

§ 2-2 Hückel分子轨道法 (HMO法)

HMO法为量子化学的经验方法之一。它在1930年代提出，1950-1960年代得到较为广泛的应用。HMO法在了解有机共轭分子的性质方面，曾起到过很好的作用。

一、HMO法大意

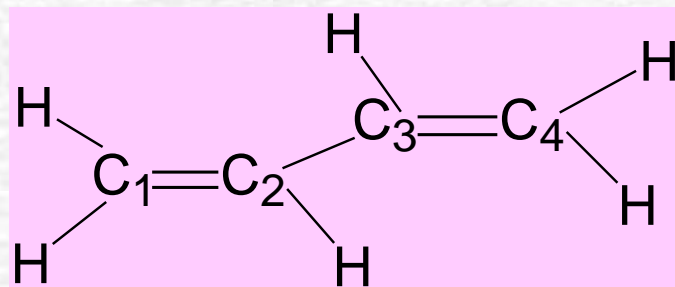
适用对象：

(1) 大 π 键 (共轭分子) : C_6H_6 , NO_2

(2) 多中心非 π 键 (缺电子体系) : B_2H_6 , H_3^+

(3) 原子团簇: Cu_3

有机分子的共轭效应（键长）

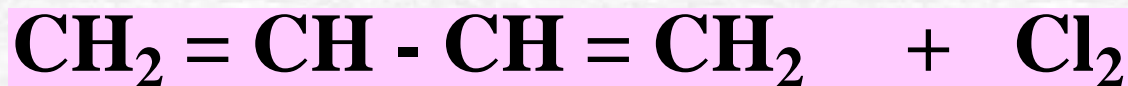


C_1C_2 键长= 1.35\AA > 典型CC双键键长(1.33\AA)

C_2C_3 键长= 1.46\AA < 典型CC单键键长(1.54\AA)

CC键长趋向平均化，单双键之分不明显

有机分子的共轭效应（加成反应）

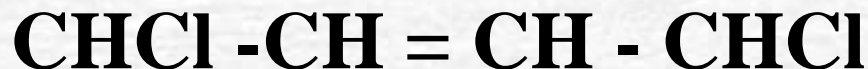


定域双键模型：



1、2加成为主要产物

实验发现：



1、4加成为主要产物

旧键的破坏和新键的生成不局限于双键所在的两个原子之间

存在遍及整个分子的化学键——离域键（非定域键）

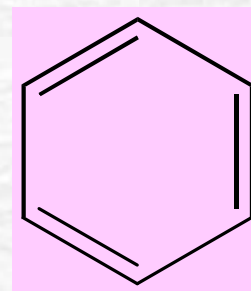
一、HMO法的基本近似

- (1) π 电子近似 (σ - π 分离近似)
- (2) Hückel 近似

(1) π 电子近似:

认为分子的原子核、内层电子、非键电子和 σ 电子一起构成分子骨架。 π 电子在这个分子骨架构成的等效势场中运动。只具体处理 π 电子。

以苯为例，碳原子均为 sp^2 杂化，每个杂化轨道形成一个 σ 键， σ 键在分子平面，余下的2p轨道形成 π 键， π 键垂直于分子平面，不能与面内的 σ 轨道相互作用，因此讨论分子的电子结构时，可把 σ 电子与 π 电子分开处理，这就叫做 σ - π 分离。



休克尔理论的 π 电子Hamiltonian:

$$\hat{H}_{\pi} = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{eff}(n)$$

不显含电子排斥项，为“单电子理论”。

$$\hat{H}_{\pi} \Psi = E \Psi$$

本征值方程可以用分离变量法处理。

$$E = \sum \varepsilon_i$$

$$\Psi = \psi_{k1}(1) \psi_{k2}(2) \cdots \psi_{kN}(N)$$

(如考虑交换反对称性，应写为Slater行列式)

分离变量处理结果：

$$\hat{h}^{eff}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad i = 1, \dots$$

$\hat{h}^{eff}(1)$ 的具体形式，在HMO法中并不给出，但对它的积分有明确定义。

$$\psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \varphi_{\nu}$$

即 LCAO-MO 近似，但只涉及与形成 π 键有关的原子轨道。

需要处理如下的久期方程组：

$$\sum_{\nu=1}^N (h_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0$$

$$\mu = 1, \dots, N; \quad i = 1, \dots, N$$

$$h_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \hat{h}^{eff} | \varphi_{\nu} \rangle$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle$$

久期方程组用矩阵表示为：

$$\begin{pmatrix} h_{11} - \varepsilon S_{11} & \cdots & h_{1N} - \varepsilon S_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ h_{N1} - \varepsilon S_{N1} & \cdots & h_{NN} - \varepsilon S_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

久期方程组有非零解的条件是系数行列式为零：

$$|\mathbf{h} - \varepsilon \mathbf{S}| = 0$$

由上式可解得N个单电子能量, 将每个单电子能量带入原方程组可解得一组组合系数, 它们给出相应的分子轨道。

(2) Hückel 近似 :

库仑积分 (Coulomb integral) :

$$h_{vv} = \langle \varphi_v | \hat{h}^{eff} | \varphi_v \rangle = \alpha$$

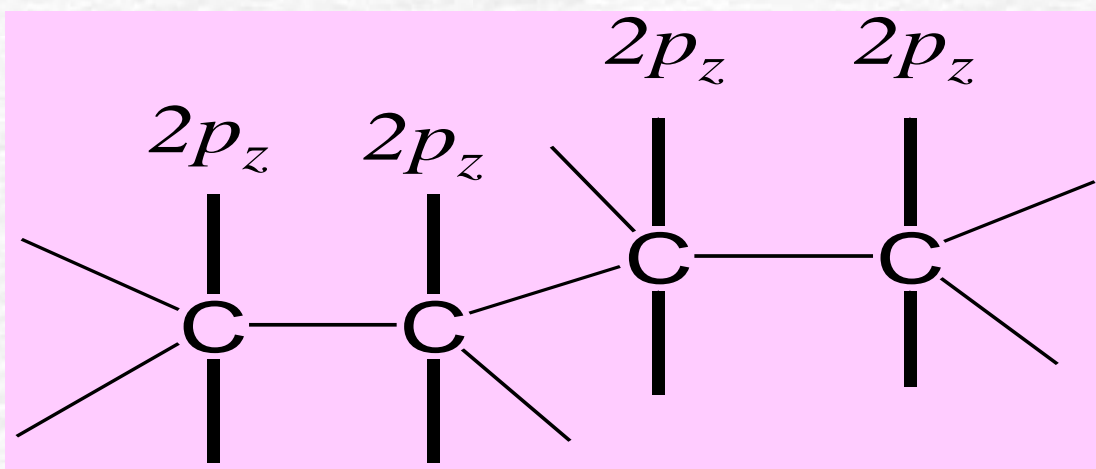
重叠积分 (Overlap integral) :

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 & \mu = \nu \\ 0 & \mu \neq \nu \end{cases}$$

共振积分 (Resonance integral) :

$$h_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{h}^{eff} | \varphi_\nu \rangle = \begin{cases} 0 & \mu, \nu \text{ 不相邻 (经典结构中不成键)} \\ \beta & \mu, \nu \text{ 相邻 (经典结构中成键)} \end{cases}$$

二、丁二烯的HMO处理：



碳原子均为 sp^2 杂化，每个杂化轨道与相邻原子形成 σ 键；余下1个 $2p_z$ 原子轨道和1个电子形成大 π 键。

线性变分法：

$$(\mathbf{h} - \varepsilon \mathbf{S})\mathbf{C} = \mathbf{0}$$

$$C_1 - C_2 - C_3 - C_4$$

采用Hückel近似，方程组可写出为：

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

令：

$$\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = x$$

则：

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

方程组有非零解的条件是系数行列式为零：

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

行列式可降阶展开为：

$$x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

化简，得：

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

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

四个解分别为：

$$x = \frac{(1 \pm \sqrt{5})}{2} = 1.618, \quad 0.618$$

$$x = \frac{(-1 \pm \sqrt{5})}{2} = -0.618, \quad -1.618$$

$$\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = x$$

→

$$\varepsilon = \alpha - x\beta$$

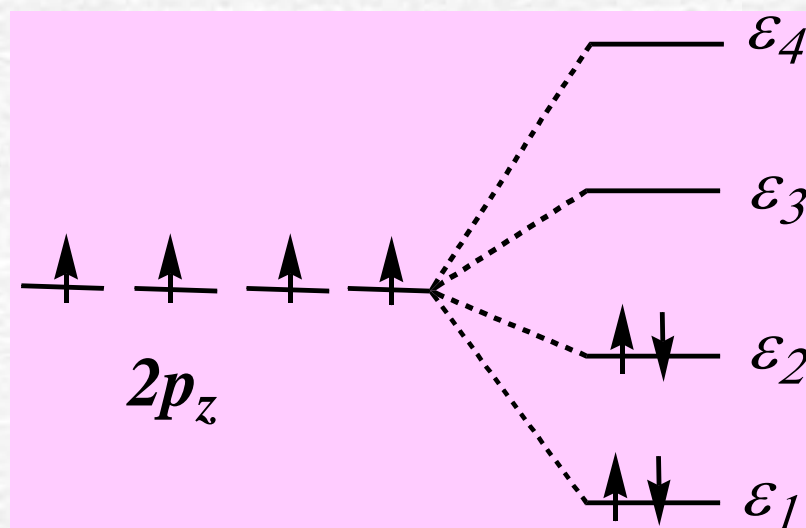
分子轨道能量：

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$$



分子轨道（单电子波函数）

$$\varepsilon_i(x_i) \rightarrow \{C_{vi}\} \rightarrow \psi_i = \sum_{v=1}^4 C_{vi} \varphi_v$$

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

归一化：

$$\int |\psi_i|^2 d\tau = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + c_{3i}^2 + c_{4i}^2 = 1$$

丁二烯的 π 分子轨道：

$$\begin{cases} \psi_1 = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4 \\ \psi_2 = 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4 \\ \psi_3 = 0.6015\varphi_1 - 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 + 0.6015\varphi_4 \\ \psi_4 = 0.3717\varphi_1 - 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 - 0.3717\varphi_4 \end{cases}$$

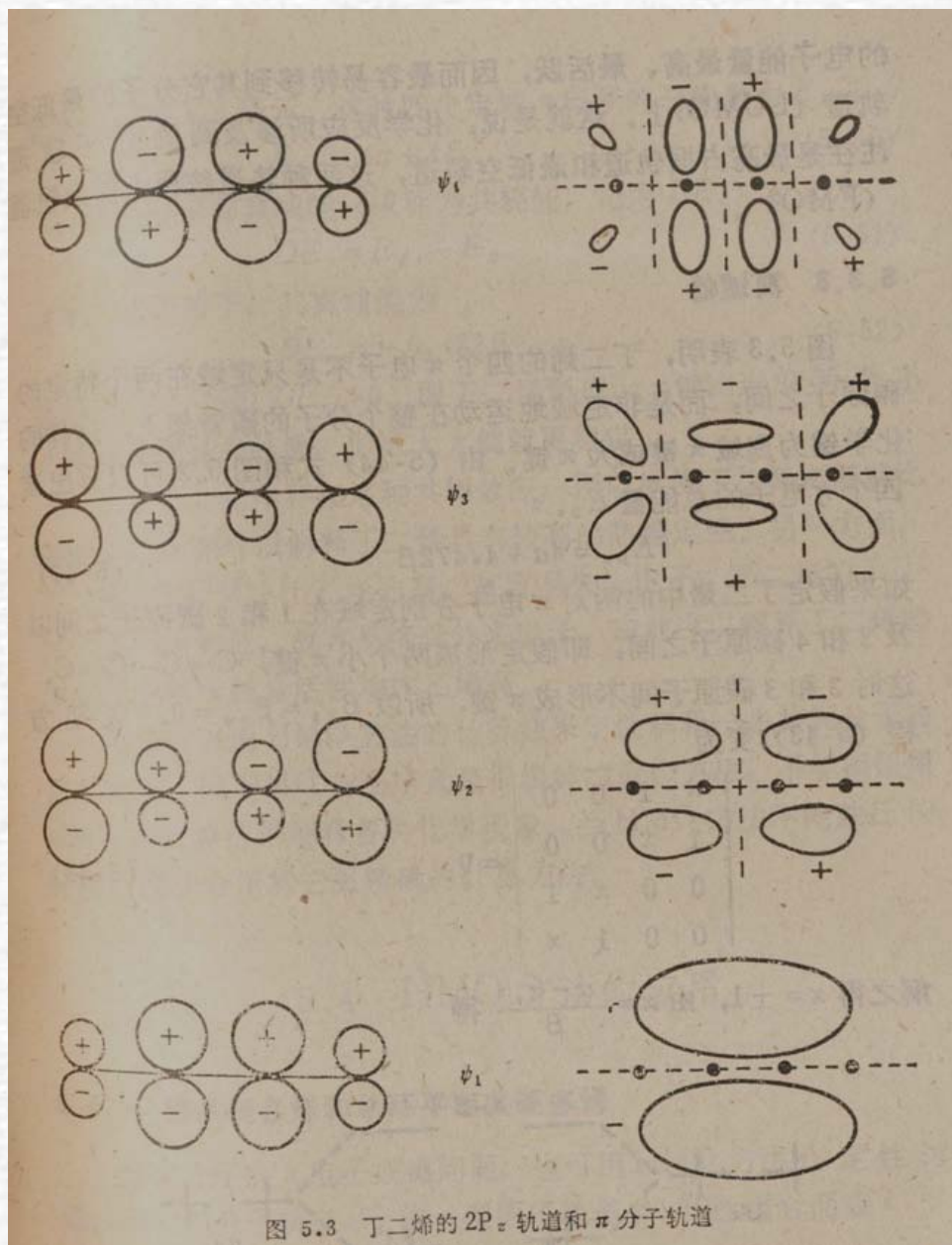


图 5.3 丁二烯的 $2p_z$ 轨道和 π 分子轨道

(1) 从 ψ_1 到 ψ_4 节点数依次为 0、1、2、3，能量依次增高。

(2) ψ_2 为最高占据轨道 (HOMO)， ψ_3 为最低空轨道 (LUMO)，统称前线分子轨道 (FMO)。

三、HMO法与共轲分子的性质

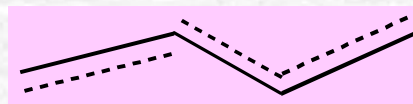
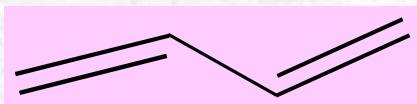
1、离域能（共振能）

经典结构几个小 π 键总能量与共轲大 π 键的能量之差。

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

$E_{L\pi}$ —— 定域小 π 键的电子总能量

$E_{D\pi}$ —— 离域大 π 键的电子总能量

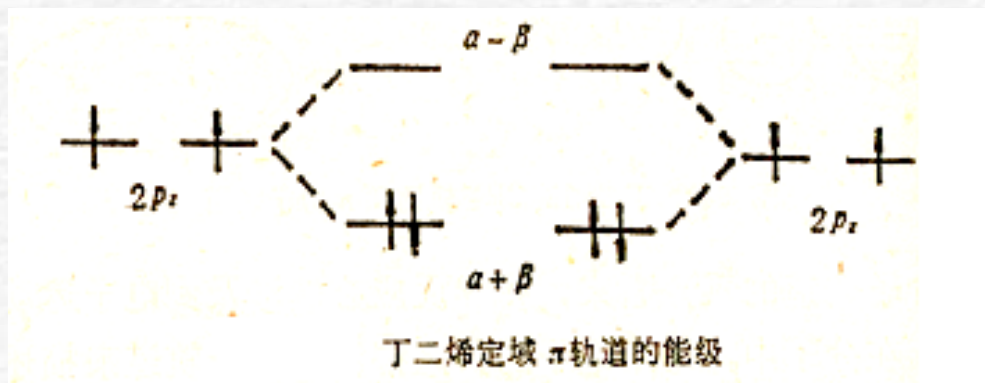
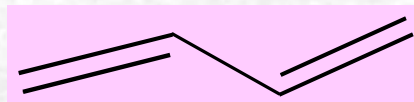


对于丁二烯

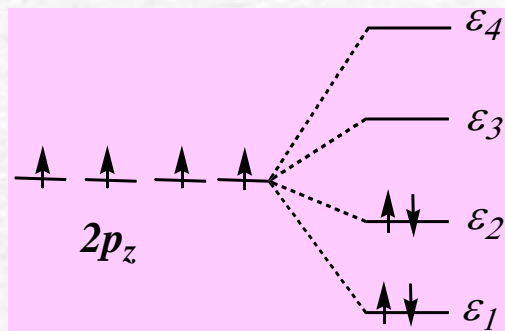
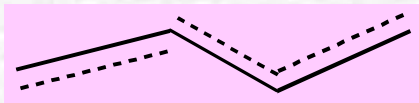
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \alpha - \beta$$



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



$$E_{D\pi} = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta)$$

$$= 4\alpha + 4.472\beta$$

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

$$\therefore DE_{\pi} = (4 - 4.472)\beta$$

$$= -0.472\beta$$

$$= 0.472|\beta|$$

离域能越大，分子的热稳定性越高，热解越困难。

2、电荷分布 （电子布居数， population ）

分子轨道：

$$\psi_j = \sum_{\nu=1}^N C_{\nu j} \phi_{\nu}$$

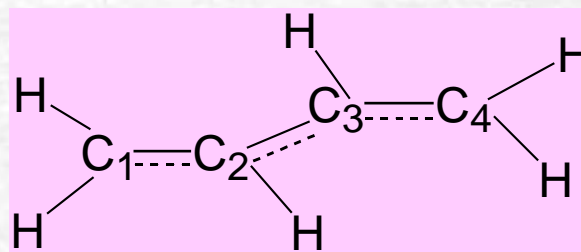
$|C_{\nu j}|^2 \propto \psi_j$ 上的电子在碳原子 ν 附近出现的几率。

碳原子 ν 上 π 电子的布居数：

$$q_{\nu} = \sum_j n_j |C_{\nu j}|^2$$

n_j —— MO (ψ_j) 上的占据电子数

例：丁二烯的电荷分布



$$\begin{cases} \psi_1 = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4 \\ \psi_2 = 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4 \end{cases}$$

$$q_v = \sum_j n_j |C_{vj}|^2$$

$$q_1 = 2 \times 0.3717^2 + 2 \times 0.6015^2 = 1.0$$

同理可得：

$$q_2 = q_3 = q_4 = 1.0$$

3、键级

双原子分子键级= (总成键-总反键) /2 (定域键)

对于离域键：

$$\psi_j = \sum_{\nu=1}^N C_{\nu j} \phi_{\nu}$$

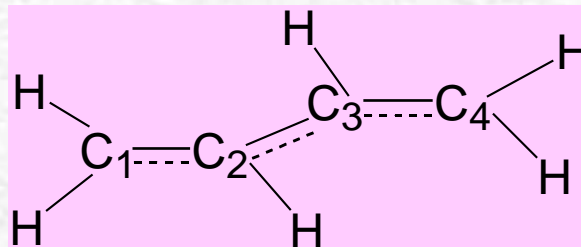
$C_{\mu j} C_{\nu j}$ 代表电子在 μ, ν 碳原子间的原子轨道重叠，反映成键强弱。

原子 μ 与 ν 间的 π 键级：

$$P_{\mu\nu}^{\pi} = \sum_j n_j C_{\mu j} C_{\nu j}$$

n_j 为分子轨道占据数。

例：丁二烯的键级



$$\begin{cases} \psi_1 = 0.3717\varphi_1 + 0.6015\varphi_2 + 0.6015\varphi_3 + 0.3717\varphi_4 \\ \psi_2 = 0.6015\varphi_1 + 0.3717\varphi_2 - 0.3717\varphi_3 - 0.6015\varphi_4 \end{cases}$$

$$P_{1,2}^{\pi} = 2 \times \underbrace{0.3717 \times 0.6015}_{\psi_1} + 2 \times \underbrace{0.6015 \times 0.3717}_{\psi_2} = 0.894 = P_{3,4}^{\pi}$$

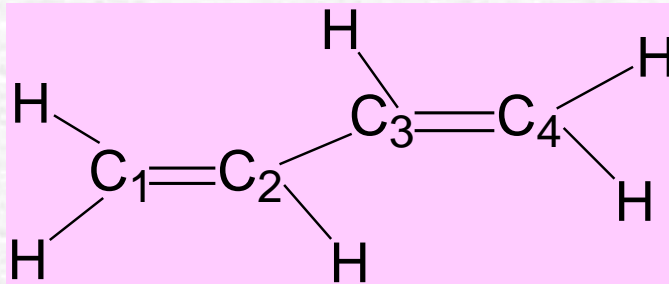
$$P_{2,3}^{\pi} = 2 \times \underbrace{0.6015^2}_{\psi_1} - 2 \times \underbrace{0.3717^2}_{\psi_2} = 0.447$$

通过比较键级，可以看出，丁二烯中间的CC键比两端的CC键的双键性格小一些。

实验上，丁二烯中间C-C键比两端CC键的键长稍长。

用键级可大致地估算有机共轭分子CC键的键长：

$$l_{\mu\nu} = 1.50 - 0.16P_{\mu\nu}^{\pi}$$



实验：

C₁C₂键长=1.35Å

C₂C₃键长=1.46Å

HMO理论：

C₁C₂键长=1.36Å

C₂C₃键长=1.43Å

4、自由价指数

自由价指数是反映某一原子剩余成键能力的休克尔参数。

第 ν 个原子的自由价被定义为：

$$F_{\nu} = N_{\max} - \sum_{\mu} P_{\mu\nu}$$

总键级：

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\sigma} + P_{\mu\nu}^{\pi}$$

P^{σ} 为 σ 键键级，一般取为1。

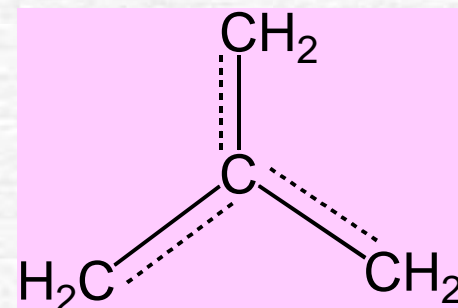
P^{π} 为 π 键键级，用HMO法计算。

对键级的求和包含所有相邻原子

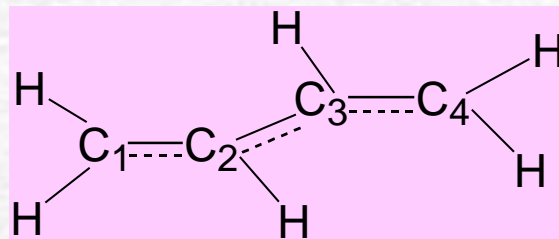
N_{\max} 为最大成键度，与原子的种类有关

碳原子的最大成键度为

$$N_{\max} = 4.732$$



对于丁二烯：



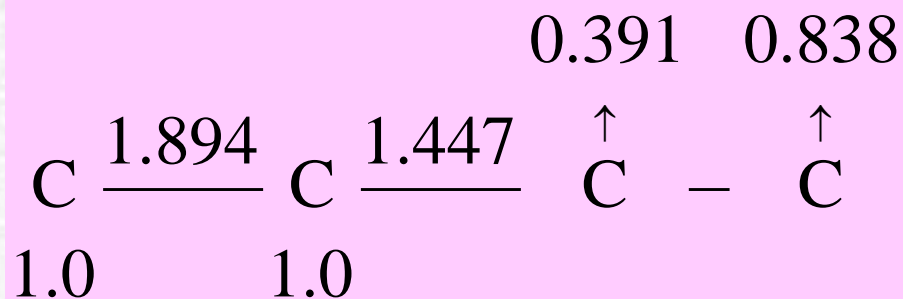
$$F_1 = 4.732 - (\overbrace{2+1}^{\sigma} + \overset{\pi}{\uparrow} 0.894) = 0.838 = F_4$$

$$F_2 = 4.732 - (3 + 0.894 + 0.447) = 0.391 = F_3$$

两端的碳原子剩余成键能力大。

5、分子图

在分子的碳骨架结构图上标出电荷密度、键级、自由价指数。



通过分子图的分析，可以了解共轭分子的电荷分布、结构(键长)、极性、反应特性。

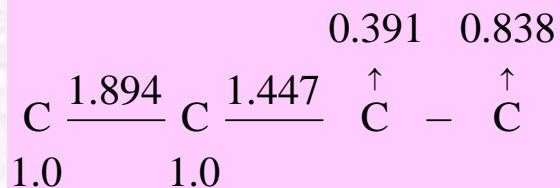
分子图的应用：

(1) 键的性质和分子稳定性 (键级)

(2) 计算偶极矩 (原子净电荷、键长)

(3) 判断分子化学活性.

自由基在自由价 (F) 最大处发生反应；
亲核基团在电荷密度 (q) 最小处起反应；
亲电子基团在电荷密度 (q) 最大处起反应；
若电荷密度相等，各种基团均在自由价最大处发生反应。



四、离域 π 键的形成条件和表示法

离域 π 键（大 π 键）：形成 π 键的电子不限于在两个原子之间运动，而是多个原子形成的分子骨架中运动。

在经典结构式中由单键和双键交替连接的原子，常能够形成大 π 键。

离域 π 键的形成常使体系的能量降低，分子的稳定性增加。

形成大 π 键的条件：

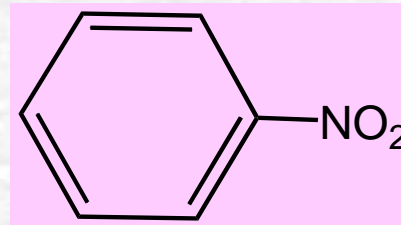
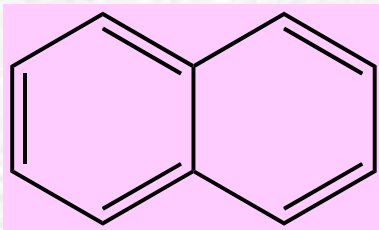
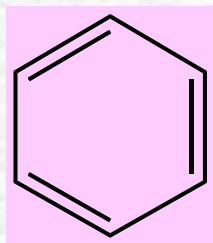
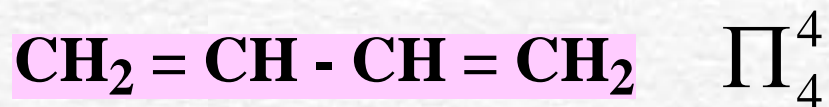
- (1) 原子共面，每个原子都有互相平行相同的p轨道，且这些p轨道能有效重叠；
- (2) 总的 π 电子数少于参与成键的p轨道数的2倍。

离域 π 键的表示法：

$$\Pi_n^m$$

下标 n 为 π 轨道数（参加成键的原子数目）
上标 m 为 π 电子数

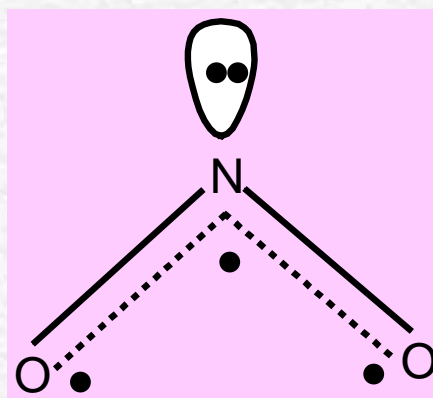
例如：



无机共轭分子

(i) 二氧化氮 NO_2

N: sp^2 杂化, 余下一个2p轨道, 垂直于分子平面



$$\Pi_3^3$$

$$\begin{vmatrix} \alpha_O - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_N - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_O - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

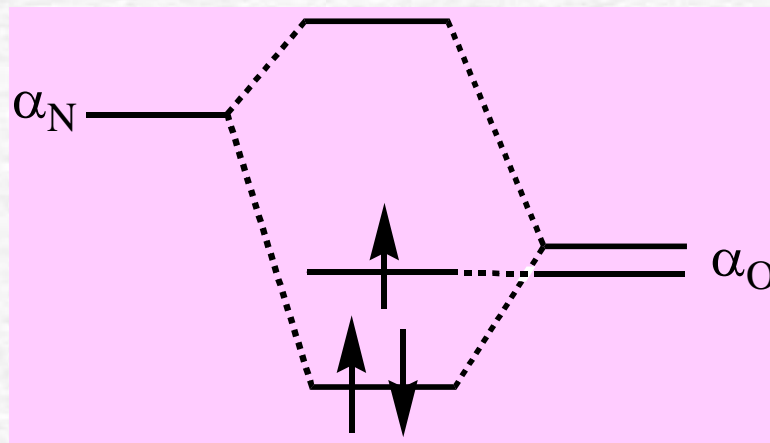
$$(\alpha_o - \varepsilon)^2 (\alpha_N - \varepsilon) - 2\beta^2 (\alpha_o - \varepsilon) = 0$$

$$(\alpha_o - \varepsilon) [\varepsilon^2 - (\alpha_o + \alpha_N) \varepsilon + \alpha_o \alpha_N - 2\beta^2] = 0$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_N + \alpha_o) - \sqrt{(\alpha_N - \alpha_o)^2 + 8\beta^2} \right]$$

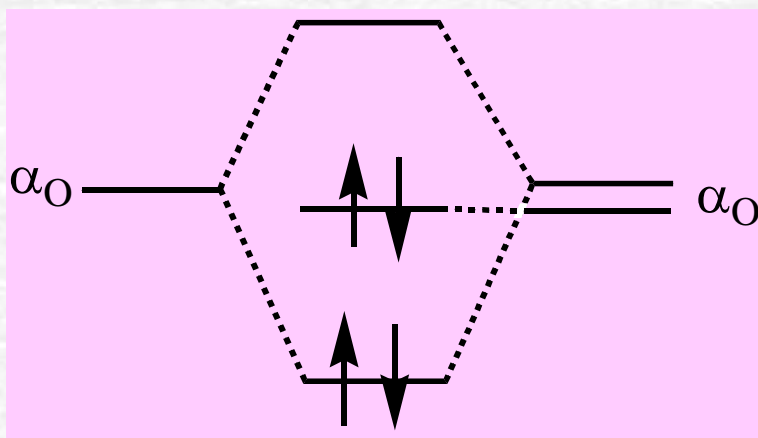
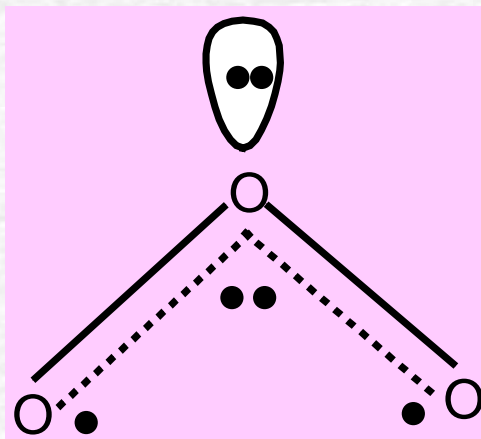
$$\varepsilon_2 = \alpha_o$$

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_N + \alpha_o) + \sqrt{(\alpha_N - \alpha_o)^2 + 8\beta^2} \right]$$



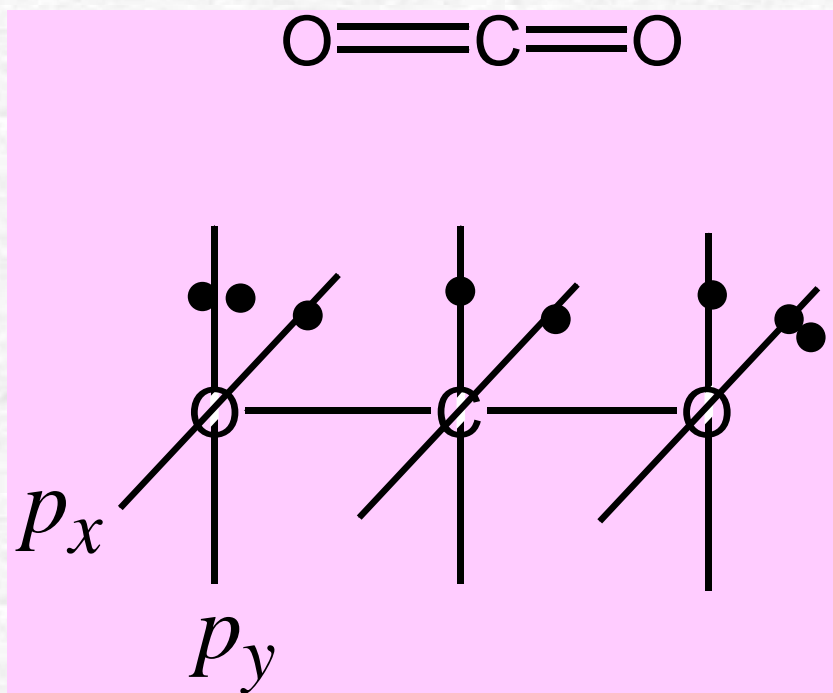
(ii) O_3

中心O: sp^2 杂化, 余下一个2p轨道, 垂直于分子平面



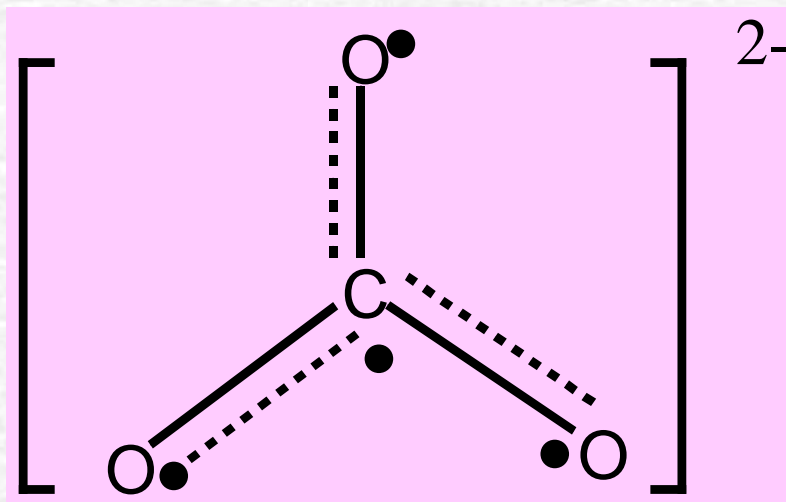
(iii) 二氧化碳 CO_2

C: sp 杂化, 余下两个相互垂直的2p轨道



(iv) 碳酸根 CO_3^{2-}

C: sp^2 杂化, 余下一个2p轨道, 垂直于分子平面



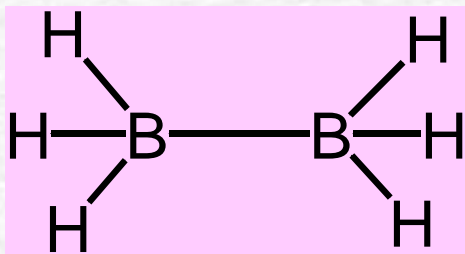
五、缺电子分子的多中心桥键

缺电子原子：价电子数少于价轨道数

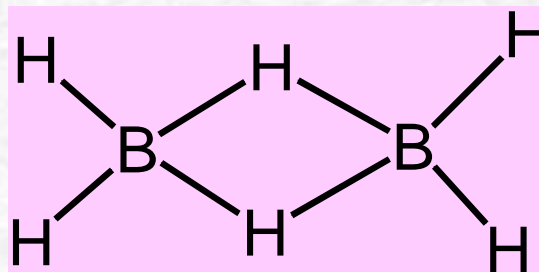
例如：B 原子的组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$

(三个价电子、四个价轨道)

乙硼烷 (B_2H_6) 的几何构型：

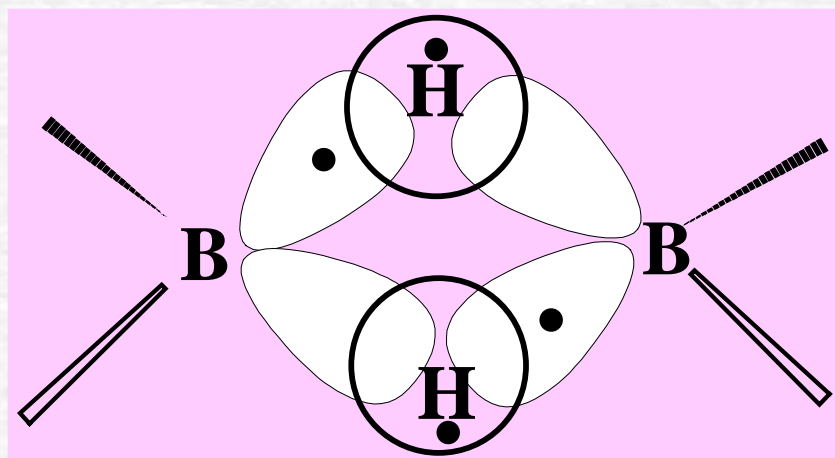


“乙烷式”



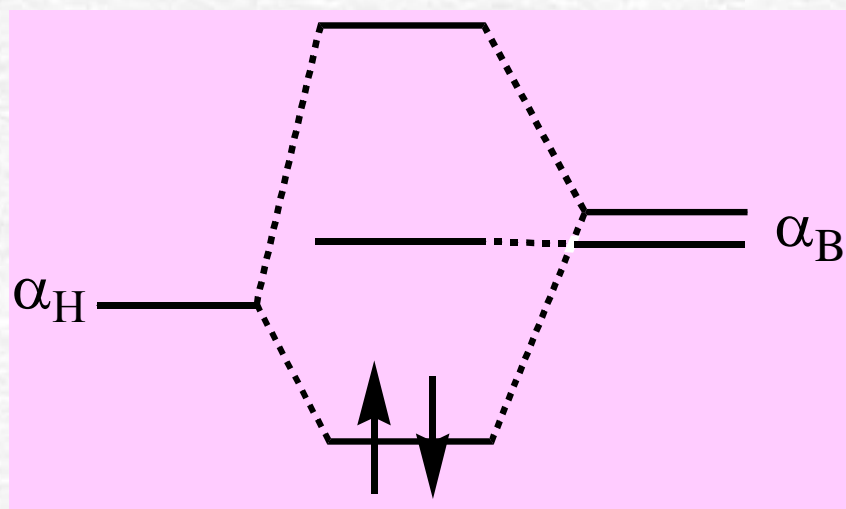
“乙烯式”

乙硼烷的三中心桥键



B: sp^3 杂化

$$\begin{vmatrix} \alpha_B - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_H - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_B - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$



此类多中心桥键在硼氢化合物中相当普遍

六、HMO法的改进

1、HMO法的局限

(1) \hat{H}_π 不含电子排斥项（是一个单电子理论）

$$\sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}$$

例如：三重态、单态能量计算值无差别，但实验上两者之差达 1-2 eV。

(2) π 电子近似 —— 限于共轭分子；

Hückel近似 —— 精度较差

$$S_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu \neq \nu)$$

$$\beta = \beta'$$

2、EHMO (Extended HMO) —— 推广到非平面分子

保留“单电子理论”框架，但包含所有价电子

$$\hat{H} = \sum_n \hat{h}^{eff}(n)$$

$\{\varphi\}$ 包括所有价轨道；

$S_{\mu\nu} \neq 0$ ，其数值由数值积分获得

h_{vv} 由实验给出（电离能）

$$\langle C_{2s} | \hat{h}^{eff} | C_{2s} \rangle = -20.8 \text{ eV}$$

$$\langle C_{2p} | \hat{h}^{eff} | C_{2p} \rangle = -11.3 \text{ eV}$$

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2} k (h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu}) S_{\mu\nu}$$

由于是单电子理论，可用线性变分法直接求解（不用迭代）。

3、PPP方法 (Pariser-Parr-Pople)

—— 用于大 π 体系的“双电子”计算方法

$$\hat{H}_{\pi} = \sum_{n=1}^{N_{\pi}} \hat{h}^{core}(n) + \sum_{n < m}^{N_{\pi}} \frac{1}{r_{nm}}$$

$$\hat{h}^{core} = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + \hat{V}(\vec{r}_n)$$

因包含双电子算符，不能分离变量，要用迭代法求解。