

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 $\pi$ 相互作用对 $\Delta_o$ 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 环状分子快速算法	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 &amp; 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:

$$\begin{aligned} \bullet \hat{E} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{迹 } \chi = 3) \\ \bullet \hat{C}_2(z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{迹 } \chi = -1) \\ \bullet \hat{\sigma}_v(xz) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (\text{迹 } \chi = 1) \end{aligned}$$

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  $\sigma_v$ 。
- 上标  $/'$ : 对  $\sigma_h$  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  $\Gamma$ : 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  $E, C_2, \sigma, i$  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  $-1$
  - $\sigma$ : 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  $\Gamma$  分解为不可约表示  $\Gamma_i$  的直和:

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

其中:  $h$  为群的阶数,  $N_R$  为该类操作的数目,  $\chi^\Gamma$  为可约表示特征标,  $\chi^{\Gamma_i}$  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:

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

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:

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

**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 ( $A_1, A_{1g}, \Sigma_g^+$  等)
- 等价表述:**  $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$  必须包含  $\Gamma_{op}$

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),  $\Gamma_{op}$  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。

- 确定点群。

- 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。

- 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  $\Gamma_{LGO}$  并约化。
- 投影算符法 (Projection Operator):

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

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

示例:

$H_2O$  ( $C_{2v}$ ) 求  $A_1$  组合:

对  $H_A$  ( $1s$ ) 应用投影算符:

$$\hat{P}^{A_1} s_A \propto 1 \cdot E(s_A) + 1 \cdot C_2(s_A) + 1 \cdot \sigma(s_A) + 1 \cdot \sigma'(s_A) \\ = s_A + s_B + s_B + s_A = 2(s_A + s_B)。$$

归一化:  $\psi(A_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_A + s_B)$ 。

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。

- 组装 MO 图:

- 同对称性轨道组合。
- 能量原则: 成键  $\downarrow$  非键  $\downarrow$  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  $8 \times 8$  行列式。利用对称性分解为:
  - $A_1$  块 ( $2 \times 2$ ):  $C(2s)$  与  $H(A_1)$  组合。
  - $T_2$  块 ( $2 \times 2$ , 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:

- 确定基向量: 以指向配体的向量为基, 求出可约表示  $\Gamma_{hyb}$ 。
- 特征标计算:  $\chi(R)$  等于操作  $R$  下未移动的向量数目。
- 约化: 将  $\Gamma_{hyb}$  分解为不可约表示。
- 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 ( $\Gamma_\sigma$ ):
  - $E$  (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:

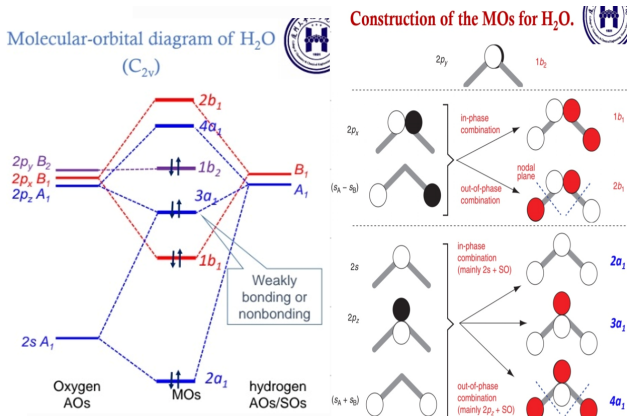
- $sp$  ( $D_{\infty h}$  线性):  $\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$ ,  $180^\circ$
- $sp^2$  ( $D_{3h}$  平面):  $A_1' + E'$ ,  $120^\circ$
- $sp^3$  ( $T_d$  四面体):  $A_1 + T_2$ ,  $109.5^\circ$
- $dsp^2$  ( $D_{4h}$  平面):  $A_{1g} + B_{1g} + E_u$ ,  $90^\circ$
- $sp^3d$  ( $D_{3h}$  三角双锥):  $2A_1' + A_2'' + E'$
- $d^2sp^3$  ( $O_h$  八面体):  $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ ,  $90^\circ$

### 3.4 重要分子实例 (MO Diagrams)

MO 图绘制通用原则:

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

- $H_2O$  (水,  $C_{2v}$ ):
  - 中心原子 O:  $2s(A_1), 2p_z(A_1), 2p_y(B_2), 2p_x(B_2)$
  - 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  $\pi$  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  $\sigma$  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  $\approx \frac{1}{2}(\text{成键电子数} - \text{反键电子数})$
- 更精确:  $\text{Bond Order} = \sum_{\text{bonding}} n_i - \sum_{\text{antibonding}} n_i$
- 键长  $\propto 1/(\text{键级})$

异核双原子修正Hückel方法 (CO, NO等):

- O更负:  $\alpha_O = \alpha_C + h\beta$  ( $h \approx 1 \sim 2$ )
- 久期方程:  $\begin{vmatrix} \alpha_C - E & \beta \\ \beta & \alpha_O - E \end{vmatrix} = 0$
- 变换:  $x = \frac{\alpha_C - E}{\beta}$ , 则  $x^2 - hx - 1 = 0$
- 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  $\Sigma_u^-$ 。

## 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  $Q_i$ : 所有原子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:

- 计算总自由度表示  $\Gamma_{3N}$ :

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

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

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

全部 IR 和 Raman 活性 (无反演中心)。

示例:

$CO_2$  ( $D_{\infty h}$ ) 简正模:

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

- $\nu_1(\Sigma_g^+)$ : 对称伸缩,  $1333 \text{ cm}^{-1}$ , 仅 Raman 活性
- $\nu_2(\Pi_u)$ : 弯曲 (简并),  $667 \text{ cm}^{-1}$ , 仅 IR 活性
- $\nu_3(\Sigma_u^+)$ : 反对称伸缩,  $2349 \text{ cm}^{-1}$ , 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)  $\Delta r_{ij}$ : 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):

- 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。
- 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。

- 计算可约表示  $\Gamma_{int}$ :

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

- 键伸缩: 未变键  $\rightarrow +1$ ; 反向  $\rightarrow -1$ 。
- 键角: 未变角  $\rightarrow +1$ ; 通常  $C_2, \sigma$  复杂些。

- 约化  $\Gamma_{int}$ : 用约化公式分解为不可约表示。

- 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 ( $\theta$ )

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  $\rightarrow \chi = 0$

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

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:  $\theta$  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  $\rightarrow \chi = 1$

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

对称坐标:

- $S_1(A_1)$ :  $(r_1 + r_2 + r_3)/\sqrt{3}$  (全对称伸缩,  $\nu_1$ )
- $S_2, S_3(E)$ : 简并伸缩 ( $\nu_3$ )

键角弯曲: 同样得到  $A_1 + E$

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + 2E \quad (\text{共 4 个基频})$$

例：

3. (27%+10%)  $\text{N}_2\text{O}_5$  的固体为  $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$  离子晶体。(1) 分别确定  $\text{NO}_2^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  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频跃迁具拉曼活性？哪些具红外活性？
- (2) 指出  $\text{N}_2\text{O}_5$  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:  $\text{N}_2\text{O}_5$  离子晶体的拉曼光谱、红外光谱给出以下特征峰的频率( $\text{cm}^{-1}$ )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%)  $\text{NO}_2^+$  为直线形分子， $D_{\infty h}$  点群，简正振动分析即可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-O 键角在 xz 和 yz 平面内弯折的位移矢量( $\theta_{xz}, \theta_{yz}$ )

$\mathcal{D}_{\infty h}$	$E$	$2C^\infty(\phi)$	$\dots$	$\infty C_2$	$i$	$2C_2'$	$\dots$	$\infty C_2''$	
$\Sigma_g^+$ ( $A_{1g}$ )	1	1	$\dots$	1	1	1	$\dots$	1	$x^2+y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$ ( $A_{2g}$ )	1	1	$\dots$	-1	1	1	$\dots$	-1	$R_z$
$\Pi_g$ ( $E_{2g}$ )	2	$2\cos\phi$	$\dots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\dots$	0	$(R_x, R_y)$
$\Delta_g$ ( $E_{2g}$ )	2	$2\cos 2\phi$	$\dots$	0	2	$2\cos 2\phi$	$\dots$	0	$(x^2-y^2, 2xy)$
$\Phi_g$ ( $E_{2g}$ )	2	$2\cos 3\phi$	$\dots$	0	2	$-2\cos 3\phi$	$\dots$	0	
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	
$\Sigma_u^+$ ( $A_{1u}$ )	1	1	$\dots$	1	-1	-1	$\dots$	-1	$z$
$\Sigma_u^-$ ( $A_{2u}$ )	1	1	$\dots$	-1	-1	-1	$\dots$	1	
$\Pi_u$ ( $E_{1u}$ )	2	$2\cos\phi$	$\dots$	0	-2	$2\cos\phi$	$\dots$	0	$(x, y)$
$\Delta_u$ ( $E_{1u}$ )	2	$2\cos 2\phi$	$\dots$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	$\dots$	0	
$\Phi_u$ ( $E_{1u}$ )	2	$2\cos 3\phi$	$\dots$	0	-2	$2\cos 3\phi$	$\dots$	0	
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	

( $r_1, r_2$ )      2    2                    2    0    0                    0                     $\Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$  (或  $A_{1g} \oplus A_{1u}$ )

( $\theta_{xz}, \theta_{yz}$ )    2     $2\cos\phi$             0    -2     $2\cos\phi$             0                     $\Pi_u$  (或  $E_{1u}$ )

(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：

$\Sigma_g^+$  (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  $\nu(\text{N-O})_s$ ，其基频跃迁具拉曼活性，无红外活性；

$\Sigma_u^+$  (或  $A_{1u}$ )，简正振动坐标可表示( $r_1-r_2$ )，N-O 键反对称伸缩振动  $\nu(\text{N-O})_a$ ，其基频跃迁具红外活性，无拉曼活性；

$\Pi_u$  (或  $E_{1u}$ )，简正振动坐标 ( $\theta_{xz}, \theta_{yz}$ )，二重简并的 O-N-O 弯折振动  $\delta(\text{NO}_2)$ ，即 xz 和 yz 平面内弯折，其基频跃迁具红外活性，无拉曼活性；

b)  $\text{NO}_3^-$ ，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：

$\text{Nz} \sim \text{A}_2''$ ；  $\text{N}(x, y) \sim \text{E}'$ ；

$\mathcal{D}_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3\sigma_v$	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	1	$z$
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	-1	$(R_x, R_y)$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(xz, yz)$

O(a1,a2,a3)    3    0    1    3    0    1                     $A_1' \oplus E'$ ；

O(z1,z2,z3)    3    0    -1    -3    0    1                     $A_2' \oplus E''$ ；

O(b1,b2,b3)    3    0    -1    3    0    -1                     $A_2' \oplus E'$ ；

则总计有：  $2A_1' \oplus 3E' \oplus E'' \oplus A_2' \oplus 2A_2''$

分子平动：  $A_2'' \oplus E''$

分子转动：  $A_2' \oplus E''$

分子振动有：  $A_1' \oplus A_2'' \oplus 2E'$

其中：(以下列表作答允注)

$A_1'$  振动的简正坐标可近似表示为  $a_1+a_2+a_3$ ，为 N-O 键对称伸缩  $\nu(\text{N-O})_s$ ，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  $z_1+z_2+z_3$ ，为  $\text{NO}_3^-$  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(2a1-a2-a3, a2-a3)的二重简并振动模式为  $\text{NO}_3^-$  离子 N-O 键的反对称伸缩振动  $\nu(\text{N-O})_a$ ，兼具红外与拉曼活性。

$E''$  有近似简正坐标为(b2-b3, 2b1-b2-b3)的二重简并振动模式为  $\text{NO}_3^-$  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%)  $\text{N}_2\text{O}_5$  离子晶体的拉曼光谱中基频峰数目为 1 ( $\text{NO}_2^+$ ) + 3 ( $\text{NO}_3^-$ ) = 4；
- 红外光谱中基频峰数目为 2 ( $\text{NO}_2^+$ ) + 3 ( $\text{NO}_3^-$ ) = 5；
- 两个光谱中同时出现的基频峰数目为 2

## 4.4 红外与拉曼选律

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  $\rho$ ：

- 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：

1. 确定点群：识别对称元素 (重要：是否有反演中心)
2. 群论分析：计算  $\Gamma_{vib}$  并约化为不可约表示
3. 判断IR活性：检查是否与  $x, y, z$  同一表示
4. 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  $A_2'', \Pi_u$ )

常见分子类型：

- $\text{NO}_2^+$  ( $D_{\infty h}$ )：  $\Sigma_g^+$  (Raman)，  $\Sigma_u^+$  (IR)，  $\Pi_u$  (IR，简并)
- $\text{NO}_3^-$  ( $D_{3h}$ )：  $A_1'$  (Raman)，  $A_2''$  (IR，面外)，  $E'$  (IR+Raman)
- $\text{N}_2\text{O}_5$  ( $D_{2h}$ )：互斥规则适用， $g/u$ 分离清晰
- $\text{N}_2\text{O}_3$  ( $C_{2v}$ )：无反演中心，IR和Raman重叠

## 4.6 典型分子光谱实例

- $\text{N}_2\text{F}_2$  - 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。

- $\text{XeF}_4$  ( $D_{4h}$ ) - 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)

- $\text{SF}_6$  ( $O_h$ ) - 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Li6簇、原子簇等)：

1. 确定点群：识别对称元素 (旋转轴、镜面、反演中心)
2. 构建可约表示： $\chi(R)$  = 未移动原子数
3. 约化： $a_i = \frac{1}{h} \sum_R n_R \chi_i(R) \chi(R)$
4. 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  $\chi_{xyz}$
- 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:

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

典型难点分子:

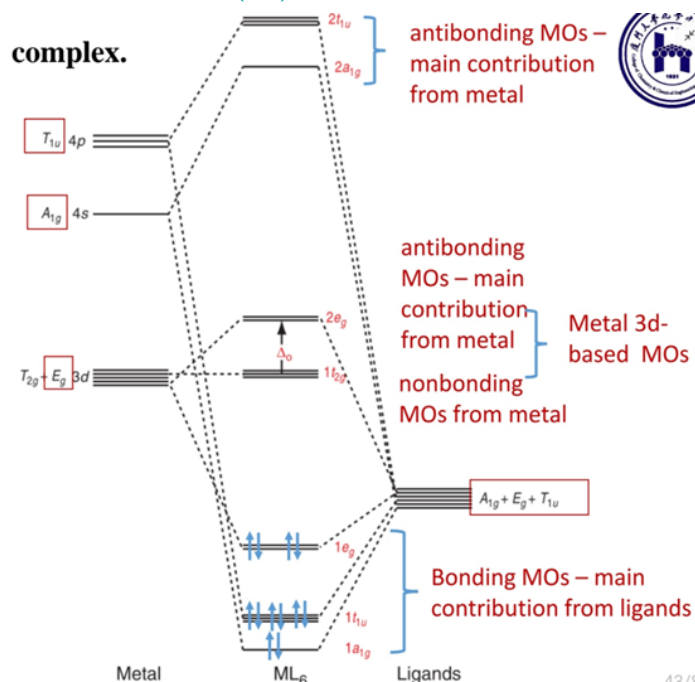
- $N_2O_5$ : 在理想化平面构型 (考试常用近似) 下为  $D_{2h}$  (两个  $C_2$  轴互相垂直 +  $\sigma_h$ )
- $NO_3^-$ : 平面三角形,  $D_{3h}$  ( $C_3$  轴 +  $\sigma_h$  +  $3\sigma_v$ )
- $NO_2^+$ : 线性,  $D_{\infty h}$  (无限个  $C_2$  轴垂直于主轴 +  $\sigma_h$ )
- 弯曲 vs 线性:  $AB_2$  型分子, 线性  $\rightarrow D_{\infty h}$ , 弯曲  $\rightarrow C_{2v}$

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  $\Delta_o$  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,  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) 和  $e_g$  (高能,  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ )。
- **分裂能  $\Delta_o$ :**
  - $\pi$ -供体配体 (如  $Cl^-$ ): 使得  $t_{2g}$  变为反键/非键,  $\Delta_o$  减小 (弱场)。
  - $\pi$ -受体配体 (如  $CO, CN^-$ ): 使得  $t_{2g}$  与配体空轨道作用更稳定,  $\Delta_o$  增大 (强场)。
- **高自旋 vs 低自旋:**
  - 取决于  $\Delta_o$  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 ( $CO, CN^-, NO_2^-$ )  $\rightarrow$  低自旋; 弱场配体 ( $I^-, Br^-, Cl^-, F^-$ )  $\rightarrow$  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。

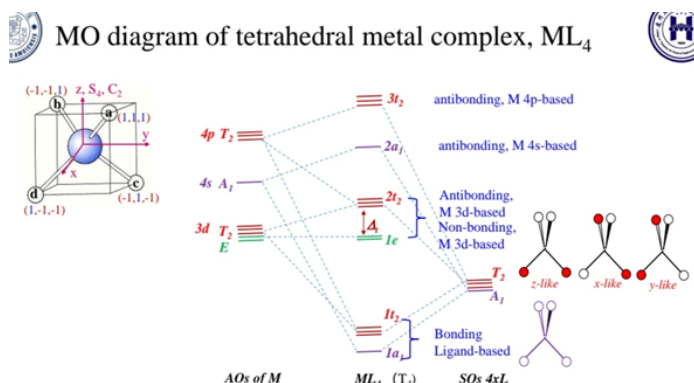
示例:

$Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) 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 ( $T_d$ )



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,  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ )
- 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:  $\Delta_t$  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:

$[CoCl_4]^{2-}$  ( $Co^{2+}, d^7$ ) 四面体:

电子组态:  $(e)^4(t_2)^3$ , 3个未成对电子

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

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

### 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:  $Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$
- 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):

- $d_{xy} < d_{xz}, d_{yz} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$
- $d_{x^2-y^2}$  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  $P$

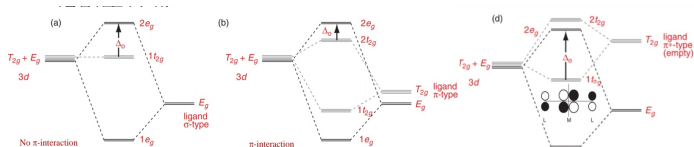
CFSE =  $6(-0.4\Delta_o) = -2.4\Delta_o$ , 但需克服  $2P$

净稳定 =  $-2.4\Delta_o + 2P$

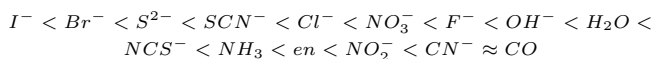
判据: 若  $\Delta_o > P$ , 低自旋更稳定 (强场配体)。

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 $\pi$ 相互作用对 $\Delta_o$ 的影响



光谱化学序列 ( $\Delta_o$  从小到大):



$\pi$ -供体配体 (如  $Cl^-, Br^-, I^-, OH^-$ ):

- 配体有填充的 $\pi$ 轨道 (如卤素的 $p$ 轨道)
- 与金属 $t_{2g}$ 轨道发生 $\pi$ -供体作用
- $t_{2g}$ 轨道能量升高 (反键作用)

- 结果:  $\Delta_o$  减小, 成为弱场配体

$\pi$ -受体配体 (如  $CO, CN^-, NO_2^-$ ):

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

$\sigma$ -供体配体 (如  $H_2O, NH_3$ ):

- 仅提供 $\sigma$ 电子对, 无显著 $\pi$ 作用
- $\Delta_o$ 中等, 取决于配体 $\sigma$ 供电子能力

关键点: 配体场强排序规律:

- $\pi$ -受体 (强场)  $\downarrow$   $\sigma$ -供体 (中等场)  $\downarrow$   $\pi$ -供体 (弱场)
- $\pi$ 作用是光谱化学序列的核心原因
- 同族元素:  $I^- \downarrow Br^- \downarrow Cl^- \downarrow F^-$  ( $\pi$ -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  $\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  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 ( $C_2H_4$ )  $\pi$  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:  $E_\pi$  (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  $\pi e^-$  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  $\alpha$ 。

## 6.1 环形分子快速算法

$C_n H_n$  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 $\alpha$
- **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 $\pi$ 能:  $E_\pi = \sum n_i E_i$  ( $n_i$ 为占据数)

常见错误:

- **Hückel $x$ 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  $k = n/2$ )

## 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),  $\alpha$  (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)。
- $C_3H_3^+$  (环丙烯基阳离子): 2个  $\pi$  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  $4 \times 4$  久期行列式分解。

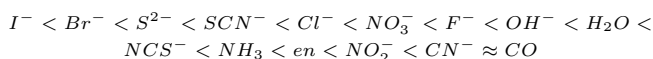
- **对称性分析**: 4个  $p_z$  轨道。按  $D_{2h}$  操作作用于基组, 得到可约表示  $\Gamma_\pi$ 。
- **分解**:  $\Gamma_\pi = B_{1u} + B_{2g} + B_{3g} + A_u$  (示例)。这意味着久期方程分解为 4个  $1 \times 1$  的方程 (若无简并), 直接得到能量表达式。
- **能量计算**:  $E_i = \frac{H_{ii}}{S_{ii}} = \alpha + c_i\beta$ 。若涉及异核原子 (O, C), 则  $\alpha$  取值不同 ( $\alpha_O = \alpha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

## 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 ( $\Delta_o$  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)

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  $= \sum 2 \times (\text{占据轨道数})$
- 对称性检验: MO必须属于某个不可约表示
- 键级合理性: 单键 $\approx 1$ , 双键 $\approx 2$ , 三键 $\approx 3$
- 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)