

## 5.4 HMO法

### 5.4.1 HMO法的基本内容

HMO法是一种简单分子轨道理论，极其粗略，但计算简单，它在定性和半定量解释共轭分子的结构和性质上取得了巨大的成功，得到了大量的有意义的知识和成果。由HMO所引出的一些分子参量(如电荷密度、键级、自由价等)在化学理论研究与应用中都很有价值。

处理对象：参与形成共轭大 $\pi$ 键的原子轨道以及由它们形成的分子轨道，其它另行处理。

HMO是一种分子轨道，它含有一般分子轨道所有基本要件，比如LCAO-MO，只有对称性匹配能量相近的原子轨道才能构成分子轨道等等。

为进一步简化计算，HMO法还假定：

p轨道电子能量！  
↓

1 库仑积分为常数，记为 $\alpha$ ， $H_{ii} = \int \phi_i \hat{H} \phi_i d\tau = \alpha$

2 相邻碳原子的交换积分为常数，记为 $\beta$ ，不相邻的碳原子的交换积分为零。

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau = \beta; \quad i \neq j \text{ 且 } i \text{ 和 } j \text{ 是相邻原子}$$
$$= 0; \quad i \neq j \text{ 且 } i \text{ 和 } j \text{ 不是相邻原子}$$

3 重叠积分为零。  $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau = 0; \quad i \neq j$

分子轨道由原子轨道线性叠加而成： $\psi = c_1\phi_1 + \cdots + c_n\phi_n$

采用线性变分法求解组合系数，得久期方程组：

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad i = 1, \dots, n \rightarrow \begin{pmatrix} H_{11} - S_{11}E & \cdots & H_{1n} - S_{1n}E \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}E & \cdots & H_{nn} - S_{nn}E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

久期方程组有非零解的充要条件是久期行列式等于零：

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \cdots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \cdots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \cdots & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \text{求得 } E$$

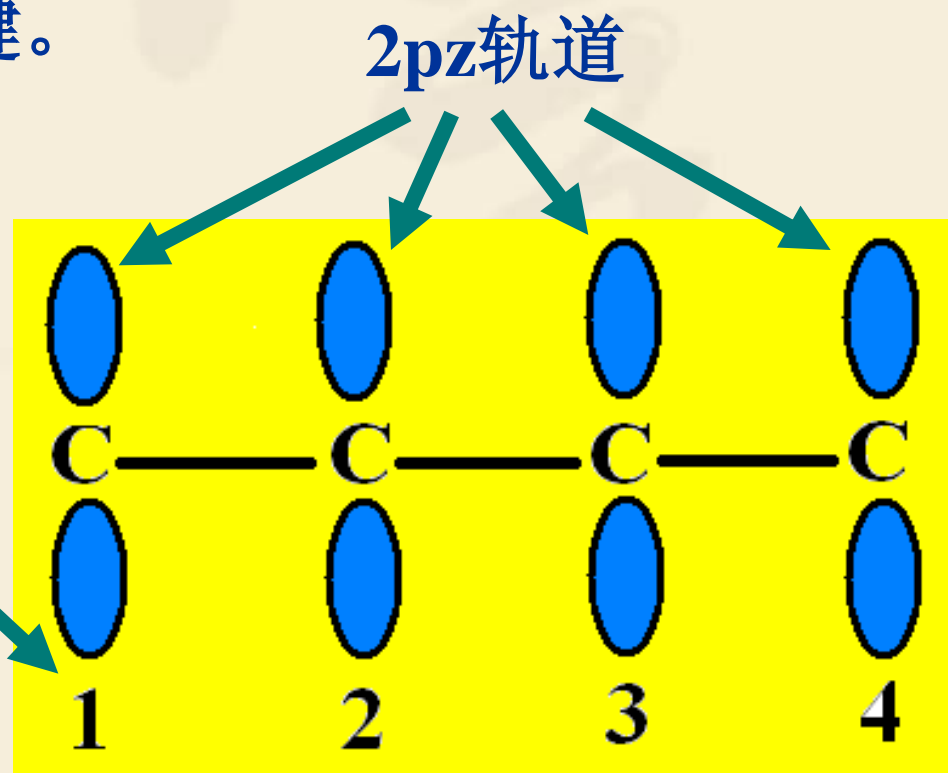
将 $E$ 回代久期  
方程组得 $c_i$

使用HMO法的简化假定可使久期方程组简化。

## 5.4.2 丁二烯的HMO处理

四个碳原子事实上处于一个平面中，将垂直于这个平面的方向设为 $z$ 轴方向，四个碳原子的 $2p_z$ 轨道肩并肩形成共轭大 $\pi$ 键。

给碳原子标号，记第  
 $i$ 个碳原子的 $2p_z$ 为 $\phi_i$





记1, 3-丁二烯共轭键的分子轨道（单电子波函数）为  $\psi$ ，由四个碳原子的  $2p_z$  轨道线性组合而成

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad \phi_i \text{ 是 } 2p_z \text{ 轨道}$$

上式的系数用变分法可解得多组解，代表多个轨道。

近似的单电子的能量算符记为： $\hat{H}$ ，采用线性变分法计算分子轨道中的未知系数。单电子能量：

$$\begin{aligned} E &= \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau \\ &= \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 c_i c_j \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau / \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 c_i c_j \int \phi_i^* \phi_j d\tau \\ &= \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 c_i c_j H_{ij} / \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 c_i c_j S_{ij} \end{aligned}$$

由线性变分法得久期方程组：

$$E = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 c_i c_j H_{ij} / \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 c_i c_j S_{ij} \quad \frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, 4$$

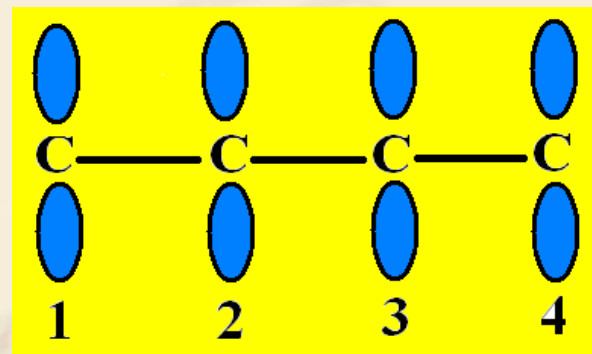
$$\begin{pmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & H_{13} - S_{13}E & H_{14} - S_{14}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & H_{23} - S_{23}E & H_{24} - S_{24}E \\ H_{31} - S_{31}E & H_{32} - S_{32}E & H_{33} - S_{33}E & H_{34} - S_{34}E \\ H_{41} - S_{41}E & H_{42} - S_{42}E & H_{43} - S_{43}E & H_{44} - S_{44}E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

使用HMO法简化假定将久期方程组系数矩阵简化。

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha; & i = j \\ \beta; & i \text{ 和 } j \text{ 相邻} \\ 0; & \text{其它} \end{cases} \quad S_{ij} = \begin{cases} 1; & i = j \\ 0; & i \neq j \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & H_{13} - S_{13}E & H_{14} - S_{14}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & H_{23} - S_{23}E & H_{24} - S_{24}E \\ H_{31} - S_{31}E & H_{32} - S_{32}E & H_{33} - S_{33}E & H_{34} - S_{34}E \\ H_{41} - S_{41}E & H_{42} - S_{42}E & H_{43} - S_{43}E & H_{44} - S_{44}E \end{pmatrix}$$

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha; i = j \\ \beta; i \text{ 和 } j \text{ 相邻} \\ 0; \text{其它} \end{cases} \quad S_{ij} = \begin{cases} 1; i = j \\ 0; i \neq j \end{cases}$$



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

简化后得

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

写成方程组形式:

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 = 0 \\ \beta c_3 + (\alpha - E)c_4 = 0 \end{cases} \xrightarrow{\text{red arrow}} \begin{cases} \chi c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + \chi c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + \chi c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 + \chi c_4 = 0 \end{cases}$$

方程两边同除以 $\beta$ , 并令  $\chi = (\alpha - E) / \beta$



$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

或者：

系数矩阵  $\rightarrow$   $\begin{pmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$   $\leftarrow$  常数项

$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 0$  是方程解，指没有电子，舍去

只含一次项的方程组称为线性方程组，常数项都为零的线性方程组称为齐次线性方程组。齐次线性方程组总有零解，应舍去，它有非零解的充要条件是：系数矩阵的行列式等于零。对于1-3丁二烯就是：

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \beta^4 \begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

久期行列式是关于 $E$ 或 $\chi$ 的一个多项式，可以由它解出 $E$ 或 $\chi$ 。

行列式计算：用一行展开行列式。例：用第一行。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{14} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}$$

$a_{13}$  的余子式  $\xrightarrow{+a_{13}}$

余子式前的正负号如下计算，如果是  $a_{mn}$  的余子式，那么正负号为：  $(-1)^{m+n}$ ，简单记忆：  $a_{11}$  前乘以 +1，其他正负交替，比如  $a_{12}$  前乘以 -1 等等。

按照前面方法，1, 3-丁二烯的久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = x^4 - 2x^2 + 1 - x^2$$

$$= (x^2 - 1)^2 - x^2 = (x^2 - x - 1)(x^2 + x - 1) = 0$$

$$x_1 = -(\sqrt{5} + 1)/2 \Rightarrow E_1 = \alpha + (\sqrt{5} + 1)\beta / 2$$

$$x_2 = -(\sqrt{5} - 1)/2 \Rightarrow E_2 = \alpha + (\sqrt{5} - 1)\beta / 2$$

$$x_3 = (\sqrt{5} - 1)/2 \Rightarrow E_3 = \alpha - (\sqrt{5} - 1)\beta / 2$$

$$x_4 = (\sqrt{5} + 1)/2 \Rightarrow E_4 = \alpha - (\sqrt{5} + 1)\beta / 2$$

$$\because \beta < 0, \quad \therefore E_1 < E_2 < E_3 < E_4$$



将  $E_1 = \alpha + (\sqrt{5} + 1)\beta / 2$  代入久期方程组，得：

$$\begin{cases} -(\sqrt{5} + 1)c_1 / 2 + c_2 = 0 \\ c_1 - (\sqrt{5} + 1)c_2 / 2 + c_3 = 0 \\ c_2 - (\sqrt{5} + 1)c_3 / 2 + c_4 = 0 \\ c_3 - (\sqrt{5} + 1)c_4 / 2 = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} c_2 = (\sqrt{5} + 1)c_1 / 2 \\ c_3 = (\sqrt{5} + 1)c_1 / 2 \\ c_4 = c_1 \end{cases}$$

由归一化条件  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \rightarrow c_1 = 1 / \sqrt{5 + \sqrt{5}}$

得对应于  $E_1$  的解：

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{5 + \sqrt{5}}}; \quad c_2 = \frac{\sqrt{5} + 1}{2\sqrt{5 + \sqrt{5}}};$$
$$c_3 = \frac{\sqrt{5} + 1}{2\sqrt{5 + \sqrt{5}}}; \quad c_4 = \frac{1}{\sqrt{5 + \sqrt{5}}}$$

依此类推，我们得到四个分子轨道：

$$\begin{array}{cccc}
 E_1 & E_2 & E_3 & E_4 \\
 \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 \left( \begin{array}{c} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} \\ \frac{\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5+\sqrt{5}}} \\ \frac{\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5+\sqrt{5}}} \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}} \\ \frac{\sqrt{5}-1}{2\sqrt{5-\sqrt{5}}} \\ \frac{-\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5-\sqrt{5}}} \\ -1 \\ \frac{-1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}} \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}} \\ \frac{-\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5-\sqrt{5}}} \\ \frac{-\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5-\sqrt{5}}} \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}} \end{array} \right) & \left( \begin{array}{c} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} \\ \frac{-\sqrt{5}-1}{2\sqrt{5+\sqrt{5}}} \\ \frac{\sqrt{5}+1}{2\sqrt{5+\sqrt{5}}} \\ -1 \\ \frac{-1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} \end{array} \right)
 \end{array}$$

将数值算出：

$$\begin{matrix} E_1 \\ \downarrow \\ \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \end{matrix} = \begin{matrix} \begin{pmatrix} 0.3717 \\ 0.6015 \\ 0.6015 \\ 0.3717 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0.6015 \\ 0.3717 \\ -0.3717 \\ -0.6015 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0.6015 \\ -0.3717 \\ -0.3717 \\ 0.6015 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0.3717 \\ -0.6015 \\ 0.6015 \\ -0.3717 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

通过求解久期方程组，我们得到四个轨道和能级

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

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

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

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

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

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

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

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



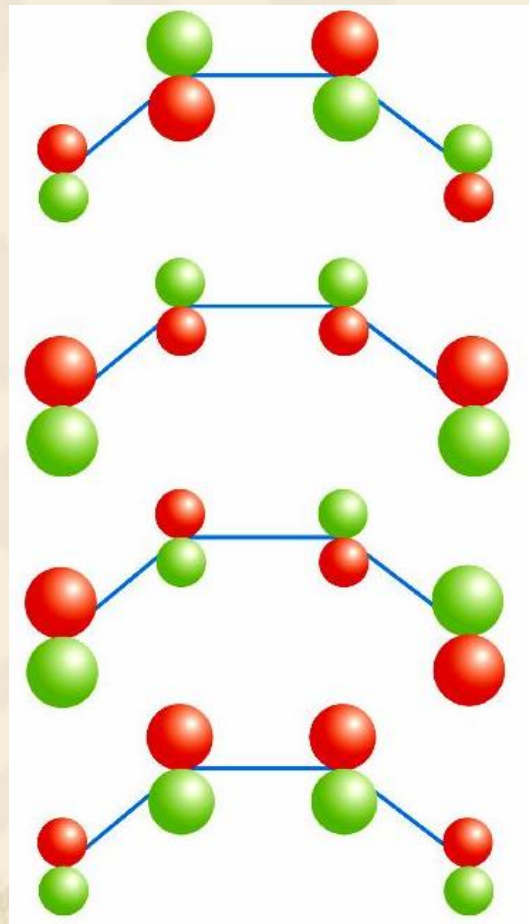
$$\psi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4$$

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

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

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

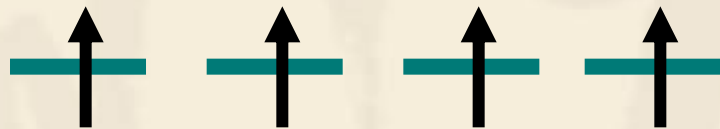
$\phi_i$  是第  $i$  个碳原子的  $2p_z$  轨道



基态时，电子占据轨道的方式：

四个2p电子

$$E_{2p} = \alpha$$



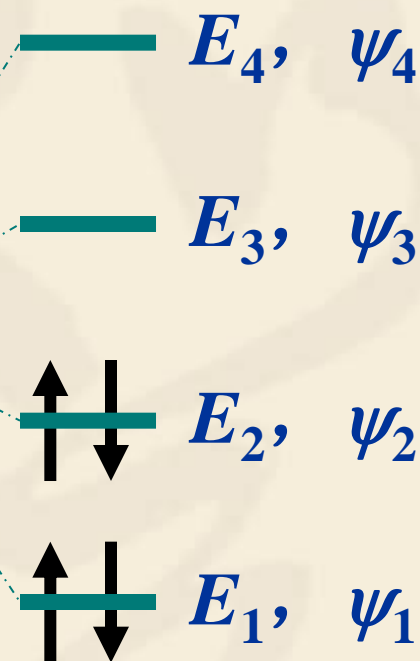
总能量：

$$E = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.472\beta$$

总波函数：  $\Psi = \psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3)\psi_2(4)$

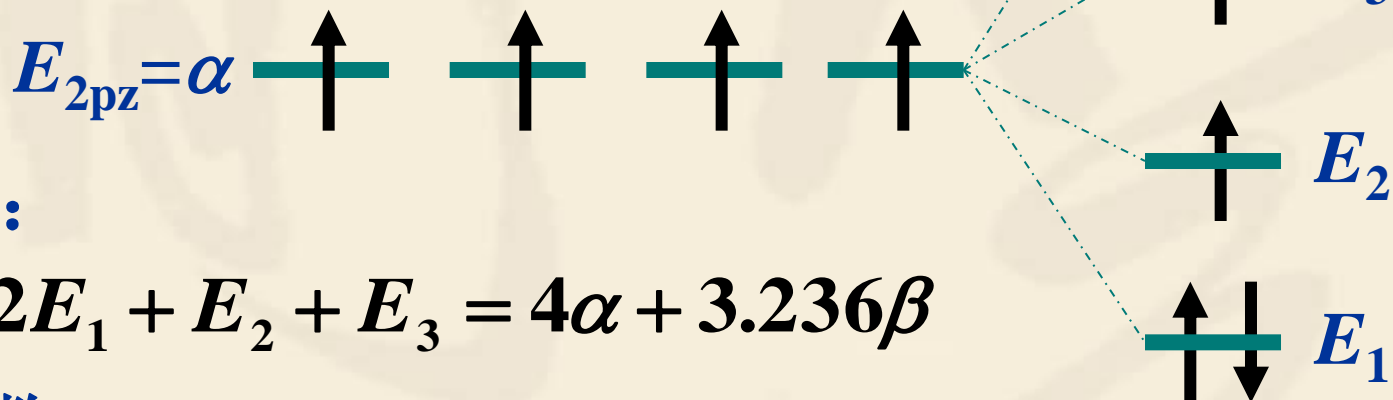
泡利原理：

$$\Psi(1,2,3,4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$



第一激发态时，电子占据轨道的方式：

四个 $2p_z$ 电子



总能量：

$$E = 2E_1 + E_2 + E_3 = 4\alpha + 3.236\beta$$

总波函数： $\Psi = \psi_1(1)\psi_1(2)\psi_2(3)\psi_3(4)$

泡利原理：

$$\Psi(1,2,3,4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_3(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_3(2)\alpha(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_3(3)\alpha(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_3(4)\alpha(4) \end{vmatrix}$$

从基态跃迁至第一激发态所需能量为：

$$\Delta E = E(\text{第一激发态}) - E(\text{基态}) = -1.236\beta$$

离域能的概念：形成共轭大 $\Pi$ 键分子的能量与只形成双键分子的能量之间的差值。

双键的能量：

双键中的 $\pi$ 键由两个p轨道形成，久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 \\ 1 & \chi \end{vmatrix} = (\chi - 1)(\chi + 1) = 0 \rightarrow \begin{cases} E_1 = \alpha + \beta \\ E_2 = \alpha - \beta \end{cases}$$

两个电子都在 $E_1$ 能级，能量为： $E_{\text{双键}} = 2\alpha + 2\beta$

1, 3-丁二烯的离域能：

$$E = E_{\text{大}\Pi} - 2E_{\text{双键}} = 0.472\beta$$



## 久期行列式的写法

由于在HMO法中采用了简化假定，有简单方法直接写出久期行列式和久期方程组，无需使用变分法：

首先，给所有参与形成共轭键的原子编号。

其次，在行列式对角线，写上 $\chi = (\alpha - E)/\beta$ 。

最后，如果第 $i$ 号原子和第 $j$ 号原子相邻，那么在行列式的第 $i$ 行第 $j$ 列和第 $j$ 行第 $i$ 列标上1，其它标上零即可。

久期行列式和久期方程组必须会写，会算！

# 电荷集居与分子图（必须掌握）

## 1 $\pi$ 电荷密度

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{ki}^2$$

其中 $\rho_i$ 为第*i*个原子附近 $\pi$ 电子出现概率， $n_k$ 为第*k*个轨道中的电子个数， $c_{ki}$ 为第*k*个轨道中，第*i*个原子轨道的系数。

例：丁二烯的 $\pi$ 键分子轨道为：

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\psi_1 : c_{1i} = (0.3717, \quad 0.6015, \quad 0.6015, \quad 0.3717)$$

$$\psi_2 : c_{2i} = (0.6015, \quad 0.3717, \quad -0.3717, \quad -0.6015)$$

$$\psi_3 : c_{3i} = (0.6015, \quad -0.3717, \quad -0.3717, \quad 0.6015)$$

$$\psi_4 : c_{4i} = (0.3717, \quad -0.6015, \quad 0.6015, \quad -0.3717)$$

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{ki}^2$$

$$\psi_1 : c_{1i} = (0.3717, \quad 0.6015, \quad 0.6015, \quad 0.3717)$$

$$\psi_2 : c_{2i} = (0.6015, \quad 0.3717, \quad -0.3717, \quad -0.6015)$$

$$\psi_3 : c_{3i} = (0.6015, \quad -0.3717, \quad -0.3717, \quad 0.6015)$$

$$\psi_4 : c_{4i} = (0.3717, \quad -0.6015, \quad 0.6015, \quad -0.3717)$$

基态时  $n_1 = n_2 = 2 \quad n_3 = n_4 = 0$



$$2 \times 0.3717^2 + 2 \times 0.6015^2$$

$$\rho_1 = 1$$



$$2 \times 0.6015^2 + 2 \times 0.3717^2$$

$$\rho_2 = 1$$



$$2 \times 0.6015^2 + 2 \times (-0.3717)^2$$

$$\rho_3 = 1$$



$$2 \times 0.3717^2 + 2 \times (-0.6015)^2$$

$$\rho_4 = 1$$



## 2 键级 (指 $\pi$ 键, 不含 $\sigma$ 键)

$$P_{ij} = \sum_k n_k c_{ki} c_{kj}$$

$$c_{1i} = (0.3717, \quad 0.6015, \quad 0.6015, \quad 0.3717)$$

$$c_{2i} = (0.6015, \quad 0.3717, \quad -0.3717, \quad -0.6015)$$

$$c_{3i} = (0.6015, \quad -0.3717, \quad -0.3717, \quad 0.6015)$$

$$c_{4i} = (0.3717, \quad -0.6015, \quad 0.6015, \quad -0.3717)$$

基态时  $n_1 = n_2 = 2$   $n_3 = n_4 = 0$

$$\begin{aligned} & 2 \times 0.3717 \times 0.6015 \\ & + 2 \times 0.6015 \times 0.3717 \\ & P_{12} = 0.8943 \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} & 2 \times 0.6015 \times 0.6015 \\ & + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717) \\ & P_{23} = 0.4473 \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} & 2 \times 0.6015 \times 0.3717 \\ & + 2 \times (-0.3717) \times (-0.6015) \\ & P_{34} = 0.8943 \end{aligned}$$

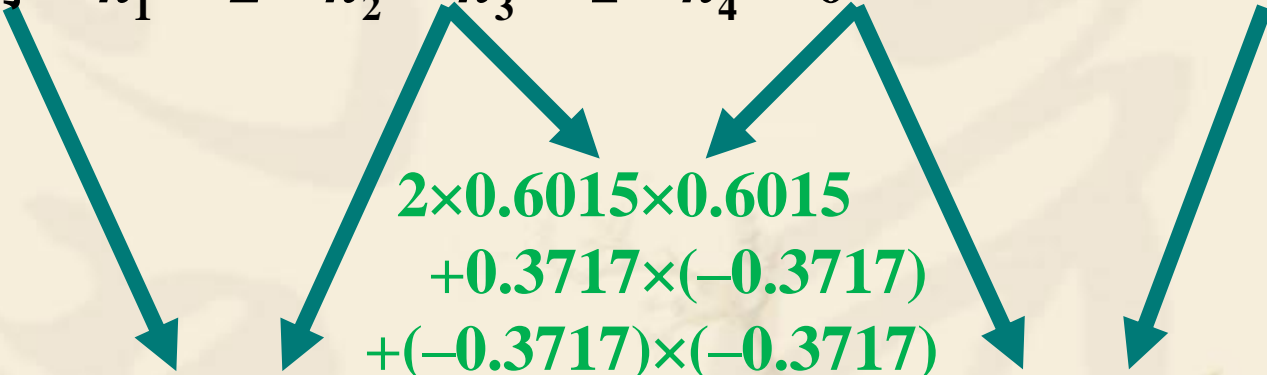
$$c_{1i} = (0.3717, \quad 0.6015, \quad 0.6015, \quad 0.3717)$$

$$c_{2i} = (0.6015, \quad 0.3717, \quad -0.3717, \quad -0.6015)$$

$$c_{3i} = (0.6015, \quad -0.3717, \quad -0.3717, \quad 0.6015)$$

$$c_{4i} = (0.3717, \quad -0.6015, \quad 0.6015, \quad -0.3717)$$

第一激发态时  $n_1 = 2 \quad n_2 = n_3 = 1 \quad n_4 = 0$



$$\begin{aligned}
 &2 \times 0.3717 \times 0.6015 \\
 &+ 0.6015 \times 0.3717 \\
 &+ 0.6015 \times (-0.3717)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &2 \times 0.6015 \times 0.6015 \\
 &+ 0.3717 \times (-0.3717) \\
 &+ (-0.3717) \times (-0.3717)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &2 \times 0.6015 \times 0.3717 \\
 &+ (-0.3717) \times (-0.6015) \\
 &+ (-0.3717) \times 0.6015
 \end{aligned}$$

$$P_{12} = 0.4472 \quad P_{23} = 0.7236 \quad P_{34} = 0.4472$$

3 自由价  $F_i = \text{最大}\pi\text{键级} - \text{与原子}i\text{相邻的}\pi\text{键键级的和}$   
自由价代表反应活性，其值越大活性越大。

例：丁二烯各碳原子的自由价：最大 $\pi$ 键级1.732

基态  $P_{12} = 0.8943$   $P_{23} = 0.4473$   $P_{34} = 0.8943$

$$F_1 = 1.732 - P_{12} = 0.838$$

$$F_2 = 1.732 - P_{12} - P_{23} = 0.391$$

$$F_3 = 1.732 - P_{23} - P_{34} = 0.391$$

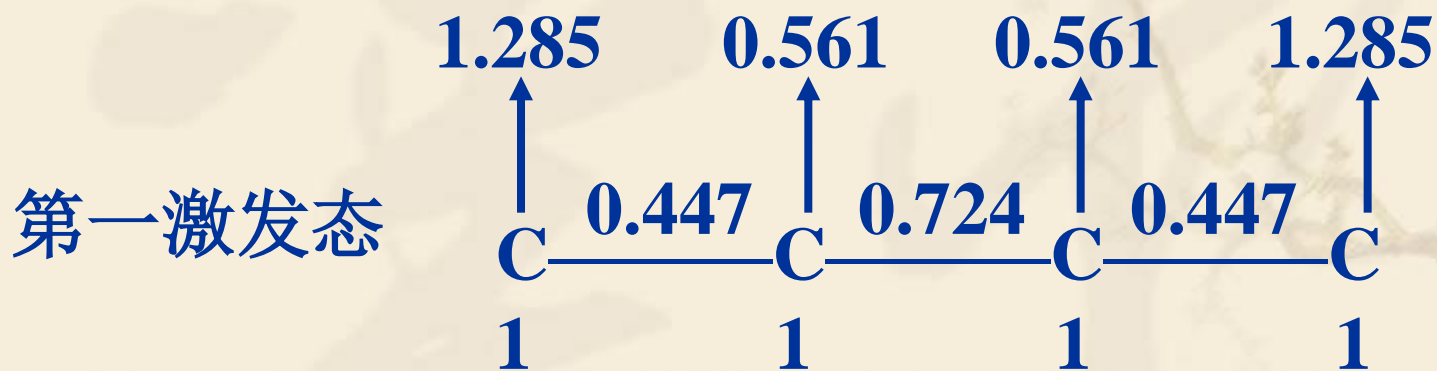
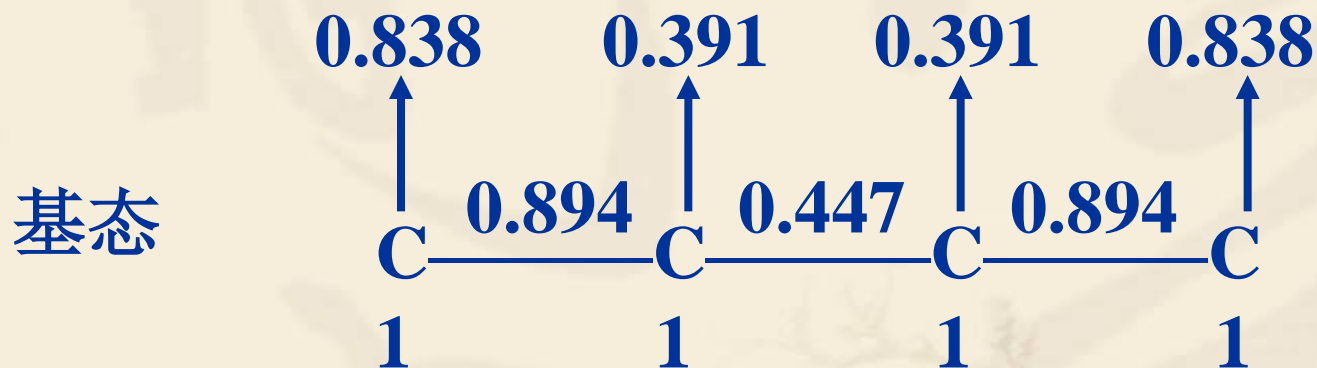
$$F_4 = 1.732 - P_{34} = 0.838$$

第一激发态  $P_{12} = 0.4472$   $P_{23} = 0.7236$   $P_{34} = 0.4472$

$$F_1 = 1.285 \quad F_2 = 0.561 \quad F_3 = 0.561 \quad F_4 = 1.285$$

4 分子图：获得电荷密度、键级和自由价后，把每个碳原子的电荷密度标在元素符号下方，键级写在原子连线上，用箭头标出自由价。

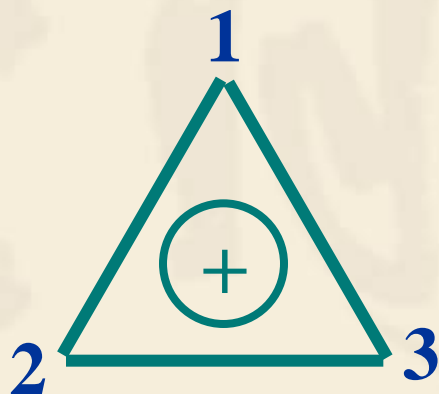
例：丁二烯分子图





### 5.4.3 环烯烃体系（必须掌握）

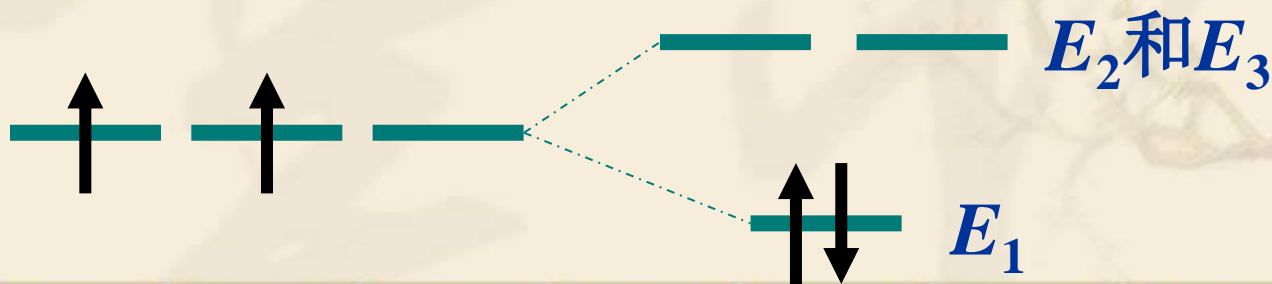
例：环丙烯基正离子 $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ，共2个 $2p_z$ 电子。



$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 1 \\ 1 & \chi & 1 \\ 1 & 1 & \chi \end{vmatrix} = \chi^3 - 3\chi + 2$$
$$= (\chi - 1)^2(\chi + 2) = 0$$

$$\chi_1 = -2 \Rightarrow E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\chi_{2,3} = 1 \Rightarrow E_{2,3} = \alpha - \beta; \text{ 能级有简并}$$



能量:  $E = 2E_1 = 2\alpha + 4\beta$

离域能:  $E_{\text{离域}} = E - E_{\text{双键}} = 2\beta$

由于离域能小于零，所以环丙烯基正离子可以稳定存在。

久期方程组为:

$$\begin{cases} \chi c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + \chi c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + \chi c_3 = 0 \end{cases}$$

将 $\chi=-2$ 代入久期方程组，得：

$$\begin{cases} -2c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 - 2c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 - 2c_3 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_2 = c_1 \\ c_3 = c_1 \end{cases}$$

再由归一化条件： $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$  得：

$$c_1 = c_2 = c_3 = 1/\sqrt{3}$$

对应于能级 $E_1$ 的分子轨道的波函数为：

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

将 $\chi=1$ 代入久期方程组，得：

$$\begin{cases} c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \Rightarrow c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \end{cases}$$

由于 $\chi=1$ 是重根，我们必须找出两组互相正交的解，  
一组解不妨取为： $c_2 = c_1; c_3 = -2c_1$

再由归一化条件： $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$ 得：

$$c_1 = c_2 = 1/\sqrt{6}; \quad c_3 = -2/\sqrt{6}$$

对应的分子轨道的波函数为： $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3)$



另一解也满足久期方程，还要与上一个解正交：

$$c_1 + c_2 + c_3 = 0$$

$$\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3)^* \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3) d\tau = 0$$

由假设3: 重叠积分为零  $\Rightarrow c_1 + c_2 - 2c_3 = 0$

解得:  $c_1 = -c_2$ ;  $c_3 = 0$

再由归一化条件:  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$  得:

$$c_1 = 1/\sqrt{2}; \quad c_2 = -1/\sqrt{2}; \quad c_3 = 0$$

对应的分子轨道的波函数为:  $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2)$

$$c_{1i} = (1/\sqrt{3}, \quad 1/\sqrt{3}, \quad 1/\sqrt{3})$$

$$c_{2i} = (1/\sqrt{6}, \quad 1/\sqrt{6}, \quad -2/\sqrt{6})$$

$$c_{3i} = (1/\sqrt{2}, \quad -1/\sqrt{2}, \quad 0)$$



键级

$$P_{12} = 2/3$$

$$P_{23} = 2/3$$

$$P_{31} = 2/3$$

电荷密度

$$\rho_1 = 2/3$$

$$\rho_2 = 2/3$$

$$\rho_3 = 2/3$$

自由价

$$F_1 = 0.399$$

$$F_2 = 0.399$$

$$F_3 = 0.399$$

二重根的第一组解可以有多种取法，比如也可以取：

$$c_2 = 2c_1; c_3 = -3c_1$$

这种取法也满足久期方程组。再加归一化条件得：

$$c_1 = 1/\sqrt{14}; \quad c_2 = 2/\sqrt{14}; \quad c_3 = -3/\sqrt{14}$$

另一解也满足久期方程，还要与上一个解正交：

$$c_1 + c_2 + c_3 = 0$$

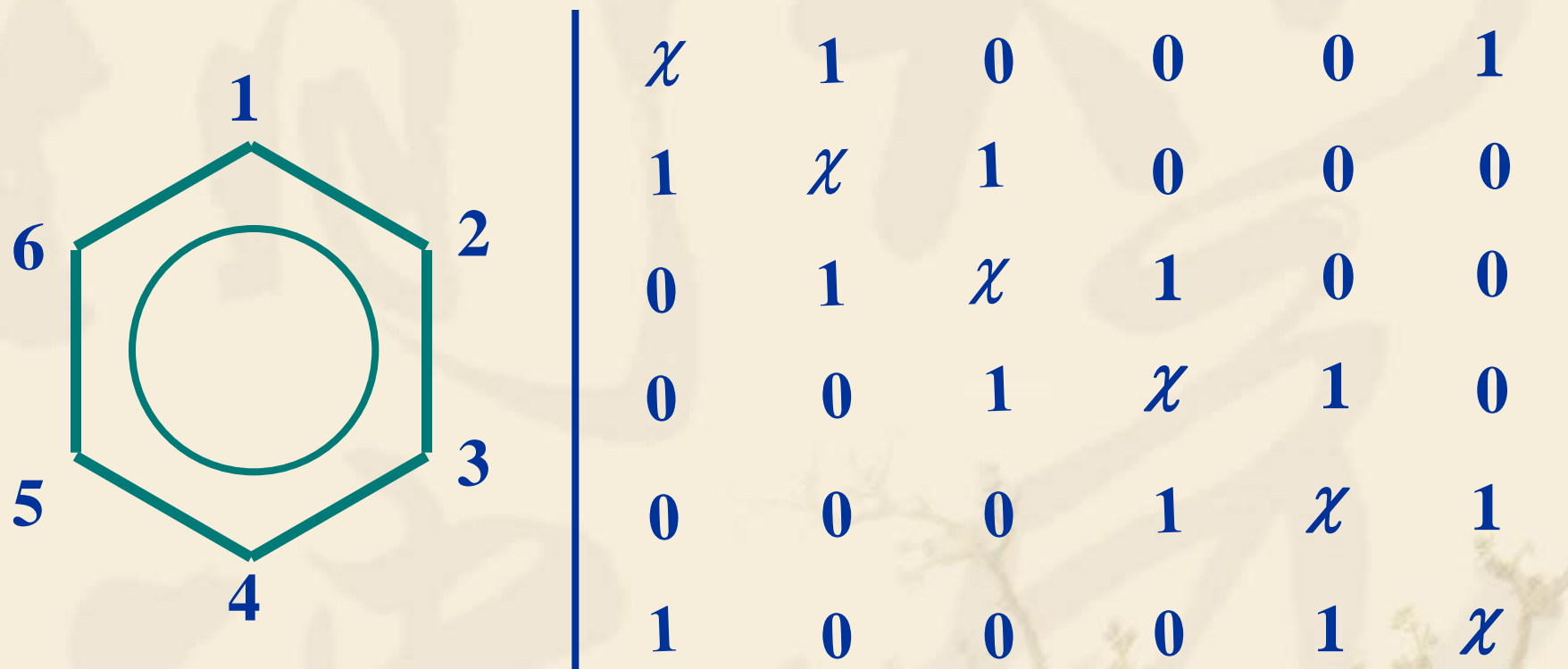
$$\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3)^* \frac{1}{\sqrt{14}} (\phi_1 + 2\phi_2 - 3\phi_3) d\tau = 0$$

再加归一化条件得：

$$c_1 = 5/\sqrt{42}; \quad c_2 = -4/\sqrt{42}; \quad c_3 = -1/\sqrt{42}$$

二重根的解的取法有无穷多种，它们都是等价的！

例：苯分子



$$\chi = (\alpha - E) / \beta$$



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

$$= (\chi - 1)^2 (\chi + 1)^2 (\chi - 2) (\chi + 2) = 0$$

共有6个根，其中有二组二重根，二个单根。二重根必须仿照环丙烯基正离子特别处理。

能量最低的轨道对应 $\chi_1=-2$ :

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad \psi_1 = (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) / \sqrt{6}$$

能量次低的轨道对应 $\chi_{2,3}=-1$ :

$$E_{2,3} = \alpha + \beta \quad \psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_3 = (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) / \sqrt{12}$$

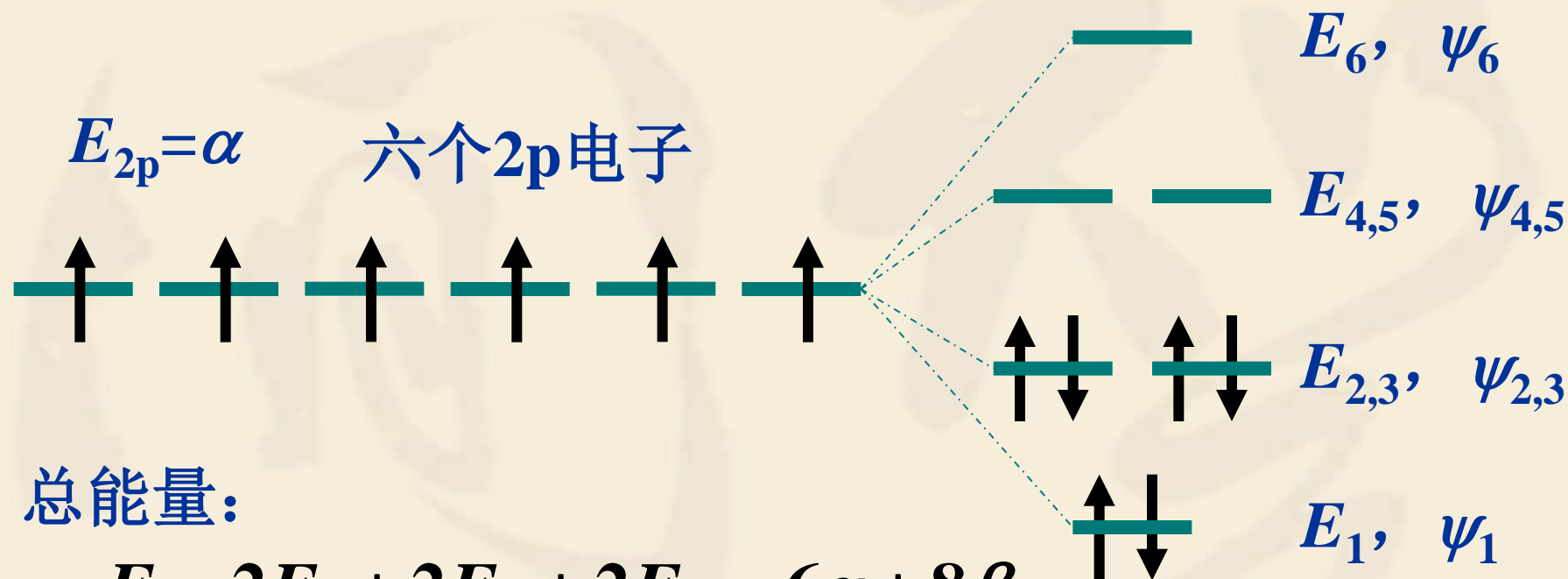
能量次高的轨道对应 $\chi_{4,5}=1$ :

$$E_{4,5} = \alpha - \beta \quad \psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

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

能量最高的轨道对应 $\chi_6=2$ :

$$E_6 = \alpha - 2\beta \quad \psi_6 = (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) / \sqrt{6}$$

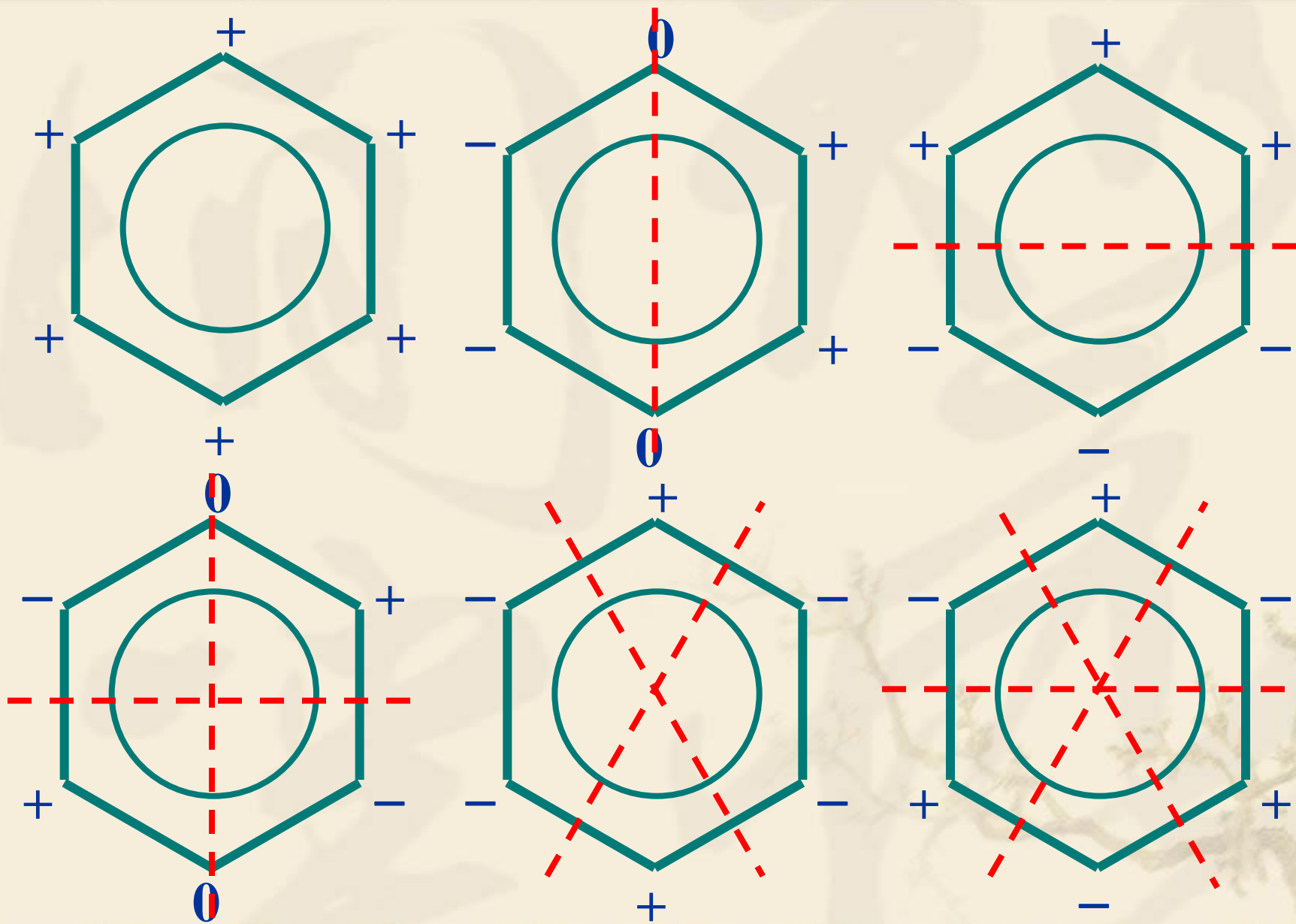


总能量:

$$E = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 = 6\alpha + 8\beta$$

苯的离域能:

$$E = E_{\text{大}\Pi} - 3E_{\text{双键}} = 6\alpha + 8\beta - 3 \times 2 \times (\alpha + \beta) = 2\beta$$





二重根的解可以有多种取法，下面是另一种解： $\psi_1$ 和 $\psi_6$ 不变  
能量最低的轨道对应 $\chi_1=-2$ :

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad \psi_1 = (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) / \sqrt{6}$$

能量次低的轨道对应 $\chi_{2,3}=-1$ :

$$E_{2,3} = \alpha + \beta \quad \psi_2 = (\phi_1 + 3\phi_2 + 2\phi_3 - \phi_4 - 3\phi_5 - 2\phi_6) / \sqrt{28}$$

$$\psi_3 = (5\phi_1 + \phi_2 - 4\phi_3 - 5\phi_4 - \phi_5 + 4\phi_6) / \sqrt{84}$$

能量次高的轨道对应 $\chi_{4,5}=1$ :

$$E_{4,5} = \alpha - \beta \quad \psi_4 = (\phi_1 + 2\phi_2 - 3\phi_3 + \phi_4 + 2\phi_5 - 3\phi_6) / \sqrt{28}$$

$$\psi_5 = (5\phi_1 - 4\phi_2 - \phi_3 + 5\phi_4 - 4\phi_5 - \phi_6) / \sqrt{84}$$

能量最高的轨道对应 $\chi_6=2$ :

$$E_6 = \alpha - 2\beta \quad \psi_6 = (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) / \sqrt{6}$$

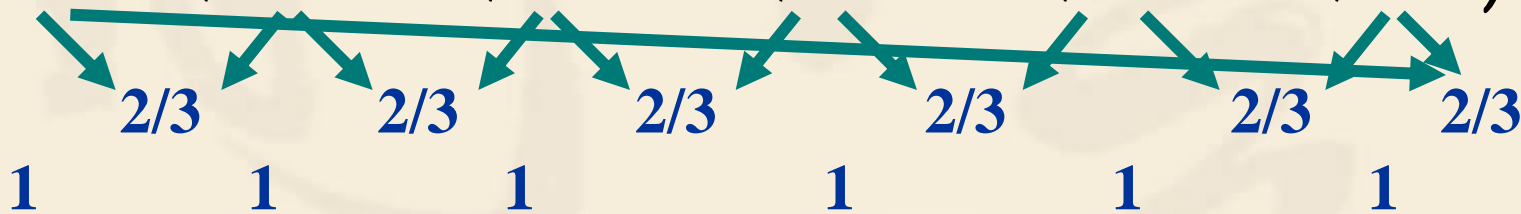
用两种解得到的分子图完全一样，说明两者等价。

$$\psi_1 = \left( 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \right)$$

$$\psi_2 = \left( 0 \quad 1/2 \quad 1/2 \quad 0 \quad -1/2 \quad -1/2 \right)$$

$$\psi_3 = \left( 2/\sqrt{12} \quad 1/\sqrt{12} \quad -1/\sqrt{12} \quad -2/\sqrt{12} \quad -1/\sqrt{12} \quad 1/\sqrt{12} \right)$$

键级  
电荷

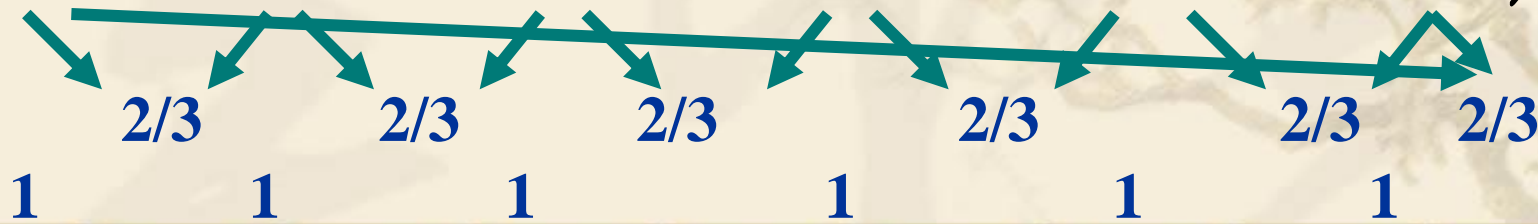


$$\psi_1 = \left( 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \quad 1/\sqrt{6} \right)$$

$$\psi_2 = \left( 1/\sqrt{28} \quad 3/\sqrt{28} \quad 2/\sqrt{28} \quad -1/\sqrt{28} \quad -3/\sqrt{28} \quad -2/\sqrt{28} \right)$$

$$\psi_3 = \left( 5/\sqrt{84} \quad 1/\sqrt{84} \quad -4/\sqrt{84} \quad -5/\sqrt{84} \quad -1/\sqrt{84} \quad 4/\sqrt{84} \right)$$

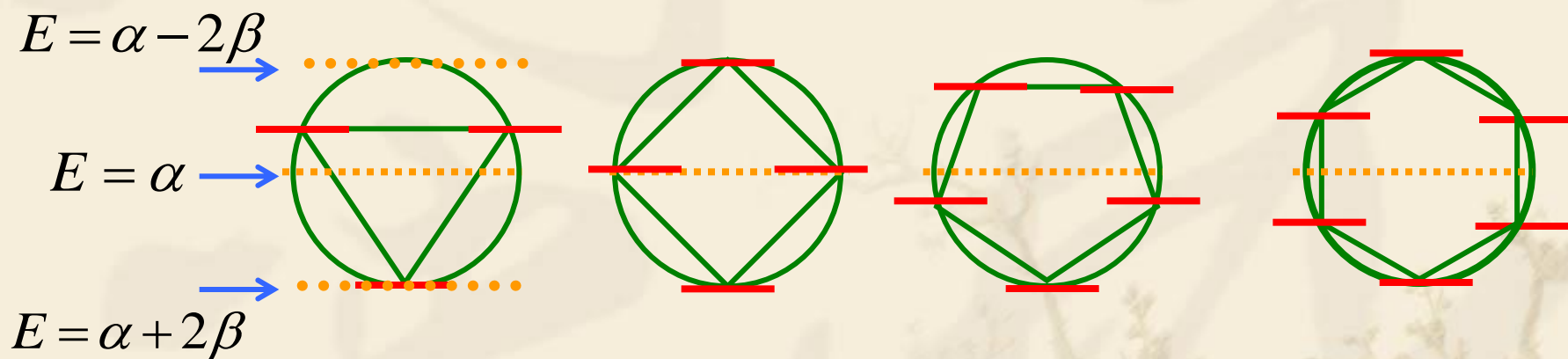
键级  
电荷



(了解一下)

## ● Frost图与 $4m+2$ Huckel规则 (休克尔芳香性)

以 $2\beta$ 为半径作圆，作一顶点正对最低点的内接正多边形，则各顶点的位置为单环共轭多烯 $\pi$ 分子轨道对应的能级，能级大小为顶点到水平直径的距离。



环烯烃  $\pi$  轨道能级图

由图看出： $\pi$ 电子数为 $4m+2$ 时，电子全部填充在成键型分子轨道上，且都以自旋反平行成对，体系较稳定，这就是休克尔规则的实质。

# 苯分子的HMO法详解

## 久期方程

$$\begin{pmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \chi & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \chi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

方程组有非零解的充要条件是系数行列式（即久期行列式）为零。



## 苯分子的HMO法详解

### 久期行列式

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

$$= (\chi - 1)^2 (\chi + 1)^2 (\chi - 2) (\chi + 2) = 0$$

共有6个根，其中有二组二重根，二个单根。二重根必须仿照环丙烯基正离子特别处理。

## 苯分子的HMO法详解

将 $\chi_1 = -2$ 代入久期方程

$$\begin{cases} c_6 - 2c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - 2c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - 2c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 - 2c_4 + c_5 = 0 \\ c_4 - 2c_5 + c_6 = 0 \\ c_5 - 2c_6 + c_1 = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} c_2 = c_1 \\ c_3 = c_1 \\ c_4 = c_1 \\ c_5 = c_1 \\ c_6 = c_1 \end{cases} \xrightarrow{\text{归一化}} \begin{cases} c_1 = 1/\sqrt{6} \\ c_2 = 1/\sqrt{6} \\ c_3 = 1/\sqrt{6} \\ c_4 = 1/\sqrt{6} \\ c_5 = 1/\sqrt{6} \\ c_6 = 1/\sqrt{6} \end{cases}$$

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

## 苯分子的HMO法详解

将 $\chi_{2,3} = -1$ 代入久期方程

$$\begin{cases} c_6 - c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 - c_4 + c_5 = 0 \\ c_4 - c_5 + c_6 = 0 \\ c_5 - c_6 + c_1 = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} c_1 = -c_4 \\ c_2 = -c_5 \\ c_3 = -c_6 \\ c_6 - c_1 + c_2 = 0 \end{cases}$$

我们要从这个方程组以及归一化条件得到两组解，方程只有4个，未知数有6个。对于第一组解，我们可以任意取定一个系数的值，不妨取 $c_1=0$

## 苯分子的HMO法详解

$$\left\{ \begin{array}{l} c_1 = -c_4 \\ c_2 = -c_5 \\ c_3 = -c_6 \\ c_6 - c_1 + c_2 = 0 \end{array} \right. \xrightarrow{c_1=0} \left\{ \begin{array}{l} c_1 = c_4 = 0 \\ c_2 = -c_5 \\ c_3 = -c_6 \\ c_6 = -c_2 \end{array} \right.$$

$$\xrightarrow{\text{归一化}} \left\{ \begin{array}{l} c_1 = 0 \\ c_2 = 1/2 \\ c_3 = 1/2 \\ c_4 = 0 \\ c_5 = -1/2 \\ c_6 = -1/2 \end{array} \right.$$

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



## 苯分子的HMO法详解

第二组解必须与第一组解正交，也就是：

$$\int d\tau (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + c_5\phi_5 + c_6\phi_6)\psi_2 = 0$$

$$\rightarrow c_2 + c_3 - c_5 - c_6 = 0$$

将其与久期方程组合并：

$$\left\{ \begin{array}{l} c_1 = -c_4 \\ c_2 = -c_5 \\ c_3 = -c_6 \\ c_6 - c_1 + c_2 = 0 \\ c_2 + c_3 - c_5 - c_6 = 0 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_1 = 2c_2 \\ c_3 = -c_2 \\ c_4 = -2c_2 \\ c_5 = -c_2 \\ c_6 = c_2 \end{array} \right. \xrightarrow{\text{归一化}} \left\{ \begin{array}{l} c_1 = 2/\sqrt{12} \\ c_2 = 1/\sqrt{12} \\ c_3 = -1/\sqrt{12} \\ c_4 = -2/\sqrt{12} \\ c_5 = -1/\sqrt{12} \\ c_6 = 1/\sqrt{12} \end{array} \right.$$

$$\psi_3 = (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) / \sqrt{12}$$

## 苯分子的HMO法详解

将 $\chi_{4,5} = 1$ 代入久期方程

$$\left\{ \begin{array}{l} c_6 + c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 + c_4 + c_5 = 0 \\ c_4 + c_5 + c_6 = 0 \\ c_5 + c_6 + c_1 = 0 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_1 = c_4 \\ c_2 = c_5 \\ c_3 = c_6 \\ c_6 + c_1 + c_2 = 0 \end{array} \right.$$

仿照 $\chi_{2,3} = -1$ 的做法，得到

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

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

## 苯分子的HMO法详解

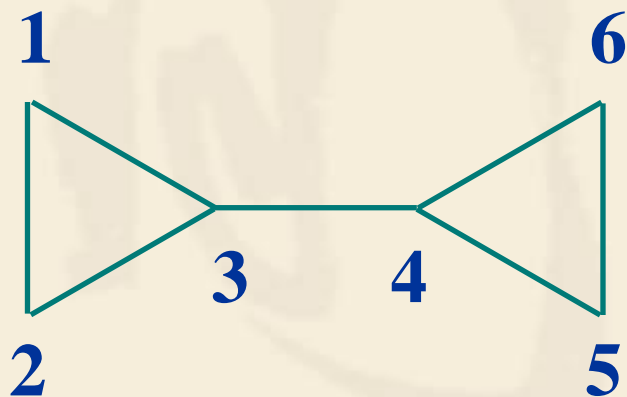
将 $\chi_6=2$ 代入久期方程

$$\begin{cases} c_6 + 2c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + 2c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + 2c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 + 2c_4 + c_5 = 0 \\ c_4 + 2c_5 + c_6 = 0 \\ c_5 + 2c_6 + c_1 = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} c_2 = -c_1 \\ c_3 = c_1 \\ c_4 = -c_1 \\ c_5 = c_1 \\ c_6 = -c_1 \end{cases} \xrightarrow{\text{归一化}} \begin{cases} c_1 = 1/\sqrt{6} \\ c_2 = -1/\sqrt{6} \\ c_3 = 1/\sqrt{6} \\ c_4 = -1/\sqrt{6} \\ c_5 = 1/\sqrt{6} \\ c_6 = -1/\sqrt{6} \end{cases}$$

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

## 的分子图

先给分子上的碳原子标号



每个碳原子提供1个电子，基态时，这6个电子占据能量较低三个轨道，所以只要解出三个能量低的轨道就可以画出分子图。





的分子图

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

$$= (\chi - 1)^2 (\chi - \sqrt{3}) (\chi + \sqrt{3}) (\chi + 1 + \sqrt{2}) (\chi + 1 - \sqrt{2})$$
$$= 0$$

只需要能量低的三个轨道。

$$\chi_1 = -1 - \sqrt{2}$$

$$\chi_2 = -\sqrt{3}$$

$$\chi_3 = -1 + \sqrt{2}$$



的分子图

将三个根代入久期方程得到三个轨道：

第一个轨道

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

第二个轨道

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\sqrt{3-\sqrt{3}}} \\ \frac{1}{2\sqrt{3-\sqrt{3}}} \\ \frac{\sqrt{3}-1}{2\sqrt{3-\sqrt{3}}} \\ -\frac{\sqrt{3}-1}{2\sqrt{3-\sqrt{3}}} \\ -\frac{1}{2\sqrt{3-\sqrt{3}}} \\ -\frac{1}{2\sqrt{3-\sqrt{3}}} \end{pmatrix}$$

第三个轨道

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$



的分子图

先算电荷密度，只要算1号和3号即可。

$$\rho_1 = \frac{4-\sqrt{3}}{6-2\sqrt{3}} = 0.8943 \quad \rho_3 = \frac{5-2\sqrt{3}}{3-\sqrt{3}} = 1.2113$$

再算键级，只要计算1-2，1-3和3-4即可。

$$P_{12} = \frac{4-\sqrt{3}}{6-2\sqrt{3}} = 0.8943 \quad P_{13} = \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.2887$$

$$P_{34} = \frac{\sqrt{3}+1}{2\sqrt{3}} = 0.7887$$

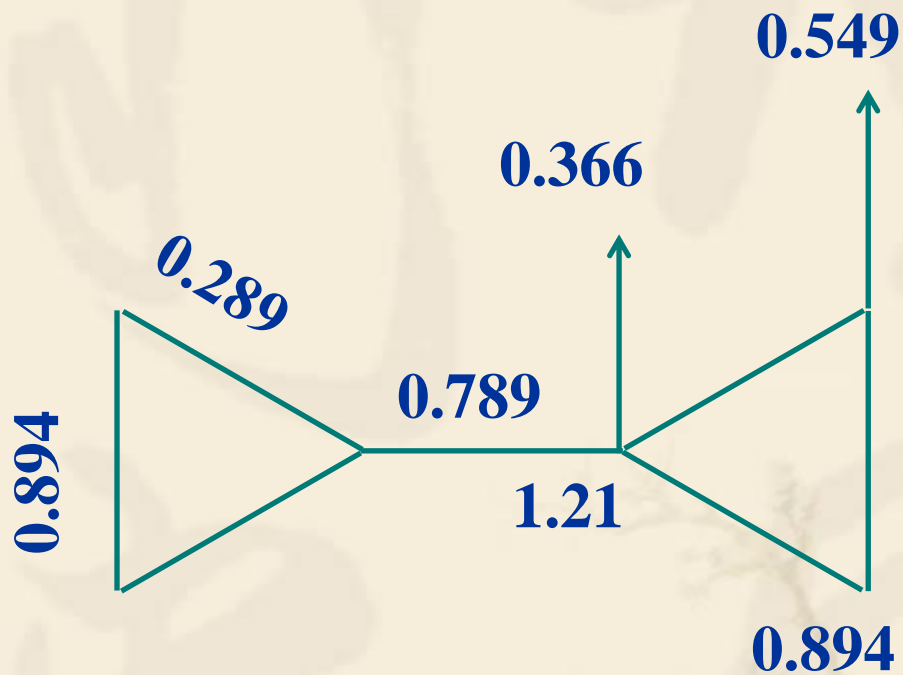
最后计算自由价，只要算1号和3号即可。

$$F_1 = 0.5490 \quad F_3 = 0.3660$$



的分子图

分子图为:





## 5.5 离域 $\pi$ 键和共轭效应

### 5.5.1 离域 $\pi$ 键的形成和表示法

一般 $\pi$ 键：电子局限在成键的两个原子之间。

离域 $\pi$ 键：电子在形成 $\pi$ 键的整个原子骨架上运动。

★ 丁二烯分子中的键长平均化和 1,4 加成反应

★ 苯分子中6个C-C键等同，分不出单、双键，构型为正六边形，取代反应比加成反应更容易。

共轭分子的这些性质，说明存在离域大 $\pi$ 键，每个C原子用  $sp^2$  杂化，剩一个p轨道互相平行，重叠在一起形成一个整体，p电子在多个原子间运动产生离域大 $\pi$ 键。

形成离域 $\pi$ 键的条件：（1）成键的原子共面，每个原子提供一个垂直于平面的p轨道或d轨道；（2） $\pi$ 电子数小于参与成键的p轨道总数的2倍，从而保证成键电子数大于反键电子数。

离域 $\pi$ 键一般用  $\Pi_n^m$  表示， $n$ 为原子数， $m$ 为电子数。

例：二氧化碳。中心碳原子sp杂化，与两个氧原子形成两个 $\sigma$ 键。碳原子另有两个单电子，分别在2p<sub>x</sub>和2p<sub>y</sub>轨道上，与两个氧原子的2p<sub>x</sub>和2p<sub>y</sub>轨道电子形成两个互相垂直的 $\pi$ 键，为两个  $\Pi_3^4$ 。

## 硫的氧化物

在 $\text{SO}_2$ 中，硫以 $\text{sp}^2$ 杂化，两个杂化轨道与氧原子形成两个 $\sigma$ 键，另一个为孤对电子。硫还有一个未杂化的孤对电子，与氧原子的一个p轨道(单个电子)形成共轭 $\pi$ 键(3中心4电子)，分子为V形。

单体 $\text{SO}_3$ 中，硫同样是 $\text{sp}^2$ 杂化，与三个氧形成三个 $\sigma$ 键（3个电子由硫提供），剩下的未杂化的p轨道（孤对电子）与氧原子未杂化p轨道（三个氧原子各提供1个电子）形成共轭 $\pi$ 键（4中心6电子），分子为正三角形。

$\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 的电子结构尚无统一说法, 一种说法认为硫原子采用 $\text{sp}^3$ 杂化, 与氧原子形成 $\sigma$ 键, 氧原子还把两个 $\text{p}$ 轨道的孤对电子反馈到硫原子的空 $\text{d}$ 轨道中, 但是这两个反馈电子的键很弱, 从键长和键能看,  $\text{S-O}$ 键介于单键和双键之间。  $\text{SO}_3^{2-}$ 不可能由 $\text{S}$ 和 $\text{O}$ 的 $\text{p}$ 轨道构成共轭大 $\pi$ 键, 不能满足形成离域 $\pi$ 键的第2个条件。

注:  $2\text{p}$ 轨道内层只有 $\text{s}$ 电子, 两个 $\text{p}$ 轨道可以充分接近形成 $\text{p-p}$   $\pi$ 键, 因此 $\text{p-p}$   $\pi$ 键一般只限于 $2\text{p-}2\text{p}$ 之间, 间或存在于 $2\text{p-}3\text{p}$ 之间, 比如 $\text{CS}_2$ 和 $\text{SO}_2$ 。



## 氮的化合物

$\text{NO}_2$ 分子中氮以 $\text{sp}^2$ 杂化，两个杂化轨道与氧原子形成两个 $\sigma$ 键，关于分子结构有三种观点：

- 1 另外一个杂化轨道是单电子，未杂化的孤对电子与每个氧原子的一个p轨道(单电子)形成共轭 $\pi$ 键(3中心4电子)，分子为V形。
- 2 另外一个杂化轨道是孤对电子，未杂化的单电子与每个氧原子的一个p轨道(单电子)形成共轭 $\pi$ 键(3中心3电子)，分子为V形。
- 3 在1和2两种结构间共振。

实验和量子化学计算比较支持第1种观点。

$\text{NO}_2^+$ 与 $\text{CO}_2$ 是等电子体，氮、氧都是sp杂化，杂化轨道形成 $\sigma$ 键，氮剩下有2个未杂化的p轨道(单电子)与氧原子两个未杂化p轨道(1+2电子)形成两个共轭 $\pi$ 键（3中心4电子），分子为直线形。类似的， $\text{N}_2\text{O}$ 与 $\text{CO}_2$ 也是等电子体，N-N-O，中心是氮原子，其他与 $\text{CO}_2$ 类似。

$\text{NO}_2^-$ 结构与 $\text{NO}_2$ 类似，只是前者的一个sp<sup>2</sup>杂化轨道为孤对电子，后者为单电子。由于孤对电子斥力比单电子大，所以，前者键角比后者小。

## 5.5.2 共轭效应

共轭效应：使分子更稳定，影响分子的构型、分子的电性和颜色等。

电性：离域区域增大，导致能隙减小，可能形成能带，从而产生导电性，例如石墨。

颜色：共轭效应使电子活动范围增大，能量降低，能级间隔变小，光谱由紫外向可见光区移动。

酸碱性：苯酚显酸性，苯胺显碱性，这些都与离域 $\pi$ 键的生成有关。

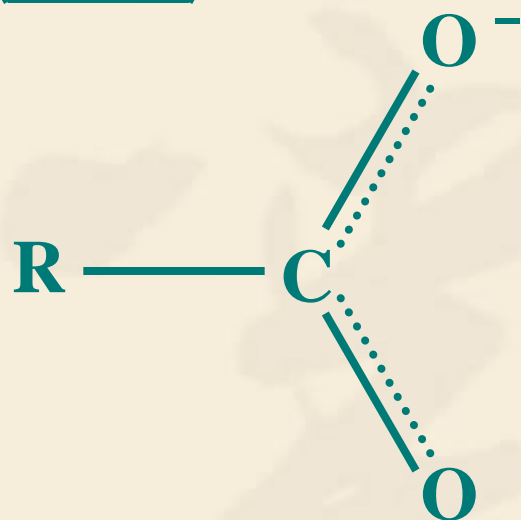
化学反应性：芳香化合物的芳香性，许多游离基的稳定性都与离域 $\pi$ 键的生成有关。



苯酚在电离出氢离子后，由苯环和氧的一个p轨道可以形成7中心8电子的共轭大 $\pi$ 键，具有酸性。



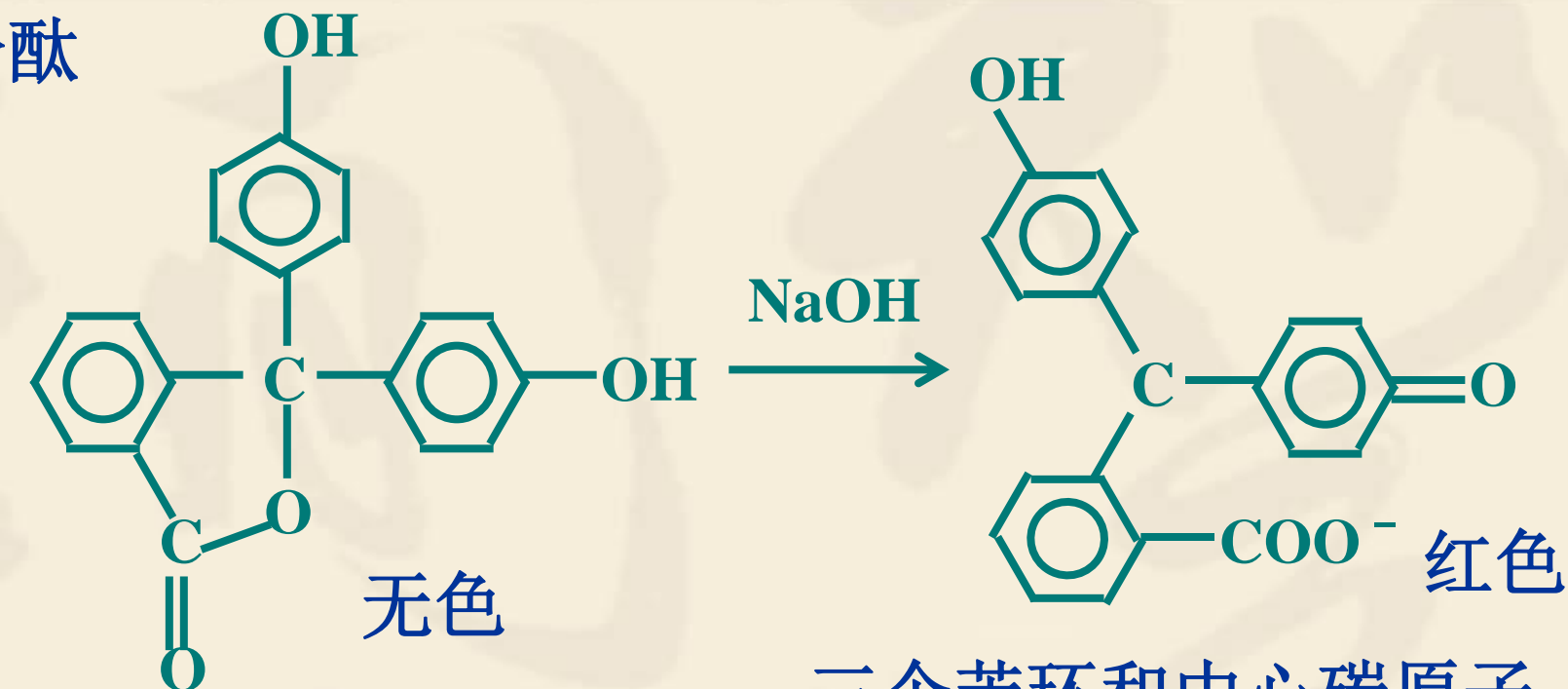
苯胺有大 $\pi$ 键，不易电离，由于氮原子上多余的电子云，可以接受氢离子，具有碱性，但是由于大 $\pi$ 键的影响，碱性比氨弱。



羧酸在电离出氢离子后，由碳和氧的一个p轨道可以形成3中心4电子的共轭大 $\pi$ 键，因此羧酸具有酸性。



## 酚酞



形成三个不相连的  
共轭 $\pi$ 键。

三个苯环和中心碳原子、  
羧酸根、氧原子形成  $\Pi_{23}^{24}$   
共轭 $\pi$ 键。

共轭 $\pi$ 键范围越大，那么基态和第一激发态之间能隙越小，从而显示出的颜色的波长也越长。水溶液中的酚酞在紫外区，所以无色，加碱后，波长变长，显示红色。

(了解一下)

### 5.5.3 肽键

一个氨基和一个羧基脱去一份水生成酰胺键，称为肽键，两个氨基酸形成二肽，多个氨基酸形成多肽



C、N、O的2p<sub>z</sub>电子形成一个共轭π键， $\Pi_3^4$   
所以这几个原子以及碳原子氮原子上连着的另外两个原子在一个平面上，肽键不能自由转动。

(了解一下)

## 5.5.4 超共轭效应

C-H等 $\sigma$ 键和相邻原子的 $\pi$ 轨道互相叠加，扩大了 $\sigma$ 电子的活动范围，使得C-C单键的键长缩短，键能增加；使C=C双键键长略为增长。

