

休克尔矩阵图形方法

张乾二 林连堂 王南钦 著

科学出版社

1981

内 容 简 介

本书建议用图形方法约化 Hückel 矩阵。第一章论述三个图形约化规则的数学依据。第三至五章以大量计算实例阐明三个图形约化规则及其应用。第二章建议一个 HMO 计算的先定系数法,它与矩阵代数方法及图形理论代数方法并列,可应用 HG 或约化 HG 获得共轭体系的本征多项式。第六章应用交替烃的有星标(或无星标)图形,讨论分子的同谱关系、同谱点和无约束点等。

本书可作为有机化学工作者及研究生学习图解方法在量子化学中应用的参考书。

休 克 尔 矩 阵 图 形 方 法

张乾二 林连堂 王南钦 著

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981 年 4 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1981 年 4 月第一次印刷 印张: 10 1/8

印数: 精 1—2,500 插页: 精 3 平 2

平 1—3,000 字数: 268,000

统一书号: 13031·1519

本社书号: 2084·13—4

定 价: 布 脊 精 装 2.45 元
平 装 1.95 元

目 录

第一章 分子对称性和分子轨道法.....	1
1.1 共轭分子 π 电子理论的 HMO 近似法.....	1
1.2 分子对称性约化行列式方程问题	6
1.3 HMO 法的矩阵表述形式.....	14
1.4 H 矩阵图形方法的提出	20
参考文献.....	22
第二章 简单分子轨道先定系数法.....	23
2.1 方法的基本分析	23
2.2 直链共轭体系	27
2.3 含杂原子的直链共轭体系	37
2.4 共轭单环	42
2.5 先定系数法的应用举例	48
2.6 分子轨道碎片法	55
2.7 小结	66
参考文献.....	66
第三章 类双原子共轭体系.....	68
3.1 直链多烯烃 HG 的约化及其应用举例	68
3.2 交替共轭链 HG 的约化	76
3.3 直并环 HG 的约化及其分子轨道计算	87
3.4 类双原子碳稠环	111
3.5 六方氮化硼的 π 电子能谱	125
3.6 交替环链	127
3.7 小结	132
第四章 链图及其变形.....	134
4.1 图形约化中的勾股法则	134
4.2 HG 的链状化.....	144
4.3 链图的本征多项式	151

4.4 链图的变形	160
4.5 类共轭链图的同谱性质	167
4.6 小结	177
参考文献	177
第五章 具有 C_k 轴对称性共轭体系的图形方法	178
5.1 利用 C_k 轴对称性约化 HG 的方法	178
5.2 约化 HG 分子轨道先定系数法	196
5.3 约化 HG 本征多项式的图形方法	216
5.4 约化 HG 的链状化及其变形	226
5.5 直链共轭高分子 π 电子能谱的图形方法	242
5.6 小结	261
参考文献	262
第六章 类交替烃 HG 的图形方法	263
6.1 类交替烃 HG 的矩阵方法;成对定理的推广	263
6.2 有星标图形和无星标图形	275
6.3 杂原子交替出现的 HG	285
6.4 交替链图的图形方法	291
6.5 同谱分子	297
6.6 小结	318
参考文献	319

第一章

分子对称性和分子轨道法

1.1 共轭分子 π 电子理论的 HMO 近似法

大量的光谱数据及分子的反应性能表明, 有机共轭分子的许多重要物理、化学性质, 主要地决定于共轭体系 π 电子的性质。因此, 应用量子化学方法来处理共轭体系时, 经常采用 Hückel 近似, 即把 σ 电子和 π 电子分别加以处理。这种近似处理并不限于经验上, 而是有其理论依据的。例如, 从轨道对称性的观点看, σ 轨道对于共轭平面是对称的, 而 π 轨道 (如由垂直于共轭平面的 p_z 轨道组成的 π 轨道) 则是反对称的。所以, 在近似讨论中, 可以认为 σ 轨道和 π 轨道没有相互作用。

1. HMO 法简介

在 Hückel 近似中, π 键的分子轨道常近似地表示为各参与原子的 π 型轨道 (如 p_z 轨道) 的线性组合

$$\psi_\pi = \sum_i c_i \phi_i(p_z) \quad (1.1-1)$$

分子轨道的这种表示法, 简称为 LCAO-MO。式中原子轨道 $\phi_i(p_z)$ 的组合系数 c_i (AO 系数) 可由变分法来决定。

根据量子力学变分法原理, 如相应的 π 分子轨道的能量为 ε , 则 AO 系数 c_i 必须满足下列齐次线性方程组

$$\left. \begin{aligned} c_1(H_{11} - S_{11}\varepsilon) + c_2(H_{12} - S_{12}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{1n} - S_{1n}\varepsilon) &= 0 \\ c_1(H_{21} - S_{21}\varepsilon) + c_2(H_{22} - S_{22}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{2n} - S_{2n}\varepsilon) &= 0 \\ &\vdots \\ c_1(H_{n1} - S_{n1}\varepsilon) + c_2(H_{n2} - S_{n2}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{nn} - S_{nn}\varepsilon) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.1-2)$$

其中

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \mathbf{H} \phi_j d\tau$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

在相应行列式的对角元中, H_{ii} 常用 α_i 表示, 叫做 Coulomb 积分, 若原子轨道已归一化, 则 $S_{ii} = 1$; 在非对角元中, H_{ij} 用 β_{ij} ($i \neq j$) 表示, 叫做共振积分或键积分, 而 S_{ij} ($i \neq j$) 叫做重叠积分. 根据代数方程理论, 为使方程组 (1.1-2) 有非零的解, 则对应的行列式必须等于零, 即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}\varepsilon & H_{12} - S_{12}\varepsilon & \cdots & H_{1n} - S_{1n}\varepsilon \\ H_{21} - S_{21}\varepsilon & H_{22} - S_{22}\varepsilon & \cdots & H_{2n} - S_{2n}\varepsilon \\ & & \cdots & \\ H_{n1} - S_{n1}\varepsilon & H_{n2} - S_{n2}\varepsilon & \cdots & H_{nn} - S_{nn}\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (1.1-3)$$

这个行列式方程可简写为

$$|H_{ij} - S_{ij}\varepsilon| = 0 \quad (1.1-4)$$

其按 ε 展开的多项式方程常叫做久期方程.

原则上说, 解行列式久期方程 (1.1-4) 可得到分子轨道 ϕ_π 的最佳能量值 ε (共有 n 个 ε 值), 再把每一个 ε 值逐个代入方程组 (1.1-2) 可分别求得一组相应的 AO 系数 ($c_1, c_2, \cdots, c_n$), 于是可得出相应的 π 分子轨道 (1.1-1) 的具体表示形式.

根据齐次线性方程理论, AO 系数 c_i 的相对值可由行列式方程 (1.1-3) 左边行列式中第一行第 i 列 [即 $(1, i)$] 元素的代数余因式直接计算.

显然, 按照上述的方法, 在分子轨道的具体计算中, 除了必须计算所有的元素 H_{ij} 和 S_{ij} 外, 还必须求一个 n 阶行列式的展开式和解一个 n 次代数方程. 这些计算过程, 即使借助于电子计算机, 对于复杂的共轭体系也是一种繁重的计算工作. 为了减少计算量, Hückel 作了进一步简化的假设:

- (1) 忽略全部重叠积分 S_{ij} .
- (2) 除了相邻原子的原子轨道 (即以 σ 键直接相连原子的原

子轨道)的共振积分保留之外,其它非相邻原子的原子轨道的共振积分 β_{ij} 全部忽略。这个近似法是 Hückel 首先于 1931 年引入,应用于讨论共轭烃的 π 分子轨道理论的,因此常称为 Hückel 分子轨道法(简称为 HMO 法)。

在 Hückel 的早期工作中,当处理共轭烃时,相邻原子的原子轨道的共振积分设为一常数 β ,而各个碳原子 p_z 轨道的 Coulomb 积分也认为是近似相等的,即 $H_{ii} = \alpha$ 。同时, Coulomb 积分 α 和共振积分 β 又作为实验上待定的参数。在这些假定条件下共轭烃 π 分子轨道的计算就可以大大地简化。

例如,对于丁二烯,在 HMO 近似法中 π 分子轨道(图 1-1)



图 1-1

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

的 AO 系数 c_i 所满足的齐次线性方程为

$$\left. \begin{aligned} (\alpha - \varepsilon)c_1 + \beta c_2 + 0 + 0 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 + \beta c_3 + 0 &= 0 \\ 0 + \beta c_2 + (\alpha - \varepsilon)c_3 + \beta c_4 &= 0 \\ 0 + 0 + \beta c_3 + (\alpha - \varepsilon)c_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.1-5)$$

如令

$$W = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} \quad \text{即} \quad \varepsilon = \alpha - W\beta \quad (1.1-6)$$

则上面的齐次线性方程组可简化为

$$\left. \begin{aligned} Wc_1 + c_2 + 0 + 0 &= 0 \\ c_1 + Wc_2 + c_3 + 0 &= 0 \\ 0 + c_2 + Wc_3 + c_4 &= 0 \\ 0 + 0 + c_3 + Wc_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.1-7)$$

所以,其行列式久期方程为

$$\begin{vmatrix} W & 1 & 0 & 0 \\ 1 & W & 1 & 0 \\ 0 & 1 & W & 1 \\ 0 & 0 & 1 & W \end{vmatrix} = 0 \quad (1.1-8)$$

而 AO 系数 c_i 的相对值决定于方程 (1.1-8) 左边行列式中第一行元素的代数余因式, 即

$$\begin{array}{c} c_1 \\ \left| \begin{array}{ccc} W & 1 & 0 \\ 1 & W & 1 \\ 0 & 1 & W \end{array} \right| \end{array} = \begin{array}{c} c_2 \\ \left| \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & W & 1 \\ 0 & 1 & W \end{array} \right| \end{array} = \begin{array}{c} c_3 \\ \left| \begin{array}{ccc} 1 & W & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & W \end{array} \right| \end{array} = \begin{array}{c} c_4 \\ \left| \begin{array}{ccc} 1 & W & 1 \\ 0 & 1 & W \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right| \end{array} \quad (1.1-9)$$

展开行列式 (1.1-8), 得久期方程

$$W^4 - 3W^2 + 1 = 0 \quad (1.1-10)$$

解方程 (1.1-10) 得出 W 的四个值

$$W = -1.618, -0.618, 0.618, 1.618$$

把这些 W 值一一分别代入 (1.1-6) 和 (1.1-9), 并注意到分子轨道的归一化条件

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

可得出相应的 π 分子轨道及其能级 (表 1-1)。

表 1.1

ψ_i	W_i	ε_i	c_1	c_2	c_3	c_4
1	-1.618	$\alpha + 1.618\beta$	0.3717	0.6015	0.6015	0.3717
2	-0.618	$\alpha + 0.618\beta$	0.6015	0.3717	-0.3717	0.6015
3	0.618	$\alpha - 0.618\beta$	0.6015	-0.3717	-0.3717	0.6015
4	1.618	$\alpha - 1.618\beta$	0.3717	-0.6015	0.6015	-0.3717

2. Coulson 的修正

C. A. Coulson 曾经指出^[1], 如不忽略相邻原子间原子轨道的

重叠积分 S_{ij} , 并近似地认为 S_{ij} 为一定值, 则 HMO 近似中 π 分子轨道的具体表示形式不变, 而其能级可从忽略重叠积分的 W 值直接得到。

这个结论是显然的。再以丁二烯为例, 如考虑到相邻原子间原子轨道的重叠积分 S , 则方程组 (1.1-5) 应改写为

$$\left. \begin{aligned} (\alpha - \varepsilon)c_1 + (\beta - S\varepsilon)c_2 + 0 + 0 &= 0 \\ (\beta - S\varepsilon)c_1 + (\alpha - \varepsilon)c_2 + (\beta - S\varepsilon)c_3 + 0 &= 0 \\ 0 + (\beta - S\varepsilon)c_2 + (\alpha - \varepsilon)c_3 + (\beta - S\varepsilon)c_4 &= 0 \\ 0 + 0 + (\beta - S\varepsilon)c_3 + (\alpha - \varepsilon)c_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.1-11)$$

如取

$$W = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta - S\varepsilon} \quad (1.1-12)$$

则方程组 (1.1-11) 仍然可以写成 (1.1-7) 的形式。因此, 考虑到重叠积分 S 后, 以 W 为参数的行列式久期方程和相应的 π 分子轨道的表示形式不变。但根据 (1.1-12) π 分子轨道的能级为

$$\varepsilon_i = \frac{\alpha - W_i\beta}{1 - W_iS} = \alpha - \frac{W_i}{1 - W_iS}(\beta - S\alpha) \quad (1.1-13)$$

它不同于忽略重叠积分 S 时的能级表示式

$$\varepsilon_i = \alpha - W_i\beta$$

上面的讨论说明: 在 HMO 近似法中, 考虑到相邻原子间的重叠积分时, π 分子轨道的能级表示式改变, 而决定于 AO 系数的原子电荷密度与键级不变。

虽然 HMO 近似法是一种粗略的近似, 它有待于进一步改进。但是, 这种分子轨道近似算法, 对于定性或半定量地讨论共轭分子的物理、化学性能, 还是一种简单的、有效的近似算法。对于交替烃在键长近乎相等的情况下, 已找到 HMO 近似法的自洽场方法的理论依据, 所以 HMO 近似法对于苯烃类共轭分子的计算是特别有效的。同时, HMO 近似法又是其它更精确分子轨道计算的基础, 因此, 当前它仍然是量子有机化学的一个重要方法。

1.2 分子对称性约化行列式方程问题

我们知道,行列式方程(1.1-3)的计算和求解,是LCAO-MO近似法中一个最基本的问题。虽然HMO近似法大大地简化了这种计算,但是,随着共轭体系的增大,高阶行列式的展开和高次久期方程的求解问题,如不采用数字计算机,也是十分困难和烦复的,其计算步骤又是烦琐的。

为了简化计算,应用群论的方法^[2],可以把久期行列式约化和分解久期方程,特别是对于高对称性的分子,它是一种极其有效的数学方法。在此,先概述群论方法利用分子对称性约化久期行列式和分解久期方程的根据,再举两个具体的例子来阐明群论方法在简化HMO近似计算中的应用。

前已述及,久期行列式(1.1-3)是以原子轨道 ϕ_i 为基函数的。根据矩阵或行列式理论,如把原子轨道 ϕ_i 重新线性组合,以组成新的基函数 ϕ'_i ,则行列式方程(1.1-3)的解不变。也就是说,如果组成新的归一化基函数为

$$\phi'_i = \sum_j a_{ji} \phi_j$$

并取

$$H'_{ij} = \int \phi'^*_i \mathbf{H} \phi'_j d\tau$$

$$S'_{ij} = \int \phi'^*_i \phi'_j d\tau$$

则行列式方程

$$|H'_{ij} - S'_{ij}\epsilon| = 0 \quad (1.2-1)$$

的解与方程(1.1-4)的解一一对应,且由此得到的分子轨道

$$\psi'_\pi = \sum_i c'_i \phi'_i$$

与(1.1-1)是完全等同的。

显然,为了使行列式方程(1.1-3)或(1.1-4)尽可能地方块对角

化,选取的新基函数 ϕ'_i 必须尽可能地使 (1.1-3) 中的非对角元为零,也即使得共振积分

$$H'_{ij} = \int \phi'_i{}^* \mathbf{H} \phi'_j d\tau$$

和重叠积分

$$S'_{ij} = \int \phi'_i{}^* \phi'_j d\tau$$

等于零。

为此目的,分子的对称性理论提供了组成这种新基函数的方法。我们知道,分子的对称性可按点群对称性来分类,而根据群的表示理论,分子轨道可按分子对称群的不可约表示来分类。因此,如按照群的不可约表示组成新的基函数,则属于不同不可约表示的基函数 ϕ'_i 和 ϕ'_j 应满足

$$\left. \begin{aligned} H'_{ij} &= \int \phi'_i \mathbf{H} \phi'_j d\tau = 0 \\ S'_{ij} &= \int \phi'_i \phi'_j d\tau = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.2-2)$$

从 (1.2-2) 可以看到,如按分子对称群不可约表示的性质来组成新的基函数,就可以使久期行列式约化,从而简化久期方程的求解。

对于共轭分子而言,在约化中常用的分子对称性是对称面和旋转轴。下面我们以偶苯和四亚甲基环丁烷为例,说明如何利用分子的对称性以简化简单分子轨道计算的方法。

1. 利用对称面

图 1-2 示出偶苯分子的共轭骨架,其连线代表 σ 键的连结关系。我们称这种“分子图”为 Hückel 图(缩写为 HG)。如采用偶苯 HG 中原子的标号,则在 HMO 法中,其行列式方程为

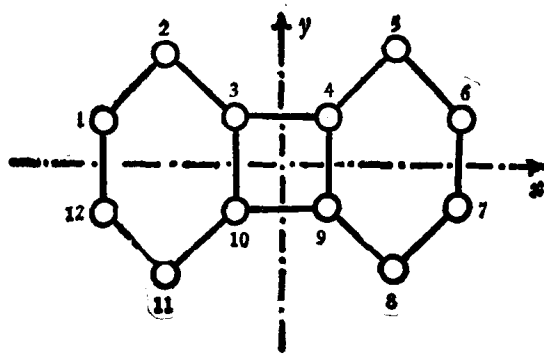


图 1-2

$$\begin{vmatrix}
 W & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 1 & W & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & W & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & W & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & W & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & W & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & W & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & W & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & W & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & W & 1 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & W
 \end{vmatrix} = 0 \quad (1.2-3)$$

这里遇到一个 12 阶行列式的展开和求解一个 12 次代数方程的问题。显然，如不借助于电子计算机，这种计算工作是极其繁重又冗长的。但是如注意到偶苯的 HG 具有垂直于共轭平面的两个对称面 xz 和 yz ，把各原子轨道组成为对这两个对称面具有不同对称性质的新基函数，则可简化偶苯的 HMO 计算。

从偶苯的 HG 可以看出，对于对称面 xz 和 yz 的镜面反映而言，原子 1, 6, 7, 12 在几何上是等价的，同样地，原子 2, 5, 8, 11 和原子 3, 4, 9, 10 在几何上也分别是等价的。因此，根据偶苯分子的对称性，可以组成如下四种具有不同对称性类型的 12 个新的基函数：

(1) 对 xz 和 yz 平面的反映都是对称的

$$S_x S_y \begin{cases} \phi'_1 = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_{12}) \\ \phi'_2 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_5 + \phi_8 + \phi_{11}) \\ \phi'_3 = \frac{1}{2} (\phi_3 + \phi_4 + \phi_9 + \phi_{10}) \end{cases}$$

(2) 对 xz 平面的反映是对称的，而对 yz 平面的反映是反对称的

$$S_x A_y \begin{cases} \phi'_4 = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_6 - \phi_7 + \phi_{12}) \\ \phi'_5 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_5 - \phi_8 + \phi_{11}) \\ \phi'_6 = \frac{1}{2} (\phi_3 - \phi_4 - \phi_9 + \phi_{10}) \end{cases}$$

(3) 对 xz 平面的反映是反对称的，而对 yz 平面的反映是对称的

$$A_x S_y \begin{cases} \phi'_7 = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_6 - \phi_7 - \phi_{12}) \\ \phi'_8 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_5 - \phi_8 - \phi_{11}) \\ \phi'_9 = \frac{1}{2} (\phi_3 + \phi_4 - \phi_9 - \phi_{10}) \end{cases}$$

(4) 对 xz 和 yz 平面的反映都是反对称的

$$A_x A_y \begin{cases} \phi'_{10} = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_{12}) \\ \phi'_{11} = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_5 + \phi_8 - \phi_{11}) \\ \phi'_{12} = \frac{1}{2} (\phi_3 - \phi_4 + \phi_9 - \phi_{10}) \end{cases}$$

从群的表示理论看，偶苯分子 HG 的对称性属于点群 C_{2v} （如不考虑分子图平面的对称性），根据点群 C_{2v} 不可约表示特征标表，这四种不同对称性类型 $S_x S_y$, $S_x A_y$, $A_x S_y$ 和 $A_x A_y$ 的新基函

数分别属于 A_1, B_1, B_2 和 A_2 不可约表示基函数。

C_{2v} 的特征标表

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

这种把几何上等价的原子轨道按对称性要求组成的原子团轨道，叫做对称性匹配的原子团轨道或简称为原子团轨道。利用偶苯分子的这些原子团轨道可以把行列式方程 (1.2-3) 方块对角化

$$\begin{vmatrix} A_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (1.2-4)$$

式中 A_1 表示由 $S_x S_y$ 对称类型的新基函数 $\phi'_1, \phi'_2, \phi'_3$ 构成的三阶行列式矩阵元； B_1 表示由 $S_x A_y$ 对称类型的新基函数 $\phi'_4, \phi'_5, \phi'_6$ 构成的三阶行列式的矩阵元； B_2 表示由 $A_x S_y$ 对称类型的新基函数 $\phi'_7, \phi'_8, \phi'_9$ 构成的三阶行列式的矩阵元； A_2 表示由 $A_x A_y$ 对称类型的新基函数 $\phi'_{10}, \phi'_{11}, \phi'_{12}$ 构成的三阶行列式矩阵元。其它的矩阵元均等于零。因此，这个十二阶的行列式方程可以分解为四个三阶行列式方程的积。

采用这四种不同对称类的十二个新基函数后，在 HMO 近似法中，如忽略所有的重叠积分，直接计算得到的各矩阵元为

$A_1(S_x S_y)$:

$$H'_{11} = \alpha + \beta, H'_{12} = H'_{21} = \beta, H'_{13} = H'_{31} = 0, H'_{22} = \alpha,$$

$$H'_{23} = H'_{32} = \beta, H'_{33} = \alpha + 2\beta$$

$B_1(S_x A_y)$:

$$H'_{44} = \alpha + \beta, H'_{45} = H'_{54} = \beta, H'_{46} = H'_{64} = 0, H'_{55} = \alpha,$$

$$H'_{56} = H'_{65} = \beta, H'_{66} = \alpha$$

$B_2(A_x S_y)$:

$$\begin{aligned} H'_{77} &= \alpha - \beta, H'_{78} = H'_{87} = \beta, H'_{79} = H'_{97} = 0, H'_{88} = \alpha, \\ H'_{89} &= H'_{98} = \beta, H'_{99} = \alpha \\ A_2(A_x A_y): \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H'_{10,10} &= \alpha - \beta, H'_{10,11} = H'_{11,10} = \beta, H'_{10,12} = H'_{12,10} = 0, \\ H'_{11,11} &= \alpha, H'_{11,12} = H'_{12,11} = \beta, H'_{12,12} = \alpha - 2\beta \end{aligned}$$

因此,如引用参数

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

这四个三阶行列式方程及其对应的分子轨道 ϕ_r 分别为

$$A_1(S_x S_y):$$

$$\begin{aligned} \phi_{A_1} &= c'_1 \phi'_1 + c'_2 \phi'_2 + c'_3 \phi'_3 \\ \begin{vmatrix} W+1 & 1 & 0 \\ 1 & W & 1 \\ 0 & 1 & W+2 \end{vmatrix} &= 0 \end{aligned} \quad (1.2-5)$$

$$B_1(S_x A_y):$$

$$\begin{aligned} \phi_{B_1} &= c'_4 \phi'_4 + c'_5 \phi'_5 + c'_6 \phi'_6 \\ \begin{vmatrix} W+1 & 1 & 0 \\ 1 & W & 1 \\ 0 & 1 & W \end{vmatrix} &= 0 \end{aligned} \quad (1.2-6)$$

$$B_2(A_x S_y):$$

$$\begin{aligned} \phi_{B_2} &= c'_7 \phi'_7 + c'_8 \phi'_8 + c'_9 \phi'_9 \\ \begin{vmatrix} W-1 & 1 & 0 \\ 1 & W & 1 \\ 0 & 1 & W \end{vmatrix} &= 0 \end{aligned} \quad (1.2-7)$$

$$A_2(A_x A_y):$$

$$\begin{aligned} \phi_{A_2} &= c'_{10} \phi'_{10} + c'_{11} \phi'_{11} + c'_{12} \phi'_{12} \\ \begin{vmatrix} W-1 & 1 & 0 \\ 1 & W & 1 \\ 0 & 1 & W-2 \end{vmatrix} &= 0 \end{aligned} \quad (1.2-8)$$

分别求解这四种对称类型的久期方程，并按 1.1 节所述的方法计算相应的系数 c'_i ，就可以得出偶苯分子 π 分子轨道的能级和相应的分子轨道。

例如，对于 A_1 状态，其久期方程为

$$W^3 + 3W^2 - 3 = 0 \quad (1.2-9)$$

系数 c'_1 , c'_2 和 c'_3 满足

$$\frac{c'_1}{W^2 + 2W - 1} = \frac{c'_2}{-(W + 2)} = \frac{c'_3}{1} \quad (1.2-10)$$

解久期方程 (1.2-9)，得

$$W = -2.5321, -1.3473, 0.8794$$

把这三个 W 值分别代入 (1.2-10)，并注意到归一化因子，得到如下列所示的能级和相应的分子轨道：

$$(a) W_1 = -2.5321, c'_1 = 0.2931, c'_2 = 0.4491, c'_3 = 0.8440$$

$$\therefore \varepsilon_1 = \alpha + 2.5321 \beta$$

$$\begin{aligned} \phi_1(A_1) &= 0.2931\phi'_1 + 0.4491\phi'_2 + 0.8440\phi'_3 \\ &= 0.1466(\phi_1 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_{12}) \\ &\quad + 0.2246(\phi_2 + \phi_5 + \phi_8 + \phi_{11}) \\ &\quad + 0.4220(\phi_3 + \phi_4 + \phi_9 + \phi_{10}) \end{aligned}$$

$$(b) W_2 = -1.3473, c'_1 = 0.8440, c'_2 = 0.2931, c'_3 = -0.4491$$

$$\therefore \varepsilon_2 = \alpha + 1.3473 \beta$$

$$\begin{aligned} \phi_2(A_1) &= 0.8440\phi'_1 + 0.2931\phi'_2 - 0.4491\phi'_3 \\ &= 0.4220(\phi_1 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_{12}) \\ &\quad + 0.1466(\phi_2 + \phi_5 + \phi_8 + \phi_{11}) \\ &\quad - 0.2246(\phi_3 + \phi_4 + \phi_9 + \phi_{10}) \end{aligned}$$

$$(c) W_3 = 0.8774, c'_1 = 0.4491, c'_2 = -0.8440, c'_3 = 0.2931$$

$$\therefore \varepsilon_3 = \alpha - 0.8774 \beta$$

$$\begin{aligned} \phi_3(A_1) &= 0.4491\phi'_1 - 0.8440\phi'_2 + 0.2931\phi'_3 \\ &= 0.2246(\phi_1 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_{12}) \\ &\quad - 0.4220(\phi_2 + \phi_5 + \phi_8 + \phi_{11}) \end{aligned}$$

$$+ 0.1466(\phi_3 + \phi_4 + \phi_9 + \phi_{10})$$

用类似方法可求得其它对称类型分子轨道及其能级。

2. 利用对称轴

四亚甲基环丁烷分子的 HG 如图 1-3 所示, 它具有 C_4 轴对称性 (不考虑 σ_h 及 σ_v), 原子 1, 4, 5, 8 和原子 2, 3, 6, 7 对于 C_4 对称轴来说, 它们分别是两组几何上等价的原子。因此, 可以根据 C_4 群的特征标表所示的不可约表示组成原子团轨道

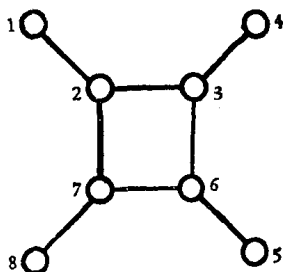


图 1-3

$$\left. \begin{aligned} \phi_1'^{(k)} &= \frac{1}{2} (\phi_1 + \omega^k \phi_4 + \omega^{2k} \phi_5 + \omega^{3k} \phi_8) \\ \phi_2'^{(k)} &= \frac{1}{2} (\phi_2 + \omega^k \phi_3 + \omega^{2k} \phi_6 + \omega^{3k} \phi_7) \end{aligned} \right\} (k = 0, \pm 1, 2)$$

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3	k
	1	ω^k	ω^{2k}	ω^{3k}	
A	1	1	1	1	0
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \omega^1 \\ \omega^{-1} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \omega^2 \\ \omega^{-2} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \omega^3 \\ \omega^{-3} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ -1 \end{Bmatrix}$
B	1	-1	1	-1	2

$$\left(\omega = \exp \frac{\pi i}{2} \right)$$

因为

$$H_{11}'^{(k)} = \int \phi_1'^{(k)*} \mathbf{H} \phi_1'^{(k)} d\tau = \alpha$$

$$H_{12}'^{(k)} = \int \phi_1'^{(k)*} \mathbf{H} \phi_2'^{(k)} d\tau = \beta$$

$$H_{22}'^{(k)} = \int \phi_2'^{(k)*} \mathbf{H} \phi_2'^{(k)} d\tau = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{2}$$

由此得出四个二阶行列式方程的一般表示式