



第二章 共价键理论和分子结构

§ 2-1 变分法



对于原子、分子体系

可以准确地写出薛定谔方程

但是，在绝大多数情况下，方程无法精确求解

如：多电子原子，势能函数含有 $\frac{1}{r_{ij}}$

体系的哈密顿算符不能分解成单电子哈密顿算符的简单加和

因此，不能分离变量法对薛定谔方程进行精确求解

解复杂体系的薛定谔方程，往往要采取

- 简化模型 (如采用独立粒子近似、中心场近似等等)
- 近似求解 (如变分法、微扰理论等等)



1. 变分法原理

(1) 基本原理

- 变分积分的定义: $W = \int f^* \hat{H} f d\tau$

\hat{H} : 体系的哈密顿算符

f : 尝试变分函数, 简称变分函数

可以是: **任何**一个 满足该问题边界条件的归一化品优函数

- 变分法原理: $W = \int f^* \hat{H} f d\tau \geq E_0$

E_0 : 基态的**真实能量** (最低的能量本征值)

变分积分给出了基态能量的上限



1. 变分法原理

【证明】

\hat{H} 的全部本征函数 $\{\psi_i\}$ 构成完备集 (量子力学的公设)

↓ 满足问题边界条件的品优函数 f 可按完备集展开

$$f = c_0\psi_0 + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \dots = \sum_i c_i\psi_i$$

并且, 如果 f 是归一化的, 有 $\sum_i c_i^2 = 1$

变分积分

$$\begin{aligned} W &= \int f^* \hat{H} f d\tau \\ &= \int \left(\sum_i c_i \psi_i \right)^* \hat{H} \left(\sum_j c_j \psi_j \right) d\tau \end{aligned}$$



1. 变分法原理

↓ 积分和求和符号换位

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau$$

↓ ψ_j 是哈密顿算符的本征函数

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* E_j \psi_j d\tau$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

$$= \sum_i \left[\sum_j c_i^* c_j E_j \delta_{ij} \right]$$

↓ $j=i$ 时, $\delta_{ij}=1$, 否则为0

$$= \sum_i c_i^* c_i E_i = \sum_i c_i^2 E_i$$

设: 各个本征值的顺序为

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$$

$$\begin{aligned} W - E_0 &= W - E_0 \sum_i c_i^2 \quad \left(\sum_i c_i^2 = 1 \right) \\ &= \sum_i c_i^2 E_i - \sum_i c_i^2 E_0 \\ &= \sum_i c_i^2 (E_i - E_0) \\ &\geq 0 \end{aligned}$$

即, $W \geq E_0$



1. 变分法原理

● 如果 f 是未归一化的

$$W = \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} \geq E_0$$

如果 f 是未归一化的



f 应乘以归一化系数 N

$$\int (Nf)^* \hat{H} (Nf) d\tau \geq E_0$$



$$N^2 \int f^* \hat{H} f d\tau \geq E_0$$



$$N^2 = \frac{1}{\int f^* f d\tau} \quad (\text{利用归一化条件})$$

$$\frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} \geq E_0$$



1. 变分法原理

(2) 变分法的作用

尝试变分函数 可作为 近似的基态波函数

变分积分的值 可作为 近似的基态能量



选择一个合适的函数 (作为近似的基态波函数)

求变分积分

得到近似的基态能量。

(只需求积分, 无需解薛定谔方程)



1. 变分法原理

(3) 讨论


如果体系的状态为 Ψ ，并且， Ψ **不是** 能量的本征态



该状态下测量能量，各本征值都有一定的出现几率



能量的平均值 $\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$

 变分积分 $W = \int f^* \hat{H} f d\tau$ 实际上是求能量的平均值吗？

 否， Ψ 是**真实**的状态波函数

$\langle E \rangle$ 是在该状态下能量的平均值

f 是任意一个满足问题边界条件的品优函数，不一定是波函数

W 是基态能量的上限



1. 变分法原理

- 如果 **尝试变分函数** $f =$ 基态波函数 ψ_0

$$\begin{aligned} W &= \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau \\ &= \int \psi_0^* E_0 \psi_0 d\tau \\ &= E_0 \int \psi_0^* \psi_0 d\tau \\ &= E_0 \end{aligned}$$

在这种特殊情形下，变分积分 $W =$ 基态的真实能量 E_0



1. 变分法原理

多数情况下，真实的基态波函数 ψ_0 是未知的。

可选择各种形式的 f 进行变分积分



所选择的 f 越接近真实的 ψ_0



W 越接近 E_0 (W 越小)

变分法成功取决于：能否对 f 作出合理的猜想。



1. 变分法原理

实际上， W 趋于 E_0 的速度快于 f 趋于 ψ_0 的速度。

在 f 和 ψ_0 差异较大时， W 可能就已经非常接近于 E_0

【例】变分法求一维势箱中单粒子的近似基态波函数和能量

真实的基态波函数 $\psi_0 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}$

真实的基态能量 $E_0 = \frac{h^2}{8ml^2}$



1. 变分法原理

【解】

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

边界条件: $\psi(0) = 0, \psi(l) = 0$

猜想**尝试变分函数**:
$$f(x) = \begin{cases} x(l-x) & 0 \leq x \leq l \\ 0 & \text{势箱外} \end{cases}$$

(f 是满足边界条件的品优函数)



1. 变分法原理

$$\begin{aligned} W &= \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} \quad (f \text{ 未归一化}) \\ &= \frac{\int_0^l (lx - x^2) \hat{H} (lx - x^2) dx}{\int_0^l (lx - x^2)(lx - x^2) dx} \\ &= \frac{5h^2}{4\pi^2 ml^2} \\ &= 1.013E_0 \end{aligned}$$

- 变分积分值和真实的基态能量只相差1.3%



2. 线性变分法

可以在变分函数中引入一些待定参数 c_1, c_2, \dots, c_n

$$f(c_1, c_2, \dots, c_n; q_1, q_2, \dots, q_n)$$



求变分积分 W

变分积分中含待定参数 c_1, c_2, \dots, c_n

$$W(c_1, c_2, \dots, c_n)$$



参数由 W 取极小值确定

$$\frac{\partial W}{\partial c_1} = 0 \quad \frac{\partial W}{\partial c_2} = 0 \quad \dots \quad \frac{\partial W}{\partial c_n} = 0$$



2. 线性变分法

(1) 线性变分函数

分子研究中广泛采用的变分函数是线性变分函数

- 选择 n 个已知函数 $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$

✦ f_k : 基函数 ($k=1, 2, \dots, n$)

必须是:

彼此线性独立
满足问题边界条件
品优

不一定是:

某算符的本征函数
(不一定正交归一)

✦ $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$: 基函数组 (基组、基函数集、基集)



2. 线性变分法

- 将基函数进行线性组合，作为尝试变分函数 (线性变分函数)

$$f = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{k=1}^n c_k f_k$$

c_i 是可调参数，它们的取值应该使变分积分最小

 后面的讨论中，将限定线性变分函数 f 是**实**的，

因此，所有的系数 c_k 和基函数 f_k 都是**实**的： $c_k^* = c_k$ ， $f_k^* = f_k$



2. 线性变分法

(2) 久期方程和久期行列式

用线性变分函数进行变分积分，可以进一步得到久期方程和久期行列式

$$f(q; c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_{k=1}^n c_k f_k \quad (q: \text{代表所有函数变量}; c_i: \text{待定参数})$$

求变分积分

$$W(c_1, c_2, \dots, c_n) = \frac{\int f^* \hat{H} f d\tau}{\int f^* f d\tau} \quad (\text{变分积分的值由待定参数 } c_i \text{ 决定})$$

注意：由于这里只讨论实函数， f 上的“星号”可以略去



2. 线性变分法



W 应具有极小值 (最接近真实的能量)

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (n \text{ 个方程})$$



利用 W 的具体表达式, 对 c_i 求偏微分

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

(n 个方程, 构成线性齐次方程组)

(方程组的未知数是 c_j)



2. 线性变分法

● 关于参数 c_i 的线性齐次方程组

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

★ 缩写符号:

$$H_{ij} = \int f_i^* \hat{H} f_j d\tau \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{库仑积分 (} i=j \text{ 时)} \\ \text{交换积分 (} i \neq j \text{ 时)} \end{array} \right.$$

$$S_{ij} = \int f_i^* f_j d\tau \quad \text{重叠积分}$$

由于我们的讨论局限于实函数, $f_i^* = f_i$



2. 线性变分法

★ 关于 H_{ij}

$$H_{ij} = H_{ji}$$

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int f_i^* \hat{H} f_j d\tau \\ &= \int f_j (\hat{H} f_i)^* d\tau \\ &\quad \text{(厄米算符的定义)} \\ &= \int f_j \hat{H} f_i d\tau \\ &\quad \text{(实函数)} \\ &= H_{ji} \end{aligned}$$

★ 关于 S_{ij}

$$S_{ij} = S_{ji}$$

注意:

基函数不一定是某算符的本征函数
(不一定正交归一)

$$S_{ij} = \int f_i^* f_j d\tau \neq \delta_{ij}$$



2. 线性变分法

【例】 对于基组 $\{f_1, f_2\}$ (基函数的个数 $n=2$),

线性变分函数为: $f = c_1 f_1 + c_2 f_2$

线性齐次方程组为:

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

根据克莱姆法则, 方程组有非零解的条件是:

未知数 c_1 和 c_2 的系数行列式 = 0

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



2. 线性变分法

上例的结论可推广到任意的 n 值，有

$$\begin{vmatrix} H_{11} - WS_{11} & H_{12} - WS_{12} & \cdots & H_{1n} - WS_{1n} \\ H_{21} - WS_{21} & H_{22} - WS_{22} & \cdots & H_{2n} - WS_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} - WS_{n1} & H_{n2} - WS_{n2} & \cdots & H_{nn} - WS_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

可简写为


$$\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0$$

● 久期方程

det

determinant, 行列式

$H_{ij} - S_{ij}W$

行列式中，第 i 行、第 j 列的元素

行列式 $\det(H_{ij} - S_{ij}W)$ 称为：久期行列式



2. 线性变分法

(3) 体系能量的近似值 (变分积分的值)

解久期方程

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



将久期行列式展开

W 的 n 次多项式 = 0



求解, 得到 n 个 W 的值



2. 线性变分法

将 n 个 W 值按照递增的顺序排列

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

将体系的状态按能量递增的顺序编号:

$$E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{n-1}$$

量子力学可以证明:

$$W_0 \geq E_0$$

$$W_1 \geq E_1$$

...

$$W_{n-1} \geq E_{n-1}$$

- W_0, W_1, \dots, W_{n-1} 给出了体系前 n 个状态的能量上限
可作为这些状态的能量近似值



2. 线性变分法

(4) 近似的状态波函数 (线性变分函数)

利用 W_0 的值, 解线性齐次方程组

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

↓ 将 W_0 代入

可求出 $\frac{c_2}{c_1}, \frac{c_3}{c_1}, \dots, \frac{c_n}{c_1}$

↓

$$f = \sum_{k=1}^n c_k f_k = c_1 \sum_{k=1}^n \frac{c_k}{c_1} f_k$$

↓

将线性变分函数进行归一化

系数 c_1



一组参数 $\{c_i\}$



和 W_0 对应的近似波函数



2. 线性变分法

按照这种步骤，依次利用 W_0, W_1, \dots, W_{n-1} 的值，解线性齐次方程组



n 组参数 $\{c_i\}$



体系前 n 个状态的近似波函数



2. 线性变分法

(5) 线性变分法的一般步骤

- 选择基组 $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$

- 建立线性变分函数 $f = \sum_{k=1}^n c_k f_k$

- 写出久期方程 $\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0$

- 解久期方程，得到 n 个 W 值 (变分积分值)

体系头 n 个状态的能量近似值

- 将各个 W 值依次代入线性齐次方程组

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

根据每个 W 值都能解出一组 $\{c_i\}$ ，相应有一个线性变分函数

体系头 n 个状态的近似波函数



第二章 共价键理论和分子结构

§ 2-2 波恩-奥本海默近似



1. 分子的哈密顿算符

能量

核的动能 $\sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}}$

电子的动能 $\sum_i \frac{p_i^2}{2m}$

核与电子的吸引能 $-\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}}$

电子之间的排斥能 $\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$

核与核之间的排斥能 $\sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}$

算符

$$\sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right)$$

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right)$$

$$-\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}}$$

$$\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}$$



1. 分子的哈密顿算符

分子的哈密顿算符

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

- 相应的薛定谔方程无法精确求解



2. 电子运动的薛定谔方程

核的比电子重得多



电子运动速度比核快得多



考虑电子的运动时，可近似把核看作是固定不动的



2. 电子运动的薛定谔方程

电子运动的薛定谔方程

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

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

(纯电子的哈密顿算符 \leftrightarrow 纯电子能量 E_{el})

电子的动能 + 电子-核吸引 + 电子排斥

$$\bullet V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}$$

(核间排斥能)

● 本征函数 ψ_{el} : 电子波函数

● 本征值 U : 电子能量 (纯电子能量 E_{el} + 核间排斥能 V_{NN})



2. 电子运动的薛定谔方程

核固定不动

核间排斥能 $V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}$ 中，核间距 $r_{\alpha\beta}$ 不是变量

有无限多个可能的核构型，对于每种核构型， $r_{\alpha\beta}$ 都是常数

对于每种核构型，都可以解薛定谔方程，得到一组电子波函数和电子能量

★ 电子波函数和电子能量和核构型参数 ($\dots, r_{\alpha\beta}, \dots$) 有关

$$\psi_{el} = \psi_{el}(\mathbf{q}_{el}; \dots, r_{\alpha\beta}, \dots) \quad \mathbf{q}_{el}: \text{所有电子的坐标}$$

$$U = U(\dots, r_{\alpha\beta}, \dots)$$



3. 核运动的薛定谔方程

电子能量 $U(\dots, r_{\alpha\beta}, \dots)$ 以核间距为参数



当核运动时，电子能量随核间距的改变而平滑的变化



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

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

本征函数 ψ_N : 核的波函数

本征值 E : 分子的总能量 (核的动能 + 电子能量)



4. 波恩-奥本海默近似

波恩-奥本海默近似：将电子运动和核的运动分开的近似

- 处理电子运动时，核看作是固定不动的
- 处理核的运动时，把电子能量作为核运动的势能

在数学上可证明：

在波恩-奥本海默近似下，分子波函数可近似表示

$$\psi = \psi_{el} \cdot \psi_N$$



3. 核运动的薛定谔方程

纯电子能量 = 电子动能 + 电子-核吸引能 + 电子排斥能

电子能量 = 纯电子能量 + 核间排斥能

分子总能量 = 核的动能 + 电子能量



分子的哈密顿算符

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right) + U(\dots, r_{\alpha\beta}, \dots) \quad (\text{算符只和核的坐标有关})$$



第二章 共价键理论和分子结构

§ 2-3 氢分子离子 H_2^+



1. 原子单位

量子化学中，一般采用原子单位(atomic unit)制

	国际标准单位 (SI)	原子单位 (a.u.)
质量	千克 (<i>kg</i>)	电子质量 (<i>m_e</i>)
电荷	库仑 (<i>C</i>)	质子电荷 (<i>e</i>)
角动量	千克·米 ² /秒 (<i>kg · m² · s⁻¹</i>)	<i>ħ</i>

* 在原子单位制中，介电常数 $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$



1. 原子单位

按照原子单位 (a. u.) 的规定,

★ 电子质量 $m_e = 1 \text{ a.u.}$

★ 质子电荷 $e = 1 \text{ a.u.}$

电子电荷 $-e = -1 \text{ a.u.}$

★ $\hbar = 1 \text{ a.u.}$ (或 $h = 2\pi \text{ a.u.}$)



1. 原子单位

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \rightarrow a_0 = 1$$

★ 长度单位: a_0 , 称为 玻尔 (Bohr)

$$1 \text{ Bohr} = a_0 = 52.9 \text{ pm}$$

电荷为 1 a.u.、相距 1 Bohr 的两个质点, 相互作用的势能为

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 1$$

★ 能量单位: $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$, 称为 哈特里 (Hartree)

$$1 \text{ Hartree} = 27.2 \text{ eV}$$

$$R = \frac{m_e e^2}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{1}{2} \text{ Hartree}$$



1. 原子单位

$$m_e = 1$$

$$e = 1$$

$$\hbar = 1$$

$$a_0 = 1$$

$$R = \frac{1}{2}$$

【例】类氢原子的哈密顿算符 (a.u.)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

【例】类氢原子的能量 (a.u.)

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

原子单位的优点:

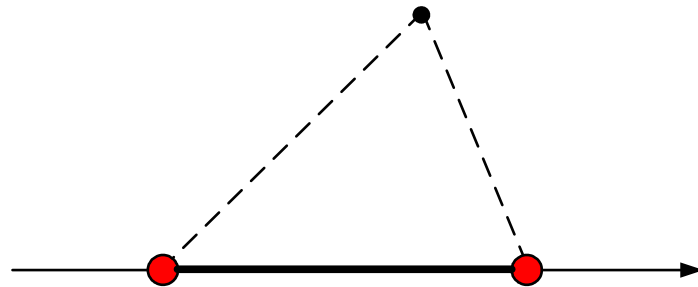
- 书写简洁, m_e 、 e 、 \hbar 等常数不再出现在表达式中
- 计算结果不依赖于物理常数现在所采取的数值



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

(1) 哈密顿算符

H_2^+ 是最简单的分子



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{国际标准单位})$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (\text{原子单位})$$

- $1/R$ 应视为常量

(按照波恩-奥本海默近似, 处理电子运动时, 核构型固定)



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

(2) 电子的能量曲线

H_2^+ 的电子运动的薛定谔方程在椭圆坐标系中可精确求解

但非常复杂，而且不能推广到多电子的分子



得到的电子能量表达式中含有核构型参数 R : $U = U(R)$



对于不同的核间距 R ，电子能量的数值不同



用 $U(R)$ 对 R 作图，可了解电子能量随核构型的变化情况

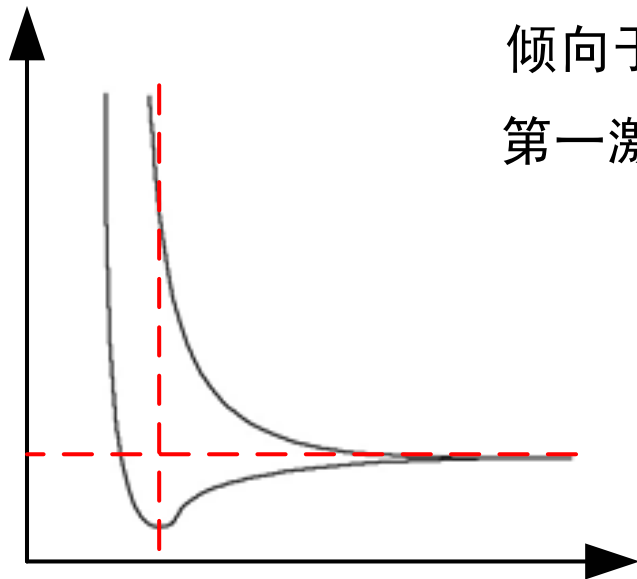


2. 氢分子离子的基态和第一激发态

第一激发态: 能量曲线没有最低点。

倾向于彼此分离, 分解成 H^+ 和基态 H 原子。

第一激发态是排斥态。



基态氢原子的能量

基态: 能量曲线有最低点。

在平衡核间距 R_e , 能量具有最低值。

基态是吸引态。



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

(3) 线性变分法

H_2^+ 问题也可用线性变分法求解，得到近似的电子波函数和电子能量

★ 基函数的选择

若分子处于基态，且核间距 R 无限大 (极限情形)



$\text{H}_2^+ =$ 基态氢原子($1s$ 态) + 氢核



H_2^+ 基态波函数 = $1s_a$ (或 $1s_b$)

若电子靠近核 a : $1s_a$
若电子靠近核 b : $1s_b$

基函数 (两个 $1s$ 原子轨道):

$$\phi_a = 1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}$$

$$\phi_b = 1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

★ 线性变分函数

$$\psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b \quad (\text{基函数的线性组合})$$

★ 久期方程

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

↓ 变分积分 W 代表能量近似值，用 E 代替 W

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




2. 氢分子离子的基态和第一激发态

关于特殊积分的讨论

- 库仑积分

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

被积函数的形式相同，只是变量分别为 r_a 和 r_b


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

一个类比 $\int_a^b e^x dx = \int_a^b e^y dy$



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

- 交换积分

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

↓ 哈密顿算符是厄米算符
↓ ϕ_a 和 ϕ_b 都是实函数

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



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

- 重叠积分

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

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

(原子轨道的归一性)

$$s_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau \quad S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau$$



$$S_{ab} = S_{ba}$$



注意 $S_{ab} = S_{ba} \neq 0$

原子轨道的正交归一性是针对同一个原子而言

ϕ_a 和 ϕ_b 是两个不同氢原子的本征函数



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

根据上面对积分的讨论，久期方程可简化为

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

★ (关于组合系数 c 的) 线性齐次方程组

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



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

★ 基态和第一激发态的近似能量

解久期方程,
$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0$$



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

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



$(H_{ab} < 0, \text{稍后证明})$

$$E_1 < E_2$$



E_1 : 基态的近似能量

E_2 : 第一激发态的近似能量



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

★ 基态和第一激发态的近似波函数

将 E_1 代入方程组,
$$\begin{cases} (H_{aa} - E)c_1 + (H_{ab} - ES_{ab})c_2 = 0 \\ (H_{ab} - ES_{ab})c_1 + (H_{aa} - E)c_2 = 0 \end{cases}$$



$$c_1 = c_2 = c \quad (\text{线性齐次方程组的非零解中含任意常数 } c)$$



$$\psi_1 = c(\phi_a + \phi_b)$$



对 ψ_1 进行归一化, 确定 c

基态的近似波函数

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

第一激发态的近似能量(用 E_2 解方程组)

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



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

(4) 原子轨道线性组合成分子轨道 (LCAO-MO)

原子的单电子空间波函数：原子轨道 (AO)

分子的单电子空间波函数：分子轨道 (MO)

在前面的线性变分法处理中

基函数 ϕ_a 和 ϕ_b : 1s 原子轨道



线性组合

氢分子离子的近似波函数 (单电子空间波函数, 即分子轨道)

分子轨道由原子轨道线性组合而成

称为原子轨道线性组合形成分子轨道

Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbital



3. 关于特殊积分的进一步讨论

简写符号

$$\alpha = H_{aa}$$

$$\beta = H_{ab}$$

$$S = S_{ab}$$

以核 a 为原子核的氢原子哈密顿算符

$$\hat{H}_a = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} \quad \rightarrow \quad \hat{H}_a\phi_a = E_{1s}^H\phi_a$$

以核 b 为原子核的氢原子哈密顿算符

$$\hat{H}_b = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_b} \quad \rightarrow \quad \hat{H}_b\phi_b = E_{1s}^H\phi_b$$

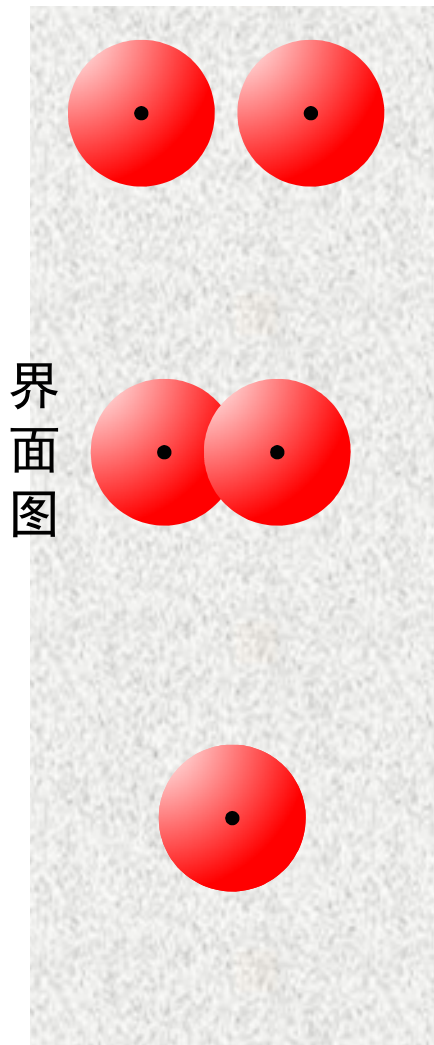


2. 氢分子离子的基态和第一激发态

★ S 积分 (S_{ab})

在界面外，
电子出现几率很小，
可近似认为

$\phi = 0$ (界面外)



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

在空间任意点

$$\phi_a \phi_b = 0$$

$$\rightarrow S = 0$$

在重叠区域

$$\phi_a \phi_b > 0$$

$$\rightarrow S > 0$$

完全重叠

$$\phi_a = \phi_b$$

$$\rightarrow S = 1$$

$$0 < S < 1$$



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

★ α 积分 (H_{aa})

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

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

代入平衡核间距 R_e ,
积分值 ≈ 0

在平衡核构型, α 积分 \approx 原子轨道能



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

★ β 积分 (H_{ab})

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

$E_{1s}^H = -1/2,$
 $0 < S < 1,$
所以, 积分值小于0

$$\beta < 0$$

含有 ϕ_a 和 ϕ_b 的乘积,
只有在重叠区域, 积分 $\neq 0,$
在重叠区域 $r_a < R,$
所以积分值小于0



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

(5) 分子轨道能级图

分子轨道的能量 $E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}$ $E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}}$



简写符号

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



若忽略 S

$$E_1 \approx \alpha + \beta$$

$$E_2 \approx \alpha - \beta$$

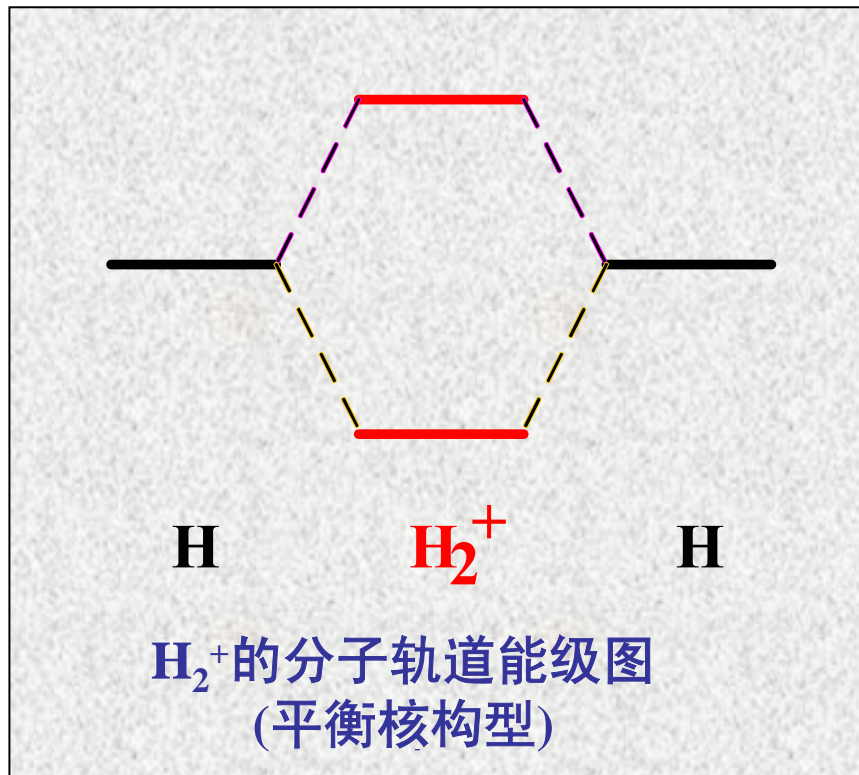
- 在平衡核构型, $\alpha \approx E_{1s}^{\text{H}}$
- $\beta < 0$



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

AO能量 MO能量 AO能量

↓ ↓ ↓

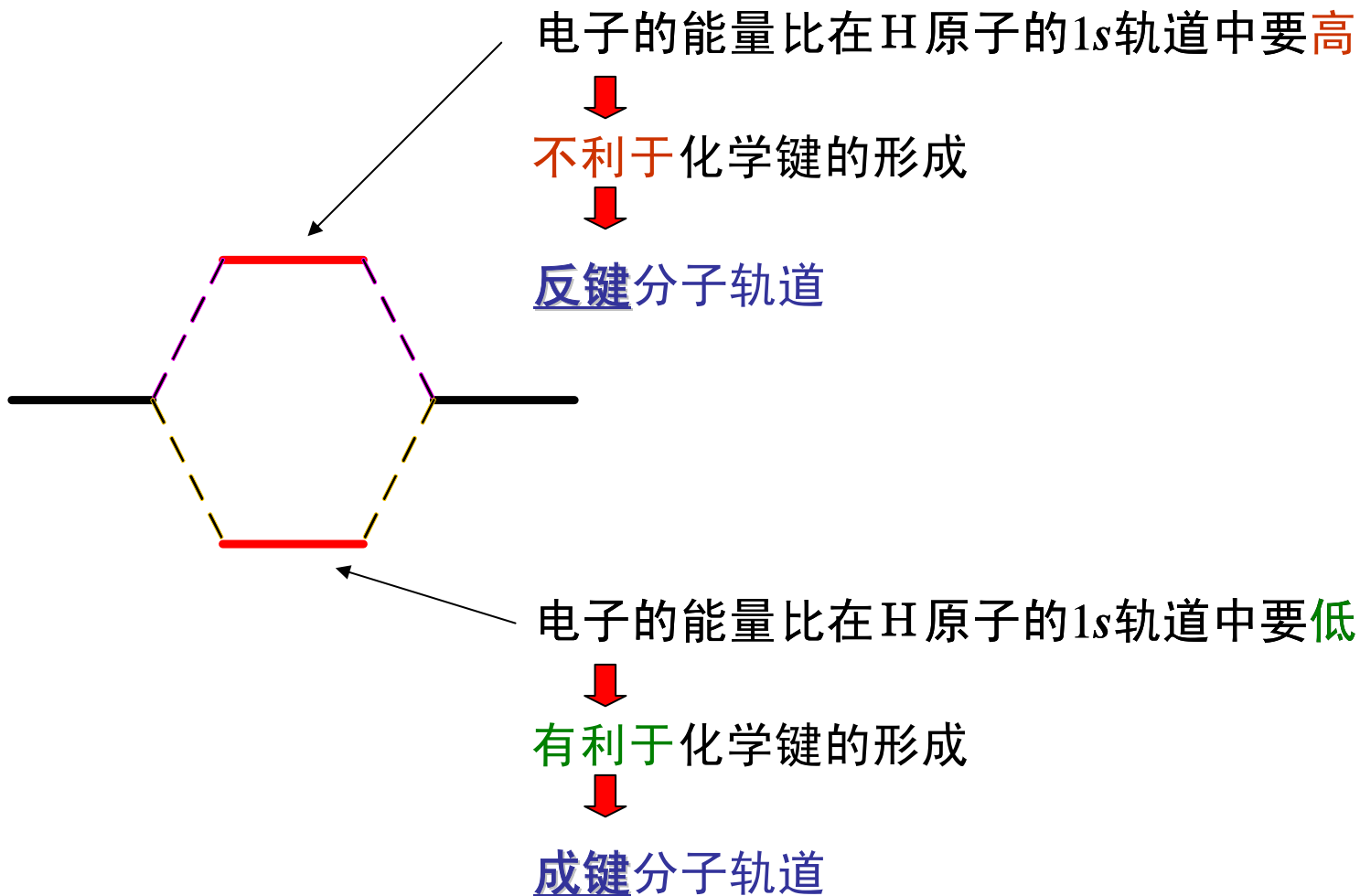


虚线：
MO由AO线性组合而成



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

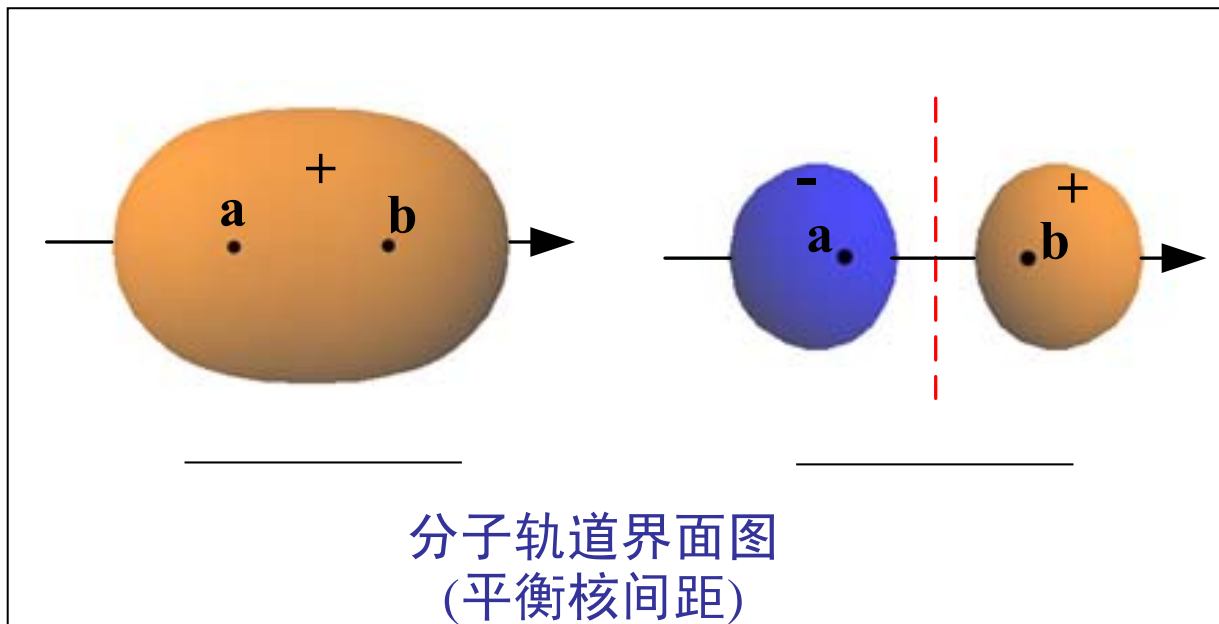
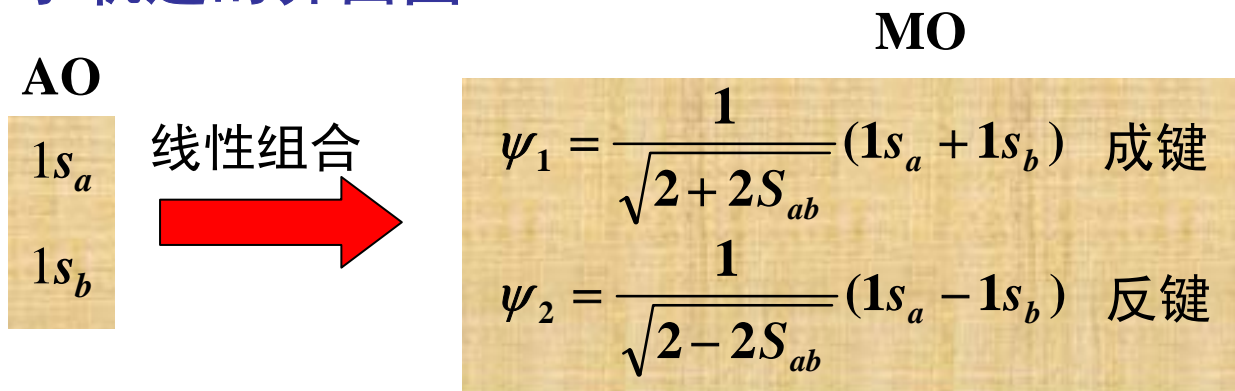
(6) 成键分子轨道和反键分子轨道





2. 氢分子离子的基态和第一激发态

(7) 分子轨道的界面图





2. 氢分子离子的基态和第一激发态

这两个MO对分子轴呈“圆柱”形对称 → σ 分子轨道

当电子占据这两个MO之一时 → H_2^+ 分离得到氢原子处于 $1s$ 态
(或者说, 这两个MO是由两个 $1s$ AO 线性组合得到的)

★ 分离原子描述

两个MO分别标记为: $\sigma 1s$ 、 $\sigma^* 1s$ (星号表示反键轨道)

若分子有对称中心 → 成键 σ 轨道呈中心对称(偶函数, g)
→ 反键 σ 轨道呈中心反对称(奇函数, u)

★ 按对称性编号

两个MO分别标记为: $1\sigma_g$ 、 $1\sigma_u$ (1表示是能量最低的两个 σ 轨道)



2. 氢分子离子的基态和第一激发态

★ 共价键的本质

成键的 σ_{1s} 轨道没有节面，而且电子在核间出现的几率增加

↓
电子同时受到两个核的吸引，体系能量比电子只受1个核吸引时低
↓
能形成稳定的 H_2^+

反键 σ^*_{1s} 轨道，有一个节面(通过分子轴的中点并垂直于轴)

↓
电子在两核之间几率密度减小
↓
体系能量高
↓
电子从 σ_{1s} 激发到 σ^*_{1s} 轨道时， H_2^+ 自动离解

- 反键轨道的节面多、能量高



第二章 共价键理论和分子结构

§ 2-4 分子轨道理论



在波恩 - 奥本海默近似下

多电子分子的电子哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + V_{NN}$$

纯电子的哈密顿算符

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

核间排斥能 (对特定的核构型为常数)

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}$$



多电子分子的薛定谔方程为

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

电子能量(包含核间排斥能)



V_{NN} 是常数

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el}\psi_{el} &= (U - V_{NN})\psi_{el} \\ &= E_{el}\psi_{el}\end{aligned}$$

纯电子能量(不包含核间排斥能)

- 电子薛定谔方程中可略去作为常数的核间排斥能
求解后在将它简单地加到 E_{el} 上



电子排斥能 $\sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$ 和多个电子的坐标有关



各个电子的坐标无法分离



薛定谔方程需用近似方法求解



分子轨道理论的基本思路 和多电子原子的近似处理方法相似

把电子看作在核的骨架与其它电子共同形成的平均势场中独立地运动



建立单电子的哈密顿算符



求出单电子空间波函数(分子轨道)和相应的能级



根据电子填充原则，将电子依次填充到分子轨道，给出基态的电子组态



每个电子的运动状态：用单电子波函数(自旋-轨道)描述

$\text{自旋-轨道} = \text{分子轨道} \times \text{自旋波函数}$



总的电子波函数：单电子波函数的反对称化乘积
(自旋-轨道构成的斯雷特行列式)



1. 独立粒子近似

假设每个电子在核的骨架与其它电子形成的平均势场中独立运动

用有效函数 U 表示一个电子和其它电子之间的平均排斥能



单电子的哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}} + U$$

(这里略去了电子的下标 i)



2. 原子轨道线性组合成分子轨道

- 对分子，可采用线性变分法得到分子轨道和分子轨道能

设分子由 m 个原子构成



基函数(AO): $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ (每个原子各取一个AO)



线性变分函数: $\psi = \sum_{j=1}^m c_j \phi_j$

用单电子哈密顿算符求变分积分，可得到 m 阶的久期行列式
给出 m 个能量近似值(分子轨道能)和近似波函数(分子轨道)



分子轨道(MO): $\psi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} \phi_j \quad i = 1, 2, \dots, m$

每个分子轨道有一套组合系数



2. 原子轨道线性组合成分子轨道

- 原子轨道线性组合成分子轨道 (LCAO-MO)

采用 m 个AO作为基函数，得到 m 个MO，每个MO都是AO的线性组合

$$\begin{array}{c} \psi_i \\ \text{MO} \end{array} = \sum_{j=1}^m c_{ij} \begin{array}{c} \phi_j \\ \text{AO} \end{array} \quad i = 1, 2, \dots, m$$



2. 原子轨道线性组合成分子轨道

【实例】 H_2 的基态和激发态

- 单电子哈密顿算符

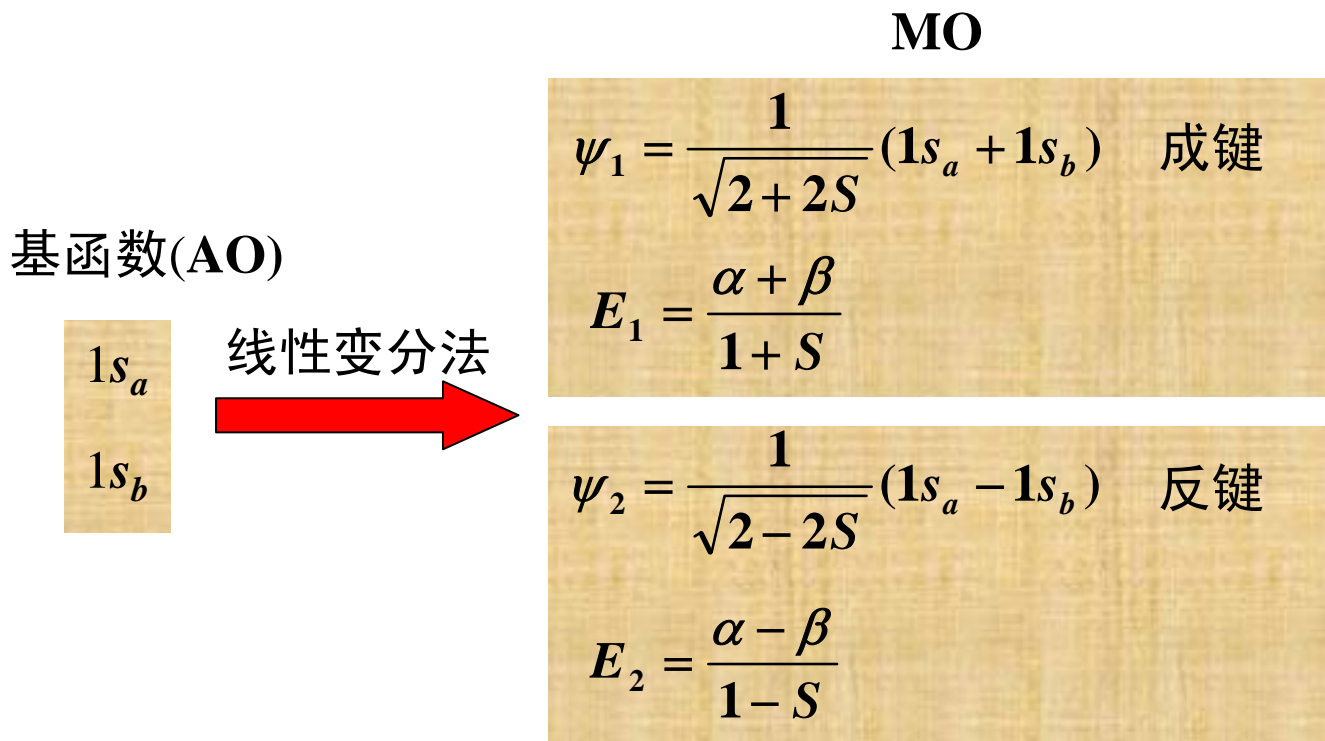
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_a} + U$$

与 H_2^+ 的哈密顿算符 $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_a} + \frac{1}{R}$ 之间的差异:

- 1) 少了核间排斥能 $1/R$ ，该项为常数，可在求解后加到能量中去
- 2) 多了电子平均排斥能 U



2. 原子轨道线性组合成分子轨道



以上结果和 H_2^+ 在形式上相同，区别在于：

- 1) 计算 α 、 β 积分时所用的哈密顿算符不同
- 2) 计算 S 积分时所用的平衡核间距不同



2. 原子轨道组合成分子轨道的原则



对 H_2^+ ，除了基态和第一激发态，如何得到能量更高的分子轨道？



线性变分法给出的近似波函数的数目等于基函数的数目

若让每个原子提供多个AO作为基函数，可得到更多的MO



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

【实例】 H_2^+ 的 6 个能量最低的 σ 分子轨道

- 基组(含6个AO): $(1s)_a, (2s)_a, (2p_z)_a; (1s)_b, (2s)_b, (2p_z)_b$

以分子轴为z轴

每个原子各取 3 个能以“头碰头”方式重叠的原子轨道(σ 键)

- 线性变分法将给出6个能量最低的 σ 分子轨道以及相应的轨道能



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

$$\psi_i = [c_{i1}(1s)_a + c_{i2}(2s)_a + c_{i3}(2p_z)_a] + [c_{i4}(1s)_b + c_{i5}(2s)_b + c_{i6}(2p_z)_b]$$

- 电子占据最低的两个分子轨道之一时

H_2^+ 离解后形成 $1s$ 氢原子



预期 $(1s)_a$ 、 $(1s)_b$ 的系数比其它原子轨道大得多



让其它系数为0 (近似处理)

$$\psi_1 = c_{11}(1s)_a + c_{14}(1s)_b$$

$$\psi_2 = c_{21}(1s)_a + c_{24}(1s)_b$$



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

$$\psi_i = [c_{i1}(1s)_a + c_{i2}(2s)_a + c_{i3}(2p_z)_a] + [c_{i4}(1s)_b + c_{i5}(2s)_b + c_{i6}(2p_z)_b]$$

- 次低的两个分子轨道

分子离解后形成 $2s$ 氢原子



预期 $(2s)_a$ 、 $(2s)_b$ 的系数比其它原子轨道大得多



让其它系数为0 (近似处理)

$$\psi_3 = c_{32}(2s)_a + c_{35}(2s)_b$$

$$\psi_4 = c_{42}(2s)_a + c_{45}(2s)_b$$

- 类似地，最高的两个分子轨道

$$\psi_5 = c_{53}(2p_z)_a + c_{56}(2p_z)_b$$

$$\psi_6 = c_{63}(2p_z)_a + c_{66}(2p_z)_b$$

采取适当的组合方式后，不必将6个AO混和在一起进行线性变分



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

原子轨道组合成分子轨道的原则 (成键三原则)

以异核双原子分子 ab 为例

★ 两个原子各提供一个AO: ϕ_a, ϕ_b

→ MO: $\psi = c_a\phi_a + c_b\phi_b$

★ 久期方程

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



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

$$\star \quad H_{aa} = \alpha_a \quad H_{ab} = H_{ba} = \beta$$

$$H_{bb} = \alpha_b$$

$$S_{aa} = S_{bb} = 1 \quad S_{ab} = S_{ba} = S$$

(在平衡核间距, 数值很小, 可视为0)

★ 久期方程可简化为

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



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

★ 假设 $\alpha_a > \alpha_b$

解久期方程，得

$$E_1 = \alpha_b - h$$

$$E_2 = \alpha_a + h$$

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

★ 根据 E_1 和 E_2 ，解关于组合系数 c 的线性齐次方程组

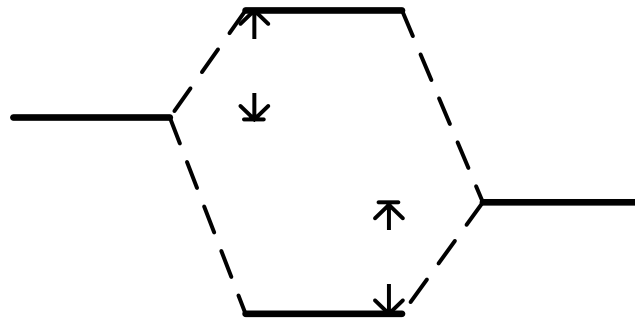
$$\frac{c_{a1}}{c_{b1}} = \frac{-\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + h}$$

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



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

★ 分子轨道能级图





3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

★ $\psi = c_a\phi_a + c_b\phi_b$ 组合系数 c_a 和 c_b 的意义

MO应满足归一化条件

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

↓ 忽略掉重叠积分S

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

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



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

(1) 能量相近原则

能量相近的AO才能组合成有效的MO，越近越好

如果AO的能量差很大 $(\alpha_a - \alpha_b) \gg 2|\beta|$

$$h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right] \approx 0$$



$$E_1 = \alpha_b - h \approx \alpha_b$$

$$E_2 = \alpha_a + h \approx \alpha_a$$



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

$$\left| \frac{c_{a1}}{c_{b1}} \right| = \left| \frac{-\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + h} \right| \ll 1 \rightarrow \psi_1 \approx c_{b1} \phi_b$$

$$\left| \frac{c_{b2}}{c_{a2}} \right| = \left| \frac{\beta}{(\alpha_a - \alpha_b) + h} \right| \ll 1 \rightarrow \psi_2 \approx c_{a2} \phi_a$$

AO能量相差很大时，MO和两个AO基本相同,不能有效成键



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

(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

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

只有在重叠区域， ϕ_a 和 ϕ_b 的乘积 $\neq 0$

重叠程度越大， $|\beta|$ 越大， $h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right]$ 越大

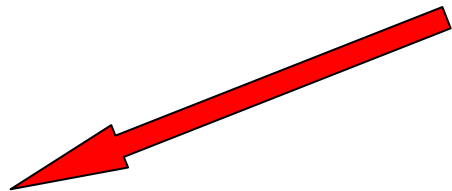
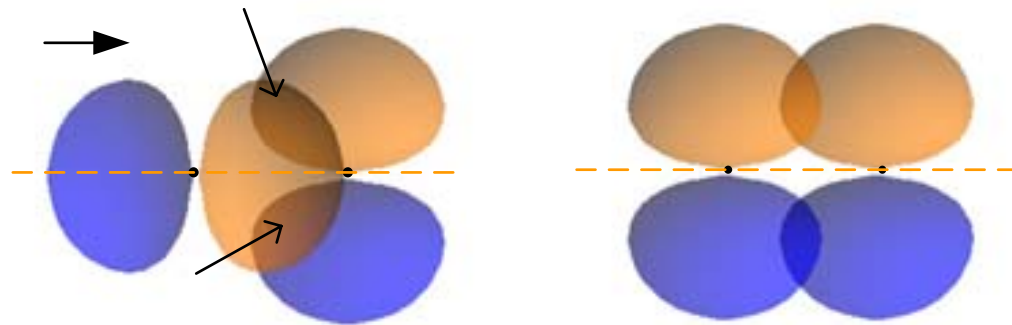
成键轨道能量 $E_1 = \alpha_b - h$ 越低



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

(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



在 V_1 任意一点， V_2 区域中都有对应一点，使得 $\phi_a \cdot \phi_b$ 的大小相等、符号相反

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

求 β 时， V_1 和 V_2 区域的积分值正好相互抵消， $\beta=0 \Rightarrow h=0 \Rightarrow \begin{matrix} E_1 = \alpha_b \\ E_2 = \alpha_a \end{matrix}$



3. 原子轨道组合成分子轨道的原则

小结

$$\begin{array}{l} E_1 = \alpha_b - h \\ E_2 = \alpha_a + h \end{array} \quad h = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_a - \alpha_b)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_a - \alpha_b) \right]$$

成键三原则中

对称性匹配原则：最重要，否则 $\beta=0$ ，不能成键

能量相近原则和最大重叠原则：决定了成键效果

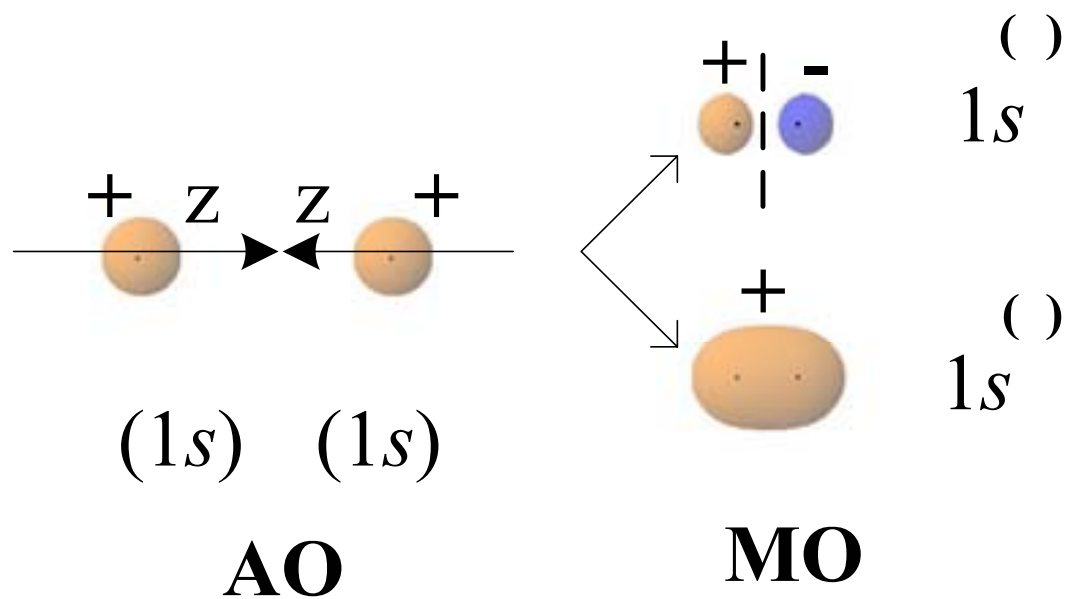
能量越接近， $|\beta|$ 在成键中发挥的作用越大
重叠越大， $|\beta|$ 越大



成键轨道能量越低，成键效应越强

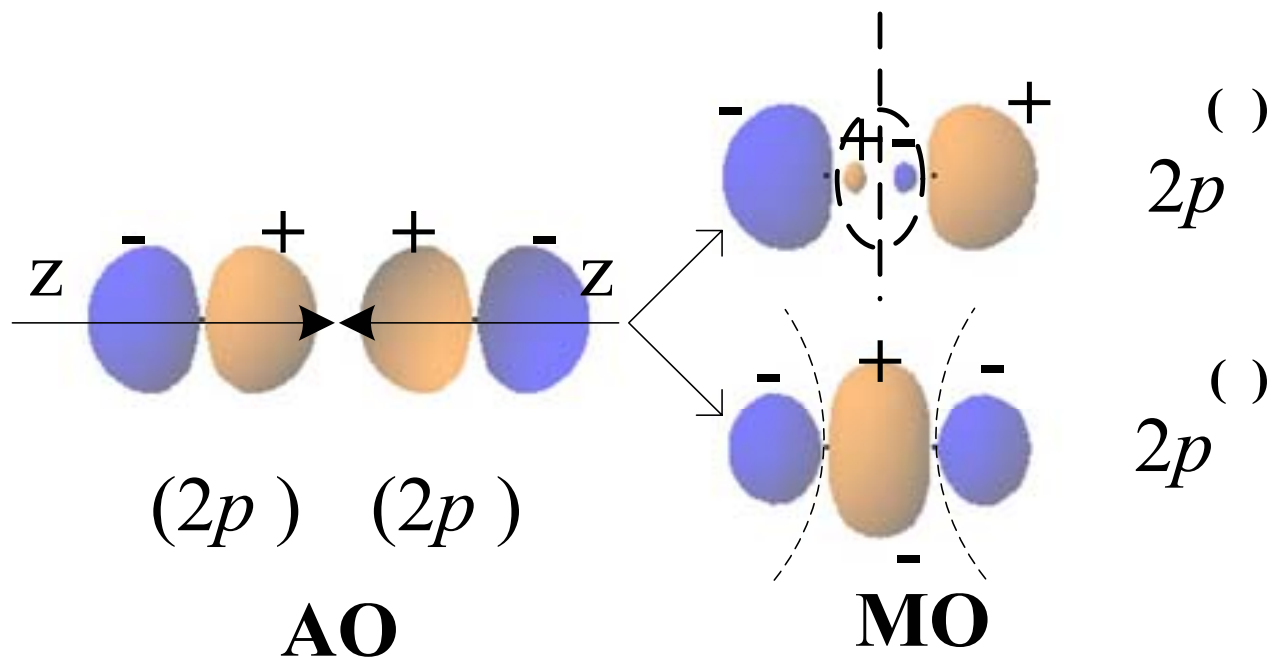


4. 双原子分子轨道的类型



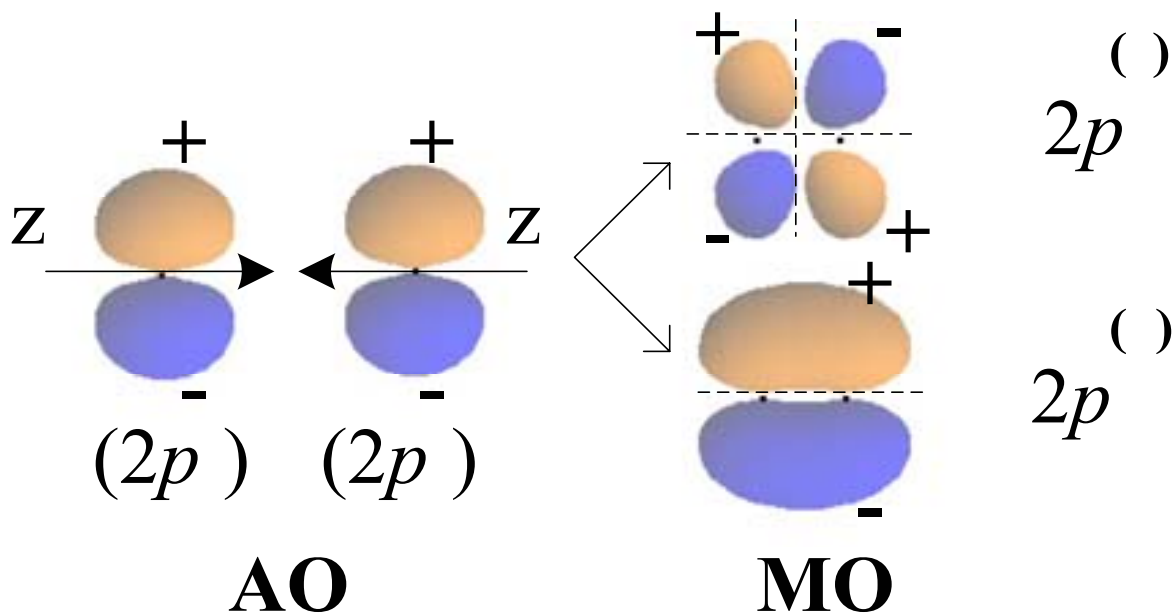


4. 双原子分子轨道的类型





4. 双原子分子轨道的类型





4. 双原子分子轨道的类型

● 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

● π MO

AO以“肩并肩”方式重叠

通过分子轴有一个节面，MO对该节面进行镜面反映时呈反对称

● 反键轨道有一个垂直于分子轴的节面

(若为同核双原子,该节面通过对称中心)



4. 双原子分子轨道的类型

对于同核双原子分子(有对称中心)

● 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
反键轨道是中心反对称的, 用“u”表示

● π MO

成键轨道为“u”

反键轨道为“g” (和 σ MO相反)

注意: 异核双原子没有对称中心, 因而没有 g, u 之分



5. 双原子分子轨道的符号

(1) 同核双原子分子

● 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“*”



在符号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)



5. 双原子分子轨道的符号

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

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

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

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

$\pi 2p_x$ 和 $\pi 2p_y$ 能量相同，是两个简并的MO，可合写成 $\pi 2p$

$\pi^* 2p_x$ 和 $\pi^* 2p_y$ 可合写成 $\pi^* 2p$

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



5. 双原子分子轨道的符号

● 按对称性编号

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



5. 双原子分子轨道的符号

(2) 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...



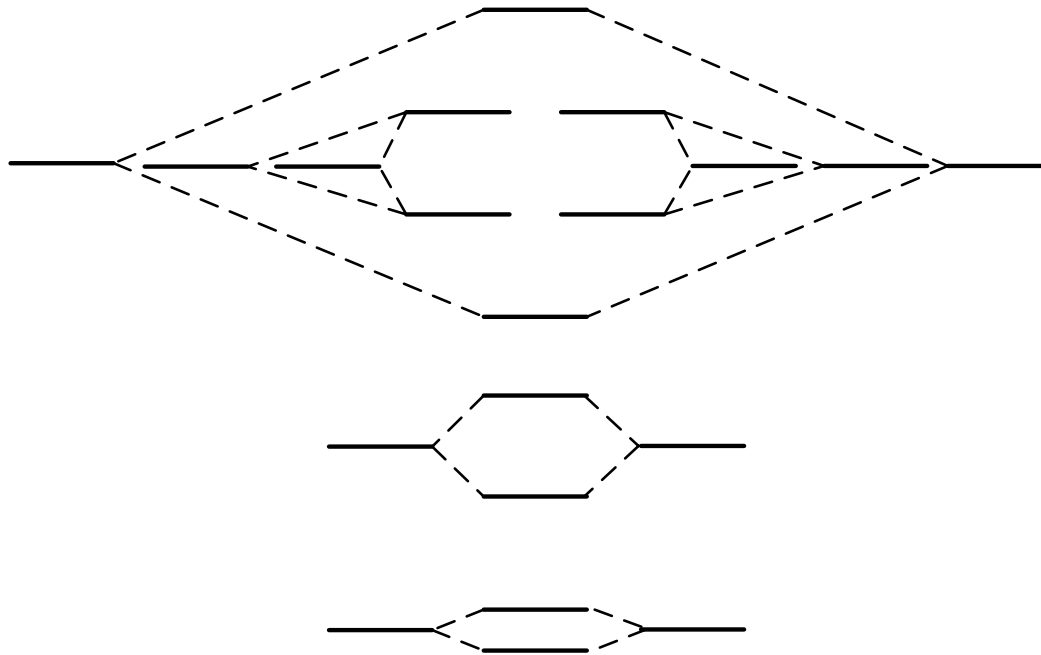
5. 双原子分子轨道的符号

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



6. 同核双原子分子的MO能级顺序

(1) $O_2 \rightarrow F_2$ 的MO能级顺序



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

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



6. MO能级顺序

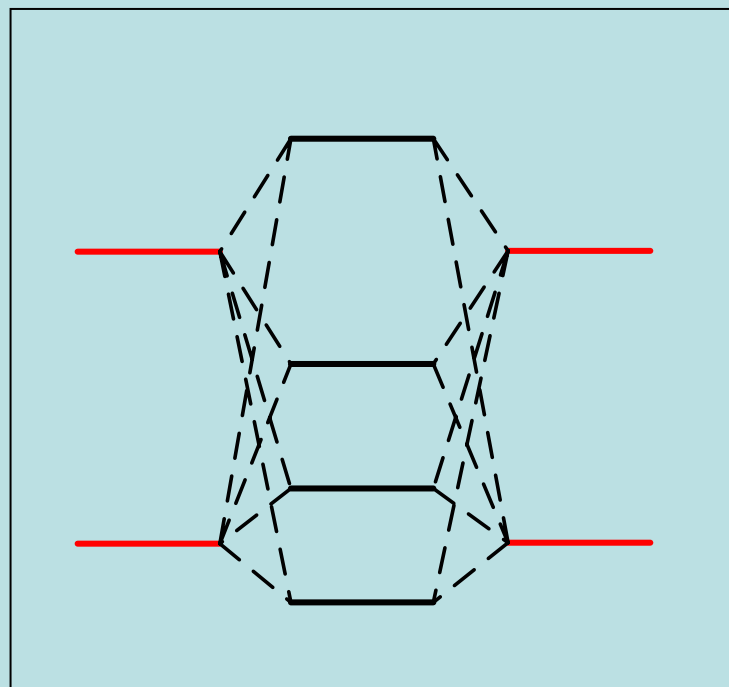
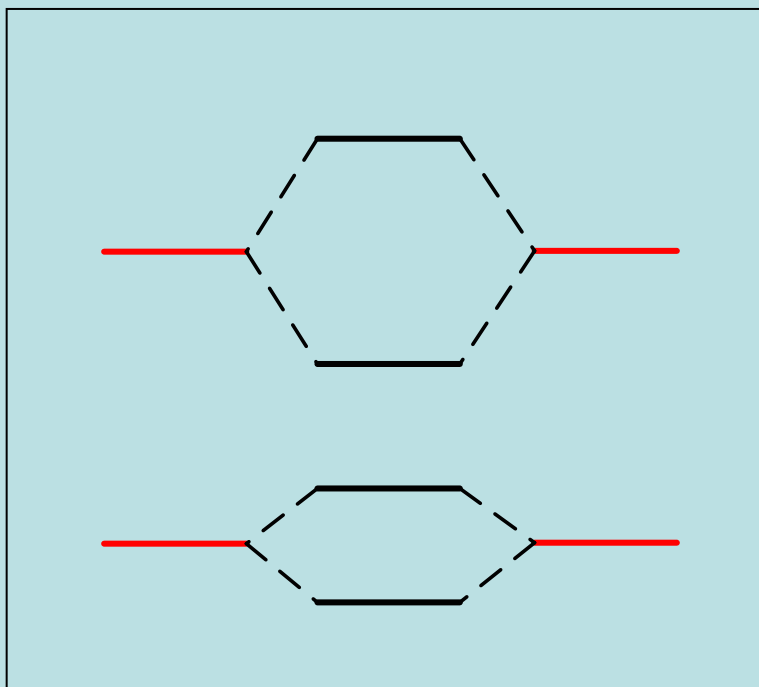
(2) $H_2 \rightarrow N_2$ 的MO的能级顺序

H原子: $2s$ 和 $2p_z$ 轨道能量相同, 对称性一致

He \rightarrow N原子: $2s$ 和 $2p_z$ 轨道能量接近, 对称性一致



应由两个原子各提供 2 个原子轨道 ($2s, 2p_z$), 组成4个分子轨道





6. MO 能级顺序



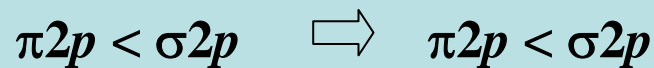
对于 $H_2 \rightarrow N_2$

$\sigma 2s$ 、 $\sigma^* 2s$ 混入了较多 $2p_z$ 轨道的成分

$\sigma 2p$ 、 $\sigma^* 2p$ 则混入较多 $2s$ 轨道成分



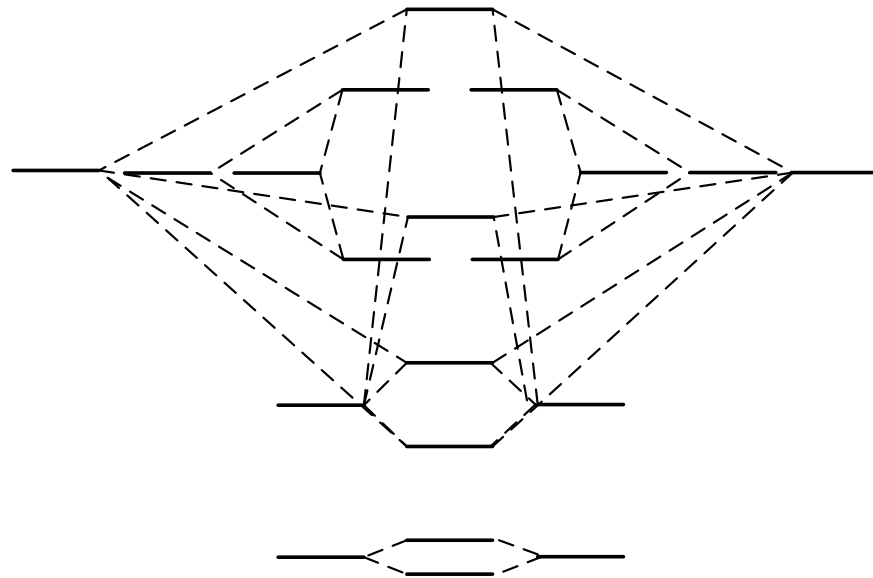
能级顺序发生变化:





6. MO 能级顺序

H₂ → N₂ 的 MO 的能量顺序



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

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



7. 电子填充原则

将电子填充到分子轨道上

填充时应满足：能量最低原则；保里原理；洪特规则。



分子基态的电子构型(电子组态)



8. 分子轨道理论的要点

(1) 单电子近似

每个电子在核骨架和其它电子形成的平均势场中运动

每个电子的运动状态用单电子波函数描述

单电子波函数 = 单电子空间波函数 \times 自旋波函数

单电子空间波函数称为**分子轨道**

分子轨道的能量称为**分子轨道能**

(轨道中电子在平均势场中运动的动能和势能之和)



7. 分子轨道理论的要点

(2) LCAO-MO

分子轨道用原子轨道的线性组合表示

(3) 成键三原则

能有效组成分子轨道的原子轨道应满足：

能量相近原则； 最大重叠原则； 对称性匹配原则

(4) 电子填充三原则

能量最低原则； 保里原理； 洪特规则

给出分子的基态电子构型



第二章 共价键理论和分子结构

§ 2-5 双原子分子的电子结构



1. 键级

电子在分子轨道上排布给出电子组态

根据电子组态，可判断化学键的 键级

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

n : 成键电子数

n^* : 反键电子数

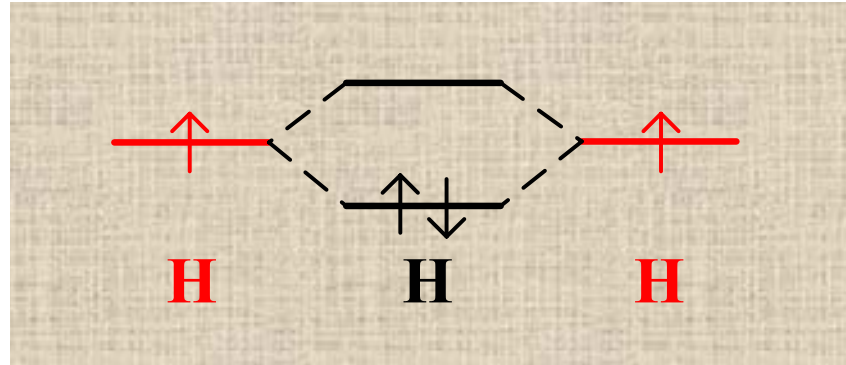
键级表示相邻原子间成键的强度

键级越大，则键长越小、键能越大



2. 同核双原子分子

(1) H_2



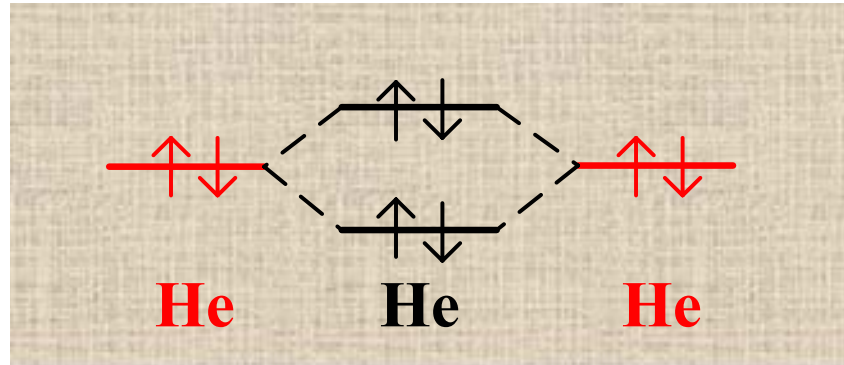
基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2$

(键级 = 1) σ 单键



2. 同核双原子分子

(2) He₂



基态He₂: 成键效应和反键效应相互抵消
不能形成化学键

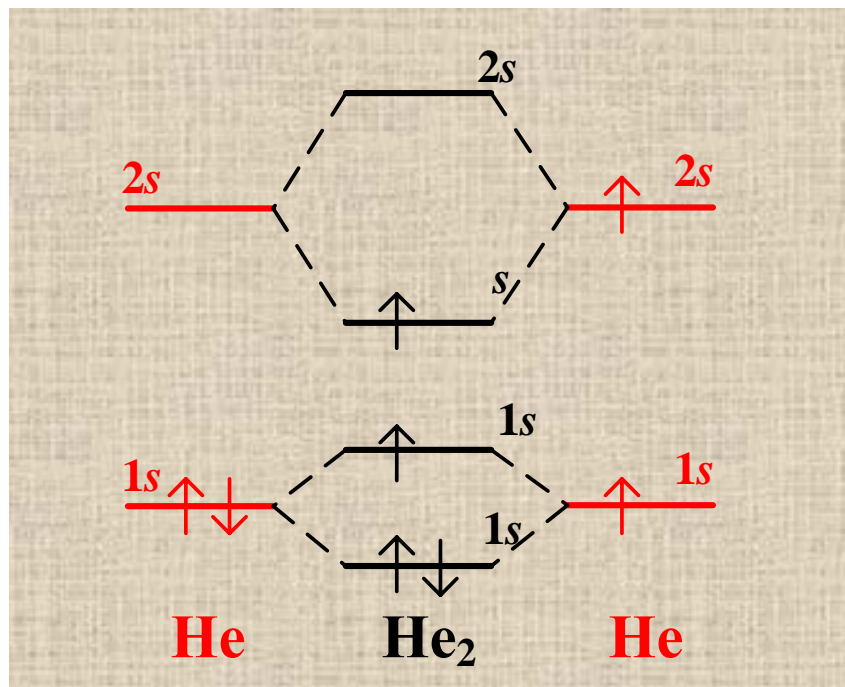
基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$

(键级 = 0)



2. 同核双原子分子

(反键MO上的电子激发至较高的成键MO → 第一激发态)



第一激发态 He_2 : 可以形成化学键

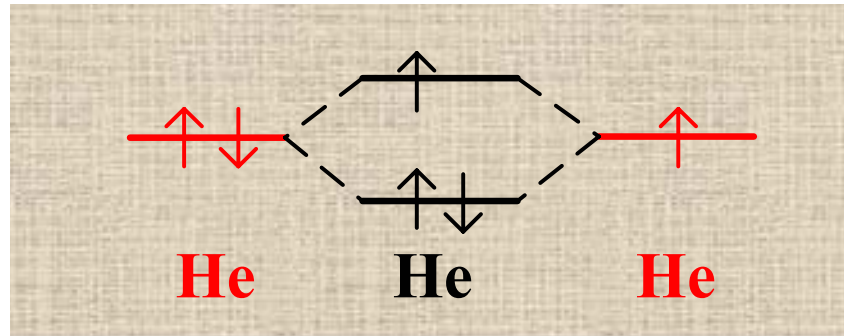
第一激发态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s) (\sigma 2s)$

(键级 = 1) 一个三电子 σ 键和一个单电子 σ 键



2. 同核双原子分子

(从 He_2 中去掉一个电子 $\rightarrow \text{He}_2^+$)



基态 He_2^+ : 可以形成化学键

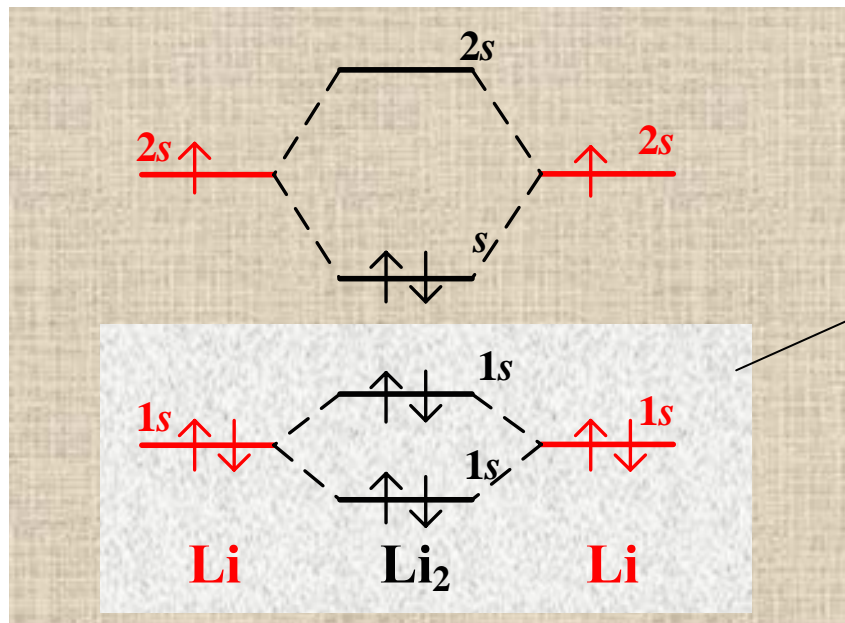
基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)$

(键级 = 1/2) 一个三电子 σ 键



2. 同核双原子分子

(3) Li_2



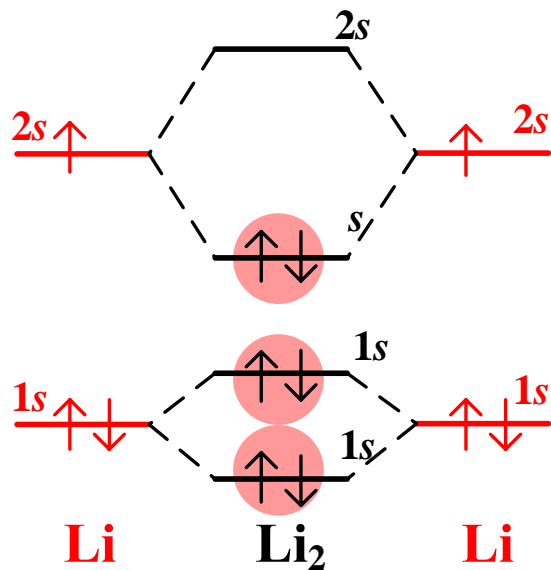
基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2$

或 $KK(\sigma 2s)^2$

Li 的内层电子 $1s^2(K)$ 不参与形成化学键
(键级 = 1) σ 键



2. 同核双原子分子



电子全部成对

电子磁矩相互抵消，总磁矩为0

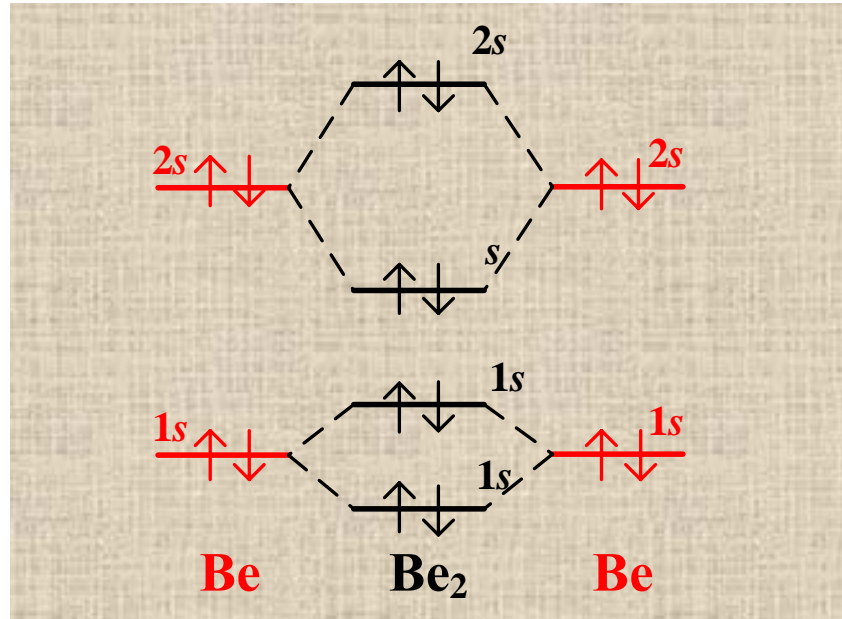


反磁性



2. 同核双原子分子

(4) Be_2



基态 Be_2 : 不能形成化学键

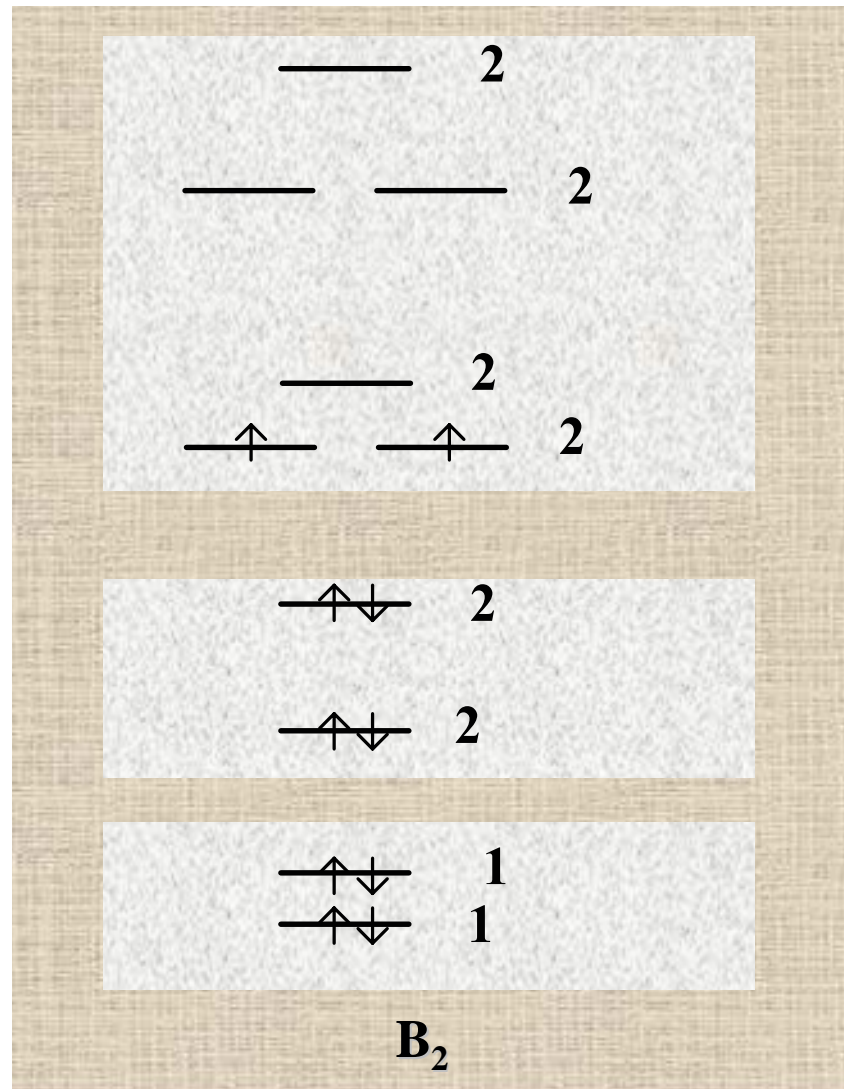
基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2$
或 $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2$

(键级 = 0)



2. 同核双原子分子

(5) B_2





2. 同核双原子分子

基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^2$

或 $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^2$

(键级 = 1) 两个单电子 π 键

有两个成单的 π 电子



顺磁性

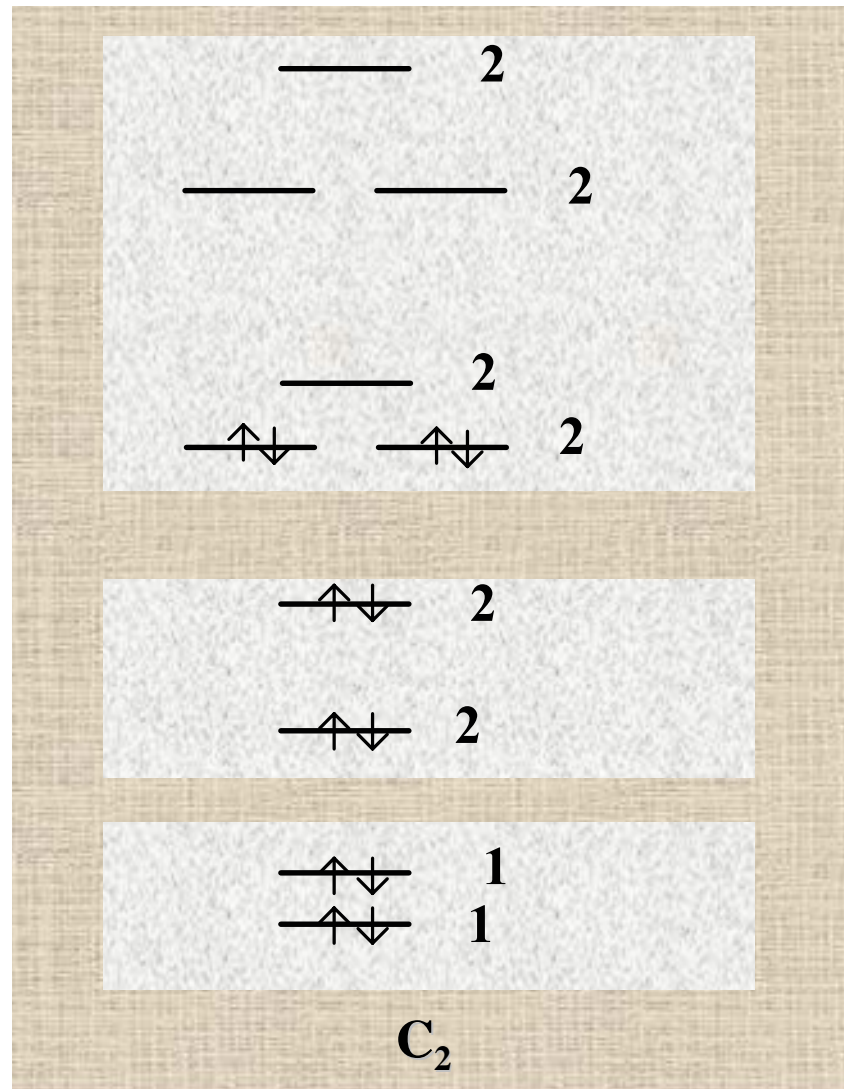
注意: $\pi 2p \Leftrightarrow \begin{cases} \pi 2p_x \\ \pi 2p_y \end{cases}$ $\pi^* 2p \Leftrightarrow \begin{cases} \pi^* 2p_x \\ \pi^* 2p_y \end{cases}$ (两个能量简并的MO)

$\sigma 2p \Leftrightarrow \sigma 2p_z$ $\sigma^* 2p \Leftrightarrow \sigma^* 2p_z$ (一个MO)



2. 同核双原子分子

(6) C_2





2. 同核双原子分子

基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4$

或 $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4$

(键级 = 2) 两个 π 键

无成单电子

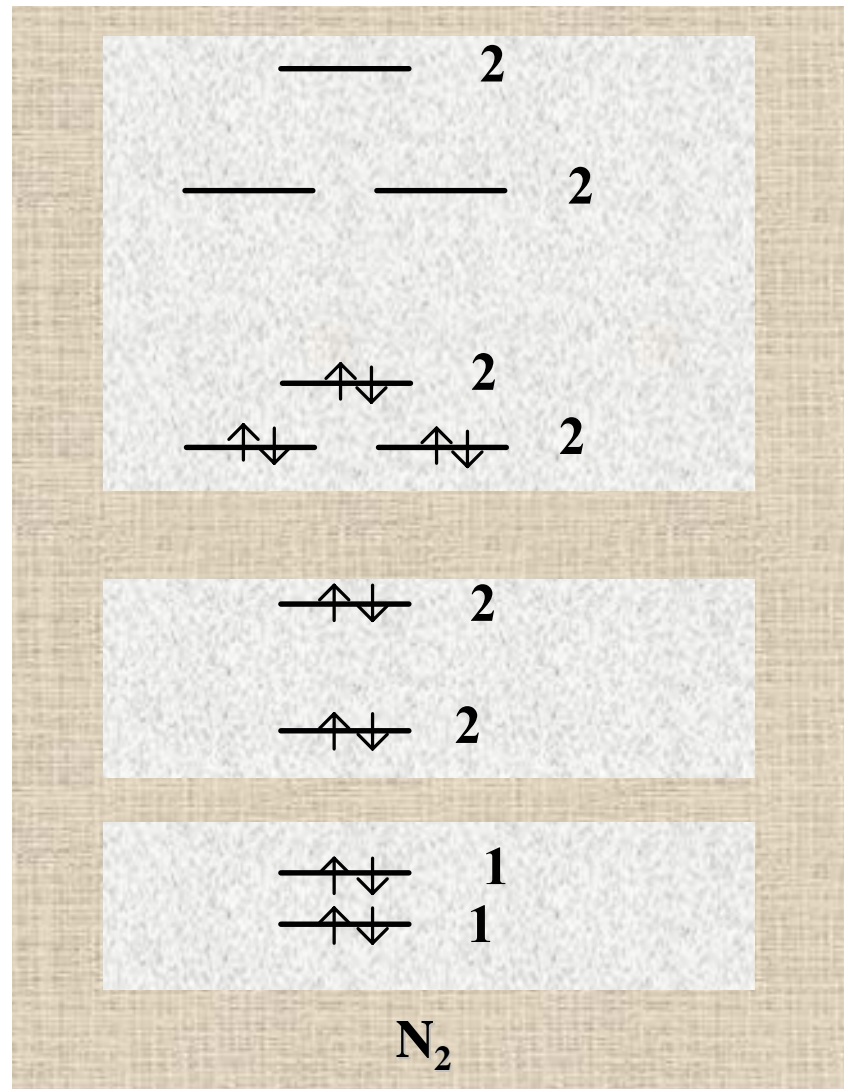


反磁性



2. 同核双原子分子

(7) N_2





2. 同核双原子分子

基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2$
或 $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2$

(键级 = 3) 一个 σ 键、两个 π 键

电子全部成对



反磁性

N_2 可以作为配体, 和金属离子形成络合物



N_2 中能量最高的是 $\sigma 2p$ 电子, 电子云集中在分子两端



N_2 采用端基配位



2. 同核双原子分子

基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^2$
或 $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^2$

(键级 = 2) 一个 σ 键、两个三电子 π 键

2个未成对电子



顺磁性

三电子 π 键的键级为1/2, 比双电子 π 键弱

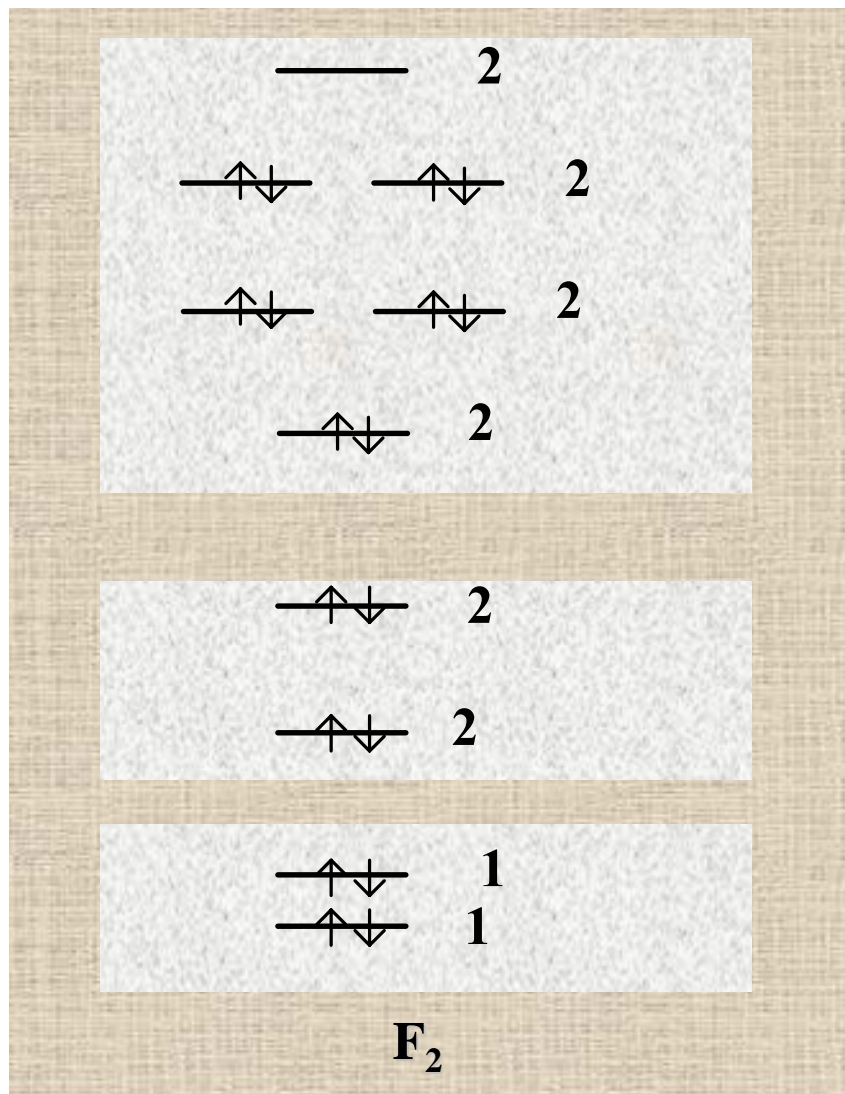


O_2 的化学性质比 N_2 活泼, 容易失去电子形成 O_2^+



2. 同核双原子分子

(9) F_2





2. 同核双原子分子

基态的电子组态: $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^4$
或 $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^4$

(键级 = 1) 一个 σ 键

电子全部成对



反磁性



2. 同核双原子分子

(10) Ne_2



(键级 = 0)

(11) Na_2

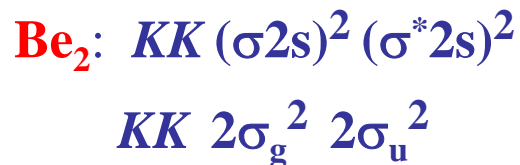
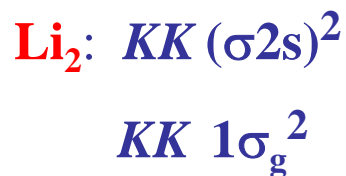
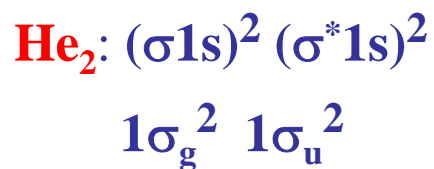


(键级 = 1)



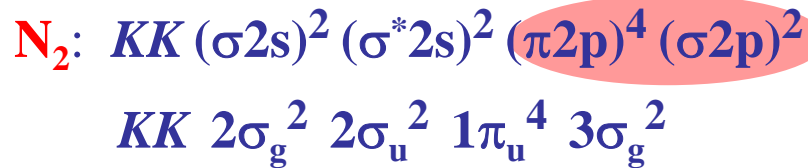
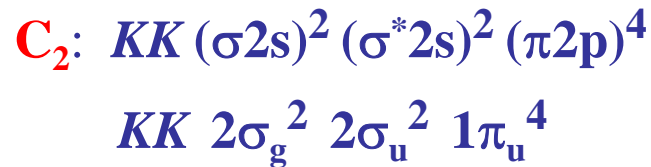
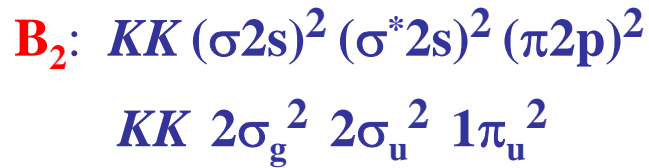
2. 同核双原子分子

基态H₂-F₂的电子组态

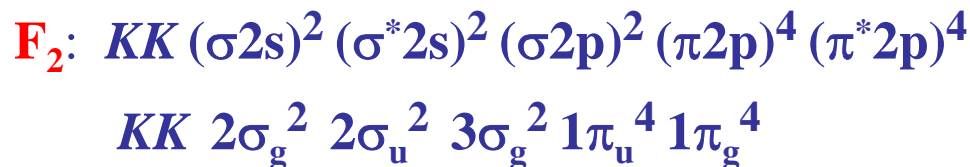
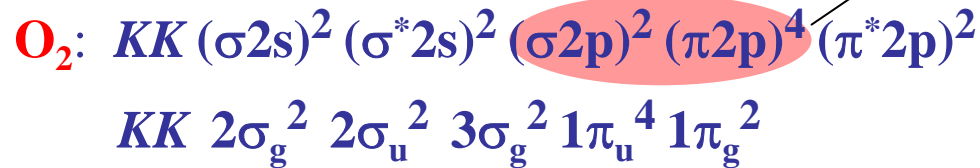




2. 同核双原子分子



顺序相反





3. 异核双原子分子

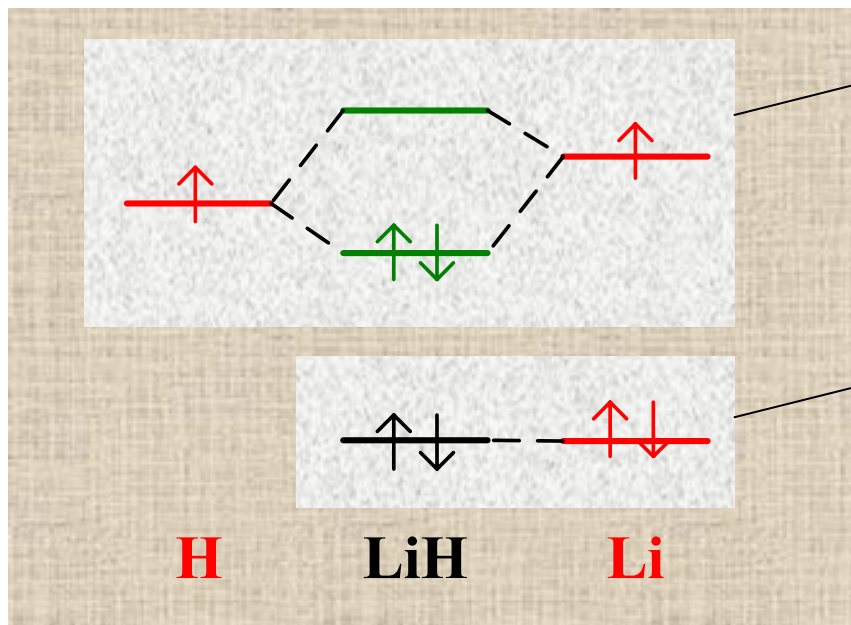
异核双原子分子:

- 不具有中心对称性
- 原子的电负性不同，共价键具有极性



3. 异核双原子分子

(1) LiH



氢的 $1s$ AO和锂的 $2s$ AO能量相近



组成1个成键轨道和1个反键轨道

最低的 1σ MO近似为Li的 $1s$ AO



非键轨道

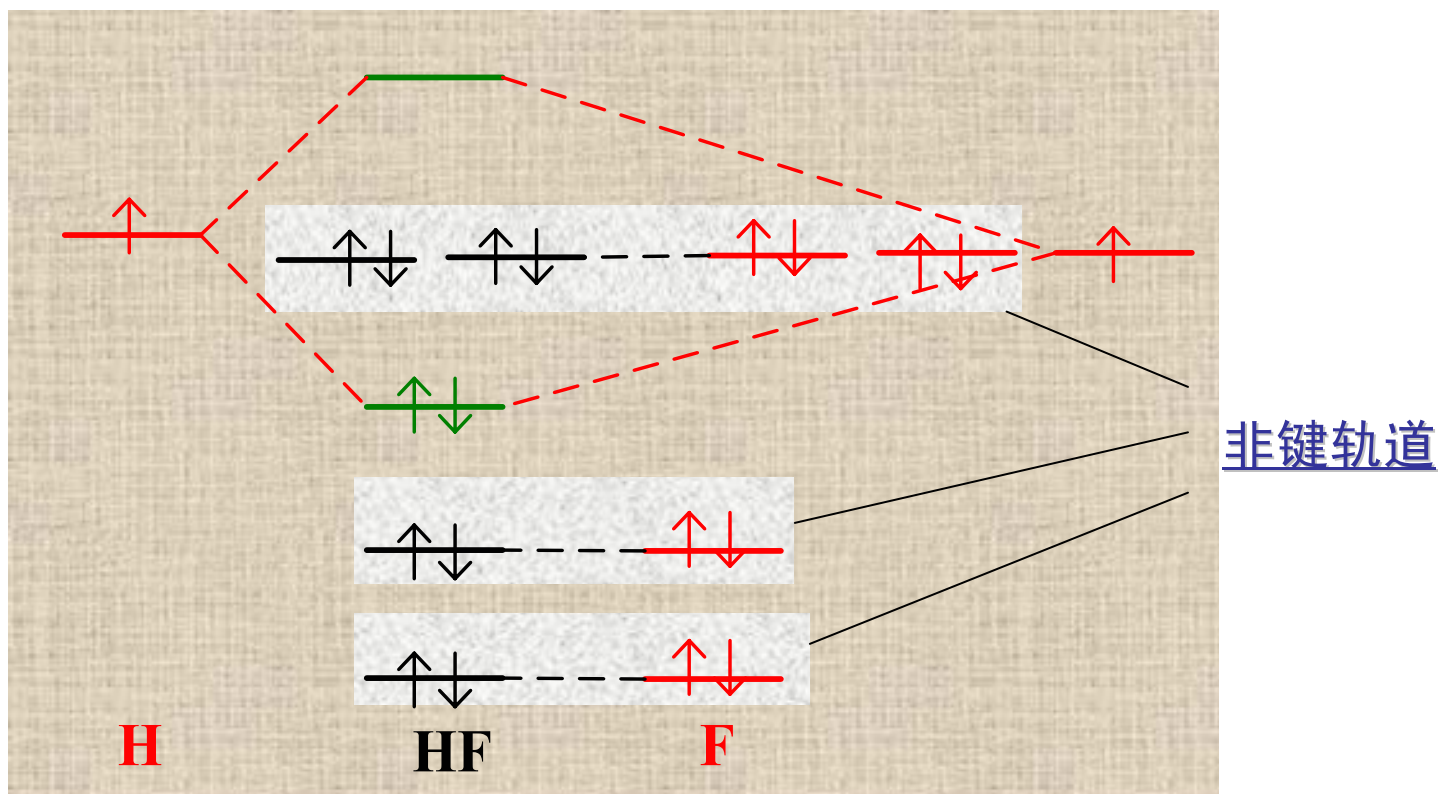
基态的电子组态: $1\sigma^2 2\sigma^2$
或 $K 2\sigma^2$
(键级 = 1)

K 表示Li原子的 $(1s)^2$



3. 异核双原子分子

(2) HF



基态的电子组态: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$

或 $K 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ K 表示F原子的 $(1s)^2$

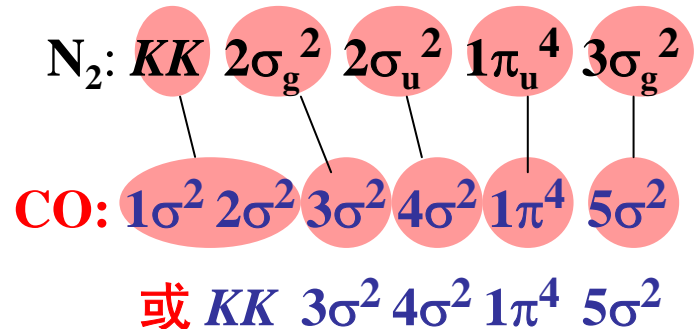
(键级 = 1)



3. 异核双原子分子

(3) CO

CO与N₂是等电子分子(14个电子), 电子结构相似



(键级 =3) 一个 σ 键、两个 π 键



3. 异核双原子分子

C原子比O原子少2个电子



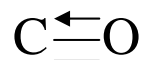
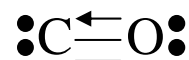
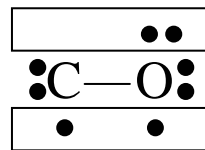
有一个 π 分子轨道上的电子完全由O原子提供



有一个 π 键为 π 配键



结构式:



CO以端基配位 (和 N_2 相似)

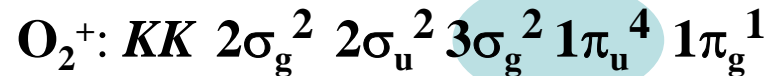


3. 异核双原子分子

(4) NO

NO与O₂⁺是等电子分子(15个电子)

MO能级顺序和N₂相反



(键级 =2.5) 一个σ键、一个π键、一个三电子π键



第二章 共价键理论和分子结构

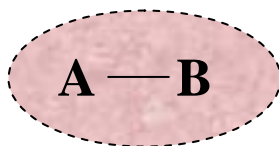
§ 2-6 杂化轨道理论



1. 定域分子轨道和离域分子轨道

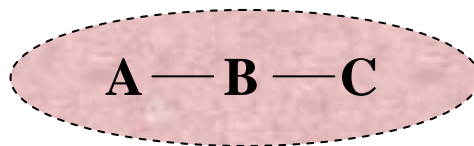
(1) 定域分子轨道:

双中心分子轨道，电子局限于两个原子附近运动



(2) 离域(非定域)分子轨道:

多中心分子轨道，电子在整个分子范围内附近运动



- 离域分子轨道可以合理解释和单个电子有关的性质

如：电子光谱、电离能



1. 定域分子轨道和离域分子轨道

- 离域分子轨道和化学中两个原子间的化学键的概念相冲突

HOH 和 HOCl

如果比较两个分子的成键MO，有很大区别

如果从化学键的角度看，两个分子的OH键能是相似的

生成热

大多数分子的生成热可解析为每个键的键能之和

在讨论和多个电子的集体行为有关的性质时，化学键更为方便

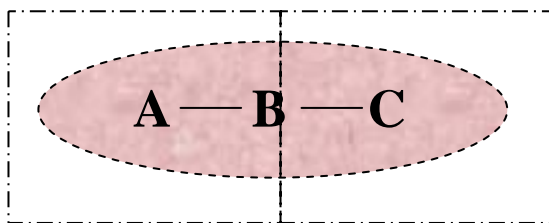
如：键能、键长、生成热、磁化率、偶极矩、电子密度等



1. 定域分子轨道和离域分子轨道

(3) 定域分子轨道模型:

将分子内的全部电子云按照定域分子轨道的区域重新划分



每个区域内电子云分布是在离域分子轨道上各个电子在该区域内的集体表现



这种集体表现和假定几个电子局限于该区域运动的表现相当

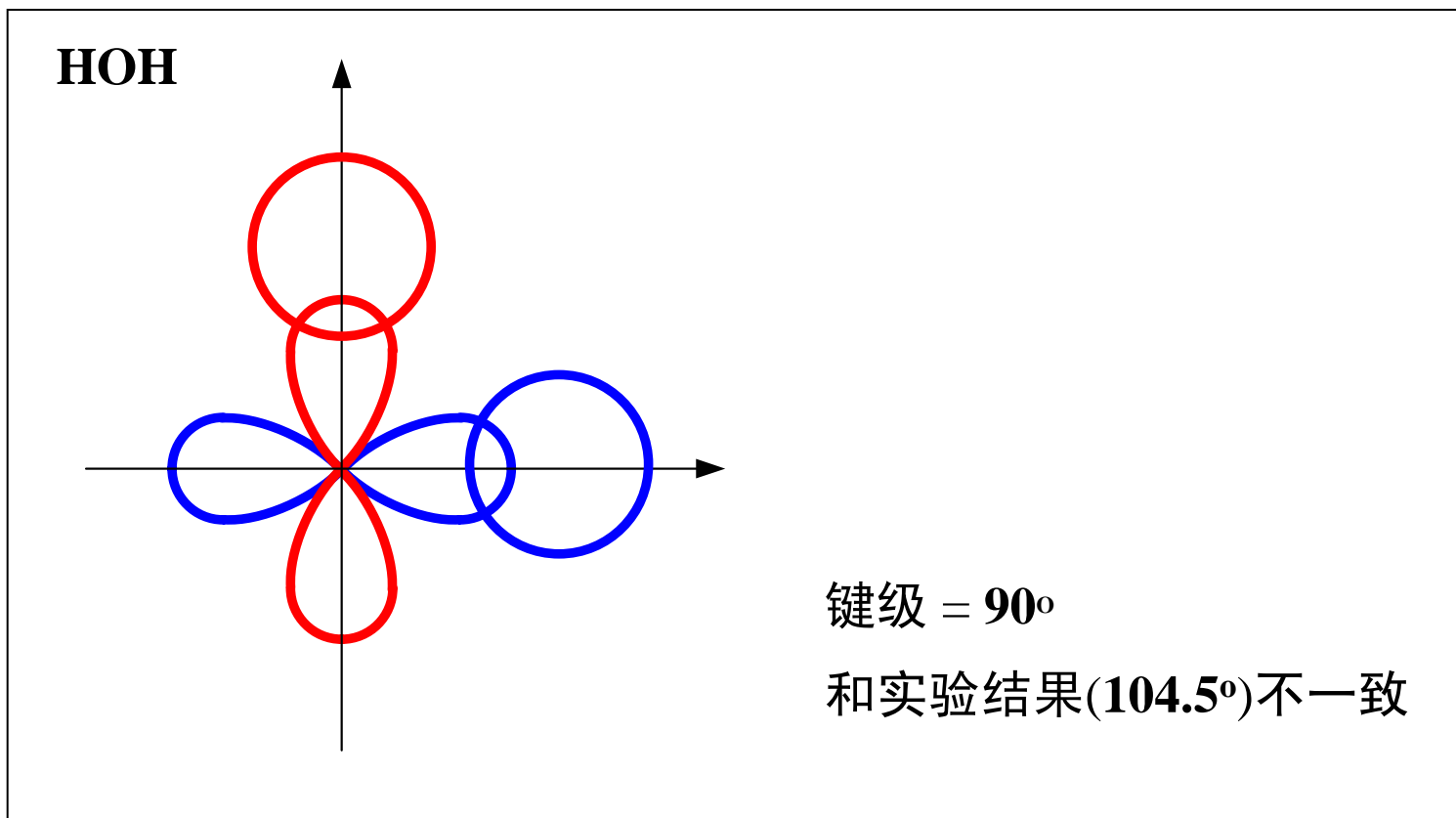


多中心分子轨道可以用双中心分子轨道代替或近似代替



1. 定域分子轨道和离域分子轨道

为了得到合理的定域分子轨道，原子轨道在参与成键时不是一成不变的





2. 杂化轨道

(1) 杂化(原子)轨道

- 同一原子的原子轨道的线性组合 (仍然是原子轨道)

n 个原子轨道组合, 给出 n 个杂化轨道

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

杂化轨道

参与杂化的原子轨道(采用实函数)

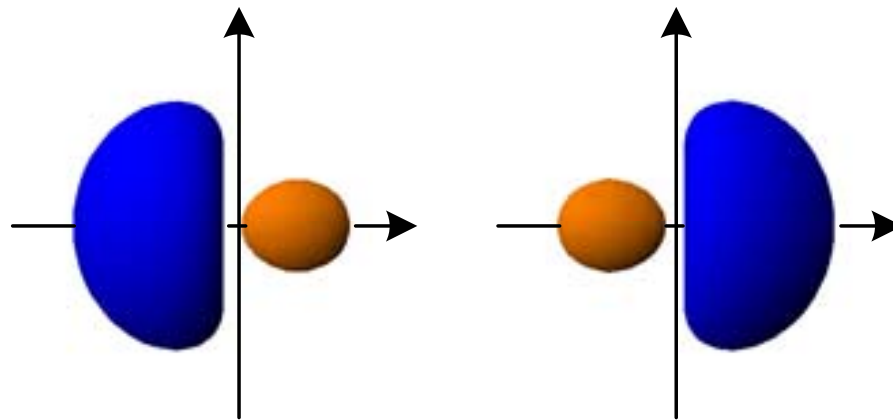
系数的平方代表 ϕ_j 在杂化轨道中所占的成分



2. 杂化轨道

- 参与杂化的原子轨道应具有相近的能量
- 杂化轨道的成键能力更强

(2 -2)





2. 杂化轨道

注意:

- 杂化会使孤立原子的能量升高



孤立的原子并不会发生杂化

- 杂化轨道具有较强的成键能力，可以形成更稳定的化学键



只有在组成定域分子轨道时才使用杂化轨道



2. 杂化轨道

(2) 杂化轨道的基本原则

- 杂化轨道的归一性

$$\int \phi_i' \phi_i' d\tau = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad \phi_i' \text{ 为实函数}$$



$$c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + \dots + c_{in}^2 = \sum_{j=1}^n c_{ij}^2 = 1$$

	ϕ_1	ϕ_2	...	ϕ_n
ϕ_1'	c_{11}	c_{12}	...	c_{1n}
ϕ_2'	c_{21}	c_{22}	...	c_{2n}
...
ϕ_n'	c_{n1}	c_{n2}	...	c_{nn}

每行系数的平方和 = 1



2. 杂化轨道

- 杂化轨道的正交性

$$\int \phi'_i \phi'_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$



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

	ϕ_1	ϕ_2	...	ϕ_n
ϕ'_1	c_{11}	c_{12}	...	c_{1n}
ϕ'_2	c_{21}	c_{22}	...	c_{2n}
...
ϕ'_n	c_{n1}	c_{n2}	...	c_{nn}

任意两行对应系数的乘积加和 = 0



2. 杂化轨道

- 单位轨道贡献:

每个参与杂化的AO，在所有杂化轨道中所占成分之和必为单位1

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

	ϕ_1	ϕ_2	...	ϕ_n
ϕ_1'	c_{11}	c_{12}	...	c_{1n}
ϕ_2'	c_{21}	c_{22}	...	c_{2n}
...
ϕ_n'	c_{n1}	c_{n2}	...	c_{nn}

每列系数的平方和 = 1



2. 杂化轨道

★ 等性杂化

同一类型的原子轨道(s , p 或 d)在各杂化轨道中所占成分相同

同一类型的原子轨道：可能不止一个

如 sp^2 杂化, p 轨道所占成分是指 2个 p 轨道的成分之和



2. 杂化轨道

【例】 sp^2 等性杂化

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1' = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x + 0p_y \\ \phi_2' = \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \\ \phi_3' = \sqrt{\frac{1}{3}}s - \sqrt{\frac{1}{6}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y \end{array} \right.$$



2. 杂化轨道

● 归一性:

$$\phi_1' \quad \left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 + 0^2 = 1$$

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

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



2. 杂化轨道

● 正交性:

如, ϕ_1' 和 ϕ_2' 彼此正交

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

● 单位轨道贡献:

如, p_x 轨道在三个杂化轨道中的成分之和为

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



2. 杂化轨道

●等性杂化:

	s 轨道	p 轨道
ϕ_1'	$\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$	$\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 + 0^2 = \frac{2}{3}$
ϕ_2'	$\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$	$\left(-\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 = \frac{2}{3}$
ϕ_3'	$\left(\sqrt{\frac{1}{3}}\right)^2 = \frac{1}{3}$	$\left(-\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 + \left(-\sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 = \frac{2}{3}$



第二章 共价键理论和分子结构

§ 2-7 离域 π 键和共轭分子结构



- 多原子分子的实际计算往往采用实验确定的键长和键角

电子波函数和电子能量涉及多个参数 (键长和键角)

要通过完全的计算确定平衡时的几何构型, 非常烦琐和复杂

- 多原子分子的分子轨道法处理

(a) 半经验方法

采用**近似**的分子哈密顿算符, 计算中借助实验数据确定参数

如 平面共轭分子的**休克尔分子轨道法**处理

(b) 从头计算法

采用**正确**的分子哈密顿算符, 不依赖实验数据进行求解

如 分子的**哈特里-福克自洽场方法**



- σ MO和 π MO的定义

- (a) 线性分子

- σ MO 对分子轴呈圆柱型对称

- π MO 对通过分子轴的一个平面的反映呈反对称

- (b) 平面非线性分子

- 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



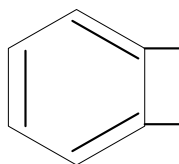
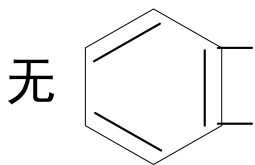
1. 共轭现象

定域分子轨道模型对某些分子不完全适用



C=C 比一般双键长； C—C 比一般单键短

典型反应是1,4加成，而不是1,2加成



异构体

倾向于发生取代反应，而不是加成反应



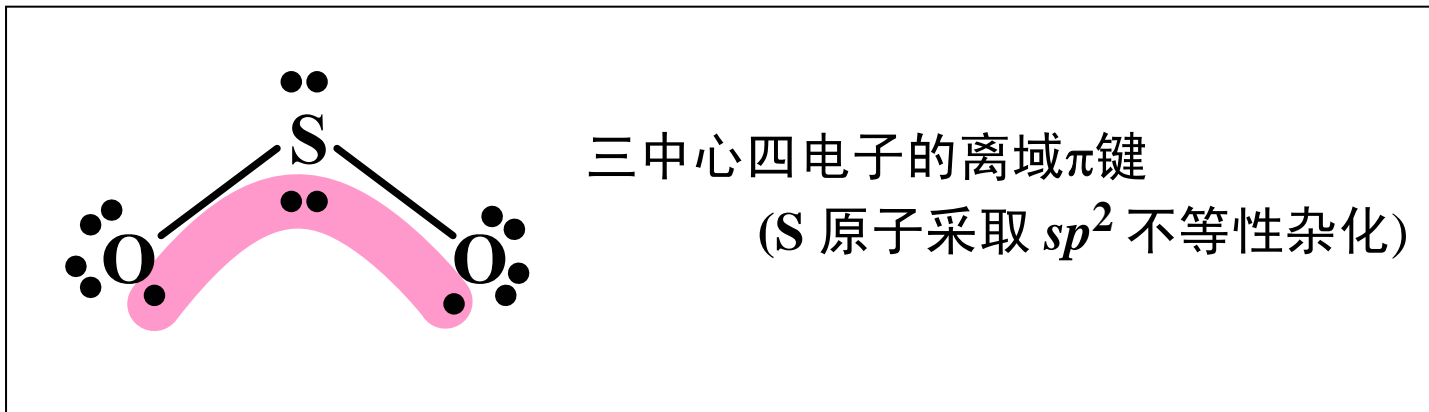
1. 共轭现象

- 共轭现象:

分子无法完全采用定域分子轨道，仍需部分采用离域分子轨道
(共轭分子)

- 共轭分子中的特性:

分子中存在离域 π 键 (大 π 键)





2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

休克尔分子轨道 (Hückle Molecular Orbit, HMO) 理论

- 广泛应用于有机共轭分子的稳定性、化学反应活性和电子光谱分析
- 半经验方法，可以使计算得到很大简化



2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

(1) σ - π 电子分离

把 σ 电子和 π 电子分开考虑

σ 轨道和 π 轨道对称性不一致

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

(2) π 电子近似

把原子核和 σ 电子冻结为“分子实”

π 电子在核和 σ 电子形成的有效势场中运动



2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

(3) 单电子近似

对 π 电子之间的排斥进行平均处理，给出单 π 电子哈密顿算符
每个 π 电子的运动状态用一个单电子波函数来描述

(单电子波函数的空间部分即为 π 分子轨道)

(4) LCAO-MO 近似

将 π MO 表示成 AO 轨道的线性组合

$$\psi = \sum_{j=1}^n c_j \phi_j \quad (n \text{ 为参与共轭的C原子数目})$$

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。



2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

(5) 休克尔近似

按照线性变分法的处理步骤，可得到

- 关于系数 c 的齐次线性方程组

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

- 久期方程

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



2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

休克尔理论针对久期方程中的积分做简化处理

(a) 库仑积分 α

$$H_{ii} = \int \phi_i \hat{H} \phi_i d\tau = \alpha \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

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 α

(如果所有C原子都是等价的，这不是近似)

α 近似为 $2p_z$ 电子的平均能量

α 根据实验数据确定，不直接进行计算

(不需要知道单电子哈密顿算符的具体形式)



2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

(b) 键积分 β

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

非键连的C原子在空间上分离较远，重叠少，可以忽略

键连原子间 π 键的性质由 β 决定

β 称为成键参量(负值)，其数值根据实验确定



2. 休克尔分子轨道(HMO)理论的基本要点

(c) 重叠积分

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

AO的归一性

忽略不同C原子之间的重叠

(由于紧邻的C原子间仍有重叠，这不是好的近似)

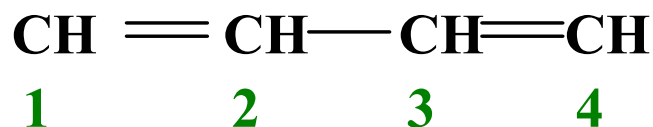


3. 休克尔行列式

根据休克尔近似，可对平面共轭分子的久期方程进行简化

【示例】 丁二烯

- 对共轭 C 原子编号



- 根据休克尔近似，有

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = \alpha$$

$$H_{12} = H_{23} = H_{34} = \beta$$

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = 1$$

$$\text{其它积分} = 0$$



3. 休克尔行列式

- 简化后的久期方程为

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

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

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



3. 休克尔行列式

简化后，久期方程中的行列式

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix}$$

称为休克尔行列式

符号： $D_n(\chi)$

(n 为行列式的阶，等于共轭C原子数)



3. 休克尔行列式

★ 休克尔行列式的书写原则

对参与共轭的C原子编号，行列式的阶等于共轭C原子数

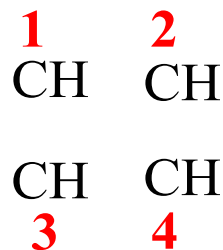
- 主对角线上的元素都为 χ
- 对于相邻的C原子 i 和 j ，行列式中的元素 $D_{ij} = D_{ji} = 1$
- 行列式中剩余的其它元素为0



3. 休克尔行列式

【例题】环丁二烯的休克尔行列式

- 编号



可随意编号

由此写出休克尔行列式虽然形式不同，但根据行列式的性质，可证明它们是等价的

- 休克尔行列式

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



3. 链式共轭烯烃的HMO法处理

链式共轭分子: $\text{CH}_2 - (\text{CH})_{n-2} - \text{CH}_2$

(1) 休克尔行列式的通式

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

(形式为连行列式，其中略写了等于0的元素)



3. 链式共轭烯烃的HMO法处理

(2) HMO的能量的通解

解久期方程 $D_n(\chi) = 0$, 得到

$$\chi_k = 2 \cos\left(\frac{k\pi}{n+1}\right) \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

对于 $k = \begin{cases} j \\ n+1-j \end{cases}$, χ_k 的值只相差一个负号

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

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



3. 链式共轭烯烃的HMO法处理

(3) HMO的系数的通解

对应于久期方程，HMO系数的方程组为

$$\begin{array}{rcl}
 \chi \cdot c_1 + 1 \cdot c_2 & & = 0 \\
 1 \cdot c_1 + \chi \cdot c_2 + 1 \cdot c_3 & & = 0 \\
 \dots & \dots & = 0 \\
 \dots & \dots & = 0 \\
 \dots & \dots & = 0 \\
 1 \cdot c_{n-2} + \chi \cdot c_{n-1} + 1 \cdot c_n & & = 0 \\
 1 \cdot c_{n-1} + \chi \cdot c_n & & = 0
 \end{array}$$

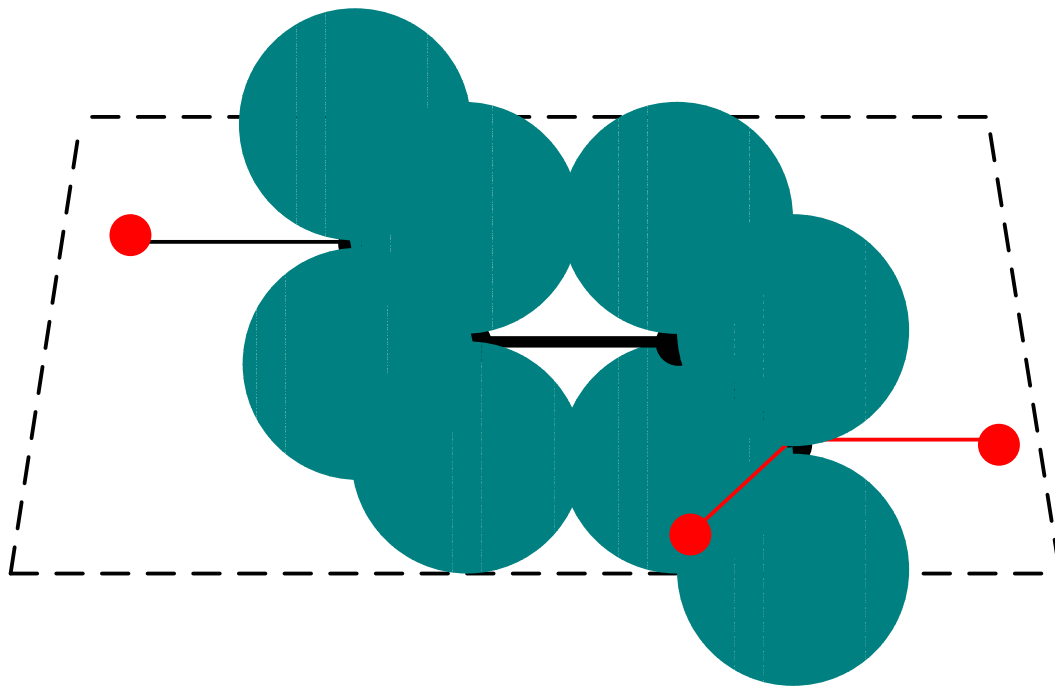
根据每个 χ 值都将解出一组HMO系数，HMO的通解为

$$\psi_k = \sum_{r=1}^n c_{kr} \phi_r \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

系数 $c_{kr} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{kr\pi}{n+1}\right)$



4. 链式共轭烯烃的实例：丁二烯





4. 链式共轭烯烃的实例：丁二烯

(1) HMO能量和函数形式

HMO的能量(由低到高)

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

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

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

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

相应的HMO

$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4$$

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

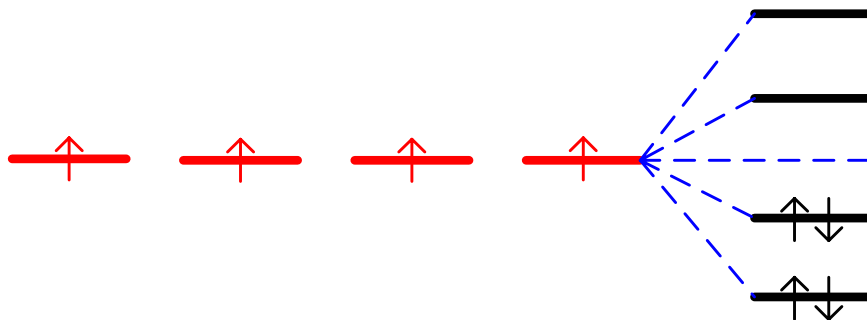
$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4$$

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



4. 链式共轭烯烃的实例：丁二烯

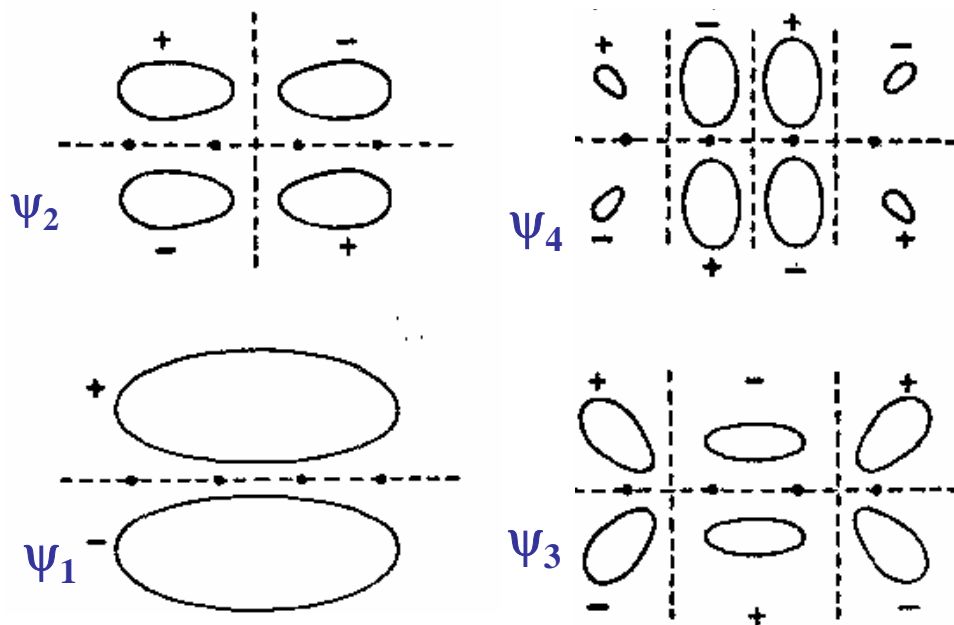
(2) HMO能级图





4. 链式共轭烯烃的实例：丁二烯

(3) HMO的形状



(界面图) 垂直于分子平面的剖面

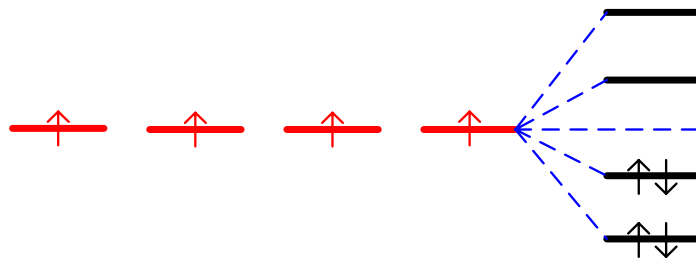


4. 链式共轭烯烃的实例：丁二烯

(4) 离域能

占据 **离域 π MO** 的4个 π 电子的总能量：

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





4. 链式共轭烯烃的实例：丁二烯

如果 C_1-C_2 以及 C_3-C_4 之间形成**定域 π MO**

4个 π 电子的总能量为

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





4. 链式共轭烯烃的实例：丁二烯

π 电子占据离域 π MO时的总能量

π 电子占据定域 π MO时的总能量

● 离域能

$$D_{E\pi} = E_{D\pi} - E_{L\pi}$$

$$= [4\alpha + 4.472\beta] - 4(\alpha + \beta)$$

$$= 0.472\beta$$

离域能是对分子体系起稳定化作用的能量

共轭体系越大,则离域能越负



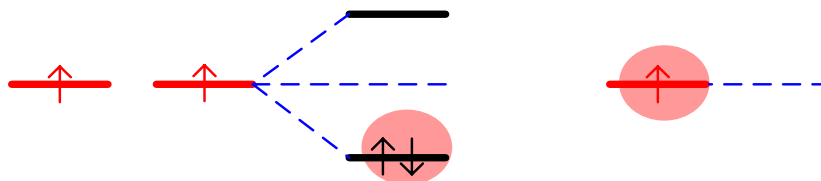
4. 链式共轭烯烃的实例：丁二烯

● $D_{E\pi} = E_{D\pi} - E_{L\pi}$

计算 $E_{L\pi}$ 时，应根据具体情况分析

【示例】

$$- E_{L\pi} = 2(\alpha + \beta) + \alpha$$





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

(1) 休克尔行列式的通式

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



5. 单环多烯共轭分子的HMO法处理

(2) HMO的能量的通解

解久期方程 $D_n(\chi) = 0$, 得到

$$\chi_k = 2 \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right) \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

↓

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

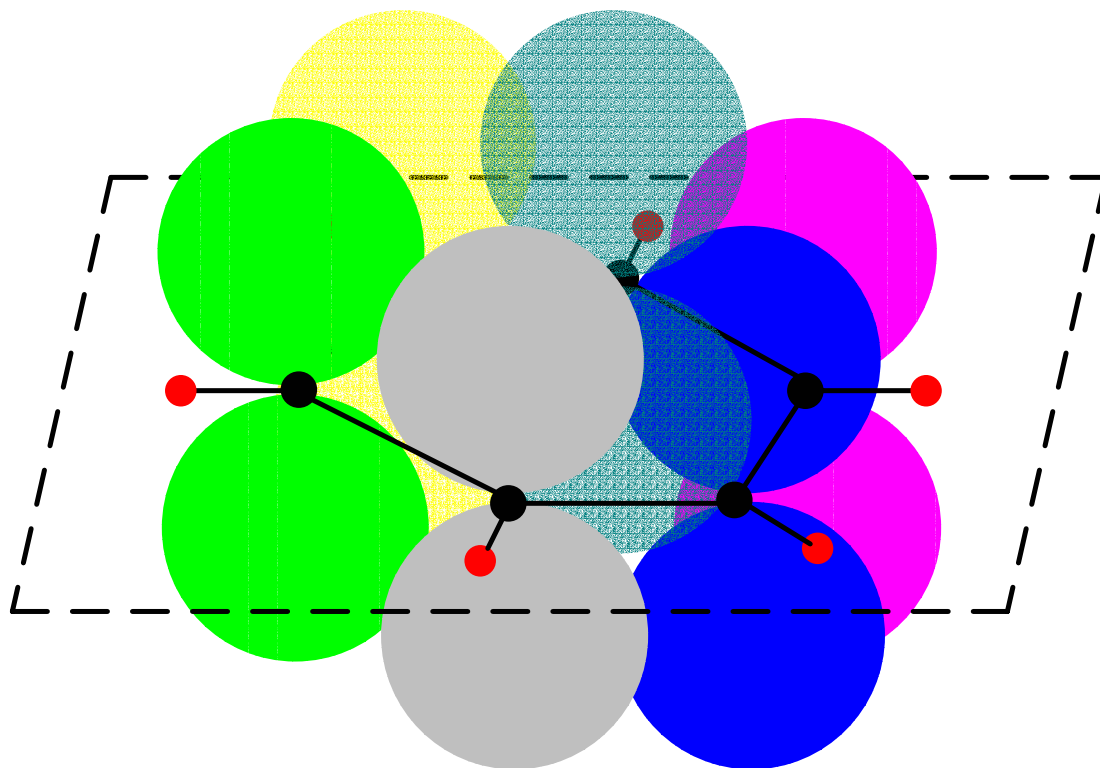
(3) HMO的系数的通解

$$\psi_k = \sum_{r=1}^n c_{kr} \phi_r \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

系数 $c_{kr} = \sqrt{\frac{1}{n}} \exp\left(\frac{i \cdot 2kr\pi}{n}\right)$



6. 单环多烯共轭分子的实例：苯





6. 单环多烯共轭分子的实例：苯

(1) HMO能量和函数形式

HMO的能量(由低到高)

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

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

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta$$

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



6. 单环多烯共轭分子的实例：苯

相应的HMO

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

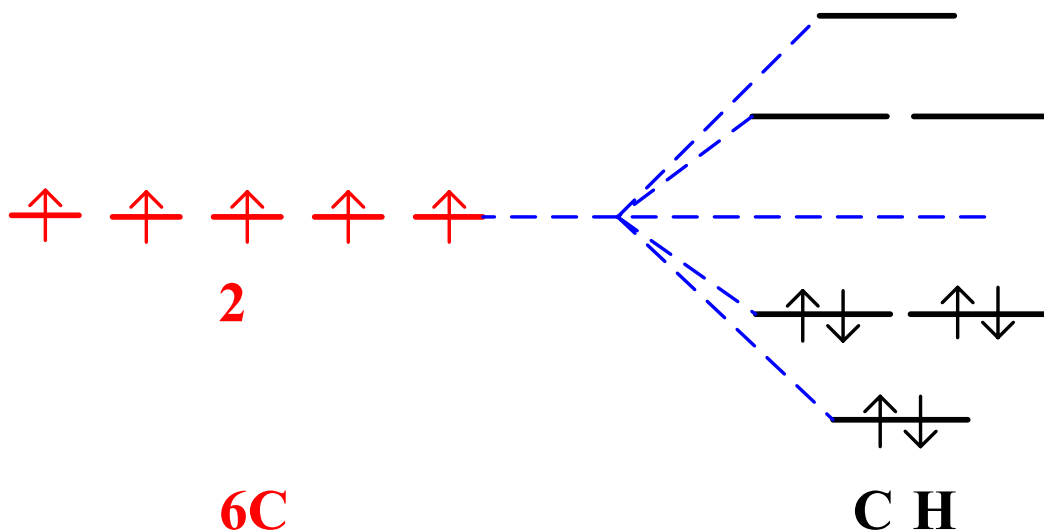
$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$



6. 单环多烯共轭分子的实例：苯

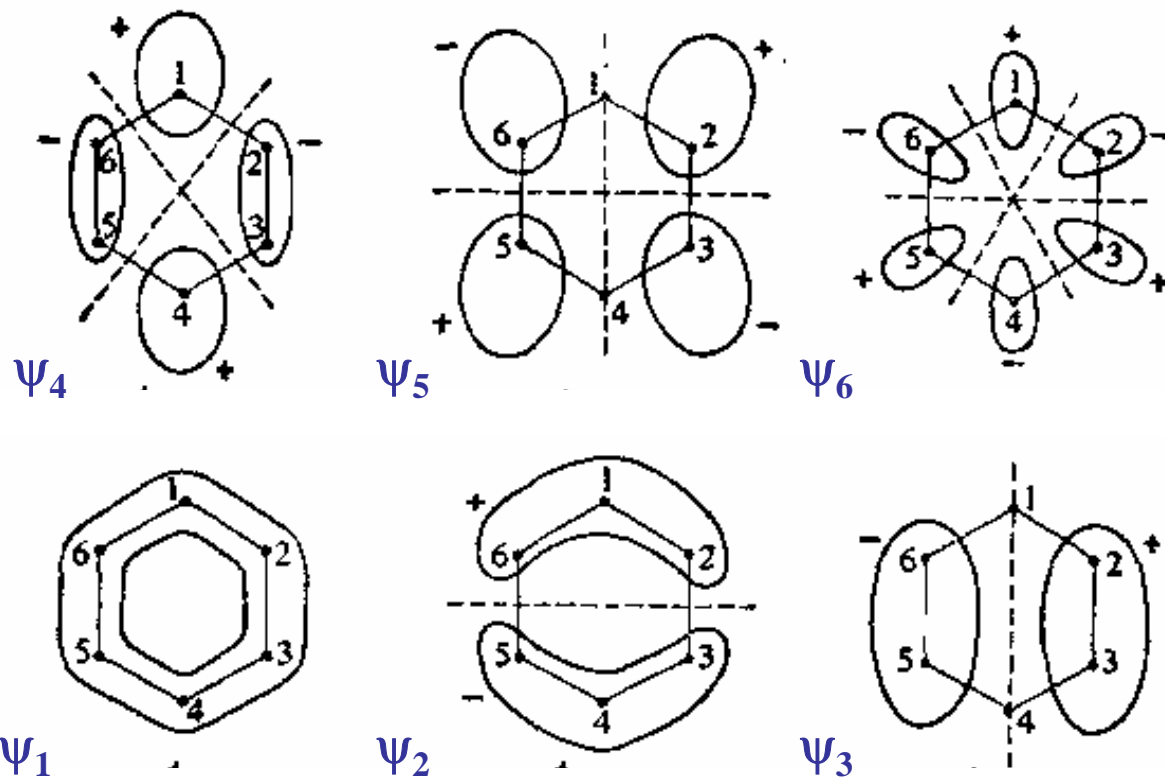
(2) HMO能级图





6. 单环多烯共轭分子的实例：苯

(3) HMO的形状



(俯视的界面图)

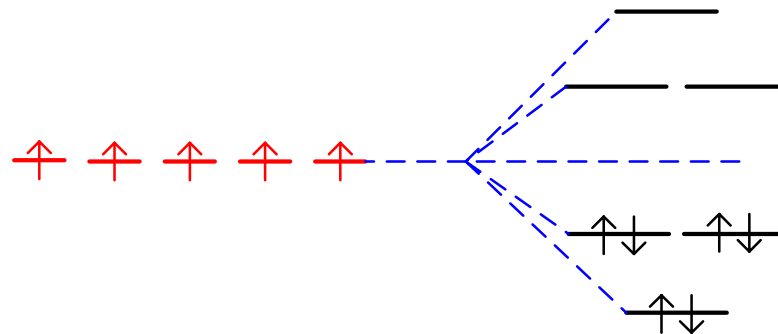


6. 单环多烯共轭分子的实例：苯

(4) 离域能

占据 **离域 π MO** 的6个 π 电子的总能量：

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



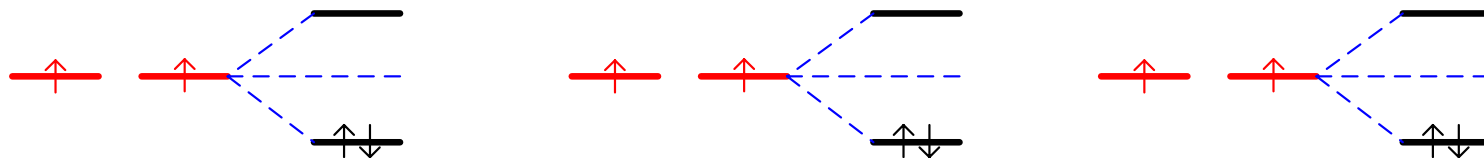


6. 单环多烯共轭分子的实例：苯

如果 C_1-C_2 、 C_3-C_4 、 C_5-C_6 之间形成**定域 π MO**

6个 π 电子的总能量为

$$E_{L\pi} = 4E_1' = 6(\alpha + \beta)$$





6. 单环多烯共轭分子的实例：苯

● 离域能 $D_{E\pi} = E_{D\pi} - E_{L\pi}$

$$= [6\alpha + 8\beta] - 6(\alpha + \beta)$$
$$= 2\beta$$

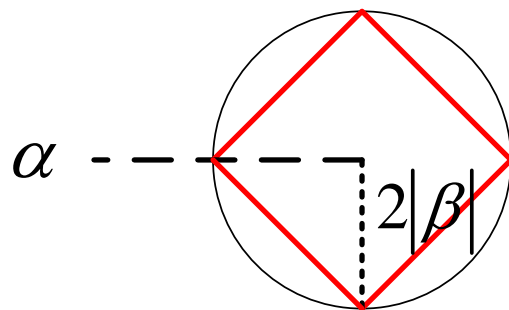


7. 休克尔 $4m+2$ 规则 和 非苯类的芳香烃

(1) 单环多烯 C_nH_n 的休克尔能级图示法

画一个半径为的圆，圆心的高度对应 $2p_z$ 的平均能量 α

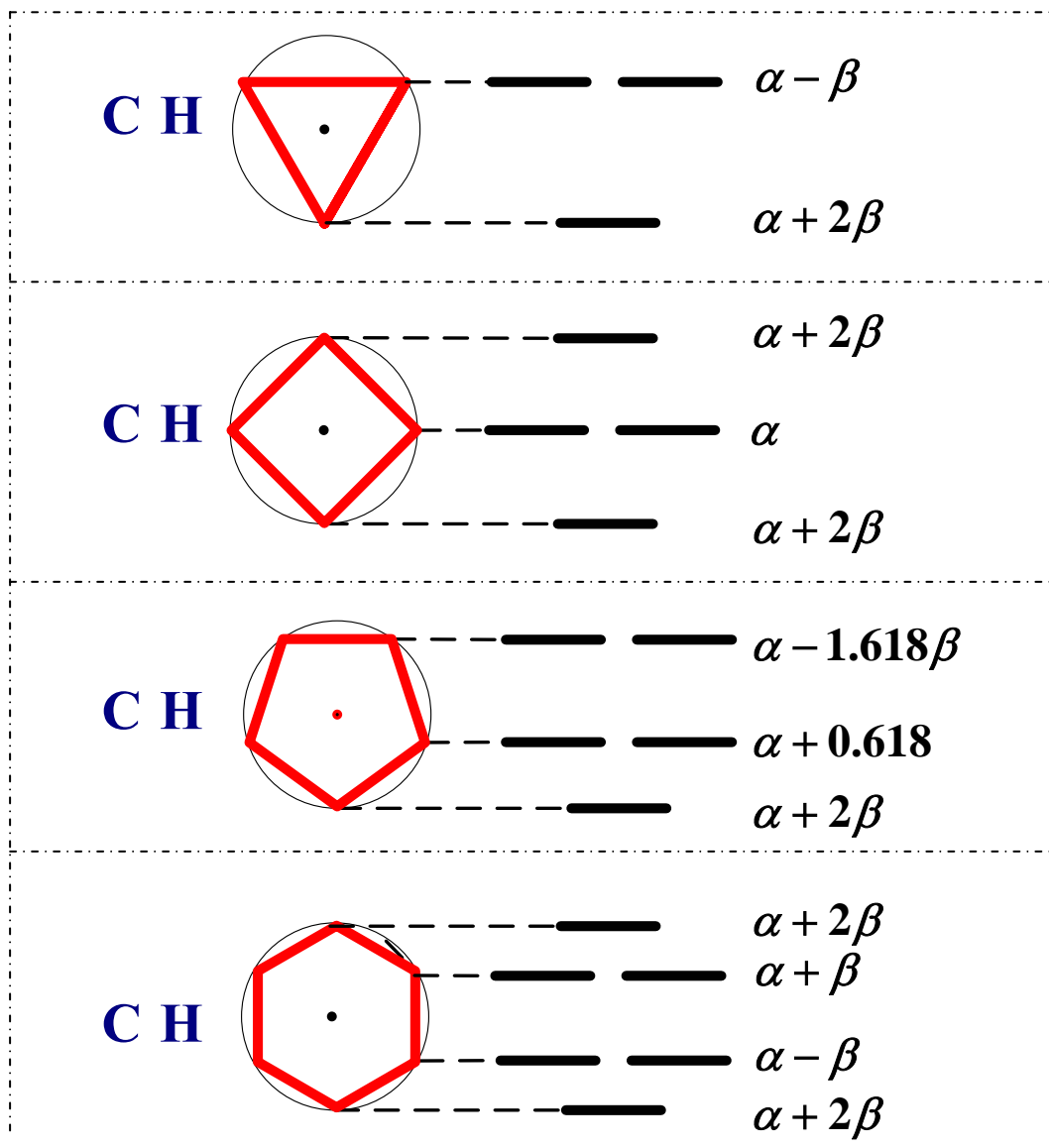
在圆中，内接一个正 n 边形 (圆的底作为多边形的一个顶点)



多边形每个顶点的高度对应着一个HMO能级



7. 休克尔 $4m+2$ 规则 和非苯类的芳香烃





7. 休克尔 $4m+2$ 规则 和 非苯类的芳香烃

● 图示法给出了单环多烯的休克尔能级的简并度和间距

■ 最低能级：非简并

■ 最高能级： $\begin{cases} n \text{ 为奇数时，二重简并} \\ n \text{ 为偶数时，非简并 (在基态时，这个能级不被占据)} \end{cases}$

■ 其它能级：二重简并



7. 休克尔 $4m+2$ 规则 和 非苯类的芳香烃

(2) $4m+2$ 规则

每一组能量相同的HMO对应着一个壳层

$4m+2$ 个 π 电子: 被占据的壳层填满电子
(稳定)

$4m+1$ 或 $4m-1$ 个 π 电子: 填有电子的最外壳层有一个未配对电子
(自由基, 易失去最外层电子, 反应活性高)

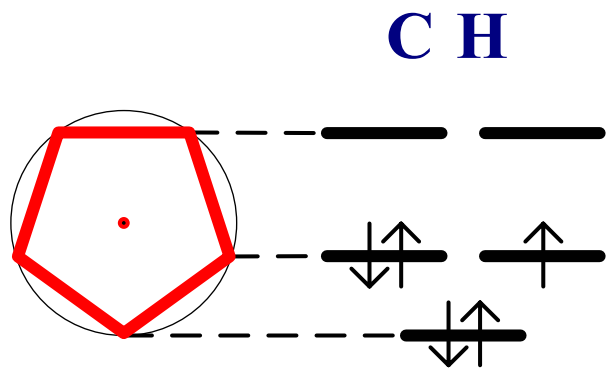
$4m$ 个 π 电子: 填有电子的最外壳层有两个未配对电子
(双自由基, 反应活性极高, 寿命极短)

- $4m+2$ 规则只适用于单环烯烃体系



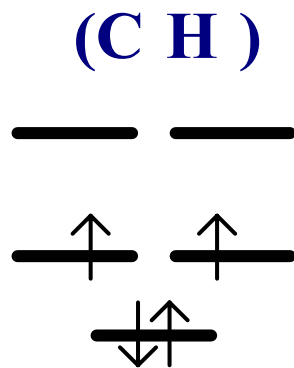
7. 休克尔 $4m+2$ 规则 和 非苯类的芳香烃

【例】



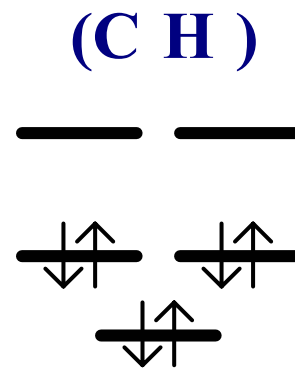
$$5 = 4 \times 1 + 1$$

自由基，活泼



$$4 = 4 \times 1$$

双自由基，极活泼



$$4 = 4 \times 1 + 2$$

满足 $4m+2$ 规则，稳定



8. 离域 π 键及其类型

离域 π 键的符号: Π_n^m

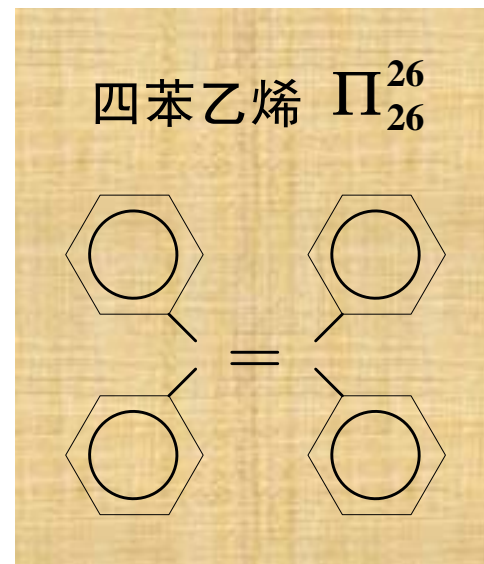
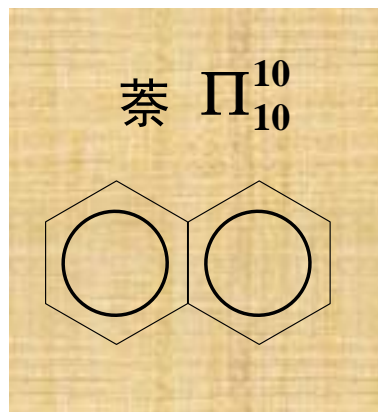
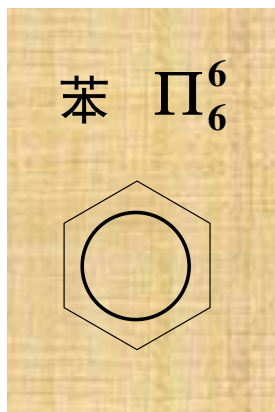
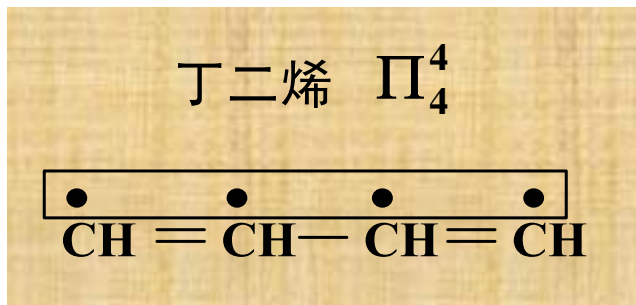
m: *m*个*p*电子

n: *n*个原子提供的*n*个*p*轨道



8. 离域 π 键及其类型

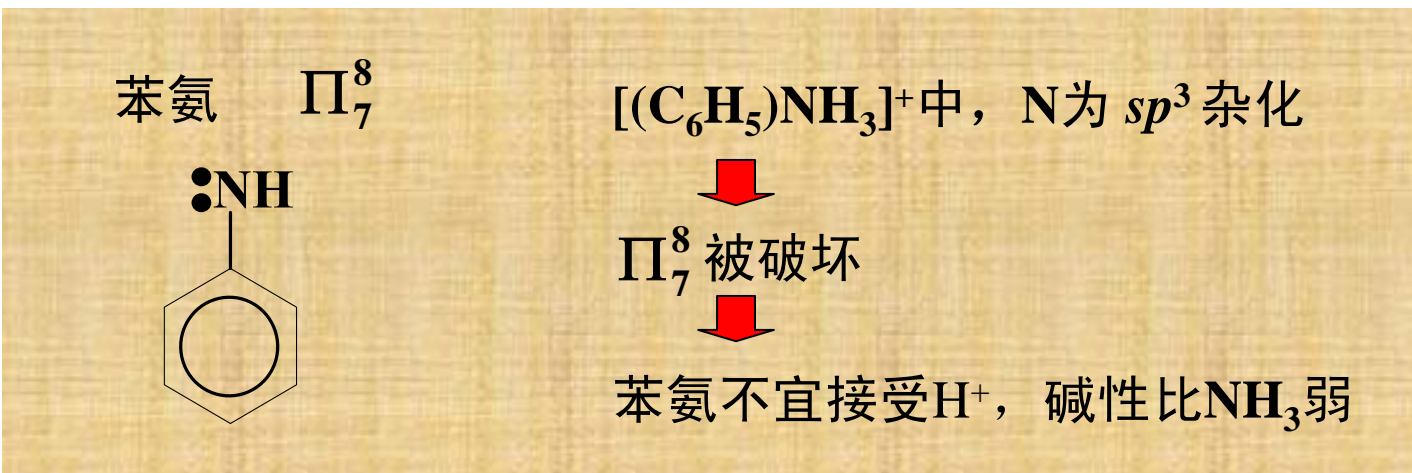
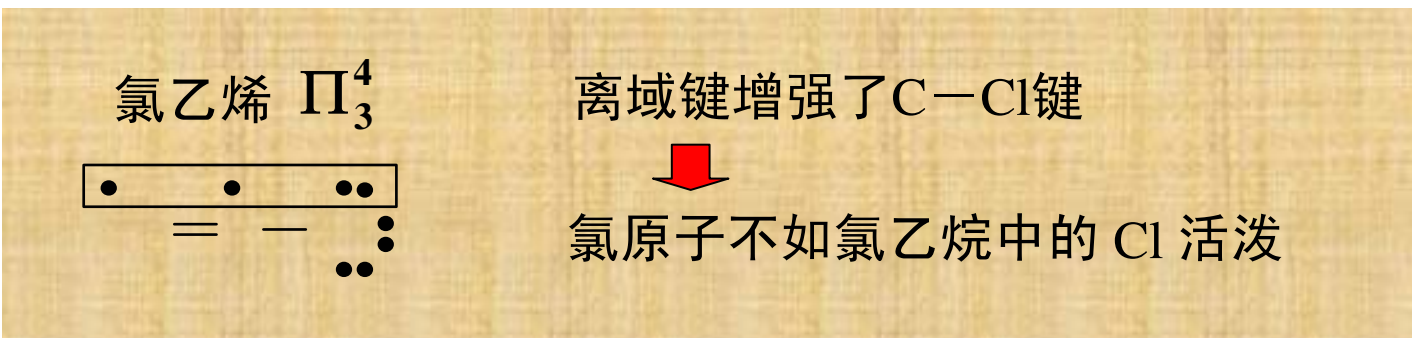
(1) 正常离域 π 键: $n=m$





8. 离域 π 键及其类型

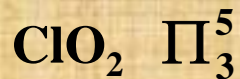
(2) 多电子离域 π 键: $n < m$



- 有机分子双键旁有O, Cl, N, S (带孤对电子), 往往形成多电子离域键

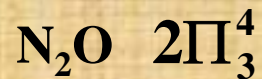


8. 离域π键及其类型



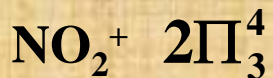
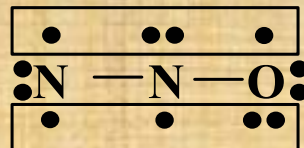
(折线形)

中心O原子 sp^2 杂化



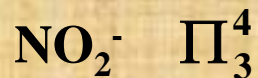
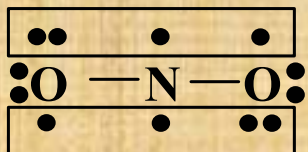
(直线形)

中心N原子 sp 杂化



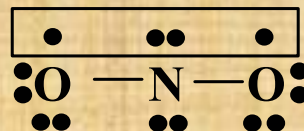
(直线形)

中心N原子 sp 杂化



(折线形)

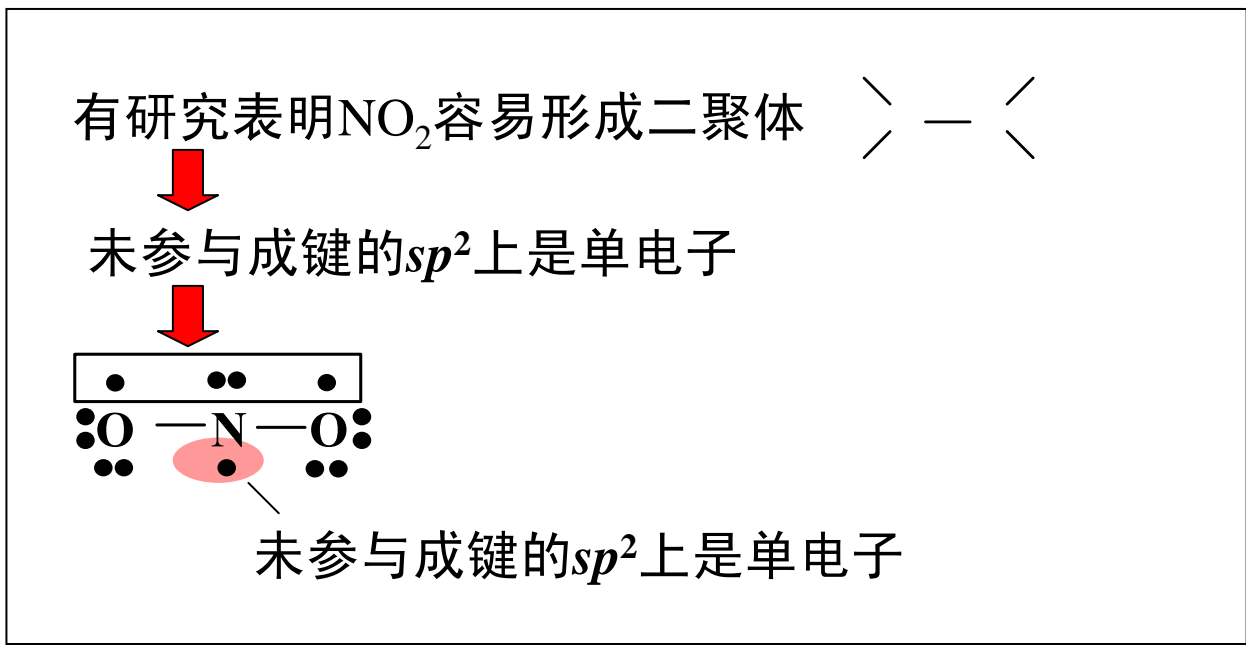
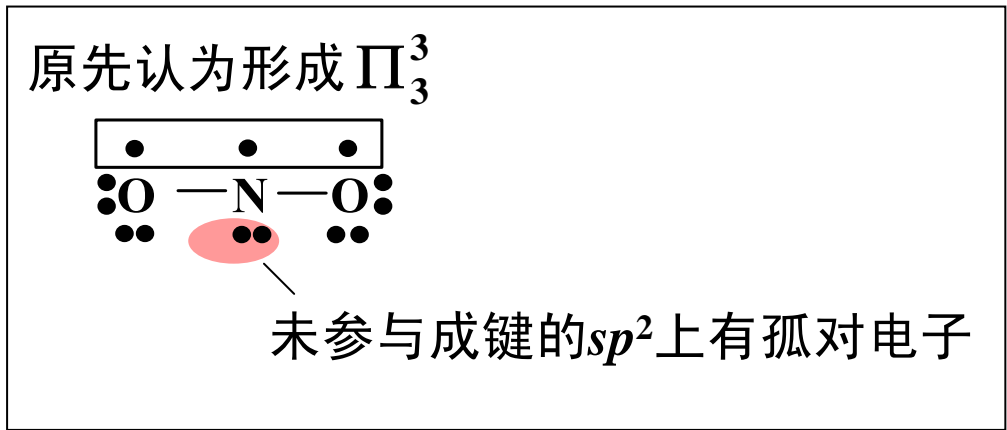
中心N原子 sp^2 杂化





8. 离域π键及其类型

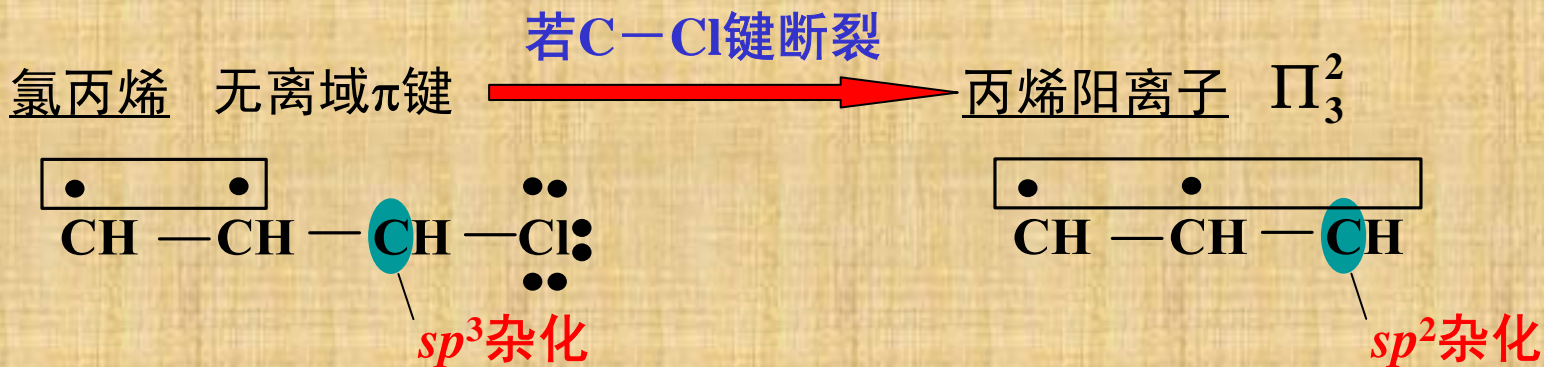
NO_2
(折线形)
中心N原子 sp^2 杂化





8. 离域 π 键及其类型

(3) 缺电子离域 π 键: $n > m$



氯丙烯中的失去Cl, 形成缺电子的 Π_3^2 , 获得附加的稳定性

- 氯的活性: 氯丙烯 > 氯乙烷 > 氯乙烯



第二章 共价键理论和分子结构

§ 2-8 电荷密度、键级、自由价和分子图



1. 电荷密度

$$\text{HMO } \psi_i = \sum_{r=1}^n c_{ir} \phi_r \quad (n = 1, 2, \dots, n)$$

Diagram illustrating the expansion of a HMO orbital ψ_i (green circle) in terms of atomic orbitals ϕ_r (red circle) with coefficients c_{ir} (green circle). The summation is over $r=1$ to n . Labels "HMO" and "AO ($2p_z$)" point to ψ_i and ϕ_r respectively.

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: ψ_i 轨道上的一个 π 电子在原子 r 附近出现的几率



1. 电荷密度

ψ_i 轨道上的一个 π 电子在原子 r 附近出现的几率 c_{ir}^2

ψ_i 轨道上的所有 π 电子在原子 r 附近出现的几率 $n_i c_{ir}^2$

分子中的全部 π 电子在原子 r 附近出现的几率 $\sum_{i=1}^n n_i c_{ir}^2$



以电子电荷作为单位电荷

- 原子 r 附近 π 电子的电荷密度

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



1. 电荷密度

【例题】已知丁二烯的4个HMO为

$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4$$

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

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

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

求4个C原子上的 π 电子电荷密度

ψ_1 和 ψ_2 上各有2个 π 电子，计算时只需考虑 ψ_1 和 ψ_2

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

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

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

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



2. 离域 π 键的键级

设 r 、 s 是相邻的两个C原子

将 $c_{ir}c_{is}$ 看作是 ψ_i 中的一个 π 电子对 r 、 s 原子提供的键级



- 相邻C原子的离域 π 键的键级

$$p_{rs} = \sum_{i=1}^n n_i c_{ir} c_{is}$$



- 相邻C原子的总键级

$$P_{rs} = 1 + \sum_{i=1}^n n_i c_{ir} c_{is}$$

C-C σ 单键的键级



2. 离域π键的键级

【例题】求丁二烯相邻C原子间的离域π键的键级

$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4$$

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

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

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

ψ_1 和 ψ_2 上各有2个π电子

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

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

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

(如果求相邻C原子的总键级，则还应加上σ键的键级1)



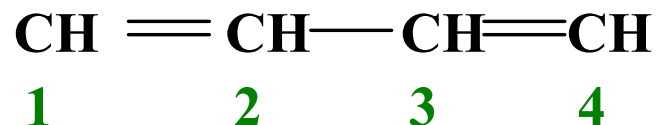
3. 自由价

- 原子成键度：原子 r 和周围其它原子的键级总和

$$N_r = \sum_s P_{rs}$$

求和变量 s 遍及所有和 r 相邻的原子

【例题】求丁二烯中两端的C原子的成键度



C_1 原子的成键度 = 两个 C_1-H 键的键级 + C_1-C_2 键的键级



$$N_1 = 1 + 1 + (1 + p_{12}) = 3.8943$$

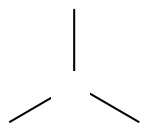
$$N_4 = N_1 \text{ (两端的C原子等价)}$$



3. 自由价

- C原子的最大成键度

假想的三次甲基甲烷的中心C原子的总键级



(4个C原子形成离域π键)

$$N_{\max} = 3 + \sqrt{3} = 4.732$$

- 原子 r 的自由价: 原子参与形成化学键之后, 还剩余的成键度

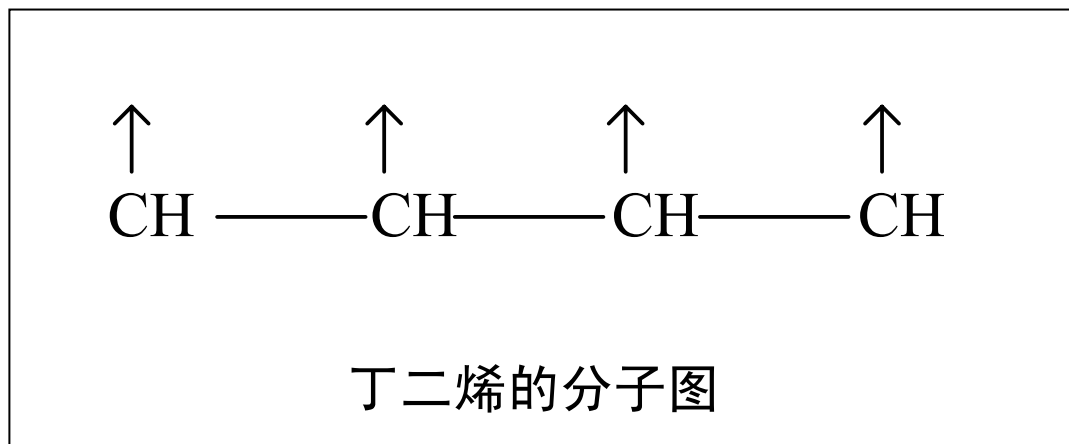
$$F_r = N_{\max} - N_r = 4.732 - \sum_s P_{rs}$$



4. 分子图

(1) 分子图

在共轭分子的结构式(或碳骨架)上，
把**电荷密度**、**键级**、**自由价**表示出来



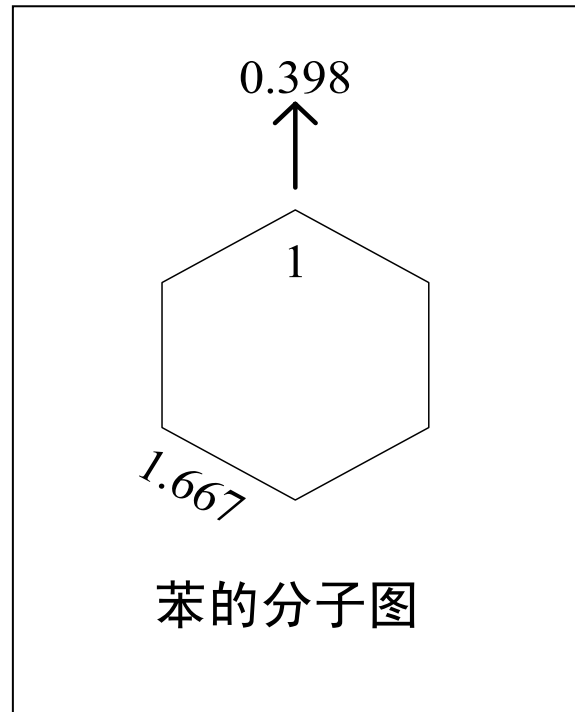
电荷密度写在原子附近

键级写在键附近

自由价写在原子附近，并用箭头标记



4. 分子图



对于等价C原子，不必在图中列出所有数据



4. 分子图

(2) 分子图的应用

- 根据键级，推断键的相对强弱、键长相对大小和 π 键成分
- 根据电荷密度，判断键的极性和估算偶级矩
- 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

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



第二章 共价键理论和分子结构

§ 2-9 分子对称性



1. 对称操作和对称元素

● 对称操作

保持物体中各对点之间的距离不变

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)



1. 对称操作和对称元素

● 分子中的对称元素

(1) 对称轴

旋转操作, \hat{C}_n

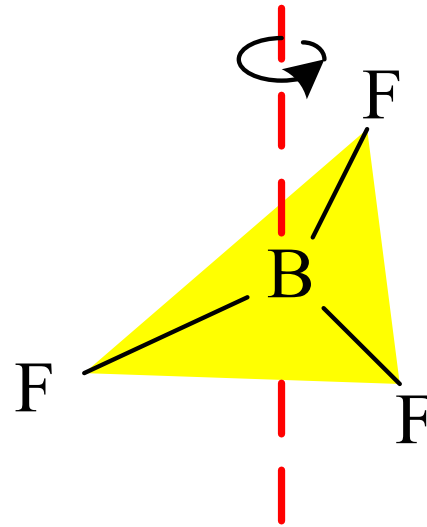
绕轴逆时针旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 弧度 (注意: 不一定是对称操作)

n 重对称轴(真轴、旋转轴), C_n

绕该轴逆时针旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 弧度, 给出在物理上不可分辨的构型
 n : 对称轴的阶



1. 对称操作和对称元素



3重对称轴 C_3



1. 对称操作和对称元素

(2) 对称面

反映操作, $\hat{\sigma}$

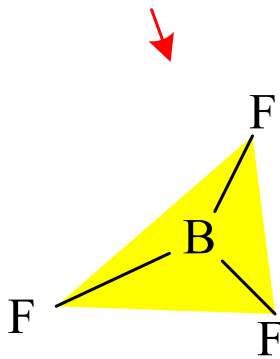
对一个平面进行镜面反映

对称面, σ

通过该平面进行反映, 给出与物理上不可分辨的构型



1. 对称操作和对称元素



对称面 σ



1. 对称操作和对称元素

(3) 对称中心

反演操作, \hat{i}

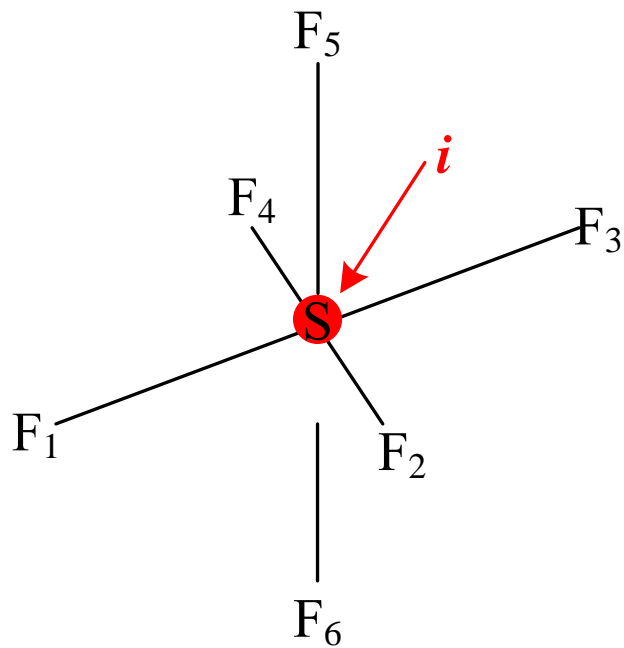
通过一个点进行倒反

对称中心, i

通过该点进行反演, 给出与物理上不可分辨的构型



1. 对称操作和对称元素



对称中心 i



1. 对称操作和对称元素

(4) 象转轴

旋转反映操作, \hat{S}_n

两个操作的组合:

- 绕一个轴逆时针旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 弧度
- 再对垂直于该轴的一个平面进行反映

n 重象转轴 (非真轴、旋转-反映轴), S_n

绕该轴逆时针旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 弧度,

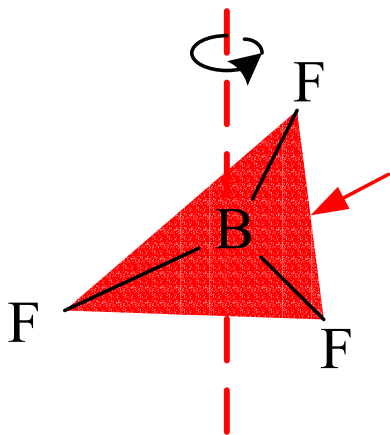
并对垂直于该轴的一个平面进行反映

给出在物理上不可分辨的构型



1. 对称操作和对称元素

★ 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



绕 C_3 对称轴进行旋转是对称操作
+
对 σ 进行反映是对称操作



绕 C_3 对称轴进行旋转-反映必然是对称操作



C_3 对称轴也是一个 S_3 象转轴 (C_3 和 σ 的组合)

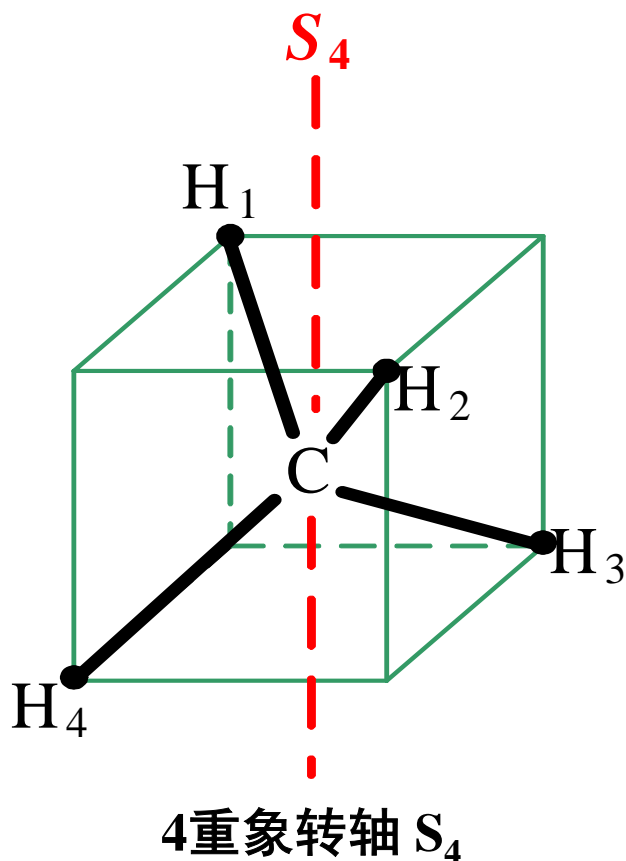


这个 S_3 象转轴不是独立的



1. 对称操作和对称元素

- ★ 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，才可能有一个独立的 S_n 轴



该 S_4 象转轴 **不是** C_4 对称轴

垂直于该轴也 **没有** 对称面



该 S_4 象转轴 **是** 独立的对称元素



1. 对称操作和对称元素

(5) 恒等元素

恒等操作, \hat{E}

对分子没有作任何操作

恒等元素, E

可以看作是 C_1 对称轴

(旋转 2π 弧度, 相当于没有旋转, $\hat{C}_1 = \hat{E}$)

分子中总是有恒等元素



1. 对称操作和对称元素

● 分子在笛卡儿坐标系中的放置

讨论分子对称性时，常将分子放在在笛卡儿坐标系中

质量中心 放置在 **原点**

最高阶的 C_n 对称轴(**主对称轴**) 为 **z 轴**

垂直于主对称轴的对称面，记做 σ_h

通过 主对称轴的对称面，记做 σ_v

进行对称操作时，质量中心(原点)所在点必须不动



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

$\hat{A}\hat{B}$ — 先进行 \hat{B} 操作，再进行 \hat{A} 操作

- 如果相乘的操作都是对称操作
则乘积也是一个对称操作



2. 对称操作的乘积

- 操作的乘积不一定满足乘法交换律

一个例外： \hat{C}_n 和 $\hat{\sigma}_h$ 满足乘法交换律

(操作所依据的轴和面彼此垂直)

设 C_n 轴为 z 轴,

绕 z 轴的旋转只影响各点的 x 和 y 坐标;

通过垂直于 z 轴的平面进行反映只影响 z 坐标



这两个操作的乘积满足乘法交换律



2. 对称操作的乘积

【例】如果分子有 C_n 对称轴，且 $n = k \cdot m$ ，则该轴同时也是 C_m 和 C_k 对称轴
如， C_6 轴同时也是 C_2 轴和 C_3 轴

\hat{C}_n (逆时针转动 $2\pi/n$ 弧度) 是对称操作

↓ k 个相乘

$\hat{C}_n^k = \hat{C}_n \hat{C}_n \dots \hat{C}_n$ (逆时针转动 $2k\pi/n$ 弧度) 也是对称操作

↓ $n = km$

$$2k\pi/n = 2\pi/m$$

↓

逆时针转动 $2\pi/m$ 弧度是对称操作

↓

该轴也是 m 重对称轴

(同理可证：该轴也是 k 重对称轴)



2. 对称操作的乘积

【例】

$$\hat{\sigma}^n = \begin{cases} \hat{E} & (\mathbf{n} \text{为偶数}) \\ \hat{\sigma} & (\mathbf{n} \text{为奇数}) \end{cases} \quad \hat{i}^n = \begin{cases} \hat{E} & (\mathbf{n} \text{为偶数}) \\ \hat{i} & (\mathbf{n} \text{为奇数}) \end{cases}$$



2. 对称操作的乘积

【例】 $S_1 = \sigma$ (S_1 和对称面等价，不是独立的对称元素)

$$\hat{S}_1 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_1 = \hat{\sigma}_h \hat{E} = \hat{\sigma}_h$$



若分子有对称面，则必有垂直于该面的 S_1 轴

【例】 $S_2 = i$ (S_2 和对称中心等价，不是独立的对称元素)

$$\hat{S}_2 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_2 = \hat{i} \quad (\text{旋转}\pi\text{弧度后再反映，相当于反演})$$



若分子有对称中心，则通过该中心的任何轴都是 S_2 轴



2. 对称操作的乘积

【例】

若 n 是大于2的奇数，则 S_n 不是独立的对称元素

$$\hat{S}_n^{n+1} = (\hat{\sigma}_h \hat{C}_n)^{n+1} = \hat{\sigma}_h^{n+1} \hat{C}_n^{n+1} = \hat{E} \hat{C}_n = \hat{C}_n$$

(该 S_n 轴也是 C_n 对称轴)

$$\hat{S}_n^n = (\hat{\sigma}_h \hat{C}_n)^n = \hat{\sigma}_h^n \hat{C}_n^n = \hat{\sigma}_h \hat{E} = \hat{\sigma}_h$$

(垂直于该 S_n 轴有对称面)

S_n ($n > 2$, 奇数) 不是独立的对称元素





3. 群的概念

- 设 A、B、C、D...等元素构成的一个集合

元素不一定是数，也可以是动作，矩阵等等
集合中任何两个元素都不同

- 对集合中的元素定义一种结合规则，称为“乘法”

根据“乘法”，任意两元素按给定顺序的“乘积”被唯一地确定

“乘法”不一定算术中的乘法

“乘法”不一定满足乘法交换律



3. 群的概念

- 若集合满足如下4个条件，

则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) 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) 逆元素:

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



4. 分子点群

分子的全部对称操作构成的集合满足群的定义

- 对称操作的乘积仍是对称操作，满足封闭性
- 对称操作的乘法是从右向左的顺序依次操作，满足结合律
- 单位元素就是恒等操作 \hat{E}
- 每个对称操作都有逆操作

\hat{E} 、 $\hat{\sigma}$ 、 \hat{i} 的逆操作：操作本身

\hat{C}_n 的逆操作：顺时针旋转 $2\pi/n$ 弧度

\hat{S}_n 的逆操作：先顺时针旋转 $2\pi/n$ 弧度
再对垂直于轴的平面进行反映

★ 分子的全部对称操作构成的群称为分子点群



4. 分子点群

● 分子点群的系统分类

对称操作依据对称元素产生



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

分子对称元素不是完全独立的，必须满足某些特定的组合

可以**按照分子的对称元素**的各种可能组合，将分子划归四类分子点群

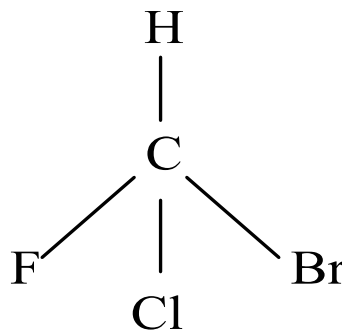


4. 分子点群

(-) 无 C_n 轴的群

(1) C_1 群

分子全无对称性，仅有的对称元素是 C_1



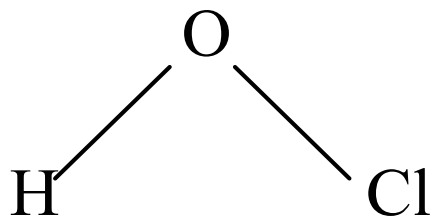


4. 分子点群

(一) 无 C_n 轴的群

(2) C_s 群

分子只有一个对称面 σ ($\sigma=S_1$)



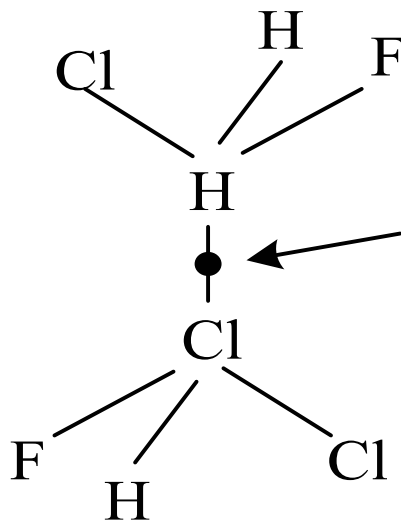


4. 分子点群

(一) 无 C_n 轴的群

(3) C_i 群

分子只有一个对称中心 i ($i=S_2$)



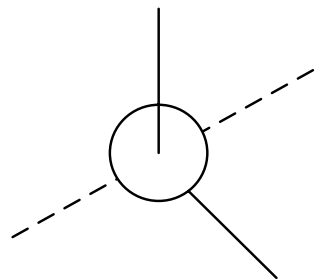
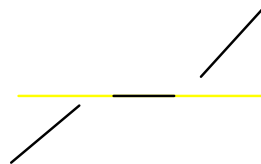


4. 分子点群

(二) 只有一个 C_n 轴的群 ($n \geq 2$)

(1) C_n 群 ($n \geq 2$)

分子只有一个 C_n 轴



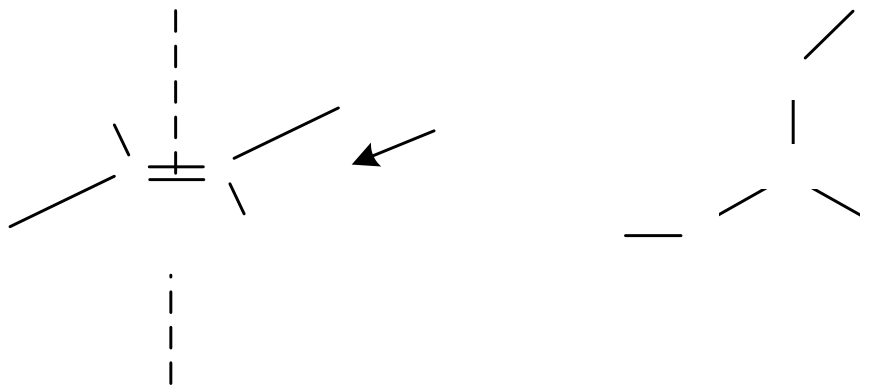


4. 分子点群

(二) 只有一个 C_n 轴的群 ($n \geq 2$)

(2) C_{nh} 群 ($n \geq 2$)

分子有一个 C_n 轴和一个(垂直于 C_n 轴的)对称面 σ_h



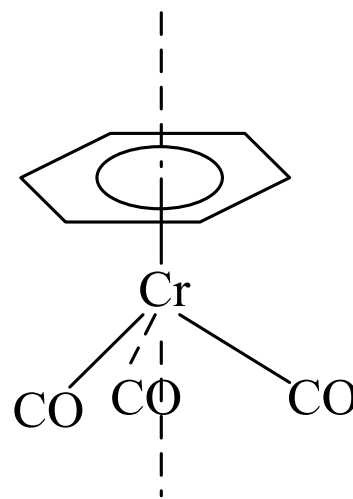
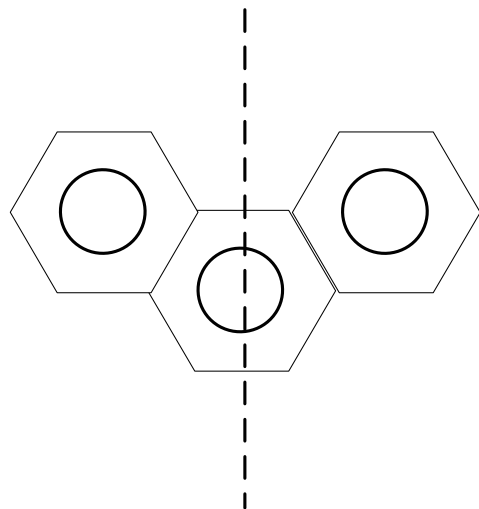


4. 分子点群

(二) 只有一个 C_n 轴的群 ($n \geq 2$)

(3) C_{nv} 群 ($n \geq 2$)

分子有一个 C_n 轴和 n 个(通过于 C_n 轴的)对称面 σ_v



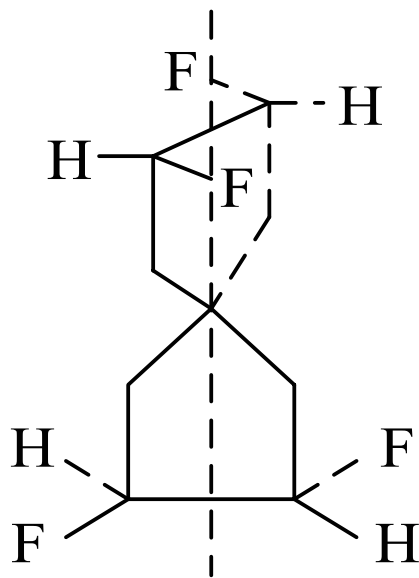


4. 分子点群

(二) 只有一个 C_n 轴的群 ($n \geq 2$)

(4) S_{2n} 群 ($2n = 2, 4, 6, \dots$)

分子有一个 S_{2n} 轴 ($2n = 4, 6, 8, \dots$)





4. 分子点群

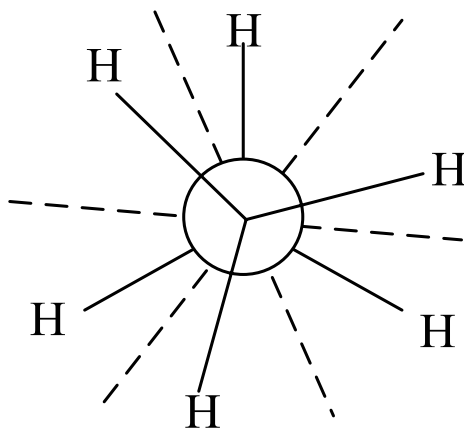
(三) 有一个 C_n 轴和 n 个 C_2 轴的群($C_2 \perp C_n$) ($n \geq 2$)

(1) D_n 群($n \geq 2$)

分子有一个 C_n 轴和 n 个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴 (无对称面)

相邻 C_2 轴的夹角为 $2\pi/n$ 弧度

C-C



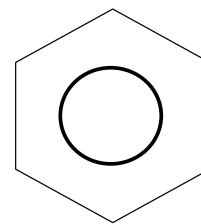
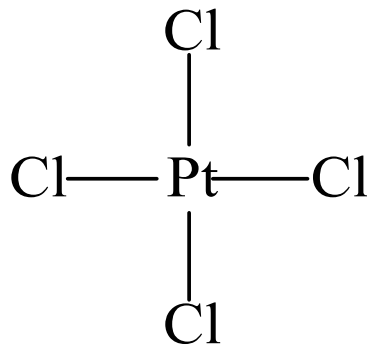
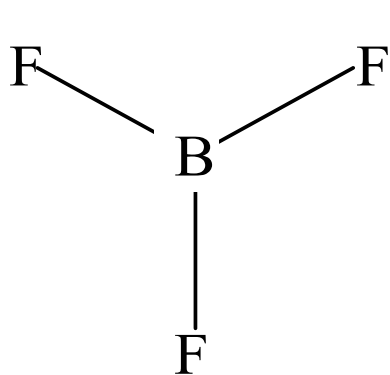


4. 分子点群

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

(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)



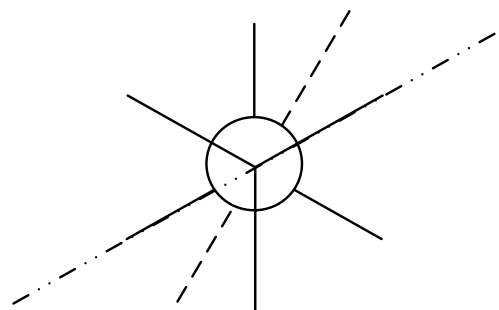
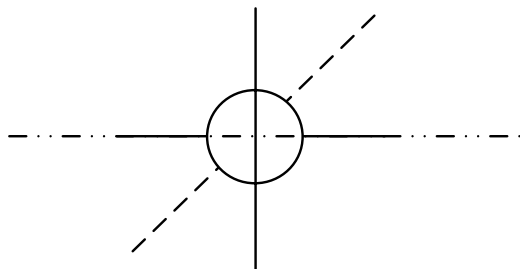


4. 分子点群

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

(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 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ (D_{3d} 群)



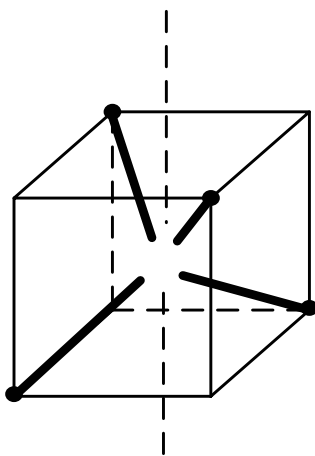


4. 分子点群

(四) 有多于1个 C_n 轴的群($n>2$)

(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_6 轴(见图)、6个对称面，每个面包含两个C-H键



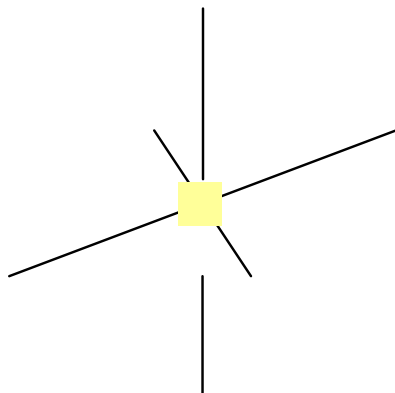


4. 分子点群

(四) 有多于1个 C_n 轴的群($n>2$)

(2) O_h 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_6 轴(见图)、6个对称面，每个面包含两个C-H键



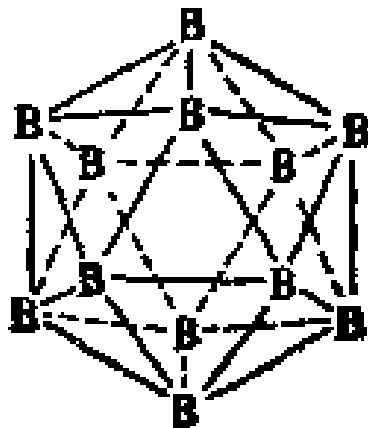


4. 分子点群

(四) 有多于1个 C_n 轴的群($n>2$)

(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。





5. 分子点群的确定

分子

线形分子: $C_{\infty v}, D_{\infty h}$

有多条高阶轴分子 (正四面体、正八面体...) $T_d, T_h, O_h, I_h \dots$

只有镜面或对称中心, 或无对称性的分子: C_1, C_i, C_s

只有 S_{2n} (n 为正整数) 分子: S_4, S_6, S_8, \dots

C_n 轴 (但不是 S_{2n} 的简单结果)

无 C_2 副轴: C_n, C_{nh}, C_{nv}

有 n 条 C_2 副轴垂直于主轴: D_n, D_{nh}, D_{nd}



6. 分子的对称性和分子的物理性质

(1) 分子的旋光性：凡是有对称中心和对称面的分子无旋光性，否则有旋光性；

(2) 分子的偶极矩：若分子中只要有二个对称元素仅仅相交于一点时则分子就没有偶极矩。即只有 C_n 和 C_{nv} 这两类点群的分子具有偶极矩。