_3' \left(-\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(-\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{2}{3}$$

#### 4. 杂化轨道理论的应用

##### (1) $sp^n$ 等性杂化( $1 \leq n \leq 3$ )

一个  $s$  轨道和  $n$  个  $p$  轨道组合成  $n+1$  个杂化轨道，

$$\phi_i' = a_i \phi_s + \sum_{k=1}^3 b_{ik} \phi_{pk} \quad i=1,2,\dots,n+1$$

其中  $\phi_s$  表示  $s$  轨道， $\phi_{p1}, \phi_{p2}, \phi_{p3}$  分别表示  $p_x, p_y, p_z$ 。如果是  $sp$  杂化， $b_{12}$  和  $b_{13}$  等于 0，如果是  $sp^2$  杂化，则  $b_{13}$  等于 0。

##### $s$ 轨道的成分：

由于是等性杂化， $s$  轨道在各杂化轨道中所占成分相同，

$$a_1^2 = a_2^2 = \dots = a_{n+1}^2$$

在根据单位轨道贡献，

$$a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_{n+1}^2 = 1$$

综合上面两个公式，s 轨道在各杂化轨道中的成分为

$$a_1^2 = a_2^2 = \dots = a_{n+1}^2 = 1/(n+1)$$

令  $a_i$  为正数(如果是负数， $\phi_i$  乘以-1 后仍表示同一个杂化轨道)，有

$$a_1 = a_2 = \dots = a_{n+1} = 1/\sqrt{n+1}$$

### p 轨道的成分:

对第  $i$  个杂化轨道，利用杂化轨道的归一性，可得到 p 轨道的成分，

$$a_i^2 + \sum_{k=1}^3 b_{ik}^2 = 1 \Rightarrow \sum_{k=1}^3 b_{ik}^2 = 1 - \frac{1}{n+1}$$

另外，根据杂化轨道的正交性，对于  $\phi_i$  和  $\phi_j$ ，有

$$a_i a_j + \sum_{k=1}^3 b_{ik} b_{jk} = 0 \Rightarrow \sum_{k=1}^3 b_{ik} b_{jk} = -\frac{1}{n+1}$$

### 杂化轨道之间的夹角:

为了求杂化轨道之间的夹角，可以将每个杂化轨道和一个矢量对应。

通过如下代换得到对应的矢量： $\phi$  是球对称的，没有取向，用 0 替换； $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  形状相同，空间取向分别沿 x, y, z 轴方向，用沿各轴的单位矢量  $\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}$  替换。这样，对应于  $\phi_i$ ，我们有矢量

$$\bar{r}_i = b_{i1}\bar{i} + b_{i2}\bar{j} + b_{i3}\bar{k}$$

根据矢量点积的定义，两个矢量之间的夹角为

$$\cos \theta = \frac{\bar{r}_i \cdot \bar{r}_j}{|\bar{r}_i| |\bar{r}_j|} = \frac{b_{i1}b_{j1} + b_{i2}b_{j2} + b_{i3}b_{j3}}{\sqrt{b_{i1}^2 + b_{i2}^2 + b_{i3}^2} \sqrt{b_{j1}^2 + b_{j2}^2 + b_{j3}^2}}$$

带入(1)、(2)，得到两个杂化轨道之间的夹角

$$\cos \theta = \frac{\frac{1}{n+1}}{\sqrt{1 - \frac{1}{n+1}} \cdot \sqrt{1 - \frac{1}{n+1}}} = \frac{1}{n}$$

$sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  等性杂化轨道的构造: (略)

(2) s-p-d 等性杂化(略)

(3) s-p 不等性杂化(略)

## §2-6 离域 $\pi$ 键和共轭分子结构

休克尔分子轨道(HMO)法是一种重要的半经验方法,这种方法广泛应用于计算平面共轭分子中的 $\pi$ 电子结构。

### 1. 共轭现象

定域分子轨道模型对某些分子不完全适用,仍需部分采用多中心的离域轨道。离域轨道上的电子在多个原子区域范围内活动,这种化学键称为非定域键或离域键。对于苯、丁二烯这样的分子,无法完全采用定域分子轨道,或者说化学键无法完全定域化,这种现象称为共轭现象,这类分子称为共轭分子。

在共轭分子中的特性是存在离域 $\pi$ 键,又称大 $\pi$ 键,一般的键称为小 $\pi$ 键,本节主要讨论离域 $\pi$ 键。

### 2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

休克尔分子轨道(HMO)理论的要点如下。

#### (1) $\sigma$ - $\pi$ 电子分离近似

在双原子分子的讨论中曾指出,在线性分子中, $\sigma$ 轨道对分子轴圆柱型对称; $\pi$ 轨道对通过分子轴的一个平面的反映呈反对称。

由于平面非线性分子不是直线,需要对 $\sigma$ MO和 $\pi$ MO重新定义: $\sigma$ MO在分子平面的反映下是对称的; $\pi$ MO在分子平面的反映下是反对称的,该分子平面为 $\pi$ MO的一个节面,

对平面共轭有机分子的半经验处理中,通常采用把 $\sigma$ 和 $\pi$ 电子分开考虑,这种近似有一定的合理性:1. 由于 $\sigma$ 轨道和 $\pi$ 轨道对称性不一致, $\sigma$ 轨道和 $\pi$ 轨道可以分开处理;2.  $\pi$ 电子具有较大的极化率,在化学反应中比 $\sigma$ 电子易受到扰动。

如丁二烯,C原子 $sp^2$ 杂化,相邻C原子间通过杂化轨道,或C原子和H原子通过杂化轨道和 $1s$ AO,形成定域 $\sigma$ MO;同时,所有C原子垂直于分子平面的 $2p_z$ AO组合成离域的 $\pi$ MO。

#### (2) $\pi$ 电子近似

由于可以近似地把 $\sigma$ 电子和 $\pi$ 电子分开处理,而且 $\pi$ 电子在化学反应中的活性大,因此,在共轭分子的量子化学处理中,只讨论 $\pi$ 电子。把原子核和 $\sigma$ 电子冻结为“分子实”, $\pi$ 电子在核和 $\sigma$ 电子形成的平均势场中运动。

#### (3) 单电子近似

对 $\pi$ 电子之间的排斥作用进行平均处理,可以写出单个 $\pi$ 电子的哈密顿算符,分子中每个 $\pi$ 电子的运动状态用一个单电子波函数 $\psi_i$ 来描述,单电子波函数的空间部分即为 $\pi$ MO。

#### (4) LCAO-MO 近似

将  $\pi$ MO 表示成 AO 轨道的线性组合

$$\psi_i = \sum_{j=1}^n c_{ij} \phi_j \quad i=1,2,\dots,n$$

$n$  是参与共轭的 C 原子的数目。设 C 原子的  $2p_z$  垂直分子平面。根据对称性匹配的原则，只有  $2p_z$  轨道才能进行线性组合。每个 C 原子提供一个  $2p_z$  轨道，组合系数由变分法确定。

按照线性变分法的处理步骤，可以写出久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = \det(H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

相应的线性方程组为

$$\sum_{j=1}^n (H_{ij} - ES_{ij})c_j = 0 \quad i=1,2,\dots,n$$

### (5) 休克尔近似

久期方程中含有各种积分，形式也较复杂，出于简化的目的，休克尔理论针对这些积分提出了进一步的假设。

① 库仑积分  $\alpha$

$$H_{ii} = \int \phi_i \hat{H} \phi_i d\tau = \alpha$$

以丁二烯为例，中间的 C 原子和两端的 C 原子是有区别的，库仑积分应该略有不同。休克尔近似忽略 C 原子的位置差别，假设每个 C 原子的库仑积分都等于固定参数  $\alpha$ 。 $\alpha$  近似等于  $2p_z$  电子的平均能量，其数值根据实验结果确定。

② 交换积分  $\beta$

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau = \begin{cases} 0 & \text{(非键连)} \\ \beta & \text{(键连)} \end{cases}$$

对于非键连的 C 原子，空间上分离的较远，重叠少，因而这种假设是合理的。 $\beta$  决定相邻原子间  $\pi$  键的性质，称为成键参量， $\beta$  为负值，其数值根据实验确定。

③ 重叠积分  $S_{ij}$

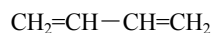
$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = \begin{cases} 1 & (i=j) \text{ 由归一性得到} \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

假设不同 C 原子的重叠积分为 0 不是一个好的近似，因为相邻 C 原子的 AO 仍有重叠，更好的处理需要将重叠积分包括进去。(注意，不同原子的 AO 不具有正交性)。

### 3. 链式共轭分子的 HMO 法处理

休克尔行列式:

以丁二烯为例, 对共轭 C 原子编号,



1    2    3    4

在休克尔近似的基础上, 久期方程可简化为

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

为了使得行列式更为简洁, 定义

$$\chi = \frac{\alpha-E}{\beta}$$

将行列式每一行都除以 $\beta$ 后, 应用上式, 久期方程变为

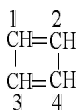
$$D_4(\chi) = \begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

上式称为 **HMO 行列式方程**; 方程中的行列式称为 **休克尔行列式**, 记做  $D_n(\chi)$ ,  $n$  为行列式的阶, 等于参与共轭的 C 原子数。对于丁二烯,  $n=4$ 。

休克尔行列式的写法:

- ① 对参与共轭的 C 原子编号, 行列式的阶等于共轭 C 原子数。
  - ② 主对角线上的元素都为  $\chi$
  - ③ 对于相邻的两个 C 原子, 若标号是  $i$  和  $j$ , 则行列式中的元素  $D_{ij}=D_{ji}=1$ 。 $D_{ij}$  指行列式中第  $i$  行、第  $j$  列的元素。
  - ④ 行列式中剩余的其它元素为 0。
- ◆ C 原子可随意编号, 由此写出休克尔行列式虽然看上去形式不同, 但根据行列式的性质, 可证明它们是等价的。

【例】环丁二烯的休克尔行列式



$$D_4(\chi) = \begin{vmatrix} \chi & 1 & 1 & 0 \\ 1 & \chi & 0 & 1 \\ 1 & 0 & \chi & 1 \\ 0 & 1 & 1 & \chi \end{vmatrix}$$

也可按其它编号方式写出行列式。

链式共轭分子  $\text{CH}_2-(\text{CH})_{n-2}-\text{CH}_2$  的休克尔行列式的通式：

$$D_n(\chi) = \begin{vmatrix} \chi & 1 & & & & \\ 1 & \chi & 1 & & & \\ & 1 & \chi & 1 & & \\ & & \dots & \dots & \dots & \\ & & & 1 & \chi & 1 \\ & & & & 1 & \chi \end{vmatrix} = \prod_{k=1}^n [\chi - 2 \cos(\frac{k\pi}{n+1})]$$

行列式中略写了等于 0 的元素，展开后为  $n$  项的连乘。

链式共轭分子的 HMO 的能量和系数的通解：

根据上式，解久期方程  $D_n(\chi)=0$ ，可得到  $n$  个  $\pi\text{MO}$  的能量  $E_k$ ，

$$\chi_k = -2 \cos(\frac{k\pi}{n+1})$$

$$E_k = \alpha - \chi_k \beta = \alpha + 2\beta \cos(\frac{k\pi}{n+1}) \quad k=1,2,\dots,n$$

根据休克尔行列式的形式可写出关于系数的联立线性齐次方程组，如，丁二烯的联立方程组为

$$\chi \cdot c_{11} + 1 \cdot c_{12} = 0$$

$$1 \cdot c_{21} + \chi \cdot c_{22} + 1 \cdot c_{23} = 0$$

$$1 \cdot c_{32} + \chi \cdot c_{33} + 1 \cdot c_{34} = 0$$

$$\chi \cdot c_{43} + 1 \cdot c_{44} = 0$$

将每个能量带入，都将解出一组 HMO 系数，HMO 的通解如下

$$\psi_k = \sum_{r=1}^n c_{kr} \phi_r \quad r=1,2,\dots,n \quad \text{系数 } c_{kr} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin(\frac{kr\pi}{n+1})$$

#### 4. 丁二烯的 HMO 法处理和结果讨论

##### HMO 的能量和函数形式:

根据上面对链式共轭分子的讨论, 直接利用通式写出 HMO 的能量和函数形式。

4 个 HMO 的能量由低到高为 (注意  $\beta$  是负值)

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

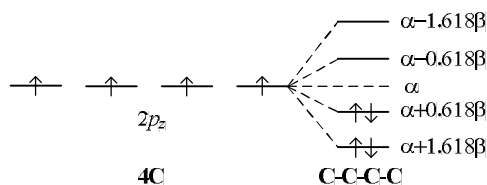
$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

相应的 HMO 为

$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \quad \psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 \quad \psi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4$$

##### HMO 能级图:



##### 离域能:

4 个  $\pi$  电子占据离域  $\pi$ MO 时, 总能量为:

$$E_{D\pi} = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.472\beta$$

如果形成的不是离域  $\pi$ MO, 而是  $C_1-C_2$  以及  $C_3-C_4$  之间形成定域  $\pi$ MO。C-C 的两个  $2p_z$ AO 组合出一个成键 MO 和一个反键 MO, 能量分别为  $\alpha+\beta$  和  $\alpha-\beta$ 。4 个  $\pi$  电子分占 2 个定域的成键 MO, 总能量为

$$E_{L\pi} = 4E_1' = 4(\alpha + \beta)$$

离域能  $DE_\pi$  为  $E_{D\pi}$  和  $E_{L\pi}$  之差

$$DE_\pi = E_{D\pi} - E_{L\pi} = 0.472\beta$$

在计算离域能  $DE_\pi$  时, 假设分子中有  $m$  个间隔的定域  $\pi$  键, 则有  $m$  个能量为  $\alpha+\beta$  的成键的定域  $\pi$ MO, 每个



MO 可占据 2 个电子，共可容纳  $2m$  个电子。若  $\pi$  电子数等于  $2m$ ，则  $E_{L\pi}=2m(\alpha+\beta)$ ；若  $\pi$  电子数等于  $2m+1$ ，则多余的电子占据  $2p_z$  原子轨道， $E_{L\pi}=2m(\alpha+\beta)+\alpha$ 。这个结论也适用于苯之类的其它共轭分子。对烯丙基自由基， $m=1$ ，3 个  $\pi$  电子， $E_{L\pi}=2\alpha+\beta$ ；对苯，定域  $m=3$ ，6 个  $\pi$  电子， $E_{L\pi}=6(\alpha+\beta)$ 。

由于离域能是负值，形成离域  $\pi$  键后，体系能量低，更稳定。共轭体系越大，则离域能越负。

### 5. 单环多烯共轭分子的 HMO 法处理

单环多烯共轭分子  $C_nH_n$  的休克尔行列式的通式：

$$D_n(\chi) = \begin{vmatrix} \chi & 1 & & & 1 \\ 1 & \chi & 1 & & \\ & 1 & \chi & 1 & \\ & & \dots & \dots & \dots \\ & & & 1 & \chi & 1 \\ 1 & & & & 1 & \chi \end{vmatrix} = \prod_{k=1}^n [\chi - 2 \cos(\frac{2k\pi}{n})]$$

单环多烯共轭分子的 HMO 的能量和系数的通解：

解久期方程  $D_n(\chi)=0$ ，得到  $n$  个  $\pi$ MO 的能量  $E_i$ ，

$$\chi_k = 2 \cos(\frac{2k\pi}{n})$$

$$E_k = \alpha - \chi_k \beta = \alpha + 2\beta \cos(\frac{2k\pi}{n}) \quad k=1,2,\dots,n$$

HMO 的通解为

$$\psi_k = \sum_{r=1}^n c_{kr} \phi_r \quad k=1,2,\dots,n \quad \text{系数 } c_{kr} = \sqrt{\frac{1}{n}} \exp(\frac{i \cdot 2kr\pi}{n})$$

其中  $i=\sqrt{-1}$ 。

### 6. 苯的 HMO 法处理和结果讨论

HMO 的能量：

6 个 HMO 的能量由低到高为（注意  $\beta$  是负值）

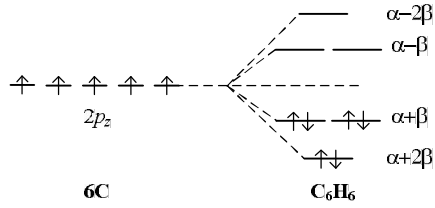
$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta$$

$$E_4 = \alpha - \beta$$

$$E_5 = E_6 = \alpha - 2\beta$$

HMO 能级图:



离域能:

共 6 个  $\pi$  电子, 按照其在 HMO 上的排布, 有

$$E_{D\pi} = 2E_1 + 4E_2 = 6\alpha + 8\beta$$

若占据的是 3 个定域  $\pi$  MO, 能量为

$$E_{L\pi} = 6(\alpha + \beta)$$

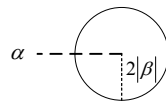
离域能  $DE_{\pi}$  为

$$DE_{\pi} = E_{D\pi} - E_{L\pi} = 2\beta$$

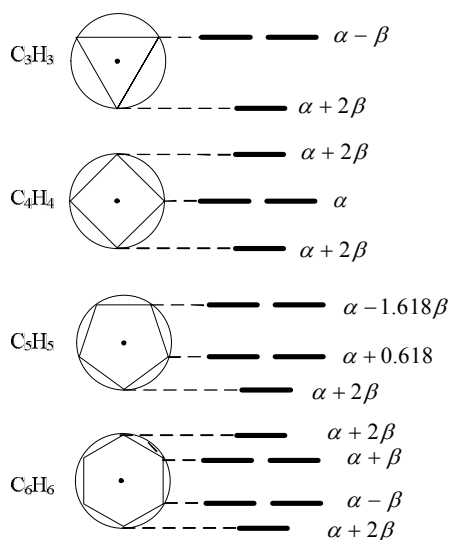
### 7. 休克尔 $4n+2$ 规则与非苯类的芳香烃

单环多烯  $C_nH_n$  的休克尔能级图示法:

画一个半径为  $2|\beta|$  的圆, 圆心的高度对应  $2p_z$  的平均能量  $\alpha$



以圆的底作为多边形的一个顶点, 内接正  $n$  边形, 多边形每个顶点的高度对应着一个 HMO 能级。



该方法给出了单环多烯的休克尔能级的简并度和间距。

**能级简并度:** 1) 最低能级: 非简并; 2) 最高能级:  $n$  为奇数时, 二重简并;  $n$  为偶数时, 非简并(在基态时, 这个能级不被占据); 3) 其它能级: 二重简并。

#### **$4m+2$ 规则( $m=0,1,2,\dots$ ):**

按照三个填充原则, 依次将电子填充到各轨道, 得到基态的 $\pi$ 电子组态。每一组能级对应着一个壳层。

$4m+2$  个 $\pi$ 电子: 被占据的壳层填满电子, 单环共轭体系稳定 ( $4m+2$  规则)

$4m+1$  或  $4m-1$  个 $\pi$ 电子: 填有电子的最外壳层有一个未配对电子, 是自由基, 不稳定, 易失去电子, 具有氧化性, 即反应活性高。

$4m$  个 $\pi$ 电子: 填有电子的最外壳层有两个未配对电子, 是双自由基, 反应活性极高, 寿命极短。

如, 根据能级图可判断:  $C_5H_5$  是自由基, 活泼;  $C_5H_5^+$  满足  $4m+2$  规则, 稳定;  $C_5H_5^-$  是双自由基, 极活泼。

再例如,  $C_7H_7$ :  $7=4\times 2-1$ , 是自由基;  $C_7H_7^+$ :  $6=4\times 1+2$ , 稳定;  $C_7H_7^-$ :  $8=4\times 2$ , 是双自由基。

上面的讨论中, 对离子和中性分子用了同样的 HMO, 休克尔法采用单电子近似, 不考虑电子间排斥, 添加或取走 $\pi$ 电子, HMO 不变。

需要指出,  $4m+2$  规则只适用于单环体系。

## 8. 电荷密度, 键级与自由价、分子图——HMO 参量

### (1) $\pi$ 电子电荷密度 $q_r$

$n$  个共轭 C 原子形成  $n$  个 HMO, 设有一个电子在  $\psi_i$  中

$$\psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + \dots + c_{ir}\phi_r + \dots + c_{in}\phi_n \quad i=1,2,\dots,n$$

上式中的系数的平方  $|c_{ir}|^2$  代表第  $r$  个原子提供的  $\phi_r$  在  $\psi_i$  中所占成分, 也可理解为一个  $\pi$  电子在原子  $r$  附近出现的几率, 或者说, 将该 HMO 上的一个  $\pi$  电子平均分配给各 C 原子, 原子  $r$  拥有  $|c_{ir}|^2$  个。

将  $|c_{ir}|^2$  乘以占据  $\psi_i$  的电子数  $n_i$ , 得到

$$n_i |c_{ir}|^2 \quad (n_i \text{ 是 } \psi_i \text{ 上的 } \pi \text{ 电子数})$$

再考虑其它所有 HMO, 进行加和, 得到

$$\sum_{i=1}^n n_i |c_{ir}|^2$$

上式代表原子  $r$  平均拥有的  $\pi$  电子数。

如果以电子电荷作为单位电荷, 原子  $r$  附近  $\pi$  电子的电荷为

$$q_r = \sum_{i=1}^n n_i |c_{ir}|^2$$

$q_r$  称为原子  $r$  的  $\pi$  电子电荷密度。

以丁二烯为例,

$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \quad \psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4$$

$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 \quad \psi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4$$

4 个  $\pi$  电子分占  $\psi_1$  和  $\psi_2$ , 计算电荷密度时只需考虑这两个最低的 HMO,

$$C_1: q_1 = 2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 = 2 \cdot 0.3717^2 + 2 \cdot 0.6015^2 = 1.00$$

$$C_2: q_2 = 2c_{12}^2 + 2c_{22}^2 = 2 \cdot 0.6015^2 + 2 \cdot 0.3717^2 = 1.00$$

$$C_3: q_3 = 2c_{13}^2 + 2c_{23}^2 = 2 \cdot 0.6015^2 + 2 \cdot (-0.3717)^2 = 1.00$$

$$C_4: q_4 = 2c_{14}^2 + 2c_{24}^2 = 2 \cdot 0.3717^2 + 2 \cdot (-0.6015)^2 = 1.00$$

丁二烯 4 个 C 原子的  $\pi$  电子电荷密度相等。

## (2) 离域 $\pi$ 键的键级 $p_{rs}$

对定域键，相邻原子的键级可直接根据成键电子数进行计算。

共轭分子的  $\pi$  键是离域键，相邻原子间  $\pi$  键的键级须重新定义。设  $r, s$  为相邻的两个 C 原子，若将  $C_{ir}C_{is}$  看作是占据  $\psi_i$  的一个  $\pi$  电子对相邻 C 原子提供的键级，则离域  $\pi$  键的键级定义为

$$p_{rs} = \sum_i^n n_i C_{ir} C_{is} \quad (r, s \text{ 为相邻 C 原子})$$

仍以丁二烯为例，

$$p_{12} = 2 \cdot c_{11}c_{12} + 2c_{21}c_{22} = 2 \cdot 0.3717 \cdot 0.6015 + 2 \cdot 0.3717 \cdot 0.6015 = 0.8943$$

$$p_{23} = 2 \cdot c_{12}c_{13} + 2c_{22}c_{23} = 2 \cdot 0.6015 \cdot 0.6015 - 2 \cdot 0.3717 \cdot 0.3717 = 0.4472$$

$$p_{34} = 2 \cdot c_{13}c_{14} + 2c_{23}c_{24} = 2 \cdot 0.3717 \cdot 0.6015 + 2 \cdot 0.3717 \cdot 0.6015 = 0.8943$$

进一步定义相邻 C 原子的总键级为

$$P_{rs} = 1 + p_{rs}$$

其中的 1 代表 C-C 间  $\sigma$  单键的键级。

相邻原子间的键级越大，则键能，键长越短。

## (3) 自由价 $F_r$

定义原子成键度为原子  $r$  和周围其它原子的键级总和，

$$N_r = \sum_s P_{rs} \quad (\text{变量 } s \text{ 遍及所有和 } r \text{ 相邻的原子})$$

定义 C 原子的最大成键度为： $N_{\max} = 3 + \sqrt{3} = 4.732$  (假想的三次甲基甲烷  $C(\text{CH}_2)_3$  的中心 C 原子的总键级)

原子  $r$  的自由价是原子参与形成化学键之后，还剩余的成键度

$$F_r = N_{\max} - N_r = 4.732 - \sum_s P_{rs}$$

注意，计算共轭分子中各 C 原子的成键度时，不仅要考虑 C-C 键的键级，还要考虑 C-H 键。

对于丁二烯，各 C 原子的自由价为

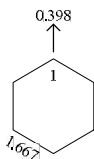
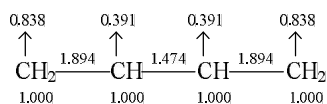
$$F_1 = 4.732 - (1.894 + 1 + 1) = 4.732 - (3.894) = F_4$$

$$F_2 = 4.732 - (1.447 + 1.8943 + 1) = 4.732 - 4.341 = 0.391 = F_3$$

## (4) 分子图

在共轭分子的碳骨架上，把电荷密度、键级、自由价表示出来，就构成分子图。

电荷密度写在原子附近；键级写在键附近；自由价写在原子附近，并用箭头标记。下面是丁二烯和苯的分子图。考虑到分子的对称性，对等价 C 原子不必再图中列出所有数据。



### (5) 分子图的应用

- ① 根据键级，推断键的相对强弱、键长相对大小和  $\pi$  键成分
- ② 根据电荷密度，判断键的极性和估算偶极矩（估算偶极矩不作要求）
- ③ 根据电荷密度和自由价，判断分子化学反应活性

有机取代反应发生位置的 4 条规则如下：

- I. 中性自由基，自由价最大处反应
- II. 带负电的亲核基团，在电荷密度最小处反应
- III. 带正电的亲电基团，在电荷密度最大处反应
- IV. 电荷密度相等，所有基团在自由价最大处反应

### 9. 离域 $\pi$ 键形成的条件

离域  $\pi$  键形成的条件如下：

- ① 参与共轭的原子在同一平面上，每个原子可以提供相互平行的  $p$  轨道。（这一条件保证了  $p$  轨道之间满足对称性匹配和最大重叠）
- ② 总的  $\pi$  电子数少于参与离域  $\pi$  键的  $p$  轨道数的 2 倍。（ $n$  个  $p$  轨道组合，给出  $n$  个离域  $\pi$  MO。其中成键和反键 MO 成对出现，如果总  $\pi$  电子数等于  $p$  轨道数的 2 倍，即  $2n$  个  $\pi$  电子，它们将填满所有的离域  $\pi$  MO，成键作用和非键作用相互抵消，没有成键效应。因此，这个条件保证了有能量降低效应。）

### 10. 离域 $\pi$ 键和类型

$n$  个原子提供  $n$  个  $p$  轨道和  $m$  个  $p$  电子所形成的离域  $\pi$  键，记做  $\Pi_n^m$ 。

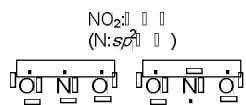
- ① 正常离域  $\pi$  键： $n=m$

多数有机共轭分子的大  $\pi$  键属于正常的离域  $\pi$  键。丁二烯  $\Pi_4^4$ ；苯  $\Pi_6^6$ ；萘： $\Pi_{10}^{10}$

无机共轭分子也可形成正常离域  $\pi$  键，如  $\text{NO}_2$  为折线形分子，N 原子  $sp^2$  杂化，其中两个杂化轨道分别

与两个 O 原子的  $2p$  轨道形成  $\sigma$  键，剩余的一个未参与成键的  $sp^2$  杂化轨道被孤对电子占据，三个原子有相互平行的  $2p_z$  轨道，每个轨道提供一个  $p$  电子，形成  $\Pi_3^3$ 。

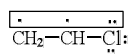
另一种观点认为  $\text{NO}_2$  形成  $\Pi_3^4$  键：N 原子中，未参与成键的  $sp^2$  杂化轨道中只有 1 个电子，而参与离域  $\pi$  键的  $2p_z$  轨道中有 2 个电子，从而形成  $\Pi_3^4$  键。 $\text{NO}_2$  的两种结构式如下



实验证据支持第二种结构。如， $\text{NO}_2$  易形成二聚体，可认为是两个  $\text{NO}_2$  通过含单电子的  $sp^2$  杂化轨道形成  $\sigma$  键。

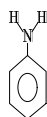
### ②多电子离域 $\pi$ 键： $n < m$

有机分子的双键旁有 O, Cl, N, S 时，这些原子能提供含一对电子的  $p$  轨道形成离域  $\pi$  键，往往形成多电子离域键。如，氯乙烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$  形成  $\Pi_3^4$  键。



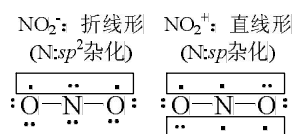
和  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$  相比，氯乙烯中离域键增强了 C-Cl 键，不易断裂；相比之下，氯乙烷中的 Cl 活泼

再如，苯胺形成  $\Pi_7^8$ ，



其中 N 为  $sp^2$  杂化，如果 N 结合一个质子，N 将变成  $sp^3$  杂化，不能提供  $p$  轨道参与离域键的形成，从而破坏  $\Pi_7^8$  键，所以，苯胺不容易接受质子，碱性弱； $\text{NH}_3$  没有离域键，但有孤对电子，容易接受质子，碱性比苯胺强。

$\text{NO}_2$  仍是折线形分子，N 原子  $sp^2$  杂化，分子形成  $\Pi_3^4$  键。但  $\text{NO}_2^+$  为直线形分子，N 原子  $sp$  杂化，两个杂化轨道分别和两个 O 原子的  $p$  轨道形成  $\sigma$  键；N 剩余的 2 个  $p$  轨道彼此垂直，各有 1 个  $p$  电子；每个 O 原子剩余的 2 个  $p$  轨道也彼此垂直，分别含有 1 个和 2 个  $p$  电子，O-N-O 两组相互垂直的  $p$  轨道形成 2 个彼此垂直的  $\Pi_3^4$  键。 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_2^+$  的结构式分别如下，



$\text{CO}_2$  是直线形分子，C 原子  $sp$  杂化，形成 2 个  $\Pi_3^4$  键。 $\text{CO}_3^{2-}$  为平面三角形分子，C 原子  $sp^2$  杂化，剩下的垂直于分子平面的  $p$  轨道含一个电子，3 个 O 原子各提供含一个  $p$  电子的  $p$  轨道，再加上外来的 2 个电

子，有 6 个电子，形成  $\Pi_4^6$  键。

③缺电子离域  $\pi$  键： $m < n$

前面对氯乙烯和氯乙烷进行了比较，指出，由于氯乙烷中离域  $\pi$  键，Cl 比较活泼。但氯丙烯中的 Cl 更活泼， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  中，和 Cl 结合的 C 原子以  $sp^3$  杂化，如果失去 Cl，C 将变为  $sp^2$  杂化，能提供一个空的  $p$  轨道参与离域  $\pi$  键的形成，形成缺电子的  $\Pi_3^2$ ，从而获得附加的稳定性。所以氯丙烯中的 Cl 易失去。

## §2-7 分子对称性

### 1. 对称操作和对称元素

**对称操作：**

保持物体中各对点的距离不变，对物体的位置进行变换，最终位置和最初位置在物理上不可分辨。

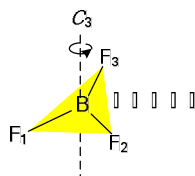
**对称元素：**

进行对称操作时依赖的几何元素（点、线、面）

**分子中的对称元素：**

① 绕轴逆时针旋转  $2\pi/n$  弧度的旋转操作记做  $\hat{C}_n$  (注意，不一定是对称操作)。

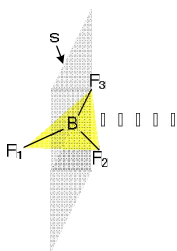
如果分子绕一个轴逆时针旋转  $2\pi/n$  弧度，给出与原来分子在物理上不可分辨的构型，该轴称为  $n$  重对称轴(真轴、旋转轴， $n \geq 2$ )，记做  $C_n$ 。 $n$  称为轴的阶。连续旋转  $n$  次，分子将回到原来位置。



② 对一个平面进行镜面反映的反映操作记做  $\hat{\sigma}$

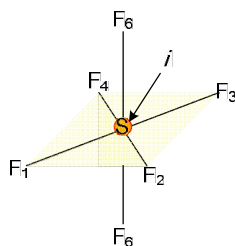
如果分子通过一个平面进行反映，给出与原来分子不可分辨的构型，该平面称为对称面，记做  $\sigma$ 。





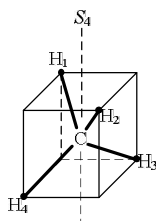
③ 对一个点进行倒反的反演操作记做  $\hat{i}$ 。

如果分子通过点进行反演，给出与原来分子不可分辨的构型。该点称为对称中心，记做  $i$ 。



④ 绕一个轴逆时针旋转  $2\pi/n$  弧度，并对垂直于轴的一个平面进行反映的旋转反映操作记做  $\hat{S}_n$ 。

如果分子绕一个轴逆时针旋转  $2\pi/n$  弧度，并对垂直于该轴的一个平面进行反映，可以给出与原来分子在物理上不可分辨的构型，则该轴称为  $n$ 重象转轴(或非真轴、旋转-反映轴)，记做  $S_n$ 。



象转轴是对前三种对称元素的补充，不是所有象转轴都是独立的。在后面第 2 部分的例 3 中将指出： $S_1=\sigma$ ； $S_2=i$ ； $S_n=C_n+\sigma_n$ ( $n>2$ ,且  $n$ =奇数)，讨论分子对称性时，不必考虑列出这些象转轴。

⑤ 恒等操作表示对分子没有作任何操作，记做  $\hat{E}$ 。

恒等元素记做  $E$ ，它可以看作是  $C_1$  对称轴，即  $E=C_1$ ，这是因为，和  $C_1$  轴相应的对称操作是绕轴旋转  $2\pi$  弧度，分子回到原来位置，相当于没有旋转， $\hat{E}=\hat{C}_1$ 。

分子中总是有恒等元素。

**笛卡儿坐标系中的分子：**

讨论分子对称性时，常将它放在在笛卡儿坐标系中，质量中心放置在原点，以最高阶的  $C_n$  对称轴(主对称轴)为  $z$  轴。

垂直于该轴的对称面，记做 $\sigma_h$  (horizontal, 水平的)

包含该轴的对称面，记做 $\sigma_v$  (vertical, 竖直的)

由于对分子进行对称操作时，质量中心所在点保持不动，否则操作后在物理上可以分辨，因此，所有的对称元素必须通过原点。

## 2 对称操作的乘积

操作的乘积：逐次运用操作，右边先用。和算符一样，操作的乘积不一定满足乘法交换律。

如果相乘的操作都是对称操作，则乘积也是一个对称操作。

**【例】**如果  $n=km$ ，则  $C_n$  对称轴也是  $C_m$  和  $C_k$  称轴。

$\hat{C}_n \hat{C}_n = \hat{C}_n^2$ ，表示连续两次逆时针转动  $2\pi/n$  弧度，结果是逆时针转动  $4\pi/n$  弧度的操作。

$\hat{C}_n \hat{C}_n \dots \hat{C}_n = \hat{C}_n^k$  表示逆时针转动  $2k\pi/n$  弧度的操作。当  $k=n$  时，表示旋转了  $2\pi$  弧度，分子回到原来位置，等于没有操作，有  $\hat{C}_n^n = \hat{C}_1 = \hat{E}$

若  $\hat{C}_n$  是对称操作，则分子有一个  $C_n$  对称轴。由于对称操作的乘积仍是对称操作， $\hat{C}_n^k$  也是对称操作(逆时针旋转  $2k\pi/n$  弧度)，如果  $n=km$  ( $m$  为整数)，则对称操作  $\hat{C}_n^k$  是旋转  $2\pi m$  弧度， $\hat{C}_n^k = \hat{C}_m$ ，(如  $\hat{C}_6^2 = \hat{C}_3$ )，和  $\hat{C}_m$  对称操作相对应，有  $C_m$  对称轴，因此，如果  $n=km$ ， $C_n$  对称轴也是  $C_m$  对称轴，将  $k$  与  $m$  互换，同理可证，该  $C_n$  轴也是  $C_k$  轴。如， $C_6$  轴同时也是  $C_2$  轴和  $C_3$  轴，

**【例】**对于反映或反演操作与自身的乘积，连续两次反映或反演相当于没有做任何操作，因此

$$\hat{\sigma}^2 = \hat{E} \quad \hat{i}^2 = \hat{E}$$

$$n=\text{偶数时}, \quad \hat{\sigma}^n = \hat{E} \quad \hat{i}^n = \hat{E}$$

$$n=\text{奇数时}, \quad \hat{\sigma}^n = \hat{\sigma} \quad \hat{i}^n = \hat{i}$$

**【例】**(1) $S_1=\sigma$  (2) $S_2=i$  (3) $S_n=C_n+\sigma_h$  ( $n>2$ ,且  $n$ =奇数)

旋转-反映操作可用乘积形式表示为： $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \cdot \hat{C}_n = \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h$ 。乘积中的两个操作满足乘法交换律，这是因为，设  $C_n$  轴为  $z$  轴，绕  $z$  轴的旋转只影响各点的  $x$  和  $y$  坐标；再通过垂直于  $z$  轴的平面进行反映只影响  $z$

坐标；于是这两个操作的乘积满足乘法交换律。

### (1) $S_1$ :

相应的对称操作是  $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_1 = \hat{\sigma}_h \hat{E} = \hat{\sigma}_h$  ( $\hat{C}_1$  等于没有操作)，所以  $\hat{S}_1$  对称操作是一个单纯的反映对称操作， $S_1 = \sigma$ 。

$S_1$  不是独立的对称元素，分子有对称面则必有垂直于该面的  $S_1$  轴。

### (2) $S_2$ :

相应的对称操作是  $\hat{S}_2 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_2 = \hat{i}$  (旋转  $\pi$  弧度后再反映，相当于反演)，因此  $\hat{S}_2$  对称操作是单纯的反演对称操作， $S_2 = i$ 。

$S_2$  不是独立的对称元素，分子有对称中心，则通过该对称中心的任何轴都是  $S_2$  轴。

### (3) $S_n$ ( $n > 2$ , 且 $n = \text{奇数}$ ):

如果分子有  $C_n$  对称轴和垂直于该轴的对称面  $\sigma_h$ ，则相应地有对称操作  $\hat{C}_n$  和  $\hat{\sigma}_h$ ，它们的乘积即旋转-反映操作  $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \cdot \hat{C}_n$  也必然是对称操作，说明该  $C_n$  轴同时是  $S_n$  象转轴。这种情况下，象转轴是对称轴和对称面组合出来的， $S_n = C_n + \sigma$ ，不是独立的对称元素。

当  $n > 2$ , 且  $n = \text{奇数}$  时，由于  $\hat{S}_n^n = (\hat{\sigma}_h \hat{C}_n)^n = \hat{\sigma}_h^n \hat{C}_n^n = \hat{\sigma}_h \hat{E} = \hat{\sigma}_h$ ，反映  $\hat{\sigma}_h$  是对称操作； $\hat{S}_n^{n+1} = \hat{S}_n^n \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{E} \hat{C}_n = \hat{C}_n$ ，旋转  $\hat{C}_n$  也是对称操作。因此，对于  $S_n$  ( $n > 2$ , 且  $n = \text{奇数}$ )，有  $S_n = C_n + \sigma_n$ 。

只有当  $\hat{C}_n$  和  $\hat{\sigma}_h$  之一或者都不是对称操作、且  $\hat{S}_n$  是对称操作时，我们才有可能有一个独立的  $S_n$  轴。如上图甲烷分子的  $S_4$  轴就是独立的对称元素。可以看出，分子没有对称中心  $i$ ，该轴不是  $C_4$  轴，垂直于该轴的平面也不是对称面，因此，必须将  $S_4$  作为独立的对称元素列出。

## 3. 群

考虑 A、B、C、D... 等元素构成的一个集合，其中任何两个元素都不同。这些元素不一定是数，也可以是动作，矩阵等等。

对这些元素定义一种结合规则，称为“乘法”，它不一定算术中的乘法。

根据“乘法”规则，任意两个元素按照给定顺序的“乘积”被唯一地确定。这种“乘法”不一定满足乘法律，即，一般来说， $AB \neq BA$ 。

对于 A、B、C、D... 等元素的集合，满足如下 4 个条件时就称整个集合在指定的结合规则下形成一个群，

- ① 封闭性：群中任何两个元素 A 和 B 的乘积 AB 也是群中的元素。
- ② 结合律：群元素满足结合律，如， $(AB)C = A(BC)$
- ③ 有单位元素：群中存在一个单位元素 E，对任何一个元素 R，都有  $ER = RE = R$ 。

④有逆元素：群中任何一个元素  $R$  都有逆元素  $R^{-1}$ ，并且有  $R^{-1}R=RR^{-1}=E$

#### 4. 分子点群

##### 分子的对称操作群：

分子的全部对称操作构成的集合满足群的定义：1).根据对称操作的乘法，对称操作的乘积仍是对称操作，满足封闭性；2).对称操作的乘法是从右向左的顺序依次操作，满足结合律；3).单位元素就是恒等操作  $\hat{E}$ ；4).每个对称操作都有逆操作， $\hat{E}$ 、 $\hat{\sigma}$ 、 $\hat{i}$  的逆操作就是其本身， $\hat{C}_n$  的逆操作是顺时针旋转  $2\pi/n$  弧度， $\hat{S}_n$  的逆操作是顺时针旋转  $2\pi/n$  弧度后再对垂直于轴的平面进行反映，根据前面关于对称操作乘法的讨论，这些对称操作和其逆操作的乘积等于恒等操作(群的单位元素)。

由于对分子进行对称操作时，质量中心所在点保持不动，因此，分子的全部对称操作构成的群称为分子点群。

对于晶体，组成晶体的物质在空间按一定规则整齐排列，假设晶体在空间无限延伸，可以有平移这样的对称操作，平移时没有所有点在空间移动，这种晶体的对称操作群称为空间群，将在晶体结构一章中讨论。

##### 分子点群的系统分类：

由于对称操作是依据对称元素产生的，对属于不同分子点群的分子，其对称元素的数量和类型有不同特征。我们可以按照分子的对称元素将分子划归不同的分子点群。

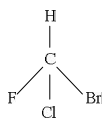
分子对称元素的种类、数目和取向不是完全独立的，而是相互制约的，只有某些特定的组合才可能。例如，假设分子中有且只有一个  $C_3$  轴。任何对称操作必须使此轴回复原位，否则，物理上不可分辨要求  $C_3$  轴新的位置上原本就有  $C_3$  轴，这样分子就有多个  $C_3$  轴，和假设矛盾。因此，任何对称面必须包含或垂直于此轴。对于一个不与  $C_3$  轴重合的  $C_n$  轴，唯一的可能是垂直与  $C_3$  轴的  $C_2$  轴；对应的  $\hat{C}_2$  操作使  $C_3$  轴回复原位。由于  $\hat{C}_3$  和  $\hat{C}_3^2$  是对称操作，如果有一个  $C_2$  轴垂直  $C_3$  轴，必定有 3 个这样的  $C_2$  轴，彼此夹角为  $2\pi/3$ 。

根据对称元素的各种可能组合，可以将分子点群分为四大类：

##### (一) 无 $C_n$ 轴的群

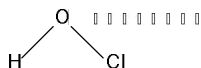
###### (1) $C_1$ 群：

属于此群的分子全无对称性，仅有的对称元素是  $C_1$  ( $C_1=E$ )。典型的分子是  $\text{CHFClBr}$ 。



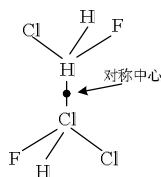
### (2) $C_s$ 群

属于此群的分子只有一个对称面  $\sigma$  ( $\sigma=S_1$ ), 典型的分子为 HOCl



### (3) $C_i$ 群

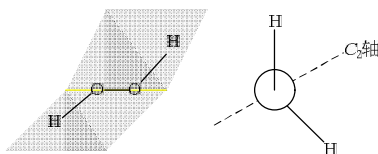
属于此群的分子只有一个对称中心  $i$  ( $i=S_2$ ), 典型的分子为反式 C(HFCl)-C(HFCl)



( $\Rightarrow$ ) 只有一个  $C_n$  轴的群 ( $n \geq 2$ )

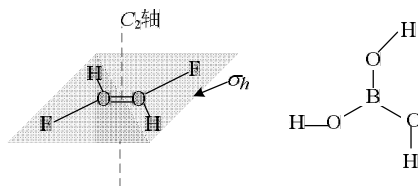
#### (1) $C_n$ 群 ( $n \geq 2$ )

属于此群的分子只有一个  $C_n$  轴, 典型的分子有  $H_2O_2$  ( $C_2$  群)、 $CH_3-CCl_3$  (两端既非交叉也非重叠,  $C_3$  群)



#### (2) $C_{nh}$ 群 ( $n \geq 2$ )

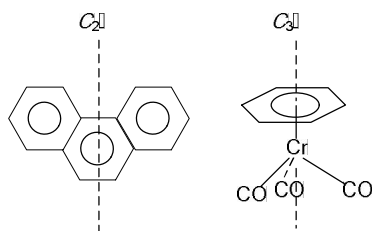
属于此群的分子有一个  $C_n$  轴和一个垂直于  $C_n$  轴的对称面  $\sigma_h$ , 典型的分子有  $CHF=CHF$  ( $C_{2h}$  群)、 $B(OH)_3$  ( $C_{3h}$  群)



$C_{1h}$  群就是前面讨论过的  $C_s$  群。

### (3) $C_{nv}$ 群

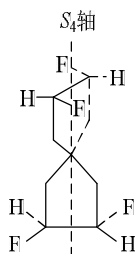
属于此群的分子有一个  $C_n$  轴和  $n$  个通过  $C_n$  轴的对称面  $\sigma_v$ ，典型的分子有  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $HCHO$ , 顺式卤乙烯,  $C_{14}H_{10}$  ( $C_{2v}$  群)、 $NH_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_3Cl$ ,  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$  ( $C_{3v}$  群)等



$C_{1v}$  群就是前面讨论过的  $C_s$  群

### (4) $S_{2n}$ 群 ( $2n=4,6,8\dots$ )

属于此群的分子有一个  $S_{2n}$  轴 ( $2n=4,6,8\dots$ )，典型的分子有



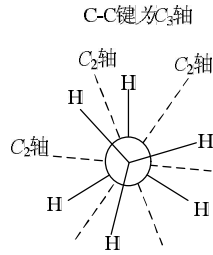
$S_1$  群就是前面讨论过的  $C_s$  群 (因为  $S_1=\sigma$ )； $S_2$  群就是  $C_i$  群 (因为  $S_2=i$ )； $S_n$  群 ( $n>2$ , 且  $n$ =奇数) 就是  $C_{nh}$  群 (因为  $S_n=C_n+\sigma_h$ )。因此，只有  $S_4, S_6, S_8\dots$  群

另外， $S_{2n}$  群 ( $2n=4,6,8\dots$ ) 之所以被归为只有一个  $C_n$  轴的群，是因为  $\hat{S}_{2n}^2 = \hat{\sigma}^2 \hat{C}_{2n}^2 = \hat{E} \hat{C}_n = \hat{C}_n$ ， $S_{2n}$  轴同时也是一个  $C_n$  轴，

( $\Rightarrow$ ) 有一个  $C_n$  轴和  $n$  个  $C_2$  轴的群 ( $C_2 \perp C_n$ ) ( $n \geq 2$ )

### (1) $D_n$ 群 ( $n \geq 2$ )

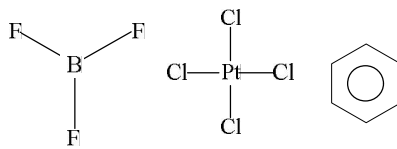
属于此群的分子有一个  $C_n$  轴和  $n$  个垂直于  $C_n$  轴的  $C_2$  轴 (而无对称面)，相邻  $C_2$  轴的夹角为  $2\pi/n$  弧度。对于  $D_2$  群，有 3 个相互垂直的  $C_2$  轴。典型的分子有部分交错的  $CH_3-CH_3$  ( $D_3$  群)



### (2) $D_{nh}$ 群( $n \geq 2$ )

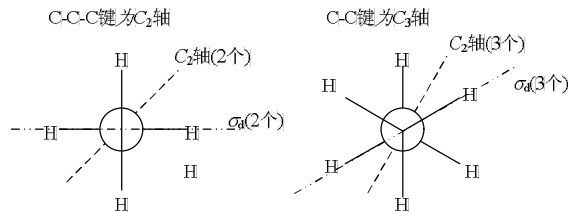
属于此群的分子有一个  $C_n$  轴、 $n$  个  $C_2$  轴、以及一个垂直于  $C_n$  轴的对称面  $\sigma_h$ 。典型的分子有  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$  ( $D_{2h}$  群)、 $\text{BF}_3$ 、环丙烯 ( $D_{3h}$  群)、 $\text{PCl}_4^-$  ( $D_{4h}$  群)、苯 ( $D_{6h}$  群)



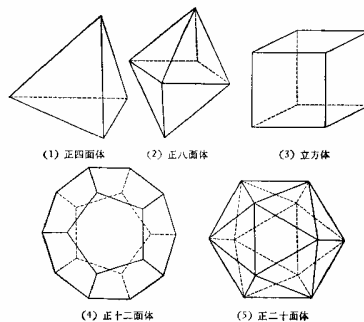
### (3) $D_{nd}$ 群( $n \geq 2$ )

属于此群的分子有一个  $C_n$  轴、 $n$  个  $C_2$  轴、以及  $n$  个通过  $C_n$  轴并平分相邻两  $C_2$  轴夹角的对称面。这种对称面称为等分面，记做  $\sigma_d$ 。典型的分子有丙二烯 ( $D_{2d}$  群)、反式  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  ( $D_{3d}$  群)



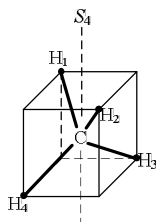
### (四) 有多于 1 个 $C_n$ 轴的群( $n > 2$ )

这些群由柏拉图体的对称性有关，柏拉图体被全等的正多边形包围并有全等的多面角，有五种这样的体：4 个三角形的正四面体、6 个正方形的立方体、8 个三角形的正八面体、12 个五边形的十二面体、有 20 个三角形的二十面体。



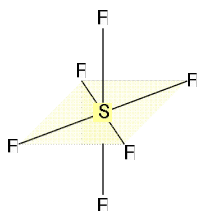
### (1) $T_d$ 群

正四面体的对称操作构成此群，如  $\text{CH}_4$ ，有 4 个  $C_3$  轴(C-H 键)，3 个  $S_4$  轴(见图)、6 个对称面，每个面包含两个 C-H 键



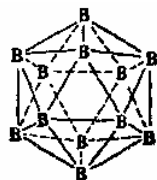
### (2) $O_h$ 群

立方体或正八面体的对称操作构成此群。如果将立方体相邻面的中点相连，则得到一个八面体，反之亦然，所以它们的对称性相同。立方体有六个面，八个角，十二个边，它的对称元素是：1 个对称中心、3 个  $C_4$  轴通过相对面的中心、4 个  $C_3$  轴通过立方体的对角、6 个  $C_2$  轴连着各对相对着的边的中点、3 个对称面平行于各对相对着的平面、6 个对称面通过各对相对着的边。典型的分子有八面体分子  $\text{SF}_6$



### (3) $I_h$ 群

正五边形十二面体和正三角形二十面体的对称操作属于此群，典型的分子是  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ，十二个 B 原子位于正二十面体的顶点。



### (4) $K_h$ 群

球的对称操作属于此群，原子属于此群。

◆ **直线形分子所属的群** 直线分子绕分子轴的任意角度的转动都是一个对称操作，因此，直线分子的分子轴是一个  $C_\infty$  轴。任何包含此轴的平面都是一个对称面。如果直线分子没有对称中心(如  $\text{CO}$ ,  $\text{HCN}$ )，它属



于  $C_{\infty v}$  群；如果直线分子有对称中心(如  $H_2$ ,  $C_2H_2$ )，则它还有一个  $\sigma_h$  对称面和无穷多的  $C_2$  轴垂直于分子轴，因而属于  $D_{\infty v}$  群。

## 5. 分子点群的判断

先按如下 A,B,C... 顺序，先判断出属于哪一大类，即，直线分子？第(四)大类？第(一)大类？第(三)大类？第(二)大类？

再按细分的“◆”顺序，将分子归属于具体的点群。

### A. 是否为直线形分子？

是。

◆ 无对称中心， $C_{\infty v}$  群

◆ 有对称中心， $D_{\infty v}$  群。

### B. 是否有 2 个或更多的三重对称轴或更高阶对称轴？

是。第(四)类群之一，即与多面体有关的群。

### C. 是否有任何的 $C_n$ 轴( $n \geq 2$ )？

无。第(一)类群之一，即没有  $C_n$  轴的群。

◆ 有对称面， $C_s$  群

◆ 有对称中心， $C_i$  群

◆  $C_1$  群

### D. 有 $C_n$ 轴，选择最高阶的 $C_n$ 轴作为主对称轴(三个 $C_2$ 轴相互垂直的情况下，可任选一个)。

### E. 是否有 $n$ 个 $C_2$ 轴垂直于主轴？

是。第(三)类群之一，即有一个  $C_n$  轴和  $n$  个  $C_2$  轴的群。

◆ 若有一个垂直于主轴的对称面  $\sigma_h$ ， $D_{nh}$  群

◆ 若有  $n$  个通过主轴的对称面  $\sigma_v$ ， $D_{nd}$  群，(如果有三个相互垂直的，必须尝试将每个轴作为主轴，去寻找是否有 2 个通过主轴的对称面)

◆ $D_n$ 群

F. 没有  $n$  个  $C_2$  轴垂直于主轴，是第(二)类群之一，即只有一个  $C_n$  轴的群

◆若有一个垂直于主轴的对称面 $\sigma_h$ ， $C_{nh}$ 群

◆若有  $n$  个通过主轴的对称面 $\sigma_v$ ， $C_{nv}$ 群，

◆若该  $C_n$  轴同时是  $S_{2n}$  轴， $S_{2n}$ 群

◆ $C_n$ 群