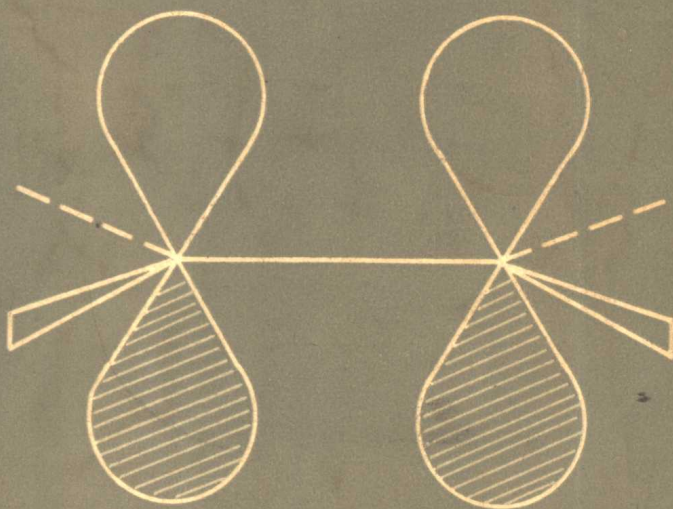


休克尔分子轨道模型 及其应用

第一卷

〔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

第一卷

基础和操作

(瑞士) E. 海尔布伦纳 著
(西德) H. 博 克

王宗睦 陈荫蓬 译

科 号 C343323

1982

内 容 简 介

本书主要介绍简单分子轨道(HMO)模型的基本原理及其应用。以相当大的篇幅用于HMO模型的稍微更为定性的方面,是从微扰计算、对称性处理和相关图而得出的。根据上述基本构思将本书分成三卷,本卷共分十二章,前八章介绍HMO理论基本原理,原子和键轨道,MO理论,HMO法,一些特殊的 π 电子体系,一级微扰处理和 π 电子体系的特征量,二级微扰计算和极化率,定性HMO理论;后四章介绍HMO理论的应用。

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. 1

Basis and Manipulation

Wiley, 1976

休克尔分子轨道模型及其应用

第一卷

基础和操作

[瑞士] E. 海尔布伦纳 著

[西德] H. 博克

王宗睦 陈荫遗 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

*

1982年8月第一版 开本:850×1168 1/32

1982年8月第一次印刷 印张:16 1/2

印数:0001—4,200 字数:432,000

统一书号:13031·1946

本社书号:2646·13-4

定价: 3.05 元

译 者 前 言

E. Heilbronner 和 H. Bock 合著的《休克尔分子轨道模型及其应用》共三卷。

第一卷：基础和操作；

第二卷：习题及题解；

第三卷：HMO 表。

该书原系用德文写成，后由 W. Martin 和 A. J. Rackstraw 译为英文。本书就是根据后者译出的。这是第一卷；其余两卷将随后陆续翻译出书。

关于 HMO 模型的意义、原著者写这部书的意图以及这部书的性质等，在“著者的话”、“英文版前言”中都有详细说明。我们把它们全部译出供读者参考。因此，对于这部书在此就不必再作介绍了。

翻译分工方面，“英文版前言”及第二、三、四、六、七和十一章系由陈荫遗译出；“著者的话”以及第一、五、八、九、十和十二章则由王宗陆译出。

由于译者水平所限，译文必定会有疏漏和错误之处，敬请读者批评指正。

最后要感谢孙家钟教授，他从一开始就鼓励和帮助了我们的翻译工作。

一九七九年七月

英文版前言

这本书是为了向学生介绍简单分子轨道模型的基本原理及其应用而写的。为此，本书完全集中于讨论最简单的独立电子可适用的模型，亦即 Hückel 模型。少量涉及多电子理论的仅限于概括性的描述，其目的旨在引起学生们的注意，并使他们避免严重的错误。无论如何，现在每一个化学家都受到过对化学家思维有着深远影响的 Woodward-Hoffmann 规则赖以建立的一些基础知识的教育。另外，虽然每一个人都可以用适合于任何计算机的符号语言，以现成的程序而得到精益求精的改进的模型，然而，根据我们的经验，正是由于应用储存程序，任何人都易于得到任意改进程度的轨道，结果许多学生却难以应用，甚至也难以读懂这种熟知程序的计算结果。这里最主要的原因在于他们缺乏任何直观的洞察力，他们常常缺乏用笔和纸作简单计算而得的轨道计算技巧的实际知识。对于基于给定母体分子轨道计算的微扰处理法来说，这道理尤其正确。事实上大多数用馈入微小变化的参量到程序中进行计算的习题，它们都可以用袖珍计算机在半分钟内完成计算，并且还可以得到对习题实质的更好的理解。

因此，我们可以看到翻译本书的理由主要在于，本论著通过简单而明瞭的模型可以如此直观地发展轨道模型，以及在取代基和其它类似变化的影响下，这轨道模型如何随结构、构型和构象的变化而变化。

著 者 的 话

这本书是一项试验。它的目的是要使实际上已在某个方面定了方向并具有一般数学基础的化学家，熟悉正在稳固地变成现代化学的通用语言的一类术语。

马上就会产生的是，在现有的论述 MO 理论的大量著作之外，再加入一本书是否有道理，或者更切合需要？正如这三卷书所表明的，我们确信，而且仍将确信，由于下述的理由，对于这个问题能够回答一个强有力的“是”。

一个普遍承认的事实是，特别是在讲德语的国家里，由 E. Hückel 所描述的那种 MO 方法，还全然没有得到与它的重要性相称的重视。因此，E. Hückel 评述他的 1938 年的经典著作“Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen”的那篇序文¹⁾，还没有失去它的中肯性。

为了消除在讲课中的这种糟糕情况所作的努力表明，在 HMO 方法的一般推导中所要克服的数学障碍，与它的实际施行中所需的数学知识并没有多少关系。此外，在推导中所要求的任意性假定和过分的简化，不仅使得数学运算显得不合理，而且使人产生怀疑，它的结果，严格来说究竟能否算做是一种理论？

我们认为，正如本书的标题所表示的那样，HMO 理论，更确切地说是一种模型，它具有主要是定性的或者至多不过是半定量的特征，它正确地考虑到以最少的量子力学原理，通过可调整的参量来进行计算，从而能够使之与实验数据相符合。

因此，我们的主要目标是，从基础出发，给读者提供 HMO 模型的实际应用的入门。所以，我们的表述已经有意地去适应了化

1) 英译本中原有此序文，中译本中已予以删去——编者注。

学家的直观概念的世界，因为化学家会完全接受从正统理论家方面来的任何疑虑，而正统理论家们可能发觉一些并非“全都是真的，决没有谎言”的情况。

对于特定情形的 HMO 模型计算，如今由于使用计算机和相应的程序设计而大大地得到了促进。虽然用计算机算出的数据具有固有的价值，但常常忽略了简单计算规则的应用，而它们能够提供有关在微扰影响下模型的瞬时行为的补充信息，这就不仅可以节约宝贵的计算时间，而且可以提供一种在解释实验事实过程中的洞察力量。因此，HMO 模型的本质的优点不只在使实验的分子数据的数值表现在大多数情况下成为可能，而且最重要的是在于能够提供相当恰当的和有启发性价值的分子的电子结构图象。

在本书中，相当大的篇幅显然是用于 HMO 模型的稍微更为定性的方面，它们是从微扰计算、对称性处理以及相关图而得出的。上述基本构思还使得本书分成三卷。如同由第一卷的目录所见，在 HMO 方法的基础的导论而外，还给出了所有实际应用上所需的公式。250 个习题应看做是本书的一个整体部分。其明确的数值解在第二卷中给出。它们将显示出 HMO 模型的有效性及其限度，从而防止那些迫切要求至少作出解这些习题的大体程序的读者，落入过低估计或过高评价这种在所有量子力学近似中最简单的近似法的陷阱。在第三卷中包含有简单 π 电子体系的特征 HMO 数据。

在校阅手稿期间，我们已经注意到这本具有一定实用倾向的观点的书，必然呈现出若干缺点。当从纯粹理论家的高度来观察时，那是极其显然的。它们主要是，由于在推导公式的过程中不那么严谨地对待量子化学，按照著者们主观推想的教学上的价值而任意选择问题，或者有意略掉一些参考文献等所造成的。特别是从最后一点可以明白，这本 HMO 方法的导论，不应看做是学习标准教科书和综论的代替物，而宁可看做是一种辅助物。

不管是在这本书中所采用的 HMO 模型的导论，或是在讨论

其应用时所发展的那些东西可以怎样地被接受,我们认为,只要它能够促进对于把这种或类似的观点方法引入到化学家的教育中去的教学可能性的讨论,那就应当算是一种成功。欢迎提出改进和批评意见。(以下从略)

1968 年于策尔马特

E. 海尔布伦纳

巴塞尔大学 物理化学系
瑞士 巴塞尔

H. 博克

法兰克福大学化学系
西德 美因河畔法兰克福

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	2
1.3 二维箱中的电子	8
1.4 建造原理	13
1.5 具有多个独立电子的箱模型	17
1.6 相关图	27
1.7 注释	34
第二章 原子轨道和键轨道	42
2.1 类氢原子的轨道	42
2.2 多电子原子: 价态和杂化	52
2.3 分子轨道: 双中心键	59
2.4 同核双原子分子的单电子分子轨道的相关图	75
2.5 注释	79
第三章 MO 理论: 化学的量子力学原理导论	89
3.1 Schrödinger 方程	89
3.2 近似函数	94
3.3 原子轨道的线性组合	96
第四章 Hückel 分子轨道法 (HMO)	104
4.1 HMO 理论的一般约定	104
4.2 HMO 近似中的变分法	109
4.3 碳 π 体系的 Hückel 行列式	113
4.4 Hückel 分子轨道	118
4.5 Hückel 分子轨道的对称性质	130
4.6 注释	145
第五章 某些特殊的 π 电子体系	150
5.1 无分支线型 π 电子体系	150

5.2	无分支环状 π 电子体系	154
5.3	交替的和非交替的 π 电子体系	159
5.4	注释	173
第六章	一级微扰处理和 π 电子体系的特征量	178
6.1	一级微扰计算	179
6.2	总 π 电子能量、电荷级和键级之间的关系	184
6.3	一级微扰计算的系统处理: 广义键级	190
6.4	有简并本征值的一级微扰计算	196
6.5	关于杂原子的等共轭体系和微扰参数	202
6.6	相关图和一级微扰处理	212
6.7	注释	220
第七章	二级微扰计算和极化率	224
7.1	对于一对分子轨道的二级微扰计算	224
7.2	二级微扰计算的一般定式	233
7.3	原子-原子极化率	236
7.4	键-原子、原子-键和键-键极化率	243
7.5	分子轨道线性组合 (LCMO)	250
7.6	应用二级微扰理论构造相关图	263
7.7	注释	267
第八章	定性 HMO 理论	274
8.1	基础规则	274
8.2	对称性的系统应用	284
8.3	由二级微扰计算对定性分子轨道所作的改进	295
8.4	注释	301
第九章	HMO 理论的应用	308
9.1	模型数值和实验数据的相互关系	309
9.2	线性回归计算的原理	312
9.3	相关图的应用	320
9.4	注释	329
第十章	处于电子基态的分子	331
10.1	π 电子体系中的原子间距离	331
10.2	力常数和伸缩频率	340

10.3	偶极矩	344
10.4	自旋布居	350
10.5	生成焓	361
10.6	σ 体系	372
10.7	注释	388
第十一章	处在电子激发态的分子	399
11.1	电子激发	399
11.2	电子激发能	403
11.3	在电子激发态下的电荷分布和键长	417
11.4	吸收强度	422
11.5	电子光谱的选择定则	429
第十二章	反应中的分子	433
12.1	HMO 理论对平衡的应用	434
12.2	氧化还原电势	437
12.3	pK 值	449
12.4	动力学控制反应	466
12.5	芳烃类的还原	470
12.6	芳烃类的取代反应	474
12.7	Diels-Alder 加成	481
12.8	σ - π 转化反应	483
索引	493

第一章 HMO 理论基本原理导论

一维箱中的电子这一简单模型,将用来引入诸如本征值、本征函数、归一化以及正交化等概念。这模型虽然简单,但所得的这些定义却普遍有用,因此,加以适当的限制就能够用于以后的应用之中。

1.1 自由电子

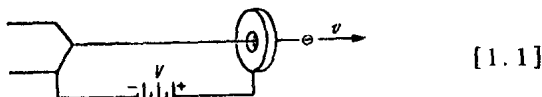
在无势空间中,电子(质量 $m = 0.9 \times 10^{-27} \text{ g}$, 电荷 $|-e| = 4.8 \times 10^{-10} \text{ esu}$) 将以恒定速度 v 在直线上运动。因此它的动量是

$$p = mv \quad (1-1)$$

而它的动能为

$$E_{\text{动}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad (1-2)$$

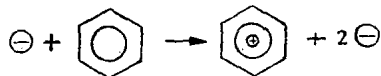
在穿过一个电势差 V 时,电子就被加速到一定的速度 v



[1.1]

它的动能正比于电势差 V , 因此能够用 [eV] 来度量。1eV/mol 的电子,其动能是 23.07 kcal.

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 [cm^{-1}]? 反之,当电子被苯正离子捕获时,将释出多少 kcal/mol 的能量?

自由电子的运动,在量子力学上用波函数 $\psi(x)$ 来描述(对此现在暂不作进一步说明),它具有例如能够用单位 [\AA] 来表示的周

期性 Λ

$$\Psi(x) = \Psi(x \pm \Lambda) \quad (1-3)$$

Λ 这一项称为 de Broglie 波长, 借下式

$$\Lambda = \frac{h}{p} \quad p = \frac{h}{\Lambda} \quad (1-4)$$

与电子的动量 p 相关 ($h = \text{Planck 常数} = 6.7 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$).

方程(1-2)和(1-4)给出了自由电子的动能 $E_{\text{动}}$ 和周期性 Λ 之间的关系

$$E_{\text{动}} = \frac{h^2}{2m} \frac{1}{\Lambda^2} \quad (1-5)$$

如果 $E_{\text{动}}$ 用电子伏而 Λ 用 \AA 来度量, 则这关系就变成

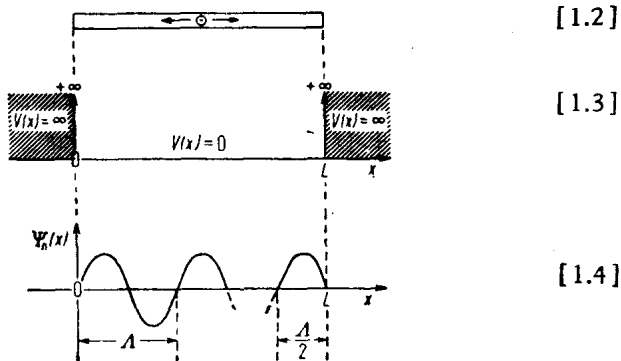
$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2m}} \frac{1}{\sqrt{E_{\text{动}}}} = \frac{12.3}{\sqrt{E_{\text{动}}}} \quad (1-6)$$

在化学上所遇到的电子能量, 通常在每个粒子或每个分子为 1 至 10 eV 的范围, 根据(1-6), 它们相当于 Λ 值在 12 至 4 \AA , 这是分子大小的数量级。

1.2 一维箱中的电子

电子所占据空间的有限性, 将如何影响它的能量呢?

束缚电子的最简单模型, 是在一维箱[1.2]中的电子。在这模型中, 电子被极限点 0 和 L 上的无限陡峭的势梯度所约束, 在其间沿着 x 轴前后运动。



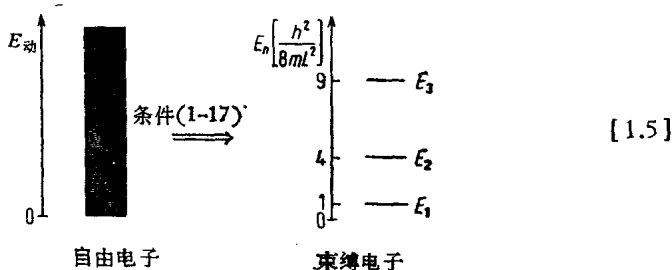
此外,在此将不作证明地假定,只有那些半周期性 $\Lambda/2$ 的整数倍与箱的长度 L 一致的电子运动状态是可以允许的

$$L = n \frac{\Lambda}{2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-7)$$

只有在这些条件下才能够假定所说的函数 $\psi(x)$ [1.4] 在 $x = 0$ 和 $x = L$ 这两个位置上的数值为零. 把(1-7)代入(1-5),就得到在一维箱中电子的允许能量 E_n .

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-8)$$

与在无势空间中沿直线运动的电子具有连续的能量范围相反,束缚电子对其“自由”的失去所作出的“反应”是只采取一些不连续的能量 E_n ,叫做能量本征值. 下标 n 是所谓量子数,而条件(1-7)则称为量子条件;它导致不连续能量的出现.



因为在 $n = 0$ 时没有本征值,所以电子在其最低能态时仍然具有一定的能量,通称的零点能 $E_1 = h^2/8mL^2$.

习题 1.2 对于在长度 $L = 12 \text{ \AA}$ 的一维箱中的电子,以 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 cm^{-1} 表示时是多大?

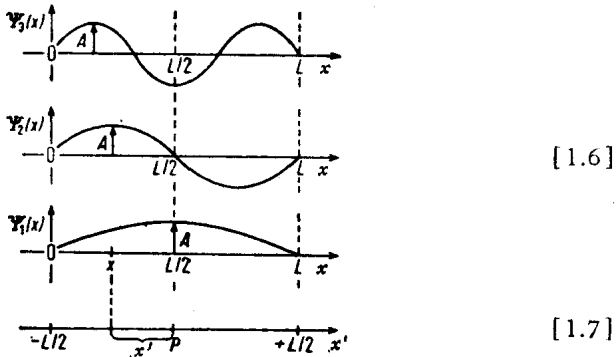
习题 1.3 问题 1.2 的体系中的 1 mol 电子与其环境在 300°K 成热平衡. 问有多大比率的电子将出现在能级 E_2 上? (提示:忽略较高能级上的布居,并使能量差 $E_2 - E_1$ 等于自由能的改变.)

在 300°K 时，能量差 $E_2 - E_1$ 每改变 1.4 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)。

至今，关于上面所说的函数 $\psi_n(x)$ [1.4] 还未作过任何说明。它们叫做本征函数。对于一个一维箱中的电子来说，它可以表示为

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-9)$$

它在区间 $0 \leq x \leq L$ 之内。当 $x < 0$ 和 $x > L$ 时， ψ_n 假定有 0 值。然而，在箱内，它具有恒定的周期性 $\lambda = 2L/n$ 。关于振幅 A 暂不作说明。如由 [1.6] 所见，对应于一个指定的本征值 E_n 的本征函数 $\psi_n(x)$ ，在 $0 < x < L$ 区间内具有 $n - 1$ 个节面 [即 $\psi_n(x) = 0$ 的那些点]。



一维箱中的电子体系，关于其中点(位于坐标 $L/2$)的反映是对称的。因为就以 $x' = x - \frac{L}{2}$ 作为距新起点 P 的位移而言，关系 $V(x') = V(-x')$ 是成立的。

本征函数 $\psi(x)$ 属于两类之一，对称的本征函数，具有奇数下标 n 和偶数 $(n - 1)$ 个节面，如 $\psi_1(x)$ 或 $\psi_3(x)$ ，它们满足一般关系

$$\psi(x') = \psi(-x') \quad (1-10)$$

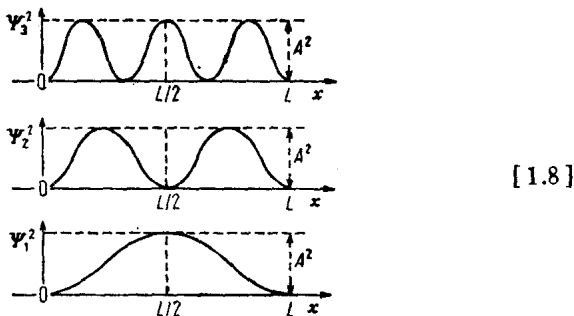
反对称的本征函数则具有偶数下标 n 和奇数 $n - 1$ 个节面，例如 $\Psi_2(x)$ ，它适合方程

$$-\Psi(x') = \Psi(-x') \quad (1.11)$$

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？

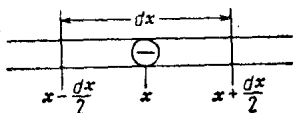
- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| (a) $\Psi(x) = \cos x$ | (c) $\Psi(x) = e^{-ax^2}$ |
| (b) $\Psi(x) = 1/\sin x$ | (f) $\Psi(x) = F(x)F(-x)$ |
| (c) $\Psi(x) = (13 + x)(13 - x)$ | (g) $\Psi(x) = x^2(4x - 3x^3)$ |
| (d) $\Psi(x) = \sqrt{x}$ | (h) $\Psi(x)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

本征函数 $\Psi_n(x)$ 不能用任何物理方法来测量。换句话说，它们是不能观察到的。然而，这些函数反映着有关体系性质的全部信息，并且可以去预测可测的量。这类最简单的可测的量之一是关于电子在体系中的分布。它由本征函数的平方，即 $\Psi_n^2(x)$ 来描写。正如由比较[1.6]和[1.8]所见的那样，与 $\Psi_n(x)$ 不同， $\Psi_n^2(x)$ 必然表现出体系的完全对称性。



[1.8]

我们现在令 $\Psi_n^2(x)dx$ 代表在位置 x 上于区间 dx 内发现电子的几率 dW ，



[1.9]

$$dW\left(x - \frac{dx}{2} \cdots x + \frac{dx}{2}\right) = \Psi_n^2(x) dx \quad (1-12)$$

在可能位置的全部范围上积分时,发现电子的几率就等于 1,因为它必定在这一区域内的某一地方

$$\int_0^L dW = 1 \quad (1-13)$$

合并(1-12)和(1-13)就得到重要的关系式(1-14),叫做本征函数 $\Psi_n(x)$ 的归一化条件

$$\int_0^L \Psi_n^2(x) dx = 1 \quad (1-14)$$

当在电子分布的整个区域上本征函数的平方的积分值为 1 时,它就是归一化的。实际上,是由指定一个满足关系式(1-14)的振幅 A 的值来进行归一化。因此,一维箱中的电子的本征函数(1-9),是按照如下方法归一化的:

$$\int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{\pi n}{L} x\right) dx = 1 \quad (1-15)$$

把 $(\pi/L)x = u$ 和 $dx = (L/\pi)du$ 代入(1-15),就得到积分限:当 $x = 0$ 时, $u = 0$, 以及当 $x = L$ 时, $u = \pi$ 。积分值

$$\int_0^\pi \sin^2(n, u) du = \frac{\pi}{2}$$

容易由积分表查得,因此归一化因子 A 可按

$$A^2 \frac{L}{\pi} \int_0^\pi \sin^2(nu) du = 1 = A^2 \frac{L}{\pi} \frac{\pi}{2} \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (1-16)$$

而算出,于是一维箱中的电子的归一化的本征函数就成为

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \cdots) \quad (1-17)$$

往后,除非另有说明,将只使用归一化的本征函数。

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

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