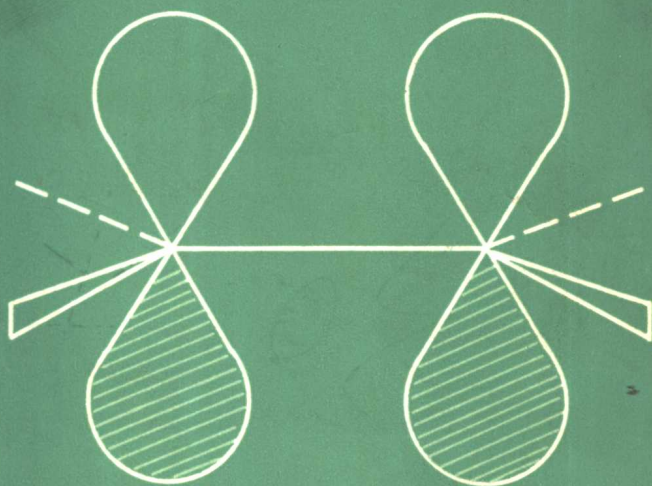


# 休克尔分子轨道模型 及其应用

第二卷

〔瑞士〕E. 海尔布伦纳 〔西德〕H. 博克 著



科学出版社

# 休克尔分子轨道模型及其应用

第二卷

习题及题解

(瑞士) E. 海尔布伦纳 著  
(西德) H. 博 克

王宗睦 陈荫遗 赵英英 译

科

1983

## 内 容 简 介

本书译自 E. 海尔布伦纳和 H. 博克原著的英译本, 主要介绍休克尔分子轨道(HMO)模型的基本原理及其应用。以相当大的篇幅用于 HMO 模型稍为定性的方面, 是从微扰计算、对称性处理和相关图而得出的。根据上述基本思想将本书分成三卷, 第一卷为基础和操作, 介绍 HMO 法的原理以及实际应用上所需要的全部公式; 本卷为习题及题解, 给出对 250 个习题的显数值解; 第三卷为简单  $\pi$  电子体系求解所需要的特征 HMO 数据。

本书可供高等学校化学系高年级学生、研究生、教师以及有关科研工作者参考。

E. Heilbronner, H. Bock

### THE HMO MODEL AND ITS APPLICATION

Vol. 2 Problems with Solutions

Translated by W. Martin and A. J. Rackstraw

Wiley, 1976

## 休克尔分子轨道模型及其应用

### 第二卷

### 习题及题解

【瑞士】E. 海尔布伦纳 著

【西德】H. 博克 著

王宗睦 陈荫遗 赵英英 译

责任编辑 白明珠

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

\*

1983 年 2 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1983 年 2 月第一次印刷 印张: 14 1/2

印数: 0001—3,850 字数: 382,000

统一书号: 13031·2139

本社书号: 2927·13—4

定价: 2.70 元

## 序 言

按照本书第一卷著者的话中所介绍的基本想法，将本书分成三卷：第一卷包含 HMO 方法原理的导论，以及实际应用所需的全部公式。第一卷中全部 250 个习题的数值解完全给出在本卷中。它们将不仅证明 HMO 模型的威力，而且也说明其限度，从而使那些迫切希望至少得出这些问题的求解方法的读者，避免过低或过高估价这种在所有量子力学近似中最简单的近似。

为求解这些习题所需要的简单  $\pi$  电子体系的特征 HMO 数据列于第三卷中。（以下从略）

E. 海尔布伦纳

H. 博克

# 目 录

第一章 HMO 理论基本原理导论 .....	1
1.1 自由电子 .....	1
1.2 一维箱中的电子 .....	1
1.3 二维箱中的电子 .....	5
1.4 建造原理 .....	9
1.5 具有多个独立电子的箱模型 .....	15
1.6 相关图 .....	21
第二章 原子轨道和键轨道 .....	27
2.1 类氢原子的轨道 .....	27
2.2 多电子原子：价态和杂化 .....	33
2.3 分子轨道：双中心键 .....	39
2.4 同核双原子分子的单电子分子轨道的相关图 .....	51
第三章 分子轨道理论：化学的量子力学原理导论 .....	53
3.1 Schrödinger 方程 .....	53
3.2 近似函数 .....	58
3.3 原子轨道的线性组合 .....	60
第四章 Hückel 分子轨道法 (HMO) .....	68
4.1 HMO 理论的一般约定 .....	68
4.2 HMO 近似中的变分法 .....	70
4.3 碳 $\pi$ 体系的 Hückel 行列式 .....	72
4.4 Hückel 分子轨道 .....	75
4.5 Hückel 分子轨道的对称性质 .....	80
第五章 若干特殊的 $\pi$ 电子体系 .....	92
5.1 无分支线型 $\pi$ 电子体系 .....	92
5.2 无分支环状 $\pi$ 电子体系 .....	99
5.3 交替的和非交替的 $\pi$ 电子体系 .....	104
第六章 一级微扰处理和 $\pi$ 体系的特征量 .....	115

6.1	一级微扰计算 .....	115
6.2	总 $\pi$ 电子能量、电荷级和键级之间的关系 .....	118
6.3	一级微扰计算的系统处理: 广义键级 .....	122
6.4	有简并本征值的一级微扰计算 .....	125
6.5	关于杂原子的等共轭体系和微扰参数 .....	134
6.6	相关图和一级微扰处理 .....	141
<b>第七章</b>	<b>二级微扰计算和极化率</b> .....	<b>149</b>
7.1	对于一对分子轨道的二级微扰计算 .....	149
7.2	二级微扰计算的一般定式 .....	152
7.3	原子-原子极化率 .....	159
7.4	键-原子、原子-键和键-键极化率 .....	166
7.5	分子轨道线性组合 (LCMO) .....	173
7.6	应用二级微扰计算构造相关图 .....	188
<b>第八章</b>	<b>定性的 HMO 理论</b> .....	<b>191</b>
8.1	基础规则 .....	191
8.2	对称性的系统应用 .....	197
8.3	由二级微扰计算对定性分子轨道所作的改进 .....	210
<b>第九章</b>	<b>HMO 理论的应用</b> .....	<b>223</b>
9.2	线性回归计算的原理 .....	223
9.3	相关图的应用 .....	228
<b>第十章</b>	<b>处于电子基态的分子</b> .....	<b>233</b>
10.1	在 $\pi$ 电子体系中的原子间距离 .....	233
10.2	力常数和伸缩频率 .....	246
10.3	偶极矩 .....	249
10.4	自旋布居 .....	268
10.5	生成焓 .....	288
10.6	$\sigma$ 体系 .....	307
<b>第十一章</b>	<b>处在电子激发态的分子</b> .....	<b>315</b>
11.1	电子激发 .....	315
11.2	电子激发能 .....	317
11.3	在电子激发态下的电荷分布和键长 .....	344
11.4	吸收强度 .....	355

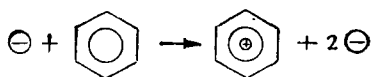
11.5 电子光谱的选择定则 .....	365
第十二章 反应中的分子 .....	370
12.1 HMO 理论对平衡的应用 .....	370
12.2 氧化还原电势 .....	372
12.3 $pK$ 值 .....	390
12.5 芳烃类的还原 .....	405
12.6 芳烃类的取代反应 .....	408
12.7 Diels-Alder 加成 .....	419
12.8 $\sigma$ - $\pi$ 转化反应 .....	422
索引 .....	432

# 第一章

## HMO 理论基本原理导论

### 1.1 自由电子

习题 1.1 具有动能  $E_{\text{动}} \geq 9.3\text{eV}$  的电子，能够使苯分子电离：



那么，为了能使苯电离，光子必须具有多少波数  $[\text{cm}^{-1}]$ ？反之，当电子被苯正离子捕获时，将放出多少  $\text{kcal/mol}$  的能量？

苯的电离势是  $9.3\text{eV}$ ，换算因子表[表(1-78)，第一卷，35页]指出， $1\text{eV}$  能量的光子相当于  $8066\text{cm}^{-1}$  波数。因此， $75000\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda = 133\text{nm}$ ) 相当于  $9.3\text{eV}$ 。从而捕获电子时，每个分子将放出  $9.3\text{eV}$  或  $215\text{kcal/mol}$ 。因为是体系失去能量，所以  $E = -215\text{kcal/mol}$ 。

### 1.2 一维箱中的电子

习题 1.2 对于长度  $L = 12\text{\AA}$  的一维箱中的电子，以  $\text{eV}$  为单位，求它的本征值  $E_1$  至  $E_6$  [提示：应用式(1-6)]。又，能量差  $E_6 - E_5$  用  $\text{cm}^{-1}$  表示时是多大？

从量子条件  $L = n \cdot \frac{\Lambda}{2}$ ，当长度  $L = 12\text{\AA}$  时，得到的周期性为

$$\Lambda = \frac{2L}{n} = \frac{24}{n} [\text{\AA}]$$

从公式(1-6)得到，长度为  $12\text{\AA}$  的一维箱中电子的动能为



$$E_{\text{动}} = \frac{(12.3)^2}{A^2} = \frac{151}{24^2} \cdot n^2 = E_n$$

据一般关系式

$$E_n = 0.26n^2 \quad [\text{eV}]$$

$$E_n = 2100n^2 \quad [\text{cm}^{-1}]$$

本征值计算如下:

$$E_1 = 0.26\text{eV}$$

$$E_2 = 1.0\text{eV}$$

$$E_3 = 2.3\text{eV}$$

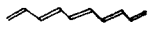
$$E_4 = 4.2\text{eV}$$

$$E_5 = 6.5\text{eV}$$

$$E_6 = 9.4\text{eV}$$

因此,从  $E_5$  至  $E_6$  的激发能

$$E_6 - E_5 = 2100(36 - 25) = 23000\text{cm}^{-1}$$

(为了比较,我们考虑癸五烯 , 它的  $\pi$  体系约为  $9 \times 1.4 \text{ \AA} = 12.6 \text{ \AA}$ , 它在  $30000\text{cm}^{-1}$  有一长波长吸收极大)。

习题 1.3 习题 1.2 的体系中的  $1\text{mol}$  电子与其环境在  $300^\circ\text{K}$  成热平衡。问有多大比率的电子将出现在能级  $E_2$  上? (提示: 忽略较高能级上的布居数, 并使能量差  $E_2 - E_1$  等于自由能的改变。在  $300^\circ\text{K}$  时, 能量差  $E_2 - E_1$  每改变  $1.4\text{kcal/mol}$ , 就相当于 Boltzmann 分布  $n_2/n_1 = e^{-(E_2 - E_1)/RT}$  有 10 倍的变化。)

根据习题 1.2, 两个本征值之间的能量差由  $E_n = 0.26n^2[\text{eV}]$  给出

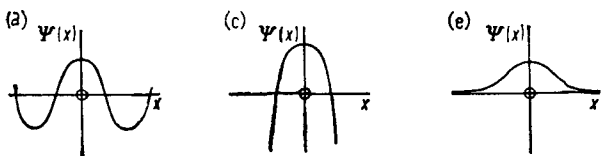
$$E_2 - E_1 = 0.26(4 - 1) = 0.78\text{eV} = 18\text{kcal/mol}$$

因为在  $300^\circ\text{K}$  时能量差  $E_2 - E_1$  每改变  $1.4\text{kcal/mol}$ , 就相当于 Boltzmann 分布  $n_2/n_1 = e^{-(E_2 - E_1)/RT}$  有 10 的一次幂的变化, 所以状态  $E_1$  和  $E_2$  的布居数之差为 10 的  $18/1.4 = 13$  次幂。这意思是, 在  $300^\circ\text{K}$  时, 在 10, 000, 000, 000, 000 个分子中仅有一个处于激发态  $E_2$  之中。

习题 1.4 对于原点  $x = 0$  来说, 下列函数哪些反映是对称的, 哪些反映是反对称的?

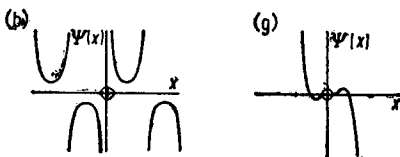
- (a)  $\Psi(x) = \cos x$  (e)  $\Psi(x) = e^{-ax^2}$   
 (b)  $\Psi(x) = 1/\sin x$  (f)  $\Psi(x) = F(x)F(-x)$   
 (c)  $\Psi(x) = (13+x)(13-x)$  (g)  $\Psi(x) = x^2(4x-3x^3)$   
 (d)  $\Psi(x) = \sqrt{x}$  (h)  $\Psi(x) = x^2/\Psi(x)$

(1) 函数 (a), (c), (e) 和 (f) 是对称的:

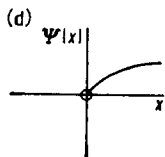


(f) 是对称函数的定义, 其中函数  $F(x)$  的对称行为是任意的.

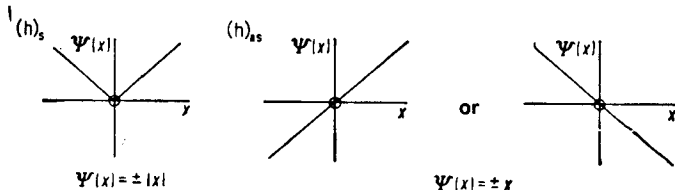
(2) 函数 (b) 和 (g) 是反对称的:



(3) 函数 (d) 既不是对称的, 也不是反对称的:



(4) 函数 (h) 可以是对称的也可以是对称的, 例如



习题 1.5 下面各函数在区间  $x = -a$  和  $x = +a$  内定义如下:

$$F_1(x) = N_1(a^2 - x^2)$$

$$F_2(x) = N_2x(a^2 - x^2)$$

$$F_3(x) = N_3(a^4 - x^4)$$

并假定  $x < -a$  和  $x > +a$  时, 它们的值为零. 求归一化系数

$N_1, N_2$  和  $N_3$ , 以使  $\int_{-a}^{+a} F_i^2(x) dx = 1$ .

$$\begin{aligned} (1) \int_{-\infty}^{+\infty} F_1^2(x) dx &= \int_{-a}^{+a} N_1^2(a^2 - x^2)^2 dx \\ &= \int_{-a}^{+a} N_1^2(a^4 - 2a^2x^2 + x^4) dx \\ &= N_1^2 \left[ a^4x - \frac{2}{3}a^2x^3 + \frac{1}{5}x^5 \right]_{-a}^{+a} \\ &= N_1^2 a^5 \left( 2 - \frac{4}{3} + \frac{2}{5} \right) = 1 \end{aligned}$$

$$N_1 = \sqrt{\frac{15}{16a^5}}$$

$$\begin{aligned} (2) \int_{-\infty}^{+\infty} F_2^2(x) dx &= \int_{-a}^{+a} N_2^2 x^2 (a^2 - x^2)^2 dx \\ &= \int_{-a}^{+a} N_2^2 (a^4 x^2 - 2a^2 x^4 + x^6) dx \\ &= N_2^2 \left[ \frac{1}{3} a^4 x^3 - \frac{2}{5} a^2 x^5 + \frac{1}{7} x^7 \right]_{-a}^{+a} \\ &= N_2^2 a^7 \left( \frac{2}{3} - \frac{4}{5} + \frac{2}{7} \right) = 1 \end{aligned}$$

$$N_2 = \sqrt{\frac{105}{16a^7}}$$

$$\begin{aligned} (3) \int_{-\infty}^{+\infty} F_3^2(x) dx &= \int_{-a}^{+a} N_3^2 (a^4 - x^4)^2 dx \\ &= \int_{-a}^{+a} N_3^2 (a^8 - 2a^4 x^4 + x^8) dx \\ &= N_3^2 \left[ a^8 x - \frac{2}{5} a^4 x^5 + \frac{1}{9} x^9 \right]_{-a}^{+a} \\ &= N_3^2 a^9 \left( 2 - \frac{4}{5} + \frac{2}{9} \right) = 1 \end{aligned}$$

$$N_3 = \sqrt{\frac{45}{64a^3}}$$

习题 1.6 证明: 习题 1.5 中的函数  $F_1(x)$  和  $F_2(x)$  是正交的.

在正交要求中代入函数  $F_1(x)$  和  $F_2(x)$ , 得到

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} N_1 F_1(x) N_2 F_2(x) dx &= N_1 N_2 \int_{-a}^{+a} (a^2 - x^2)x(a^2 - x^2) dx \\ &= N_1 N_2 \int_{-a}^{+a} (a^4 x - 2a^2 x^3 + x^5) dx \\ &= N_1 N_2 \left[ \frac{1}{2} a^4 x^2 - \frac{1}{2} a^2 x^4 + \frac{1}{6} x^6 \right]_{-a}^{+a} \\ &= N_1 N_2 a^6 \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{6} - \frac{1}{2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} - \frac{1}{6} \right) = 0 \end{aligned}$$

这个习题的解是平庸的, 因为我们一般能够证明对称的和反对称的本征函数始终是正交的, 即积分

$$\int \Psi_s F_{as} dx \text{ 等于零.}$$

为此, 我们用函数 (1-10) 和 (1-11)

$$\Psi(x) = \Psi(-x) \quad (\text{对称的, } s)$$

$$-F(x) = F(-x) \quad (\text{反对称的, } as)$$

得到

$$\begin{aligned} \int_{-a}^{+a} \Psi(x) F(x) dx &= \int_{-a}^0 \Psi(x) F(x) dx + \int_0^{+a} \Psi(x) F(x) dx \\ &= \int_0^{+a} \Psi(-x) F(-x) dx + \int_0^{+a} \Psi(x) F(x) dx \\ &= -\int_0^{+a} \Psi(x) F(x) dx + \int_0^{+a} \Psi(x) F(x) dx \\ &= 0 \end{aligned}$$

### 1.3 二维箱中的电子

习题 1.7 一个约束在长度为  $L_x = 2L$  和宽为  $L_y = L$  的二

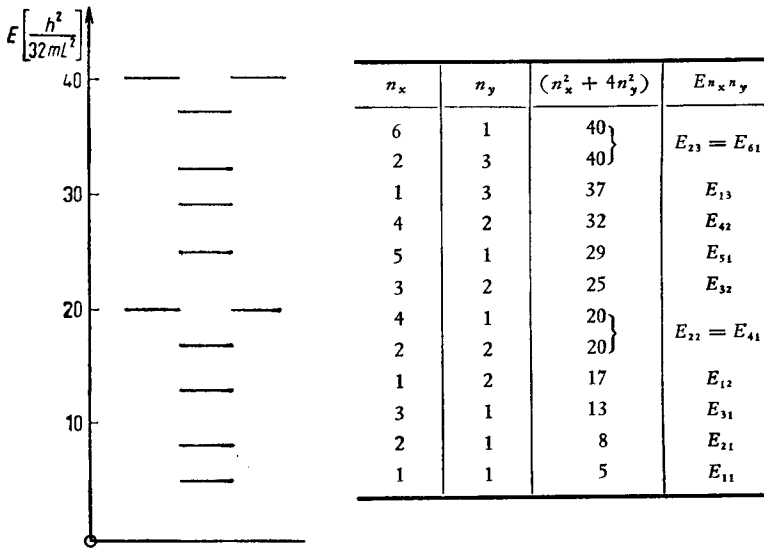
维箱中运动的电子,以  $[\hbar^2/32mL^2]$  为单位, 求其轨道能量  $E_{n_x n_y}$ , 并画出 10 个最低能级的能级图. 对于轨道  $\Psi_{n_x n_y}(x, y)$ , 写出其一般方程, 并画出属于二维箱 ( $L_x = 2L, L_y = L$ ) 的 12 个最低轨道能量的函数的略图. 根据关于  $SE(x)$  和  $SE(y)$  平面反映的对称行为, 将这些函数予以分类.

轨道能量  $E_{n_x n_y}$  可以认为由  $E_{n_x}$  和  $E_{n_y}$  的加和项组成

$$E_{n_x n_y} = \frac{\hbar^2}{8m(2L)^2} n_x^2 + \frac{\hbar^2}{8m(L)^2} n_y^2$$

$$= \frac{\hbar^2}{32mL^2} (n_x^2 + 4n_y^2) \quad (n_x n_y = 1, 2, 3, \dots)$$

因此, 我们得到 12 个最低轨道能量:



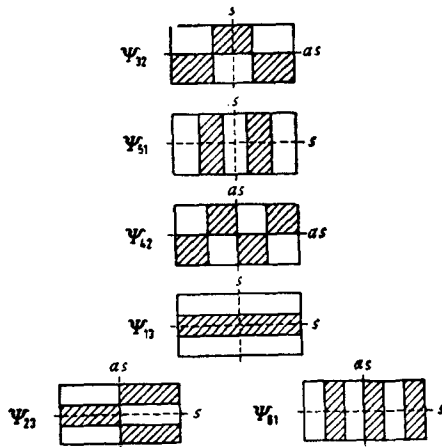
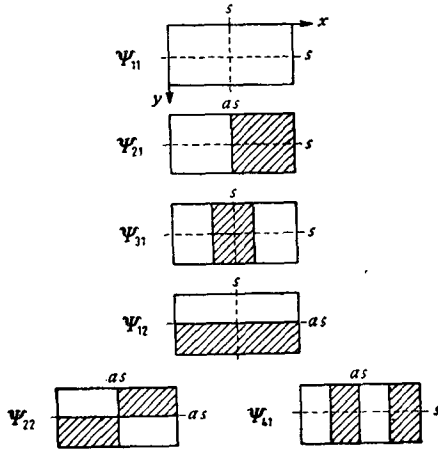
根据(1-31)由  $x$  和  $y$  方向的分量的轨道集合来形成体系  $\Psi_{n_x n_y}(x, y)$  的轨道集合

$$\Psi_{n_x n_y}(x, y) = \Psi_{n_x}(x) \Psi_{n_y}(y)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{L}} \sin\left(\frac{\pi n_x}{2L} x\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{L} \sin\left(\frac{\pi n_x}{2L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right)$$

对应于 12 个最低轨道能量的轨道，能够按照关于  $SE(x)$  和  $SE(y)$  平面的反映如下予以分类(参见第一章 [1.12]):



$\Psi_{22}/\Psi_{41}$  和  $\Psi_{23}/\Psi_{61}$  函数对是简并的，即它们相应于同样的轨

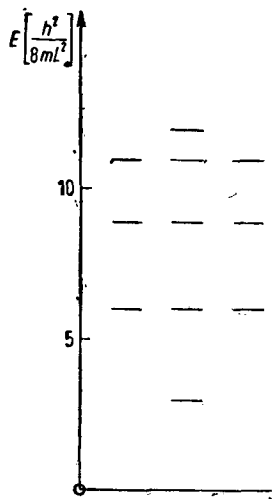
道能量。这里和在方形箱中一个电子的模型(第一章 [1.13])不同,用对称操作不可能使简并函数互变。因此,简并度不是对称性要求的而是偶然的,即来自模型 ( $L_x = 2L, L_y = L$ ) 的性质。

习题 1.8 一个电子在边长为  $L$  的立方体中运动。以  $[\hbar^2/8mL^2]$  为单位求其五个最低能级的轨道能量  $E_{n_x n_y n_z}$ , 并把它们在相应能级图上排列起来。写出轨道  $\Psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z)$  的一般方程, 并画出属于边长为  $L$  的立方体中 11 个最低轨道能量的函数的略图。按它们对  $SE(xy)$ ,  $SE(xz)$  和  $SE(yz)$  平面的反映对称行为予以分类。

一个电子在边长为  $L$  的立方体中运动的轨道能量可从下面方程求得:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$$

我们得到 11 个最低轨道能量:

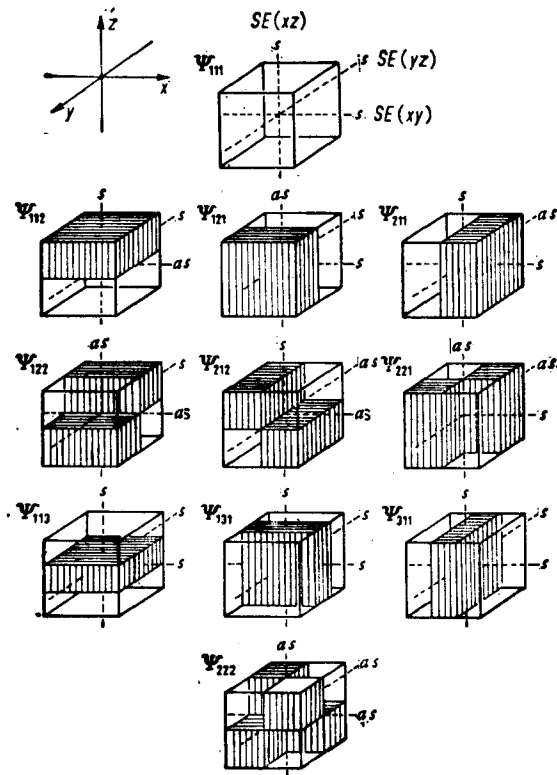


$n_x$	$n_y$	$n_z$	$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$	$E_{n_x n_y n_z}$
2	2	2	12	$E_{222}$
3	1	1	11	$E_{113} = E_{131} = E_{311}$
1	3	1	11	
1	1	3	11	
2	2	1	9	$E_{122} = E_{212} = E_{221}$
2	1	2	9	
1	2	2	9	
2	1	1	6	$E_{122} = E_{121} = E_{211}$
1	2	1	6	
1	1	2	6	
1	1	1	3	$E_{111}$

伴同轨道是

$$\Psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right)$$

属于 11 个最低能量的轨道，根据关于  $SE(xy)$ ， $SE(yz)$  和  $SE(xz)$  平面反映可以分类如下：



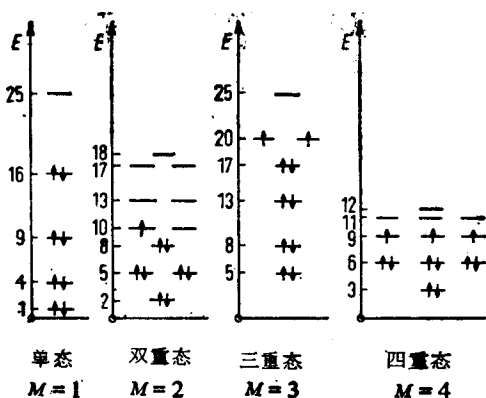
## 1.4 建造原理

习题 1.9 考虑以下的体系：

(a) 一个自由电子；



- (b) 在一维箱中的 8 个电子；  
 (c) 在二维方形箱中的 9 个电子；  
 (d) 在长为  $L_x = 2L$ , 宽  $L_y = L$  的二维箱 (习题 1.7) 中的 10 个电子；  
 (e) 在边长为  $L$  的三维立方箱 (习题 1.8) 中的 11 个电子；  
 其中哪些体系具有单基态? 哪些有多重基态? 其多重性如何?
- (a) 一个自由电子相当于多重性  $M = 2$  的双重态。  
 (b) 至 (e) 具有以下基态和多重性, 其中  $E$  是以  $[h^2/8mL^2]$  为单位。



习题 1.10 边长  $L = 8.4 \text{ \AA}$  的一维箱中的 6 个电子, 以占据数  $b_1 = b_2 = b_3 = 2$  所构成的体系, 其总能量  $E_G$  (用 kcal/mol 表示) 是多少?

按照方程 (1-44) 由电子的个别能量计算总能量  $E_G$

$$\begin{aligned}
 E_G &= \sum_n b_n E_n = \frac{h^2}{8mL^2} (2 \times 1 + 2 \times 4 + 2 \times 9) \\
 &= \frac{h^2}{8mL^2} \times 28
 \end{aligned}$$

对于计算总能量 (用 kcal/mol 表示), 必须算出箱常数  $K$ :