

第二章 共价键理论和分子结构

§2-1 H_2^+ 的分子轨道和共价键的本质

1. 氢分子离子的薛定谔方程

(1) 定核近似 (Born-Oppenheimer 近似)

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 α, β 表示原子核， i, j 表示电子。第一项为核的动能算符；第二项为电子的动能算符；第三项为表示电子与核的吸引，其中 $r_{i\alpha}$ 是电子 i 和核 α 之间的距离；第四项为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；第五项为核与核之间的排斥，其中 $r_{\alpha\beta}$ 是核 α 与核 β 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。

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

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

方程中各项的意义如下：

\hat{H}_{el} 是纯电子的哈密顿算符，

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

V_{NN} 是核间排斥能，

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

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。

ψ_{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

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

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

(2) 原子单位制 (Atomic Unit)

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*， $1\text{Bohr} = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 52.9\text{pm}$
- 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。
引入原子单位后的薛定谔方程

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)\psi = E\psi$$

其中 r_a, r_b, R 均以 a_0 为单位。 H_2^+ 的薛定谔方程可以使用球极坐标精确求解，但无推广意义，仅适用于 H_2^+ ，绝大多数分子不能精确求解，因此采用近似处理方法——变分法处理。

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

$$W = \int f^* \hat{H} f d\tau \geq E_0 \quad (2-5)$$

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

$$W = \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} \geq E_0 \quad (2-6)$$

(2-5)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 ψ_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。

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

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(2-6)式求变分积分。

$$W = \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} = \frac{\int_0^1 (lx - x^2) \hat{H} (lx - x^2) dx}{\int_0^1 (lx - x^2)(lx - x^2) dx} = \frac{5h^2}{4\pi^2 ml^2}$$

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

$$f = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{k=1}^n c_k f_k \quad (2-7)$$

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

$$H_{jk} = \int f_j^* \hat{H} f_k d\tau \quad S_{jk} = \int f_j^* f_k d\tau \quad (2-8)$$

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

$$W(c_1, c_2, \dots, c_n) = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}} \quad (2-9)$$

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

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad i=1, 2, \dots, n \quad (2-10)$$

利用 W 的表达式(2-9), 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)

$$\sum_{j=1}^n [(H_{ij} - S_{ij}W)c_j] = 0 \quad i=1, 2, \dots, n \quad (2-11)$$

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

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

$\det(H_{ij} - S_{ij}W)$ 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：

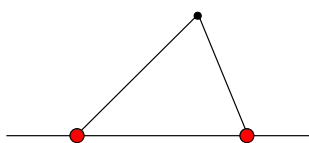
将求出的 W 带入联立的线性齐次方程组，如果要用克莱姆法则求解，必须去掉其中的一个方程，根据剩下的 $n-1$ 个方程，可以求得 $c_2/c_1, c_3/c_1 \dots c_n/c_1$ 的值，这样，每个系数都可以表示为某个数值和 c_1 的乘积，最后将线性变分函数进行归一化，可确定系数 c_1 。

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。

3. H_2^+ 的变分原理

电子的哈密顿算符：



H_2^+ 是最简单的分子，采用原子单位，电子的哈密顿算符为

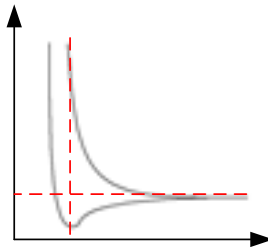
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

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：

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 H^+ 和基态 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 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， H_2^+ 的核要相互分离，分解成 H^+ 和基态 H 原子，是排斥态。

变分法求解过程

(1) 线性变分函数的选择

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

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

(2) 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”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 ϕ_a 和 ϕ_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。 ϕ_a 和 ϕ_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

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

(3) 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 代入线性齐次方程组，可得 $c_2 = c_1$ ，将线性变分函数 ψ 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

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

4. 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

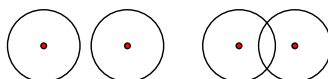
$$\hat{H}_a = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \quad \hat{H}_b = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_b}$$

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

由于 H_2^+ 含两个相同的氢核，而且原子轨道 ϕ_a 和 ϕ_b 都是 $1s$ 轨道，因此，轨道能 $E_a^0 = E_b^0 = E_{1s}^H$ 。(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， ϕ_a 和 ϕ_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， ϕ_a 和 ϕ_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(α 积分)

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

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， α 积分近似等于原子轨道能

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

③ 交换积分(β 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 β 积分中的第一项为负值。第二项含有 ϕ_a 和 ϕ_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， β 积分小于 0， $\beta < 0$

5. 共价键的本质

(1) 从分子轨道能级图考察共价键的成因

利用刚才对积分的简写符号， H_2^+ 的能量表达式可写为

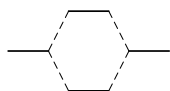
$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$0 < S < 1$ ，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， α 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

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)。

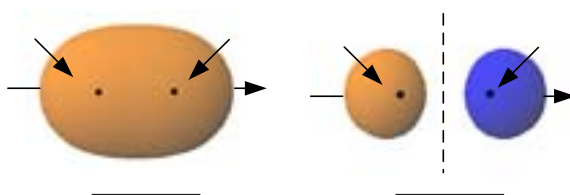
因此，上图称为 H_2^+ 的 **MO 能级图**。两端的实线代表原子的 $1s$ 轨道的能量，中间的实线代表分子轨道的能量，虚线表示分子轨道是两个 $1s$ 原子轨道的线性组合。在上图中，分子轨道的能量分别低于和高于氢原子 $1s$ 轨道的能量。

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。

(2) 从波函数角度考察共价键成因

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 σ 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 σ 分子轨道呈中心对称(偶函数)，用“g”表示；而反键的 σ 分子轨道呈反中心对称(奇函数)，用“u”表示。所以，这两个 σ 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 σ 分子轨道。这种标记方法称为**按对称性编号**。

(3) 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。

§2-2 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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i \alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i j > i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha \beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (2-13)$$

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 σ 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 ± 1 乘以相应的原子 a 轨道的系数

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

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 $\psi = c_2[(2p_z)_a \pm (2p_z)_b]$

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 (ϕ_a 和 ϕ_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 α_a 和 α_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

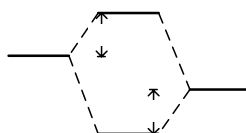
$$E_1 = \alpha_b - h, \quad E_2 = \alpha_a + h$$

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 β 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，再可能范围内越大越好。

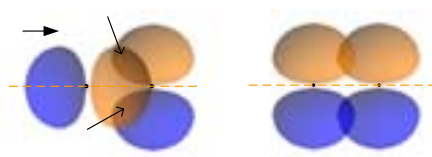
根据()式

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

只有在重叠区域， ϕ_a 和 ϕ_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。

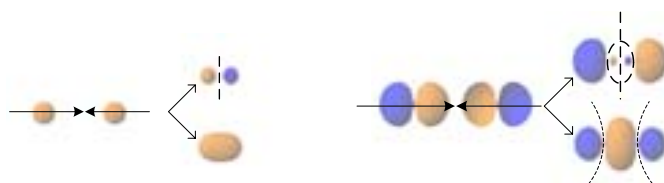
在上述三个成键原则中，对称性匹配原则是必要的，否则 $\beta=0$ ，不能成键。

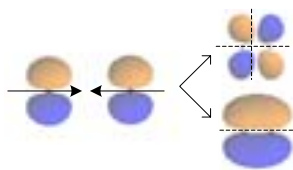
而能量相近原则和最大重叠原则决定了成键效果：能量越接近， $(\alpha_a - \alpha_b)$ 和 β 值的差越大；重叠越大， $|\beta|$ 越大，相应的成键轨道能量越低，成键效应越强。

4. 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 **σ 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 **π 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 **σ 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 σ 反键轨道的节面)；② **π MO**：和 σ 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	
$\sigma 1s$	$1\sigma_g$	1σ
$\sigma^* 1s$	$1\sigma_u$	2σ
$\sigma 2s$	$2\sigma_g$	3σ
$\sigma^* 2s$	$2\sigma_u$	4σ
$\pi 2p$	$1\pi_u$	1π
$\sigma 2p$	$3\sigma_g$	5σ
$\pi^* 2p$	$1\pi_g$	2π
$\sigma^* 2p$	$3\sigma_u$	6σ

①分离原子描述：

先写出轨道的类型(σ 或 π)；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)

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

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。

σ_g 表示成键轨道, σ_u 是反键轨道; π MO正好相反, π_u 表示反键, π_g 表示成键。

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

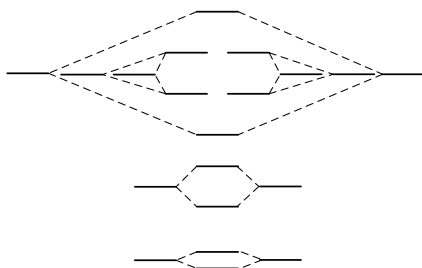
再强调一次, $\pi 2p$ 是含有两个简并的MO: $\pi 2p_x$ 和 $\pi 2p_y$ (或者用实函数形式的AO组合得到的 $\pi 2p_{-1}$ 和 $\pi 2p_{+1}$)。类似的, $\pi^* 2p$ 也是如此。而 $\sigma 2p$ 仅指一个MO: $\sigma 2p_z$

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。

5. MO 能级顺序

$O_2 \rightarrow F_2$ 的MO能级顺序

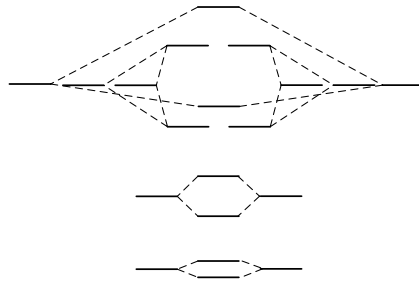


$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi 2p < \pi^* 2p < \sigma^* 2p$$

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: $1\sigma_g < 1\sigma_u < 2\sigma_g < 2\sigma_u < 1\pi_u < 3\sigma_g < 1\pi_g < 3\sigma_u$

6. 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, 得到分子的电子组态(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。

7. 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。

§2-3 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:

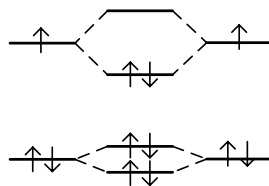
$$\text{键级} = \frac{\sum n - \sum n^*}{2} = \frac{\text{净成键电子数}}{2}$$

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) 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。

Li₂电子组态也可写为：

$$KK(\sigma 2s)^2$$

其中 *KK* 表示两个 Li 原子充满电子的 $n=1$ 的内部壳层。

Li₂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 σ 单键。

(2)N₂:

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 π MO，所以可容纳 4 个电子。N₂也没有未成对电子，反磁性。键级= $6/2=3$ ，形成 1 个 σ 单键和 2 个 π 键，为三重键。

N₂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， σ 电子集中在分子两端，所以配位时是端基配位。

(3)O₂:

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N₂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 σ 单键(键级为 1)和两个三电子 π 键(键级为 1/2)，相当于一个双键。

三电子 π 键含有 2 个成键电子和 1 个反键电子，比双电子 π 键弱。因此O₂比N₂的化学性质活泼，容易失去电子变成O₂⁺。

(4)F₂:

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 σ 单键。单键是较高 π 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。

4. 异核双原子分子

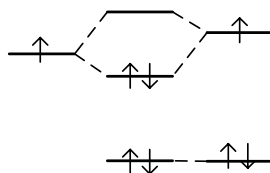
异核双原子分子中，原子间电负性不同，参与组合的原子轨道的能级不同，

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:



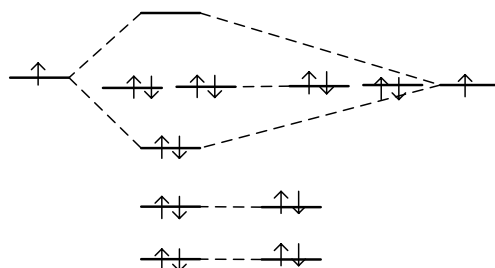
电子组态: $1\sigma^2 2\sigma^2$ 或 $K2\sigma^2$

最低的分轨道 1σ 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 σ 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; 3σ 是成键轨道。

(3) CO:

CO 与 N_2 是等电子分子，电子结构相似。

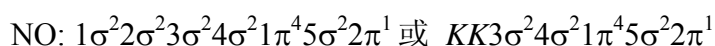
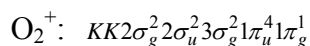
N_2 : $KK2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$

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 5σ ，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 σ 轨道。



§2-4 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 $2p_x$ 和 $2p_y$ 重叠，形成两个定域的分子轨道，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 $2p_x$ 或 $2p_y$ 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。

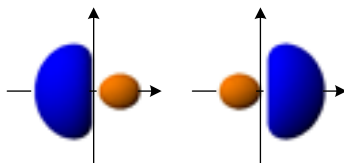
$$\phi_i' = \sum_{j=1}^n c_{ij} \phi_j \quad i=1,2,\dots,n$$

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 ϕ_j 在第 i 个杂化轨道 ϕ_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 $2p_z$ 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

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

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

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

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

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

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

正交性：如， ϕ_1' 彼此 ϕ_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

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

等性杂化： s 轨道在各杂化轨道中的成分相等

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

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

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

p 轨道(p_x+p_y)在各杂化轨道中的成分相等

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

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

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

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 ϕ_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_{i2} 和 b_{i3} 等于 0，如果是 sp^2 杂化，则 b_{i3} 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, ϕ_s' 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 ϕ_s' 和 ϕ_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: ϕ_s 是球对称的, 没有取向, 用 0 替换; $\phi_{p1}, \phi_{p2}, \phi_{p3}$ 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 ϕ_s' , 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

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

带入(), (), 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)

§2-5 离域 π 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 π 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 π 键,又称大 π 键,一般的键称为小 π 键,本节主要讨论离域 π 键。

2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

(1) σ - π 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, σ 轨道对分子轴圆柱型对称; π 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 σ MO和 π MO重新定义: σ MO在分子平面的反映下是对称的; π MO在分子平面的反映下是反对称的,该分子平面为 π 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 σ 和 π 电子分开考虑,这种近似有一定的合理性:1. 由于 σ 轨道和 π 轨道对称性不一致, σ 轨道和 π 轨道可以分开处理;2. π 电子具有较大的极化率,在化学反应中比 σ 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 σ 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 π MO。

(2) π 电子近似

由于可以近似地把 σ 电子和 π 电子分开处理,而且 π 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 π 电子。把原子核和 σ 电子冻结为“分子实”, π 电子在核和 σ 电子形成的平均势场中运动。

(3) 单电子近似

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

(4) LCAO-MO 近似

将 π 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

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

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 α

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

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 α 。 α 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 β

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

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

③ 重叠积分 S_{ij}

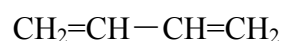
$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = \begin{cases} 1 & (i=j) \text{ (由归一性得到)} \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

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 β 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 χ
 - 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 π 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 β 是负值）

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

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

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

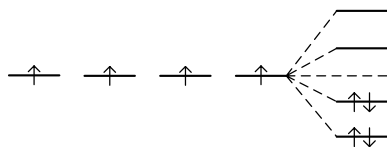
$$E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

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 π 电子占据离域 π 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 π MO, 而是 C_1-C_2 以及 C_3-C_4 之间形成定域 π 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 π 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_π 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_π 时, 假设分子中有 m 个间隔的定域 π 键, 则有 m 个能量为 $\alpha+\beta$ 的成键的定域 π MO, 每个 MO 可占据 2 个电子, 共可容纳 $2m$ 个电子。若 π 电子数等于 $2m$, 则 $E_{L\pi} = 2m(\alpha + \beta)$; 若 π 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 π 电子, $E_{L\pi} = 2\alpha + \beta$; 对苯, 定域 $m=3$, 6 个 π 电子, $E_{L\pi} = 6(\alpha + \beta)$ 。

由于离域能是负值, 形成离域 π 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 π 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

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

其中 $i = \sqrt{-1}$ 。

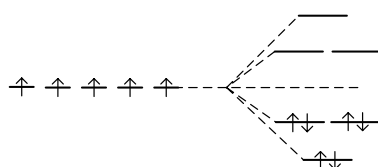
6. 苯的 HMO 法处理和结果讨论

HMO 的能量:

6 个 HMO 的能量由低到高为 (注意 β 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 π 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 π MO, 能量为

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

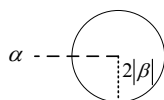
离域能 DE_π 为

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

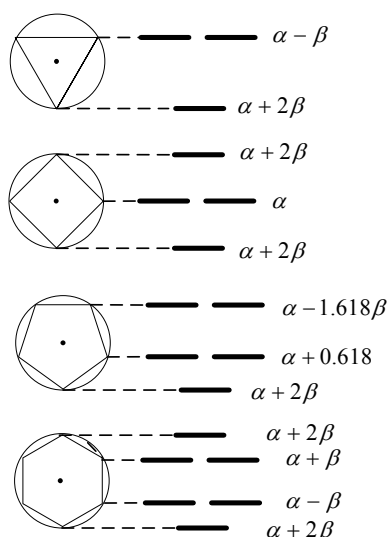
7. 休克尔 $4m+2$ 规则与非苯类的芳香烃

单环多烯 C_nH_n 的休克尔能级图示意法:

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



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 π 电子组态。每一组能级对应着一个壳层。

$4m+2$ 个 π 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 π 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 π 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 π 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) π 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 ψ_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 ϕ_r 在 ψ_i 中所占成分, 也可理解为一

个 π 电子在原子 r 附近出现的几率,或者说,将该HMO上的一个 π 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 ψ_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 π 电子数。

如果以电子电荷作为单位电荷, 原子 r 附近 π 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 π 电子电荷密度。

以丁二烯为例,

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 & \psi_2 &= 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 & \psi_4 &= 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4 \end{aligned}$$

4个 π 电子分占 ψ_1 和 ψ_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 π 电子电荷密度相等。

(2) 离域 π 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 π 键是离域键, 相邻原子间 π 键的键须重新定义。设 r, s 为相邻的两个C原子, 若将 $c_{ir}c_{is}$ 看作是占据 ψ_i 的一个 π 电子对相邻C原子提供的键级, 则离域 π 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 σ 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 $C(CH_2)_3$ 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

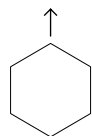
$$F_1 = 4.732 - (1.894 + 1 + 1) = 4.732 - (3.894) = F_4$$

$$F_2 = 4.732 - (1.447 + 1.894 + 1) = 4.732 - 4.341 = 0.391 = F_3$$

(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 π 键成分
- ② 根据电荷密度，判断键的极性和估算偶级矩（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 π 键形成的条件

离域 π 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 π 电子数少于参与离域 π 键的 p 轨道数的 2 倍。(n 个 p 轨道组合，给出 n 个离域 π MO。其中成键和反键 MO 成对出现，如果总 π 电子数等于 p 轨道数的 2 倍，即 $2n$ 个 π 电子，它们将填满所有的离域 π 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 π 键和类型

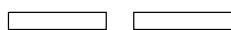
n 个原子提供 n 个 p 轨道和 m 个 p 电子所形成的离域 π 键，记做 π_n^m 。

- ①正常离域 π 键： $n=m$

多数有机共轭分子的大 π 键属于正常的离域 π 键。丁二烯 π_4^4 ；苯 π_6^6 ；萘： π_{10}^{10}

无机共轭分子也可形成正常离域 π 键，如 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 σ 键，剩余的一个未参与成键的 sp^2 杂化轨道被孤单对电子占据，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 π_3^3 。

另一种观点认为 NO_2 形成 π_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 π 键的 $2p_z$ 轨道中有 2 个电子，从而形成 π_3^4 键。 NO_2 的两种结构式如下



实验证据支持第二种结构。如， NO_2 易形成二聚体，可认为是两个 NO_2 通过含单电子的 sp^2 杂化轨道形成 σ 键。

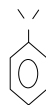
- ②多电子离域 π 键： $n < m$

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 π 键，往往形成多电子离域键。如，氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 形成 π_3^4 键。



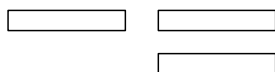
和 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 相比，氯乙烯中离域键增强了 C-Cl 键，不易断裂；相比之下，氯乙烷中的 Cl 活泼

再如，苯胺形成 π_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 π_7^8 键，所以，苯胺不容易接受质子，碱性弱； 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。

NO_2^- 仍是折线形分子，N原子 sp^2 杂化，分子形成 π_3^4 键。但 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 σ 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 π_4^4 键。 NO_2^- 和 NO_2^+ 的结构式分别如下，



CO_2 是直线形分子，C原子 sp 杂化，形成2个 π_4^4 键。 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 π_4^6 键。

③ 缺电子离域 π 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 π 键，Cl 比较活泼。但氯丙烯中的Cl更活泼， $CH_2=CH-CH_2-Cl$ 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 π 键的形成，形成缺电子的 π_3^2 ，从而获得附加的稳定性。所以氯丙烯中的Cl易失去。

§2-6 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：

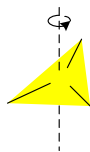
进行对称操作时依赖的几何元素（点、线、面）

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。



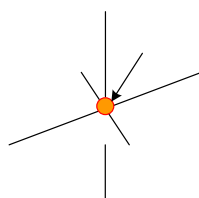
② 对一个平面进行镜面反映的反映操作记做 $\hat{\sigma}$

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 σ 。



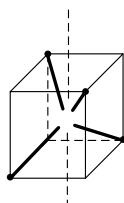
③ 对一个点进行倒反的反演操作记做 \hat{i} 。

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: $S_1 = \sigma$; $S_2 = i$; $S_n = C_n + \sigma_h$ ($n > 2$, 且 $n = \text{奇数}$), 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 2π 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 σ_h (horizontal, 水平的)

包含该轴的对称面, 记做 σ_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 2π 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

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

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

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

【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 π 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 =奇数):

如果分子有 C_n 对称轴和垂直于该轴的对称面 σ_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 =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 =奇数)，有 $S_n=C_n+\sigma_h$ 。

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。如图中甲烷分子的 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. 分子点群

(1) 群的基本概念

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

(2) 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 CHFClBr 。



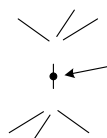
(2) C_s 群

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



(3) C_i 群

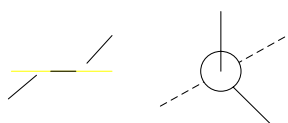
属于此群的分子只有一个对称中心 i ($i=S_2$)，典型的分子为反式 $\text{C}(\text{HFCI})-\text{C}(\text{HFCI})$



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

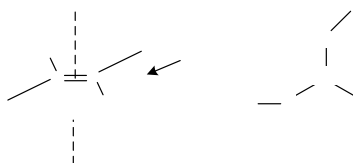
(1) C_n 群($n \geq 2$)

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($n \geq 2$)

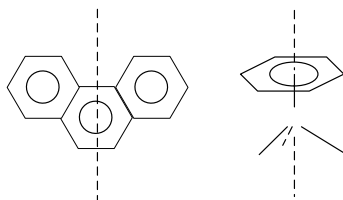
属于此群的分子有一个 C_n 轴和一个垂直于 C_n 轴的对称面 σ_h ，典型的分子有 $\text{CHF}=\text{CHF}$ (C_{2h} 群)、 $\text{B}(\text{OH})_3$ (C_{3h} 群)



C_{1h} 群就是前面讨论过的 C_s 群。

(3) C_{nv} 群

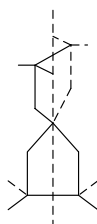
属于此群的分子有一个 C_n 轴和 n 个通过 C_n 轴的对称面 σ_v ，典型的分子有 H_2O , H_2S , SO_2 , NO_2 , $HCHO$, 顺式卤乙烯, $C_{14}H_{10}$ (C_{2v} 群)、 NH_3 , $CHCl_3$, CH_3Cl , $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ (C_{3v} 群)等



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



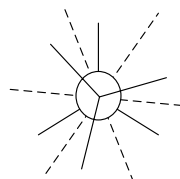
S_1 群就是前面讨论过的 C_s 群(因为 $S_1=\sigma$)； S_2 群就是 C_i 群(因为 $S_2=i$)； S_n 群($n>2$, 且 n =奇数)就是 C_{nh} 群(因为 $S_n=C_n+\sigma_h$)。因此，只有 $S_4, S_6, S_8\dots$ 群

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($C_2 \perp C_n$) ($n \geq 2$)

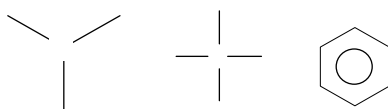
(1) D_n 群($n \geq 2$)

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 σ_h 。典型的分子有 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ (D_{2h} 群)、 BF_3 , 环丙烯 (D_{3h} 群)、 PCl_4^- (D_{4h} 群)、苯 (D_{6h} 群)



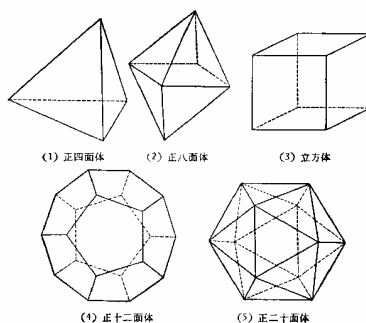
(3) D_{nd} 群($n \geq 2$)

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 σ_d 。典型的分子有丙二烯 (D_{2d} 群)、反式 CH_3-CH_3 (D_{3d} 群)



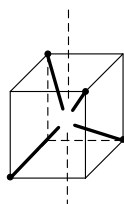
(四) 有多于 1 个 C_n 轴的群($n > 2$)

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。



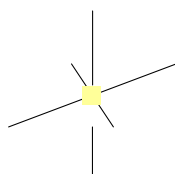
(1) T_d 群

正四面体的对称操作构成此群, 如 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



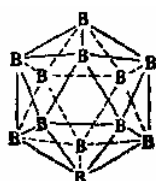
(2) O_h 群

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 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 $B_{12}H_{12}^{2-}$ ，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_∞ 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CO, 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 σ_h 对称面和无穷多的 C_2 轴垂直于分子轴，因而属于 $D_{\infty h}$ 群。

4. 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， $D_{\infty h}$ 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 σ_h ， D_{nh} 群

◆若有 n 个通过主轴的对称面 σ_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，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 σ_h ， C_{nh} 群

◆若有 n 个通过主轴的对称面 σ_v ， C_{nv} 群，

◆若该 C_n 轴同时是 S_{2n} 轴， S_{2n} 群

◆ C_n 群

4. 分子点群和分子的物理性质

(1) 分子的旋光性

不具有对称中心及对称面的分子具有旋光性。

(2) 分子的偶极矩

分子中只要存在两个对称元素重合在一点时分子不存在偶极矩。即只有属于 C_n 和 C_{nv} 群的分子具有偶极矩。如顺式二氯乙烯属 C_{2v} ，具有偶极矩；反式二氯乙烯属 C_{2h} ，没有偶极矩。