

Chapter 12 Collections - 对称性与群论

2025 年 12 月 29 日

目录

1 分子对称性与点群判定 (Symmetry & Point Groups)	1
1.1 对称操作的矩阵表示 (Matrix Representations)	1
2 特征标计算与表示约化 (Representations)	1
2.1 特征标表符号详解 (Mulliken Symbols)	1
2.2 特征标表的正交性定理 (Great Orthogonality Theorem)	1
2.3 约化公式 (Reduction Formula)	2
2.4 直积 (Direct Product)	2
3 分子轨道理论 (MO Theory)	2
3.1 构造步骤	2
3.2 久期行列式的分块对角化 (Block Diagonalization)	2
3.3 杂化轨道构建 (Hybrid Orbitals)	2
3.4 重要分子实例 (MO Diagrams)	3
3.5 键级与重叠布居计算	3
3.6 同核双原子分子处理技巧: Sc_2 ($D_{\infty h} \rightarrow D_{4h}$)	3
4 多原子分子振动的群论分析	4
4.1 简正模式与自由度	4
4.2 简正模式群论分析步骤	4
4.3 内坐标法 (Internal Coordinates Method)	4
4.4 红外与拉曼选律	5
4.5 IR/Raman 光谱归属技巧	5
4.6 典型分子光谱实例	5
4.7 点群判定与对称轨道构建技巧	5
4.8 复杂分子点群判定技巧	6
5 晶体场与配位化学 (Transition Metals)	6
5.1 八面体配合物 (O_h)	6
5.2 四面体配合物 (T_d)	6
5.3 平面正方形配合物 (D_{4h})	6
5.4 配体 π 相互作用对 Δ_o 的影响	7
5.5 CFSE 计算与构型判断	7
6 Hückel 分子轨道理论 (HMO)	7
6.1 环形分子快速计算法	8
6.2 典型体系	8
6.3 复杂体系处理: 环状分子 C_2O_2 (D_{2h})	8

1 分子对称性与点群判定 (Symmetry & Point Groups)

1.1 对称操作的矩阵表示 (Matrix Representations)

对称操作可以用矩阵形式描述，其作用于坐标向量 (x, y, z) 或基函数组。

示例：

以 H_2O (C_{2v}) 为例，坐标变换矩阵：

$$\bullet \hat{E} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \text{(迹 } \chi = 3\text{)}$$

$$\bullet \hat{C}_2(z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \text{(迹 } \chi = -1\text{)}$$

$$\bullet \hat{\sigma}_v(xz) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \text{(迹 } \chi = 1\text{)}$$

群乘法表 (Group Multiplication Table): 群内操作的乘积 (连续施加) 必须仍为群内操作。例如在 C_{2v} 中, $\hat{C}_2 \times \hat{\sigma}_v(xz) = \hat{\sigma}'_v(yz)$ 。

2 特征标计算与表示约化 (Representations)

2.1 特征标表符号详解 (Mulliken Symbols)

不可约表示的符号 (如 A_1, B_{2g}, E' 等) 蕴含了对称性信息：

- 维度 (Dimension):

- A, B : 一维表示 ($\chi(E) = 1$)。
- E : 二维表示 ($\chi(E) = 2$)。
- T (或 F): 三维表示 ($\chi(E) = 3$)。

- 主轴 C_n 对称性 (A vs B):

- A : 对主轴 C_n 操作是对称的 ($\chi(C_n) = +1$)。
- B : 对主轴 C_n 操作是反对称的 ($\chi(C_n) = -1$)。

- 中心反演 i (g vs u):

- g (gerade, 偶): 对 i 对称 ($\chi(i) = +1$)。
- u (ungerade, 奇): 对 i 反对称 ($\chi(i) = -1$)。

- 镜面与次轴 (1 vs 2 / ' vs '''):

- 下标 $1/2$: 对垂直于主轴的 C_2 轴对称(1)/反对称(2); 若无 C_2 轴, 则指 σ_v 。
- 上标 ''': 对 σ_h 对称('')/反对称('')。

2.2 特征标表的正交性定理 (Great Orthogonality Theorem)

特征标表不仅仅是数字的集合，它们满足严格的数学性质：

- 维数规则: 不可约表示维数的平方和等于群的阶数 h 。

$$\sum_i [d_i]^2 = \sum_i [\chi_i(E)]^2 = h \quad (1)$$

- 行正交性: 不同不可约表示的特征标向量相互正交。

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R)^* = h \delta_{ij} \quad (2)$$

- 列正交性: 不同类操作的特征标列向量相互正交。

关键点: 计数法 (Counting Method) 求 Γ : 对于每个对称操作 R , 计算特征值 $\chi(R)$:

$$\chi(R) = (\text{位置未变原子数}) \times (\text{每个原子的贡献})$$

快速记忆: 只需记住 E, C_2, σ, i 四种, 其他可推导。原子轨道贡献表:

- s 轨道: 总是 $+1$ 。

- p 轨道:

- E (恒等): $+3$
- C_2 : 平行轴 $+1$, 垂直轴 $-1 \rightarrow$ 总和 -1
- σ : 平行面 $+1$, 垂直面 $-1 \rightarrow$ 总和 $+1$
- i : -3

- 简单向量 (x, y, z) : 同 p 轨道。

2.3 约化公式 (Reduction Formula)

将可约表示 Γ 分解为不可约表示 Γ_i 的直和:

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R N_R \cdot \chi^{\Gamma}(R) \cdot \chi^{\Gamma_i}(R)^*$$
 (3)

其中: h 为群的阶数, N_R 为该类操作的数目, χ^{Γ} 为可约表示特征标, χ^{Γ_i} 为特征标表中不可约表示的特征标。

示例:

C_{2v} 约化示例 ($h = 4$): $\Gamma_{red} = \{3, 1, 1, 3\}$ 。

计算各系数:

$$n_{A_1} = \frac{1}{4} [1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1] = 2$$

类似可得: $n_{A_2} = 0, n_{B_1} = 0, n_{B_2} = 1$

结果: $\Gamma_{red} = 2A_1 + B_2$

检验: $\chi(E) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 1 = 3 \checkmark$, 其他操作类似验证。

2.4 直积 (Direct Product)

快速判断: 查特征标表底部的直积表 (若有), 或逐个操作相乘验证。

常用规则:

- $A \otimes A = A; A \otimes B = B; B \otimes B = A$
- $E \otimes E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ (具体看点群)
- 任何表示与其自身直积必包含全对称表示
- $g \otimes g = g; g \otimes u = u; u \otimes u = g$

计算 $\Gamma_A \otimes \Gamma_B$ 的特征标:

$$\chi_{A \otimes B}(R) = \chi_A(R) \times \chi_B(R)$$
 (4)

关键点: 三重直积的物理意义: 判断矩阵元 $\langle \psi_i | \hat{O} | \psi_j \rangle$ 或积分 $\int \psi_i \hat{O} \psi_j d\tau$ 是否为零。

- 核心原理: 只有当被积函数包含全对称成分时, 积分才可能非零
- 判断条件: $\Gamma_i \otimes \Gamma_{op} \otimes \Gamma_j$ 必须包含全对称表示 (A_1, A_{1g}, Σ_g^+ 等)
- 等价表述: $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 必须包含 Γ_{op}

应用场景:

- 光谱跃迁: $\hat{O} = \hat{\mu}$ (偶极矩), $\Gamma_{op} = \Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z$
- 振动跃迁: 基态 $\Gamma_i = A_1$, 判断 $A_1 \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_{vib}$ 是否含 A_1
- Raman 散射: $\hat{O} = \hat{\alpha}$ (极化率), Γ_{op} 为二次函数表示

速判规则: $\Gamma \otimes \Gamma$ 总包含全对称表示; 同表示直积含 A_1 。

示例:

C_{2v} 中计算 $A_2 \otimes B_1$:

- $E: 1 \times 1 = 1$
- $C_2: 1 \times (-1) = -1$
- $\sigma_v(xz): -1 \times 1 = -1$
- $\sigma'_v(yz): -1 \times (-1) = 1$

结果为 $\{1, -1, -1, 1\}$, 对应 B_2 。

应用: 判断跃迁 $\psi(A_2) \xrightarrow{\hat{\mu}_z(A_1)} \psi'(B_1)$ 是否允许:
 $A_2 \otimes A_1 \otimes B_1 = A_2 \otimes B_1 = B_2 \neq A_1 \rightarrow$ 禁戒。

3 分子轨道理论 (MO Theory)

3.1 构造步骤

核心策略: 利用对称性匹配原理, 只有相同不可约表示的轨道才能组合成键。

1. 确定点群。

2. 中心原子轨道分类: 根据特征标表最右侧列 ($x, y, z, x^2, xy \dots$) 确定中心原子价轨道 (s, p, d) 的对称性。

3. 配体群轨道 (LGOS/SALCs) 构造:

- 确定配体轨道基组 (如 4 个 H 的 $1s$)。
- 求出 Γ_{LGO} 并约化。
- 投影算符法 (Projection Operator):

$$\hat{P}_j = \frac{d_j}{h} \sum_R \chi_j(R)^* \hat{R}$$
 (5)

应用公式: $\psi_j \propto \hat{P}_j(\phi_{basis})$ 。

示例:

H_2O (C_{2v}) 求 A_1 组合:

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_1} s_A &\propto 1 \cdot E(s_A) + 1 \cdot C_2(s_A) + 1 \cdot \sigma(s_A) + 1 \cdot \sigma'(s_A) \\ &= s_A + s_B + s_B + s_A = 2(s_A + s_B) \\ \text{归一化: } \psi(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s_A + s_B) \end{aligned}$$

技巧: 若结果为零, 说明该基函数不包含此不可约表示成分。

- 简便法: 观察节点平面和相位变化, 匹配特征标正负号。

4. 组装 MO 图:

- 同对称性轨道组合。
- 能量原则: 成键 $|$ 非键 $|$ 反键。
- 轨道重叠: 能量相近且对称性匹配。

3.2 久期行列式的分块对角化 (Block Diagonalization)

关键点: 群论在 MO 计算中的核心威力在于将高阶久期行列式分解为低阶子块。

- 原理: 只有属于相同不可约表示的轨道之间才有非零的哈密顿矩阵元 (H_{ij}) 和重叠积分 (S_{ij})。
- 效果: 一个 $N \times N$ 的大行列式分解为多个小行列式。
- 实例: CH_4 (T_d) 的 8 个价轨道 ($C: s, p_x, p_y, p_z + 4H: s$) 原本构成 8×8 行列式。利用对称性分解为:

- A_1 块 (2×2): $C(2s)$ 与 $H(A_1)$ 组合。
- T_2 块 (2×2 , 三重简并): $C(2p)$ 与 $H(T_2)$ 组合。

计算量大幅降低。

3.3 杂化轨道构建 (Hybrid Orbitals)

解题流程: 构造 $\Gamma_{hyb} \rightarrow$ 约化 \rightarrow 查表匹配轨道 \rightarrow 确定杂化类型。利用群论确定中心原子的杂化方式:

1. 确定基向量: 以指向配体的向量为基, 求出可约表示 Γ_{hyb} 。
2. 特征标计算: $\chi(R)$ 等于操作 R 下未移动的向量数目。
3. 约化: 将 Γ_{hyb} 分解为不可约表示。
4. 匹配轨道: 在特征标表中找到对应不可约表示的原子轨道 (s, p, d)。

示例:

XY_3 平面三角形 (D_{3h}): $\Gamma_{hyb} = A'_1 + E'$ 。

查表: $A'_1 \rightarrow s, E' \rightarrow (p_x, p_y)$ 。

结论: sp^2 杂化。

XY_4 正四面体 (T_d): $\Gamma_{hyb} = A_1 + T_2$ 。

查表: $A_1 \rightarrow s, T_2 \rightarrow (p_x, p_y, p_z)$ 。

结论: sp^3 杂化。

XY_4 平面正方形 (D_{4h}): $\Gamma_{hyb} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$ 。

查表: $A_{1g} \rightarrow s, B_{1g} \rightarrow d_{x^2-y^2}, E_u \rightarrow (p_x, p_y)$ 。

结论: dsp^2 杂化。

示例：

甲烷 (CH_4) 的 sp^3 杂化完整计算 (T_d)

- 基向量：4个指向顶点的 C-H 键向量。

- 特征标计算 (Γ_σ):

- E (不动): 4个向量均不变 $\rightarrow \chi = 4$
- $8C_3$ (体对角线): 1个向量在轴上 $\rightarrow \chi = 1$
- $3C_2$ (棱中点连线): 全部交换 $\rightarrow \chi = 0$
- $6S_4$: 全部交换 $\rightarrow \chi = 0$
- $6\sigma_d$: 2个向量在镜面上 $\rightarrow \chi = 2$

结果: $\Gamma_\sigma = \{4, 1, 0, 0, 2\}$

- 分解: 查 T_d 表可知 $\Gamma_\sigma = A_1 + T_2$ 。

- 轨道匹配: $A_1 \rightarrow s$; $T_2 \rightarrow (p_x, p_y, p_z)$ 或 (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})

- 结论: 需 1个 s 和 3个 p 轨道组合, 形成 sp^3 杂化。

常见杂化类型与对称性:

- sp ($D_{\infty h}$ 线性): $\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$, 180°
- sp^2 (D_{3h} 平面): $A'_1 + E'$, 120°
- sp^3 (T_d 四面体): $A_1 + T_2$, 109.5°
- dsp^2 (D_{4h} 平面): $A_{1g} + B_{1g} + E_u$, 90°
- sp^3d (D_{3h} 三角双锥): $2A'_1 + A''_2 + E'$
- d^2sp^3 (O_h 八面体): $A_{1g} + E_g + T_{1u}$, 90°

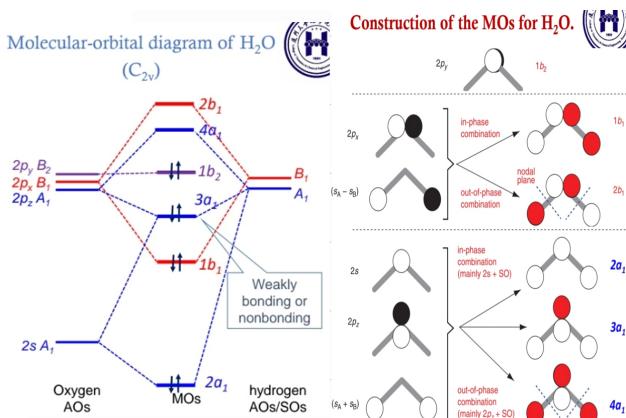
3.4 重要分子实例 (MO Diagrams)

MO 图绘制通用原则:

- 能量匹配: 轨道能量相近才能有效组合 ($\Delta E < 10$ eV)。
- 对称性匹配: 只有相同不可约表示的轨道才有非零 H_{ij} 。
- 重叠原则: 轨道空间重叠越大, 相互作用越强。
- 能级排序规律: 成键 \downarrow 非键 \downarrow 反键; σ 通常低于 π 。

- H_2O (水, C_{2v}):

- 中心原子 O: $2s(A_1), 2p_z(A_1), 2p_y(B_2), 2p_x(B_1)$
- 配体群轨道 $2H$: $\Gamma = A_1 + B_2$ 。
- 匹配成键:
 - * A_1 : $O(2s) + O(2p_z)$ 与 $H(A_1)$ 形成 2个 A_1 MO ($1a_1$ 成键, $2a_1$ 成键)
 - * B_2 : $O(2p_y)$ 与 $H(B_2)$ 形成 $1b_2$ (成键)
 - * B_1 : $O(2p_x)$ 为非键 ($1b_1$, 孤对电子)
- 电子配置 (8个价e⁻): $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(1b_1)^2$ 。
- HOMO = $1b_1$ (非键, n轨道); LUMO = $3a_1$ (反键)。



- CH_4 (甲烷, T_d):

- C : $2s(A_1), 2p(T_2)$ 。
- $4H$: $\Gamma = A_1 + T_2$ 。
- 匹配: $s - s$ 形成 a_1 键, $p - s$ 形成 t_2 键。无非键轨道。

- AH_3 (氨/三氟化硼):

- BF_3 (D_{3h}): $B(2p_z)$ 为 A''_2 , 与 $3F$ 的 A''_2 组合形成 π 键。
- NH_3 (C_{3v}): $N(2p_z)$ 为 A_1 , 与 $3H(A_1)$ 强相互作用。

- SF_6 (六氟化硫, O_h):

- S : $3s(A_{1g}), 3p(T_{1u}), 3d(E_g + T_{2g})$ 。
- $6F(\sigma)$: $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ 。
- 结果: s, p, d 均参与成键。 T_{2g} 为非键 (若仅考虑 σ 作用)。

- 乙硼烷 (B_2H_6 , D_{2h}):

- 桥键 ($3c - 2e$): 两个 $B(sp^3)$ 与桥 $H(s)$ 组合, 形成 A_g (成键) 和 B_{3u} (成键)。

3.5 键级与重叠布居计算

重叠布居 (Overlap Population):

$$P_{AB} = 2 \sum_i n_i c_{Ai} c_{Bi} \quad (6)$$

n_i 为轨道占据数, c_{Ai} , c_{Bi} 为原子 A , B 在 MO i 中的系数。

键级估算:

- 键级 $\approx \frac{1}{2}(成键电子数 - 反键电子数)$
- 更精确: Bond Order = $\sum_{bonding} n_i - \sum_{antibonding} n_i$
- 键长 $\propto 1/(键级)$

异核双原子修正Hückel方法 (CO、NO等):

- O更负: $\alpha_O = \alpha_C + h\beta$ ($h \approx 1 \sim 2$)

$$\text{久期方程: } \begin{vmatrix} \alpha_C - E & \beta \\ \beta & \alpha_O - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{变换: } x = \frac{\alpha_C - E}{\beta}, \text{ 则 } x^2 - hx - 1 = 0$$

$$\text{解: } x = \frac{h \pm \sqrt{h^2 + 4}}{2}$$

- 成键轨道偏向O (系数大), 反键偏向C

3.6 同核双原子分子处理技巧: Sc_2 ($D_{\infty h} \rightarrow D_{4h}$)

为何需要: $D_{\infty h}$ 特征标表无限维, 实际计算用有限子群近似。

示例:

对称性下降法 (Descent of Symmetry):

处理 $D_{\infty h}$ 线性分子时, 可利用其子群 D_{4h} 的特征标表简化轨道分类。

- 轨道对应: z 轴为主轴。 $s, d_{z^2} \rightarrow a_{1g} + a_{2u}$ (在 D_{4h} 中)。 $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow e_g + e_u$ 。
- 电子组态与基态: Sc ($4s^2 3d^1$)。MO 能级顺序通常为 $\sigma_g(s) < \sigma_u(s) < \pi_u(d) \approx \sigma_g(d)$ 。若基态为 ${}^5\Sigma_u^-$, 说明有 4 个未成对电子分布在不同轨道, 且总自旋 $S = 2$ 。利用 D_{4h} 组态 $(a_{1g})^1(a_{2u})^1(e_u)^2$ 可推导出总对称性为 Σ_u^- 。

4 多原子分子振动的群论分析

4.1 简正模式与自由度

自由度分配:

- 总自由度: $3N$ (N 为原子数)
- 平动自由度: 3
- 转动自由度: 线性分子 2, 非线性分子 3
- 振动自由度: $3N - 5$ (线性), $3N - 6$ (非线性)

关键点: 简正模的定义与性质:

- 简正坐标 Q_i : 所有原予以相同频率和相同相位运动的集体振动模式。
- 数量: 非线性分子有 $3N - 6$ 个, 线性分子有 $3N - 5$ 个简正模。
- 正交性: 不同简正模相互独立, 无耦合, 可独立激发。
- 对称性: 每个简正模属于某个不可约表示, 由点群对称性决定。

简正坐标变换:

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} L_{ki} x_i \quad (7)$$

其中 L_{ki} 为变换矩阵元素, x_i 为笛卡尔坐标。

4.2 简正模式群论分析步骤

简正模式分析步骤:

1. 计算总自由度表示 Γ_{3N} :

$$\chi_{3N}(R) = (\text{位置未变原子数 } N_{unshifted}) \times \chi_{xyz}(R) \quad (8)$$

其中 $\chi_{xyz}(R) = 1 + 2 \cos \theta$ (θ 为旋转角), 通常为: $E : 3, C_2 : -1, C_3 : 0 (1 + 2 \cos 120^\circ = 1 - 1 = 0), C_4 : 1, C_6 : 2, \sigma : 1, i : -3, S_4 : -1, S_6 : 0$ 。

2. 减去平动与转动:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{trans}(x, y, z) - \Gamma_{rot}(R_x, R_y, R_z)$$

从特征标表中直接读取 x, y, z 和 R_x, R_y, R_z 对应的不可约表示。

常见错误: 忘记减去平动和转动; 特征标计算时数错未移动的原子。

示例:

H_2O (C_{2v}) 简正模:

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_2$$

- $\nu_1(A_1)$: 对称伸缩, 3657 cm^{-1}
- $\nu_2(A_1)$: 弯曲, 1595 cm^{-1}
- $\nu_3(B_2)$: 反对称伸缩, 3756 cm^{-1}

全部 IR 和 Raman 活性 (无反演中心)。

示例:

CO_2 ($D_{\infty h}$) 简正模:

$$\Gamma_{vib} = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_u$$
 (2个简并)

- $\nu_1(\Sigma_g^+)$: 对称伸缩, 1333 cm^{-1} , 仅 Raman 活性
- $\nu_2(\Pi_u)$: 弯曲 (简并), 667 cm^{-1} , 仅 IR 活性
- $\nu_3(\Sigma_u^+)$: 反对称伸缩, 2349 cm^{-1} , 仅 IR 活性
- 有反演中心 i , 验证互斥规则

4.3 内坐标法 (Internal Coordinates Method)

为何使用内坐标: 笛卡尔坐标 (3N维) 包含平动和转动, 内坐标直接描述分子内部几何变化 (键长、键角、二面角), 更适合振动分析。

关键点: 内坐标类型:

- 键伸缩 (Bond Stretch) Δr_{ij} : 两原子间距变化。
- 键角弯曲 (Angle Bend) $\Delta\theta_{ijk}$: 三原子夹角变化。
- 二面角扭转 (Torsion) $\Delta\phi_{ijkl}$: 四原子定义的二面角变化。
- 面外弯曲 (Out-of-plane) $\Delta\gamma$: 原子偏离平面的角度。

约化步骤 (内坐标法):

1. 选择内坐标基组: 如 AX_3 分子选3个 A-X 键伸缩 + 3个 X-A-X 键角。

2. 构造对称坐标 (Symmetry Coordinates):

$$S_i = \sum_j c_{ij} R_j \quad (9)$$

其中 R_j 为内坐标, c_{ij} 由对称性确定。

3. 计算可约表示 Γ_{int} :

$$\chi_{int}(R) = (\text{未移动内坐标数}) \times (\text{贡献}) \quad (10)$$

- 键伸缩: 未变键 $\rightarrow +1$; 反向 $\rightarrow -1$ 。

- 键角: 未变角 $\rightarrow +1$; 通常 C_2, σ 复杂些。

4. 约化 Γ_{int} : 用约化公式分解为不可约表示。

5. 构造对称坐标: 利用投影算符或对称性观察法。

示例:

H_2O 内坐标详解 (C_{2v}):

内坐标选择: 2个O-H键伸缩 (r_1, r_2) + 1个H-O-H键角 (θ)
伸缩振动 ($\Gamma_{stretch}$):

- E : 2键不动 $\rightarrow \chi = 2$
- C_2 : 2键互换 $\rightarrow \chi = 0$
- $\sigma_v(xz)$: 2键不动 $\rightarrow \chi = 2$
- $\sigma'_v(yz)$: 2键互换 $\rightarrow \chi = 0$

$\Gamma_{stretch} = \{2, 0, 2, 0\} \rightarrow$ 约化: $A_1 + B_2$

对称坐标:

- $S_1(A_1)$: $(r_1 + r_2)/\sqrt{2}$ (对称伸缩, $\nu_1 \approx 3657 \text{ cm}^{-1}$)
- $S_2(B_2)$: $(r_1 - r_2)/\sqrt{2}$ (反对称伸缩, $\nu_3 \approx 3756 \text{ cm}^{-1}$)

弯曲振动: θ 属于 A_1 ($\nu_2 \approx 1595 \text{ cm}^{-1}$)

示例:

NH_3 内坐标 (C_{3v}):

$N-H$ 伸缩 ($\Gamma_{stretch}$):

- E : 3键不动 $\rightarrow \chi = 3$
- $2C_3$: 3键循环 $\rightarrow \chi = 0$
- $3\sigma_v$: 1键在镜面上 $\rightarrow \chi = 1$

$\Gamma_{stretch} = \{3, 0, 1\} \rightarrow$ 约化: $A_1 + E$
对称坐标:

- $S_1(A_1)$: $(r_1 + r_2 + r_3)/\sqrt{3}$ (全对称伸缩, ν_1)
- $S_2, S_3(E)$: 简并伸缩 (ν_3)

键角弯曲: 同样得到 $A_1 + E$

$\Gamma_{vib} = 2A_1 + 2E$ (共4个基频)

例：

3. (27%+10%) N_2O_5 的固体为 NO_2^+ - NO_3^- 离子晶体。(1) 分别确定 NO_2^+ 、 NO_3^- 的各简正振动所属的对称性

(所属不可约表示)并描述振动形式：判断哪些简正振动的基本频率具拉曼活性？哪些具红外活性？

(2) 指出 NO_3^- 离子晶体的拉曼光谱、红外光谱中基频峰数，指出两种光谱中同时出现的基频峰数；

(3) 可选附加题之 2: N_2O_5 离子晶体的拉曼光谱、红外光谱给出以下特征峰的频率(cm^{-1})及相对强度(s-强、m-中等、w-弱)，试根据(1)(2)的分析结果对下表中各特征峰进行归属。

IR	2370(s)	1350(vs)	1078(w)	824(m)	722(w)	538(s)
Raman	1397(vs)	1350(m)	1048(s)	722(s)		

解：(1) (总计 23%) NO_2^+ 为直线形分子， $D_{\infty h}$ 点群，简正振动分析即以原子的直角坐标位移矢量为基，也可以内坐标位移矢量为基。

a1) 先以内坐标为基，根据对称性，分子的内坐标位移矢量可分为两组，即两个 N-O 键伸缩位移矢量(r_1, r_2)和两个 O-N 键角在 xz 和 yz 平面上弯曲的位移矢量(a_{xz}, a_{yz})。

$D_{\infty h}$	E	$2C_2(\alpha)$	\cdots	σ_h	i	$2S_2(\alpha)$	\cdots	σ_d^2
Σ_g^+ (A_{1g})	1	1	...	1	1	1	...	1
Σ_u^+ (A_{2u})	1	1	...	-1	1	1	...	-1
Π_g (E_{1g})	2	2cosα	...	0	2	-2cosα	...	0
Δ_g (E_{2g})	2	2cos2α	...	0	2	2cos2α	...	0
Φ_g (E_{3g})	2	2cos3α	...	0	2	2cos3α	...	0
Σ_u^- (A_{1u})	1	1	...	-1	-1	-1	...	-1
Σ_g^- (A_{2g})	2	2cosα	...	0	-2	2cosα	...	0
Π_u (E_{1u})	2	2cosα	...	0	-2	2cosα	...	0
Δ_u (E_{2u})	2	2cos2α	...	0	-2	2cos2α	...	0
Φ_u (E_{3u})	2	2cos3α	...	0	-2	2cos3α	...	0

(注：O-N-O 键的弯折可近似地用 N 原子的 x 和 y 位移矢量来描述，因此可直接查表得到这两种振动模式所属不可约表示！)

则该分子的(3N-5)=4 种简正振动的对称性及振动模式分别为：

Σ_g^+ (或 A_{1g})，简正振动坐标可表示(r_1+r_2)，N-O 键对称伸缩振动 $\nu(\text{N}-\text{O})_{\text{sc}}$ ，其基频跃迁具拉曼活性，无红外活性；
 Σ_u^+ (或 A_{2u})，简正振动坐标可表示(r_1-r_2)，N-O 键反对称伸缩振动 $\nu(\text{N}-\text{O})_{\text{as}}$ ，其基频跃迁具红外活性，无拉曼活性；
 Π_g (或 E_{1g})，简正振动坐标 (a_{xz}, a_{yz})，二重简并的 O-N-O 弯折振动 $\delta(\text{NO}_2)$ ，即 xz 和 yz 平面内弯曲，其基频跃迁具红外活性，无拉曼活性；

b) NO_3^- ，采用右图局域坐标系，则该离子的各原子位移矢量可分组如下：

$\text{Nz} \sim \text{A}_{2g}^*$ ， $\text{N}(x,y) \sim \text{E}'$ ；

$D_{\infty h}$	E	$2C_2$	$3C_2$	σ_h	$2S_2$	$3\sigma_g$	
A'	1	1	1	1	1	1	
A''	1	1	-1	1	1	-1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y)
E''	1	1	1	-1	-1	-1	(z)
E'''	2	-1	0	-1	1	1	(R_x, R_y)
E''''	2	-1	0	-2	1	0	(x_z, y_z)

$\text{O}(\text{al}, \text{a2}, \text{a3})$

$\text{O}(\text{z1}, \text{z2}, \text{z3})$

$\text{O}(\text{b1}, \text{b2}, \text{b3})$

则总计有：

$2\text{A}' + 3\text{E}' + \text{E}'' + \text{E}'' + 2\text{A}''$

分子平动：

$\text{A}_2'' \oplus \text{E}'$

分子转动：

$\text{A}_2' \oplus \text{E}''$

分子振动：

$\text{A}_1' \oplus \text{A}_2'' \oplus 2\text{E}'$

其中：(以下列表作参考)

A' 振动的简正坐标可近似表示为 a1+a2+a3 ，为 N-O 键对称伸缩 $\nu(\text{N}-\text{O})_{\text{sc}}$ ，具拉曼活性，不具红外活性；

A_2'' 振动的简正坐标可近似表示为 z1+z2+z3-zN ，为 NO_3^- 离子的伞形振动 $\delta(\text{NO}_3)_{\text{out-of-plane}}$ ，具红外活性，不具拉曼活性。
 E' 有近似简正坐标为 $(2\text{a1-a2-a3}, \text{a2-a3})$ 的二重简并振动模式为 NO_3^- 离子 N-O 键的反对称伸缩振动 $\nu(\text{N}-\text{O})_{\text{as}}$ ，兼具红外与拉曼活性。

E' 有近似简正坐标为 $(\text{b2-b3}, \text{b1-b2-b3})$ 的二重简并振动模式为 NO_3^- 离子的面内变形振动 $\delta(\text{NO}_3)_{\text{in-plane}}$ ，兼具红外与拉曼活性。

(2) (总计 4%) N_2O_5 离子晶体的拉曼光谱中基频峰数目为 1 (NO_2^+) + 3 (NO_3^-) = 4；

红外光谱中基频峰数目为 2 (NO_2^+) + 3 (NO_3^-) = 5；

两个光谱中同时出现的基频峰数目为 2

4.4 红外与拉曼定律

关键点：选律判断：

- IR 活性： $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$ ，偶极矩变化。查表：与 x, y, z 同对称性。
- Raman 活性： $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$ ，极化率变化。查表：与 x^2, xy, yz 等同对称性。
- 互斥规则：有反演中心 $i \rightarrow g$ 仅 Raman, u 仅 IR。
- 全对称模式：总是 Raman 活性 ($\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$ 总变化)。

去极化比 ρ ：

- 极化 (全对称): $0 < \rho < 0.75$
- 去极化 (非全对称): $\rho = 0.75$

4.5 IR/Raman光谱归属技巧

归属步骤：

- 确定点群：识别对称元素 (重要：是否有反演中心)
- 群论分析：计算 Γ_{vib} 并约化为不可约表示
- 判断IR活性：检查是否与 x, y, z 同一表示
- 判断Raman活性：检查是否与 $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ 同一表示

5. 根据频率区间归属：高频 (伸缩)、低频 (弯曲、摇摆)

关键技巧：

- $\text{NO}_2^+/ \text{NO}_3^-$ 类型：线性分子无Q支，平面分子有多个简并振动
- 对称伸缩 vs 反对称伸缩：前者通常Raman强，后者IR强
- 面外振动：通常低频，对称性独特 (如 A_2'' , Π_u)

常见分子类型：

- NO_2^+ ($D_{\infty h}$)： Σ_g^+ (Raman), Σ_u^+ (IR), Π_u (IR, 简并)
- NO_3^- (D_{3h})： A'_1 (Raman), A''_2 (IR, 面外), E' (IR+Raman)
- N_2O_5 (D_{2h})：互斥规则适用， g/u 分离清晰
- N_2O_3 (C_{2v})：无反演中心，IR和Raman重叠

4.6 典型分子光谱实例

• N_2F_2 - 异构体鉴别：

- 反式 (C_{2h})：具有反演中心。遵循互斥规则。
- 顺式 (C_{2v})：无反演中心。大部分模式同时 IR 和 Raman 活性。
- 应用：通过比较 IR 和 Raman 谱峰重合情况可区分异构体。
- XeF_4 (D_{4h}) - 平面正方形：
 - $\Gamma_{vib} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$
 - Raman 活性 (g)： A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}
 - IR 活性 (u)： A_{2u}, E_u
 - 静止模式： B_{2u} (既非 IR 也非 Raman)
- SF_6 (O_h) - 正八面体：
 - $\Gamma_{vib} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$
 - Raman (g)： A_{1g}, E_g, T_{2g}
 - IR (u)： T_{1u}
 - 静止模式： T_{2u}

4.7 点群判定与对称轨道构建技巧

解题流程 (适用于 Li_6 簇、原子簇等)：

- 确定点群：识别对称元素 (旋转轴、镜面、反演中心)
- 构建可约表示： $\chi(R) =$ 未移动原子数
- 约化： $a_i = \frac{1}{n} \sum_R n_R \chi_i(R) \chi(R)$
- 构造对称轨道：用投影算符或观察法

关键技巧：

- C_{4v} vs D_{3h} ：前者有主轴+垂直镜面，后者有主轴+水平镜面
- 反演中心判断：分子中心是否有对称中心
- 非等价原子：不能被对称操作互换的原子需分别处理
- SO归一化： $\sum c_i^2 = 1$
- 常见错误：
 - 点群误判：忘记检查 S_n 旋转反映轴
 - 特征标计算：只数未移动原子，忘记乘 χ_{xyz}
 - 约化公式：忘记除以总操作数 h

4.8 复杂分子点群判定技巧

分步判断法:

- 检查线性性: 是否所有原子共线? $\rightarrow C_{\infty v}$ 或 $D_{\infty h}$
- 寻找主轴: 最高阶旋转轴 C_n (n 最大)
- 检查水平镜面: 垂直于主轴 $\rightarrow D_{nh}$
- 检查垂直镜面: n 个包含主轴的镜面 $\rightarrow C_{nv}$ 或 D_{nd}
- 检查反演中心: 分子中心 \rightarrow 添加下标 g/u

典型难点分子:

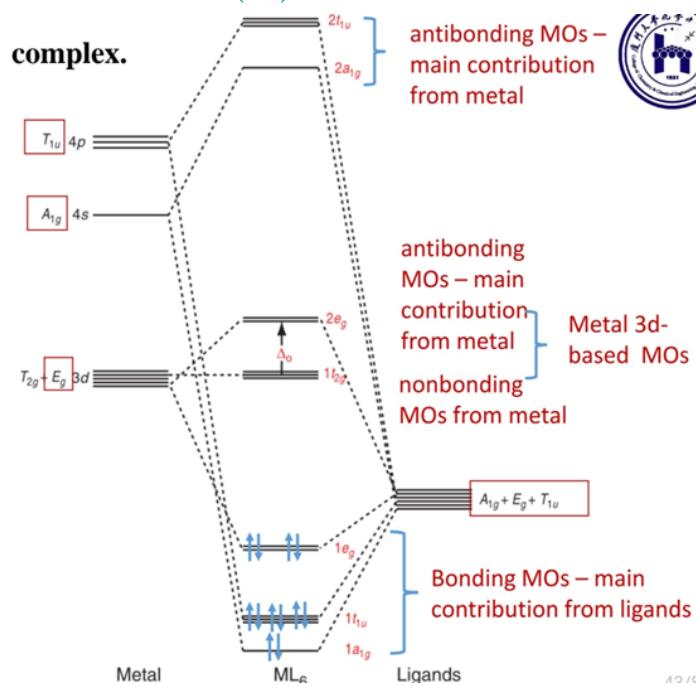
- N_2O_5 : 在理想化平面构型 (考试常用近似) 下为 D_{2h} (两个 C_2 轴互相垂直 + σ_h)
- NO_3^- : 平面三角形, D_{3h} (C_3 轴 + σ_h + $3\sigma_v$)
- NO_2^+ : 线性, $D_{\infty h}$ (无限个 C_2 轴垂直于主轴 + σ_h)
- 弯曲 vs 线性: AB_2 型分子, 线性 $\rightarrow D_{\infty h}$, 弯曲 $\rightarrow C_{2v}$

快速检验:

- D_{nh} : 必须有水平镜面且有 n 个 C_2 轴垂直于主轴
- D_{nd} : 有 n 个垂直镜面但在两个 C_2 轴之间
- C_{nv} : 有 n 个垂直镜面但无 C_2 轴垂直于主轴
- S_n : 旋转反映轴 = $C_n + \sigma_h$ 的组合

5 晶体场与配位化学 (Transition Metals)

5.1 八面体配合物 (O_h)



判断技巧: 先写电子组态, 再判断 Δ_o 大小 (光谱化学序列), 最后决定高/低自旋。

- d轨道分裂: t_{2g} (低能, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) 和 e_g (高能, $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)。
- 分裂能 Δ_o :
 - π -供体配体 (如 Cl^-): 使得 t_{2g} 变为反键/非键, Δ_o 减小 (弱场)。
 - π -受体配体 (如 CO, CN^-): 使得 t_{2g} 与配体空轨道作用更稳定, Δ_o 增大 (强场)。
- 高自旋 vs 低自旋:
 - 取决于 Δ_o 与成对能 P (或 K) 的竞争。
 - $\Delta_o > P \rightarrow$ 低自旋 (强场, 电子优先填 t_{2g})。

– $\Delta_o < P \rightarrow$ 高自旋 (弱场, 电子尽可能分占)。

– $d^4 - d^7$ 构型需讨论: $d^1 - d^3$ 和 $d^8 - d^{10}$ 无选择。

– 记忆: 强场配体 ($\text{CO}, \text{CN}^-, \text{NO}_2^-$) \rightarrow 低自旋; 弱场配体 ($\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$) \rightarrow 高自旋。

• 磁矩计算:

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.} \quad (11)$$

其中 n 为未成对电子数。注意: 先确定高/低自旋, 再数未成对电子。

示例:

Fe^{3+} (d^5) 高自旋: $(t_{2g})^3(e_g)^2$, 5个未成对电子 ($n = 5$)。

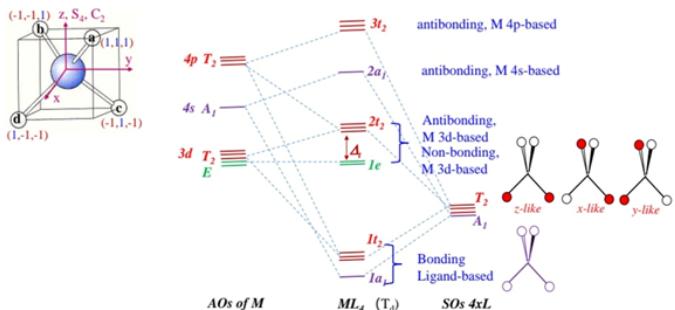
$$\mu_{eff} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} \approx 5.92 \text{ B.M.}$$

低自旋 Fe^{3+} : $(t_{2g})^5(e_g)^0$, 仅1个未成对电子, $\mu_{eff} = \sqrt{3} \approx 1.73 \text{ B.M.}$

5.2 四面体配合物 (T_d)



MO diagram of tetrahedral metal complex, ML_4



d轨道分裂:

- 能级顺序: e (低能, $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) 和 t_2 (高能, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})
- 分裂方向: 与八面体相反 (配体位于四面体顶点, 与 t_2 轨道方向更接近)
- 分裂能: $\Delta_t \approx \frac{4}{9}\Delta_o$ (更小)

电子组态特点:

- 通常为高自旋: Δ_t 小, 难以克服成对能 P
- 电子填充顺序: $e^2 t_2^3 \rightarrow e^4 t_2^4$ 等
- 判据: 四面体配合物通常为顺磁性

示例:

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (Co^{2+}, d^7) 四面体:

电子组态: $(e)^4(t_2)^3$, 3个未成对电子

$$\mu_{eff} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} \approx 3.87 \text{ B.M. (顺磁)}$$

$$\text{CFSE} = 4(-0.6\Delta_t) + 3(0.4\Delta_t) = -1.2\Delta_t$$

5.3 平面正方形配合物 (D_{4h})

几何特征:

- 4个配体位于正方形四个顶点
- 常见于 d^8 金属: $\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$
- 可视为八面体沿 z 轴拉伸, 失去两个轴向配体

d轨道分裂 (能量从低到高):

- d_{xy} i d_{xz} , d_{yz} i d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$
- $d_{x^2-y^2}$ 能量最高 (直接指向配体)
- d_{z^2} 次之 (轴向, 但配体已移除)

电子组态与性质:

- d^8 配置: $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^0$
- 通常为低自旋: 分裂能大, 电子全部成对
- 判据: 平面正方形通常为抗磁性 (无未成对电子)
- 符合16电子规则 (8个d电子 + 8个配体电子)

示例:

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ (Ni^{2+}, d^8) 平面正方形:

强场配体 CN^- 导致大分裂能

电子全部成对, $\mu_{eff} = 0$ B.M. (抗磁)

对比: $[NiCl_4]^{2-}$ (弱场) 为四面体, 顺磁

四面体 vs 平面正方形判断:

- 配体场强: 强场配体倾向平面正方形, 弱场倾向四面体
- 金属周期: 第二、三过渡系 ($4d, 5d$) 更倾向平面正方形
- 磁性判据: 抗磁性 \rightarrow 平面正方形, 顺磁性 \rightarrow 四面体
- CFSE 比较: 平面正方形的 CFSE 通常更大 (d^8 时)

CFSE 计算示例:

示例:

d^6 配合物比较 (Fe^{2+}, Co^{3+}):

高自旋 O_h : $(t_{2g})^4(e_g)^2$

$$CFSE = 4(-0.4\Delta_o) + 2(0.6\Delta_o) = -0.4\Delta_o$$

低自旋 O_h : $(t_{2g})^6(e_g)^0$ 成对能 P

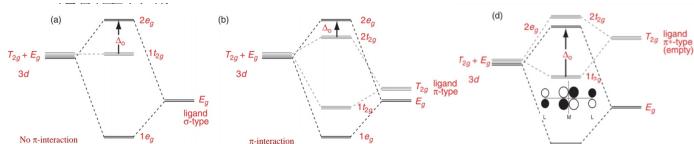
$$CFSE = 6(-0.4\Delta_o) = -2.4\Delta_o, \text{ 但需克服 } 2P$$

净稳定 $= -2.4\Delta_o + 2P$

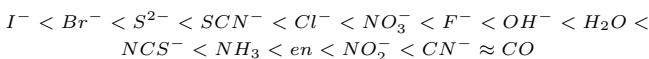
判据: 若 $\Delta_o > P$, 低自旋更稳定 (强场配体)。

应用: $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (低自旋, 抗磁); $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (高自旋, 顺磁)。

5.4 配体 π 相互作用对 Δ_o 的影响



光谱化学序列 (Δ_o 从小到大):



π -供体配体 (如 Cl^-, Br^-, I^-, OH^-):

- 配体有填充的 π 轨道 (如卤素的 p 轨道)
- 与金属 t_{2g} 轨道发生 π -供体作用
- t_{2g} 轨道能量升高 (反键作用)
- 结果: Δ_o 减小, 成为弱场配体

π -受体配体 (如 CO, CN^-, NO_2^-):

- 配体有空的 π^* 反键轨道
- 与金属 t_{2g} 轨道发生 π -反馈键 (back-bonding)
- t_{2g} 轨道能量降低 (成键作用)
- 结果: Δ_o 增大, 成为强场配体

σ -供体配体 (如 H_2O, NH_3):

- 仅提供 σ 电子对, 无显著 π 作用
- Δ_o 中等, 取决于配体 σ 供电子能力

关键点: 配体场强排序规律:

- π -受体 (强场) \downarrow σ -供体 (中等场) \downarrow π -供体 (弱场)
- π 作用是光谱化学序列的核心原因
- 同族元素: $I^- \downarrow Br^- \downarrow Cl^- \downarrow F^-$ (π -供体能力递减)

5.5 CFSE计算与构型判断

CFSE计算公式:

- 八面体: $CFSE = (-0.4n_{t_{2g}} + 0.6n_{e_g})\Delta_o + P \times (\text{成对数})$
- 四面体: $CFSE = (-0.6n_e + 0.4n_{t_2})\Delta_t$
- 平面正方形: 需单独计算 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能量

高/低自旋判断准则:

- $\Delta_o > P$ (成对能) \rightarrow 低自旋
- $\Delta_o < P$ \rightarrow 高自旋
- 强场配体 (CN^-, CO) \rightarrow 大 $\Delta_o \rightarrow$ 低自旋
- 弱场配体 (H_2O, F^-) \rightarrow 小 $\Delta_o \rightarrow$ 高自旋
- $d^4 \sim d^7$ 存在高低自旋之分

6 Hückel 分子轨道理论 (HMO)

适用范围: 平面共轭 π 体系。核心假设: $\sigma - \pi$ 分离, 只考虑 p_z 轨道相互作用。

重要结论:

- Hückel芳香性规则:** $4n + 2$ 个 π 电子的环状体系特别稳定 (苯 $n = 1$, 环辛四烯阳离子 $n = 1$)。
- 反芳香性:** $4n$ 个 π 电子的环状体系不稳定 (环丁二烯, 环辛四烯)。
- 成键/反键判据:** $E < \alpha$ 为成键 ($x < 0$), $E > \alpha$ 为反键 ($x > 0$)。
- 离域能:** 比较共轭体系与孤立双键的能量差, $\beta < 0$ 意味着共轭稳定。

关键点: 久期方程 (Secular Equations):

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (12)$$

Hückel 近似:

- $S_{ii} = 1, S_{ij} = 0 (i \neq j)$
- $H_{ii} = \alpha$ (库仑积分)
- $H_{ij} = \beta$ (相邻原子), 0 (不相邻)

变量代换: $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ 。

示例:

乙烯 (C_2H_4) π 体系:

$$\text{行列式} \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

$$\text{令 } x = (\alpha - E)/\beta, \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0 \Rightarrow x = \pm 1.$$

能量: $E = \alpha \pm \beta$ 。离域能 $= 2(\alpha + \beta) - 2\alpha = 2\beta$ ($\beta < 0$, 稳定)。

解题技巧:

- 对称分子优先用对称性简化 (分块对角化)。
- 环状分子直接用 Frost 圆或能级公式 $E_k = \alpha + 2\beta \cos(2k\pi/n)$ 。
- 计算离域能: E_π (共轭) $- E_\pi$ (孤立双键)。
- 成键轨道: $x < 0$ ($E < \alpha$); 反键: $x > 0$ ($E > \alpha$)。 (注: 基于 $x = (\alpha - E)/\beta$ 且 $\beta < 0$)

示例:

环状多烯 (C_nH_n) 通用公式: 对于 n 个碳原子的单环共轭体系, Hückel 能级公式为:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right), \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (13)$$

实例: 苯 ($C_6H_6, n = 6$):

- $k = 0$: $E = \alpha + 2\beta$ (A_{2u} , 最低, 成键)
- $k = \pm 1$: $E = \alpha + \beta$ (E_{1g} , 简并成键)

- $k = \pm 2$: $E = \alpha - \beta$ (E_{2u} , 简并反键)

- $k = 3$: $E = \alpha - 2\beta$ (B_{2g} , 最高反键)

6个 π e^- 填充: $A_{2u}^2 E_{1g}^4$, 全占满成键 MO。

离域能 = $2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) - 6\alpha = 8\beta$ 。

Frost圆: 正六边形内接圆, 一顶点在下, 圆心在 α 。

6.1 环形分子快速计算法

$C_n H_n$ 通用能级公式:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2k\pi}{n}\right), \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \lfloor \frac{n-1}{2} \rfloor \quad (14)$$

(对于偶数 n , 还需包括 $k = n/2$, 此能级非简并)

快速判断:

- Frost圆法: 正 n 边形内接圆, 一顶点向下, 圆心在 α
- 基态电子数: $4n + 2$ 芳香 (稳定), $4n$ 反芳香 (不稳定)
- 离域能: 总能量 - 孤立双键能量
- 能级间距: n 越大, 能级越密集

计算要点:

- $k = 0$ 永远是最低能级 ($\alpha + 2\beta$)
- 奇数 n : 无简并; 偶数 n : 成对简并 (除 $k = 0$ 和 $k = n/2$)
- 电子填充: 由低到高, 简并轨道先各填一个 (Hund)
- 净 π 能: $E_\pi = \sum n_i E_i$ (n_i 为占据数)

常见错误:

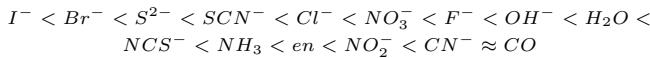
- Hückelx的定义: $x = \frac{\alpha-E}{\beta}$, 不是 $\frac{E-\alpha}{\beta}$
- 成键/反键: $x < 0$ 成键 ($E < \alpha$), $x > 0$ 反键 (因 $\beta < 0$)
- 环状分子 k 范围: k 可正可负, 但总能级数 = n
- 简并判断: $\pm k$ 对应同一能量 (除 $k = 0$ 和 $k = n/2$)

附录: 常用数据与公式速查

1. 特征标快速记忆:

- $\chi_{xyz}(E) = 3, \chi_{xyz}(C_2) = -1, \chi_{xyz}(\sigma) = 1, \chi_{xyz}(i) = -3$
- $\chi_{xyz}(C_3) = 0, \chi_{xyz}(C_4) = 1, \chi_{xyz}(S_4) = -1, \chi_{xyz}(S_6) = 0$

2. 光谱化学序列 (Δ_o 从小到大):



3. 常见d电子构型磁矩 (仅自旋):

- d^1 : 1.73 BM; d^2 : 2.83 BM; d^3 : 3.87 BM
- d^4 高: 4.90 BM, 低: 2.83 BM
- d^5 高: 5.92 BM, 低: 1.73 BM
- d^6 高: 4.90 BM, 低: 0 BM (抗磁)
- d^7 高: 3.87 BM, 低: 1.73 BM

4. 晶体场分裂能比:

- $\Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_o$ (四面体约为八面体的4/9)
- $\Delta_{sq} > \Delta_o$ (平面正方形大于八面体)

6.2 典型体系

- 烯丙基 (Allyl, C_3):

$$-\text{ 行列式: } \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x(x^2 - 2) = 0$$

- 根: $x = 0, \pm\sqrt{2}$ 。

- 能量: $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ (成键), α (非键), $\alpha - \sqrt{2}\beta$ (反键)。

- 环丙烯基 (C_3 环状):

- 能量: $\alpha + 2\beta$ (最低, 非简并), $\alpha - \beta$ (双重简并)。

- $C_3 H_3^+$ (环丙烯基阳离子): 2个 π 电子填入 $\alpha + 2\beta$, 符合 Hückel $4n + 2$ 芳香性规则 ($n = 0$), 非常稳定。

- 丁二烯 (Butadiene): C_{2h} 对称性简化计算。

6.3 复杂体系处理: 环状分子 C_2O_2 (D_{2h})

示例:

分块对角化 (Block Diagonalization): 对于 D_{2h} 平面四元环, 利用对称性组合轨道 (SALCs) 将 4×4 久期行列式分解。

- 对称性分析: 4个 p_z 轨道。按 D_{2h} 操作作用于基组, 得到可约表示 Γ_π 。
- 分解: $\Gamma_\pi = B_{1u} + B_{2g} + B_{3g} + A_u$ (示例)。这意味着久期方程分解为 4 个 1×1 的方程 (若无简并), 直接得到能量表达式。
- 能量计算: $E_i = \frac{H_{ii}}{S_{ii}}$ = $\alpha + c_i\beta$ 。若涉及异核原子 (O, C), 则 α 取值不同 ($\alpha_O = \alpha + \beta, \alpha_C = \alpha$), 需在行列式中体现。

5. Hückel重要体系能量:

- 乙烯: $\alpha \pm \beta$
- 烯丙基: $\alpha \pm \sqrt{2}\beta, \alpha$
- 丁二烯: $\alpha \pm 1.618\beta, \alpha \pm 0.618\beta$
- 苯: $\alpha + 2\beta, \alpha + \beta(2), \alpha - \beta(2), \alpha - 2\beta$
- 环丁二烯: $\alpha + 2\beta, \alpha(2), \alpha - 2\beta$

6. 快速检验技巧:

- 能量求和: $\sum E_i = n\alpha$ (环状分子)
- 轨道数守恒: n 个AO $\rightarrow n$ 个MO
- 电子数守恒: 总电子数 = $\sum 2 \times$ (占据轨道数)
- 对称性检验: MO必须属于某个不可约表示
- 键级合理性: 单键≈1, 双键≈2, 三键≈3
- 磁性判断: 有未成对电子 \rightarrow 顺磁, 全配对 \rightarrow 抗磁
- CFSE正负: t_{2g} 稳定 (负), e_g 不稳定 (正)
- 离域能符号: $\beta < 0$, 离域能为负 (稳定)