

# 分子轨道图形理论

唐敖庆 江元生 鄢国森 戴树珊 著

科学出版社

# 分子轨道图形理论

唐敖庆 江元生 著  
鄢国森 戴树珊

科学出版社

1980

## 内 容 简 介

分子轨道图形理论是简单分子轨道理论(HMO)新的形式体系,本书主要是作者近年来从事这方面研究工作的总结。

利用本书所提供的方法,可以对共轭分子的能谱及其有关性质进行简捷而深入的讨论。

本书开头一章对 HMO 法作了扼要的介绍,接着三章论述分子轨道图形理论的基本定理及其推广于一般本征值问题,后两章讨论共轭分子的稳定性与反应活性问题以及分子轨道对称守恒原理。

本书对从事量子化学及理论有机化学的科学工作者、研究生及大学生都有参考价值。

## 分 子 轨 道 图 形 理 论

唐敖庆 江元生 著  
鄢国森 戴树珊

\*

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

\*

|                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| 1980 年 6 月第 一 版 | 开本: 850×1168 1/32 |
| 1980 年 6 月第一次印刷 | 印张: 7 1/2         |
| 印数: 精: 1—3,900  | 插页: 精 3 平 2       |
| 平: 1—4,090      | 字数: 197,000       |

统一书号: 13031·1226

本社书号: 1707·13—4

定 价: 精装本 2.00 元  
平装本 1.50 元

·11·

## 序

简单分子轨道理论(HMO)从建立到现在将近有五十年的历史了,它对化学键理论的发展起了重要的作用。虽然随着电子计算机的广泛应用,量子化学已向着高精度的定量计算方面发展,但对于总结大量实验事实以寻求规律性来说,近似的理论方法仍有其实际的价值。借助于HMO法总结协同反应的规律,得到了分子轨道对称守恒原理,从而对有机合成化学起了指导性的作用,即为著名的例子。

分子轨道图形理论应用直观的图形方法对简单分子轨道理论重作处理,建立起新的形式体系。充分地注意到分子的拓扑性质,使HMO法能以较高的概括性论述分子的结构及性能问题。

近年来,国内外在分子轨道图形理论方面发表了许多论文,但专著尚不多见。本书主要是作者研究工作的总结,所要讨论的是该理论的基础性课题,即理论方法。第一章扼要介绍HMO法的基本内容,是引论性的。第二、三章论述分子轨道图形理论的定理及其在处理共轭分子能谱及有关问题方面的应用,这两章是本书的重点部分。第四章介绍本征值问题的图形理论,它是分子轨道图形理论的直接推广,本章对二、三两章中的各条定理加以广义化并给出数学证明。第五章讨论共轭分子的稳定性与反应活性问题,提出了新的判据。第六章是分子轨道图形理论在分子轨道对称守恒原理方面的应用,侧重于讨论协同反应的能量相关图 and 选择定则。

本书由各位作者分别撰写,前后衔接呼应可能不足,疏漏在所难免,尚希读者批评指正。

唐 敖 庆

1978年9月于长春

# 目 录

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 第一章 简单分子轨道理论.....        | 1   |
| 1.1 分子轨道与单电子近似 .....     | 3   |
| 1.2 Hückel LCAO 近似 ..... | 4   |
| 1.3 烯丙基 .....            | 7   |
| 1.4 分子对称性 .....          | 11  |
| 1.5 单环共轭烃 .....          | 12  |
| 1.6 萘 .....              | 15  |
| 1.7 含杂原子的共轭分子 .....      | 19  |
| 1.8 电荷密度与键级 .....        | 21  |
| 1.9 HMO 理论的发展 .....      | 26  |
| 参考文献 .....               | 27  |
| 第二章 分子轨道的图形理论.....       | 29  |
| 2.1 引言 .....             | 29  |
| 2.2 $g_n(x)$ .....       | 37  |
| 2.3 本征多项式 .....          | 42  |
| 2.4 共轭高分子 .....          | 59  |
| 2.5 分子轨道 .....           | 65  |
| 2.6 交替烃 .....            | 78  |
| 参考文献 .....               | 81  |
| 第三章 本征多项式的约化.....        | 82  |
| 3.1 引言 .....             | 82  |
| 3.2 对称面 .....            | 82  |
| 3.3 $n$ 重旋转轴 .....       | 99  |
| 3.4 $C_{nv}$ 对称性.....    | 113 |
| 参考文献 .....               | 122 |
| 第四章 本征值问题的图形理论.....      | 123 |
| 4.1 引言 .....             | 123 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 4.2 本征值问题图形理论的几条定理 .....           | 125 |
| 参考文献 .....                         | 136 |
| 第五章 共轭分子稳定性与反应活性 .....             | 137 |
| 5.1 参照结构的图形标准 .....                | 138 |
| 5.2 共轭分子稳定性及反应活性与本征多项式的关系 .....    | 149 |
| 5.3 邻接矩阵行列式值 ( $a_N$ ) 的计算 .....   | 157 |
| 参考文献 .....                         | 173 |
| 第六章 分子轨道对称守恒原理 .....               | 175 |
| 6.1 能量相关图 .....                    | 175 |
| 6.2 电环化反应的相关图与选择定则 .....           | 178 |
| 6.3 环加成反应的相关图与选择定则 .....           | 182 |
| 6.4 $\sigma$ 键迁移反应的相关图与选择定则 .....  | 190 |
| 6.5 $\pi$ 电子总能量展开公式 .....          | 197 |
| 6.6 电环化反应的能量判据与选择定则 .....          | 201 |
| 6.7 环加成反应的能量判据与选择定则 .....          | 213 |
| 6.8 $\sigma$ 键迁移反应的能量判据与选择定则 ..... | 218 |
| 参考文献 .....                         | 221 |
| 附录 .....                           | 222 |

# 第一章

## 简单分子轨道理论

自 1927 年 Heitler 和 London 应用量子力学解决氢分子问题后不久, Hund 与 Mulliken 乃于 1928 年引入分子轨道观念, 至 1931 年 Hückel 就发表了关于共轭分子的简单分子轨道理论的著名论文<sup>[1]</sup>。嗣后, Lennard-Jones<sup>[2]</sup>, Coulson<sup>[3]</sup> 和 Longuet-Higgins<sup>[4]</sup> 等人又作了重要发展。自洽场分子轨道理论, 是五十年代初提出 Roothaan 方程<sup>[5]</sup>之后, 经 Pople 等作了重要简化, 随着计算技术的进步而迅速发展起来的, 在近代量子化学文献中, 各种方案的自洽场分子轨道算法如雨后春笋。

至今, 关于分子轨道理论的专门著作已经相当不少<sup>[6]</sup>, 反映出这一领域的活跃情况和理论应用的广泛性; 特别值得指出的是, 轨道对称性守恒原理和空间异构体的分析、总结和对于一系列有机化学反应的预测方面所显示出来的威力, 表明简单分子轨道理论有着广泛的应用前景和旺盛的生命力。

简单分子轨道理论的一大优点是它常常可以对同系列的化合物作出一般性理论处理, 得出结构与性能的概括性结论, 为化学工作者在研究问题时提供理论启示; 并且计算简单, 对于普通分子只需手工计算或辅之以台式计算机的帮助。分子轨道图形理论的建立<sup>[8,9]</sup>, 又把理论方法推进到了新水平, 从反映结构本性的分子图出发, 简易直观地把本征多项式和分子轨道推算出来, 然后再联系结构与性能的关系。它的优点是: 物理图象清晰, 将烦琐的运算步骤同割断键或去掉局部链段的直观过程相联系, 本书着重点是图形理论方法, 讨论的对象是有机共轭分子。

共轭分子有许多突出的特点, 譬如具有较高的反应活性, 如象

共轭双烯的亲核加成反应, 要比非共轭的烷烯分子容易得多。对于芳香族分子, 则容易发生各种类型的取代反应。

共轭分子的紫外光谱都有一个共同的特征, 即在同系物中, 随着分子量的增大, 吸收光谱有规律地向长波方向移动。这同一维势箱中自由电子谱线随势箱长度的增加而移动的规律相似。

芳香化合物在外磁场下显示相当大的反磁化率; 表明这类分子中有“可移动”电子绕芳环运动。

共轭分子对电影响极易传递也是它的一大特征, 譬如在共轭分子的某一位置引进取代基, 将会影响分子其它部位的性质; 苯分子被一个取代基取代之后, 对第二取代位置将有明显影响。

所以从共轭分子的性质来看, 说明这类分子中存在着一个活性很大的  $\pi$  电子体系, 从分析典型的苯分子的电子结构, 不难明其梗概。苯分子是平面正六边形构型, 键角为  $120^\circ$ , 因此每个碳原子都是采取  $sp^2$  杂化轨道以达到最优成键。每一瓣杂化轨道同邻近的两个碳原子及一个氢原子形成  $\sigma$  键 [图 1.1(a)], 碳原子各剩下一个电子处在与分子平面相垂直的  $2p_z$  轨道上 [图 1.1(b)],

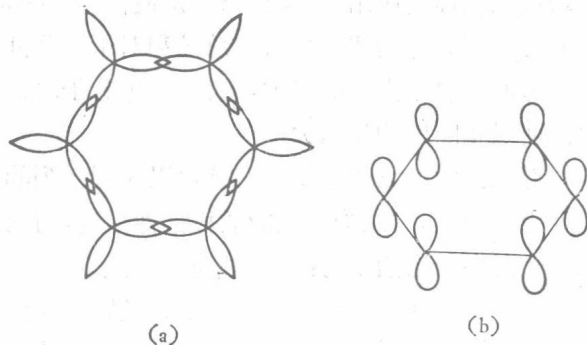


图 1.1 苯分子中的  $\sigma$  轨道和  $\pi$  轨道

由于  $p_z$  轨道对于分子平面的反映为反对称, 所以是属于  $\pi$  对称性。任一碳原子的  $2p_z$  轨道和它的两个邻接碳原子  $2p_z$  轨道都是同等程度的重叠, 因而不能说  $\pi$  电子是属于哪一个键, 而是离域于整个苯分子的碳环骨架之间。



根据这样一些考虑,简单分子轨道理论把共轭分子中的 $\pi$ 电子同 $\sigma$ 骨架分离开,单独予以处理。但这仍然是一个多电子体系,在量子力学中还是难办,如何把这样的多电子问题约简成单电子问题,将在1.1节中讨论。

## 1.1 分子轨道与单电子近似

电子相对于原子核而言它是很轻的,因此电子运动要比核快得多,当研究分子中电子运动规律时,常可把原子核看作是固定于空间的刚性骨架。在这样的近似下,Hamilton算符可以写成

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_i \nabla_i^2 - e^2 \sum_v \sum_i \frac{Z_v}{r_{vi}} + e^2 \sum_{i < j} \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1-1)$$

式中各项依次代表电子的动能,核与电子的吸引势能( $Z_v$ 为原子 $v$ 的原子序数, $r_{vi}$ 为电子 $i$ 与核 $v$ 之间的距离),以及电子之间的排斥能( $r_{ij}$ 为电子 $i$ 与 $j$ 之间的距离)。相应的Schrödinger方程是

$$\mathcal{H}\Psi = \varepsilon\Psi \quad (1.1-2)$$

对于两个以上电子的体系而言,方程(1.1-2)的求解存在着数学上的困难,因而不得不作进一步的近似。

根据共轭分子的特点,可以近似地把 $\sigma$ 电子连同核和内层电子看成刚性分子实; $\pi$ 电子之间的相互作用,是以平均势能的形式出现。对于 $\pi$ 电子 $i$ 有

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_i^2 + U_{\text{实}}(i) + \sum_{j \neq i} \left( \frac{e^2}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } j \text{ 平均}} \quad (1.1-3)$$

式中 $U_{\text{实}}(i)$ 代表电子 $i$ 在分子实场中运动的势能算符,亦即诸原子核对电子 $i$ 的吸引与 $\sigma$ 电子对它的排斥作用之和;末一项为电子 $i$ 与其它 $\pi$ 电子 $j$ 之间的排斥作用能,由于是对电子 $j$ 的所有可能位置作平均,因此它只是电子 $i$ 坐标的函数。在简单分子轨道理论中并不采用上述单电子Hamilton算符的明晰形式,而只是一般地假设存在着一个有效的单电子算符 $H_{\text{ef}}$ ,可使 $\mathcal{H}$ 表成这些单电子算符之和

$$\mathcal{H} = \sum_i H_{\text{ef}}(i) \quad (1.1-4)$$

$H_{\text{ef}}$  中的势能项都是相同的,只是电子自身坐标的函数而和其它电子的位置无关。由于电子运动的独立性,即不考虑电子间的相关效应,则 Schrödinger 方程的解  $\Psi$  可以表作单电子函数  $\phi_i$  之积,即

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n) \quad (1.1-5)$$

按此,方程 (1.1-2) 成为

$$\left[ \sum_i H_{\text{ef}}(i) \right] \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n) = \varepsilon \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n) \quad (1.1-6)$$

以  $\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n)$  除等式的两边得到

$$\sum_i \frac{H_{\text{ef}}(i)\phi_i(i)}{\phi_i(i)} = \varepsilon \quad (1.1-7)$$

这就导致

$$H_{\text{ef}}(i)\phi_i(i) = \varepsilon_i \phi_i(i) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.1-8)$$

式中

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = \varepsilon \quad (1.1-9)$$

方程 (1.1-8) 为单电子的 Schrödinger 方程,  $\phi_i$  为单电子 Hamilton 算符  $H_{\text{ef}}$  的本征函数,即分子轨道;  $\varepsilon_i$  为本征值,即轨道能量。分子的总  $\pi$  能量是各被占轨道上的电子数与该轨道能量乘积的总和。

## 1.2 Hückel LCAO 近似

共轭分子中的  $\pi$  电子离域于整个分子,单电子分子轨道须伸展至整个共轭分子骨架,为此 Hückel 法将分子轨道表作全部  $\pi$  原子轨道的线性组合 (LCAO),即

$$\psi = \sum_r c_r \phi_r \quad (1.2-1)$$

式中  $\phi_r$  是第  $r$  个原子轨道,我们可以把它选择成是已归一化的,即

$$\int \phi_r^* \phi_r d\tau = 1 \quad (1.2-2)$$

设 (1.2-1) 式满足单电子波动方程 (1.1-8)

$$H_{\text{ef}}\psi = \epsilon\psi$$

可以得到

$$\sum_r c_r (H_{\text{ef}} - \epsilon) \phi_r = 0 \quad (1.2-3)$$

上式左乘以  $\phi_i^* (i = 1, 2, \dots, n)$  并对全部空间坐标积分, 则能得到系数  $c$  所应满足的一组线性齐次方程

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - \epsilon) + c_2(H_{12} - \epsilon S_{12}) + \dots + c_n(H_{1n} - \epsilon S_{1n}) &= 0 \\ c_1(H_{21} - \epsilon S_{21}) + c_2(H_{22} - \epsilon) + \dots + c_n(H_{2n} - \epsilon S_{2n}) &= 0 \\ &\dots \\ c_1(H_{n1} - \epsilon S_{n1}) + c_2(H_{n2} - \epsilon S_{n2}) + \dots + c_n(H_{nn} - \epsilon) &= 0 \end{aligned} \quad (1.2-4)$$

式中

$$\begin{aligned} H_{rs} &= \int \phi_r^* H_{\text{ef}} \phi_s d\tau \\ S_{rs} &= \int \phi_r^* \phi_s d\tau \end{aligned}$$

若将 (1.2-4) 写成矩阵形式, 则有

$$\begin{bmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} & \dots & H_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon & \dots & H_{2n} - \epsilon S_{2n} \\ & & \dots & \\ H_{n1} - \epsilon S_{n1} & H_{n2} - \epsilon S_{n2} & \dots & H_{nn} - \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = 0 \quad (1.2-5)$$

齐次线性方程的理论表明, 只有当系数  $c$  前的方阵所构成的行列式等于零时才能有非零解, 因而得到久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S_{12} & \dots & H_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon & \dots & H_{2n} - \epsilon S_{2n} \\ & & \dots & \\ H_{n1} - \epsilon S_{n1} & H_{n2} - \epsilon S_{n2} & \dots & H_{nn} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (1.2-6)$$

上列  $n \times n$  阶行列式的展开将给出  $\epsilon$  的  $n$  次多项式, 我们称它为本征多项式, 从解这个  $n$  次的方程可以得到  $n$  个本征值

$$\epsilon_i (i = 1, 2, \dots, n)$$

即最低的  $n$  个分子轨道的能量。

方程 (1.2-6) 中所涉及的积分  $S_{rs}$  和  $H_{rs}$ , 我们并不直接计算, 特别是  $H_{rs}$  中 Hamilton 算符的势能项我们并没有明确写出, 当然也就无从算出这类积分了。不过, 从物理意义的分析上可以明其大意, 并能作出合理的简化和省略。

积分  $H_{rr}$  常表作  $\alpha_r$

$$\alpha_r = H_{rr} = \int \phi_r^* H_{\text{ef}} \phi_r d\tau \quad (1.2-7)$$

这是一个负数值的量, 近似代表当  $\pi$  电子处于分子有效势场中并以函数  $\phi_r$  描述其运动的能量。  $\phi_r$  只有在第  $r$  个原子实附近时才有较显著的值, 在分子的这一部分, 势能值主要由该原子实所贡献, 因此  $\alpha_r$  的表达式中将包含由  $\phi_r$  所描述的一个电子在原子实  $r$  的场中运动的能量, 这是一个主要项; 共轭分子中有许多相同的原子实, 它们的  $\alpha$  积分均可设为相同。

由于  $H_{\text{ef}}$  是 Hermite 算符, 所以

$$\begin{aligned} H_{rs} &= \int \phi_r^* H_{\text{ef}} \phi_s d\tau = \int \phi_s H_{\text{ef}}^* \phi_r^* d\tau \\ &= (\int \phi_s^* H_{\text{ef}} \phi_r d\tau)^* = (H_{sr})^* \end{aligned} \quad (1.2-8)$$

当函数  $\phi$  为实函数时, 则  $H_{rs} = H_{sr}$ , 并以  $\beta_{rs}$  表示

$$\beta_{rs} = H_{rs} = \int \phi_r H_{\text{ef}} \phi_s d\tau \quad (1.2-9)$$

这也是一个负的量, 表示一对原子轨道间的作用能。  $\phi_r$  只有在原子实  $r$  附近有较大值, 所以只有当  $r, s$  为相邻原子时,  $\phi_r$  与  $\phi_s$  同时有较大值,  $\beta_{rs} \neq 0$ , 对于所有非相邻原子,  $\beta_{rs}$  则近似为零。对于原子实相同、键长相等的共轭体系, 每一对相邻原子间的势能均具有相同形式, 因而  $\beta_{rs}$  相同, 以  $\beta$  表示, 这对于芳烃中的离域键来讲是近似适合的, 但对于一般的不饱和烃则未必有等距键长, 不过差别也并不太大, 一般是在 1.4 埃附近有  $\pm 0.1$  埃的差异, 作为一级近似, 对于这样小的差异亦可予以忽略。

分子中不相邻原子轨道间的重叠是可以忽略的, 相邻原子轨道之间虽有一定程度的重叠, 但在 HMO 理论中仍假设它们之间

的重叠积分为零<sup>1)</sup>,即

$$S_{rs} = \int \phi_r^* \phi_s d\tau = 0 \quad (1.2-10)$$

这些近似条件称为 Hückel 近似。在 Hückel 近似下,久期方程大为简化,方程中的参量大为减少,对于共轭烃就只有  $\alpha$  和  $\beta$  两个,对于含杂原子的共轭分子,参量略多一些。这些参量虽不能直接计算,但由于个数不多,由解久期方程可以获得轨道能  $\epsilon_i$  以参量表示的简单形式,从而能够定性或半定量地研究分子的结构与性能之间的关系,得出许多有价值的结论,这使得 Hückel 法具有相当广泛的适应性。此外,某些参量也可通过对实验数据(如热化学及光谱等)的拟合,作数值上的确定,则能解释许多物理及化学实验结果的细节。

烯丙基是最简单的共轭体系,下一节中我们将以此为例来说明 HMO 法的应用。

### 1.3 烯 丙 基

烯丙基是三个碳原子的共轭链,三个  $\pi$  原子轨道  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  及  $\phi_3$  如图 1.2 所示, $\pi$  分子轨道表作  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  及  $\phi_3$  的线性组合

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \quad (1.3-1)$$

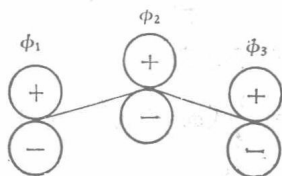


图 1.2 烯丙基

按照 Hückel 近似,相当于方程 (1.2-4) 的方程组是

$$\begin{aligned} (\alpha - \epsilon)c_1 + \beta c_2 &= 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \epsilon)c_2 + \beta c_3 &= 0 \\ \beta c_2 + (\alpha - \epsilon)c_3 &= 0 \end{aligned} \quad (1.3-2)$$

1) 若对相邻原子轨道的重叠积分给以一定数值,在计算结果上也不会导致实质性的变化,详见参考文献 [6]。

以  $-\beta$  除上式并令  $-\frac{\alpha - \epsilon}{\beta} = x$ , 则有

$$\begin{aligned} x c_1 - c_2 &= 0 \\ -c_1 + x c_2 - c_3 &= 0 \\ -c_2 + x c_3 &= 0 \end{aligned} \quad (1.3-3)$$

相应的久期方程是

$$\begin{vmatrix} x & -1 & 0 \\ -1 & x & -1 \\ 0 & -1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (1.3-4)$$

展开行列式得到本征多项式  $x^3 - 2x$ , 由多项式等于零解得的三个根是

$$x = 0, \pm\sqrt{2}$$

所以三个分子轨道的能量是

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta \\ \epsilon_2 &= \alpha \\ \epsilon_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta \end{aligned} \quad (1.3-5)$$

将  $x$  的三个根代入方程 (1.3-3) 并注意利用归一化条件

$$\sum_i c_i^2 = 1$$

即可得出相应的三个分子轨道

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3) \end{aligned} \quad (1.3-6)$$

这三个轨道及其平方值的图解示于图 1.3。  $\psi_1$  没有节面, 在碳原子 1—2 及 2—3 间均有较高的电子云密度, 大有利于分子的键合。  $\psi_1$  的轨道能是  $\alpha + \sqrt{2}\beta$ , 即相对于碳原子而言它是降低能量的, 所以称它为成键轨道。  $\psi_3$  则刚好相反, 在碳原子 1—2 及 2—3 间

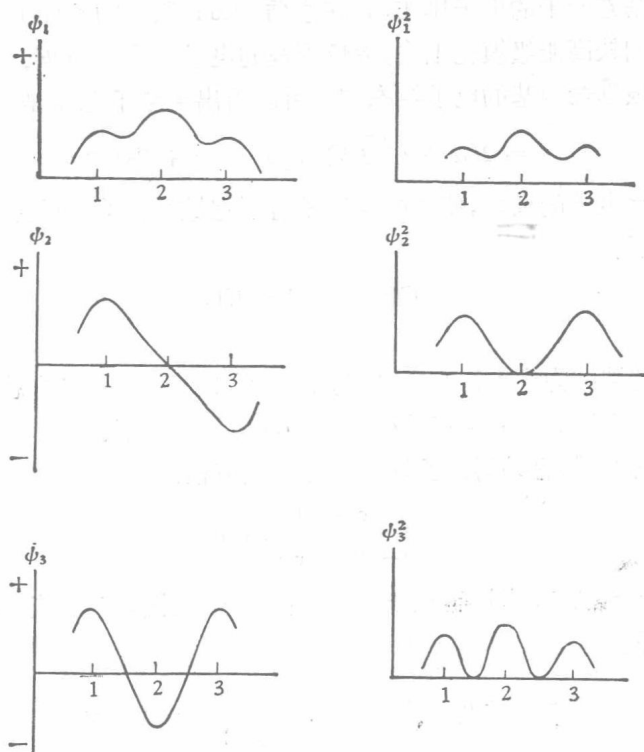


图 1.3 烯丙基分子轨道及电子几率密度分布图

各有一个节面,在这两个键的中点处电子云密度为零,比不相互作用的自由原子在该区域内的电子云密度还要小,就是说如果有电子处于  $\psi_3$  中,那将起削弱键合的作用;  $\psi_3$  的轨道能为  $\alpha - \sqrt{2}\beta$ ,即相对于自由原子而言能量是升高的,所以称它为反键轨道。  $\psi_2$  在原子 2 上有一个节面,由于  $\psi_1$  与  $\psi_3$  相隔较远,它们之间的相互作用可以忽略,所以  $\psi_2$  中的一个电子以一半的几率在原子 1,另一半的几率在原子 2,也就是相当于在两个分离的原子上各有“半个”电子似的,前面算得  $\psi_2$  的能量为  $\alpha$ ,恰是相当于孤立原子能量,所以称  $\psi_2$  为非键轨道。

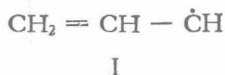
由上述情况可知,分子轨道的能量同轨道节面数有关,节面越多,能量越高。

基态分子的电子排布,是在遵循 Pauli 原理的条件下,由最低能级向较高能级填充上去,故烯丙基的电子组态是  $\phi_1^2\phi_2^2$ 。

根据烯丙基的电子组态立即可以得出  $\pi$  电子总能量是

$$\epsilon = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta \quad (1.3-7)$$

由于  $\pi$  电子的离域,使总的  $\pi$  能相对于定域结构 (I) 而言,显然是降低了。



因为定域结构式 I 相当于  $\phi_2$  与  $\phi_3$  间无相互作用,它的总  $\pi$  能即等于孤立碳原子的  $\pi$  能 ( $\alpha$ ) 加上乙烯双键的  $\pi$  能。仿照以上对烯丙基的处理,容易得到乙烯分子的久期方程为

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

解得  $x = \pm 1$ , 即有一个成键轨道和一个反键轨道,能量与波函数如下:

$$\epsilon_{\text{成键}} = \alpha + \beta \quad \phi_{\text{成键}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\epsilon_{\text{反键}} = \alpha - \beta \quad \phi_{\text{反键}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

乙烯基态是成键轨道中有两个电子,  $\pi$  能量为  $2\alpha + 2\beta$ 。因而可以知道烯丙基按定域结构式 (I) 算得的  $\pi$  能是

$$\alpha + 2(\alpha + \beta) = 3\alpha + 2\beta$$

按非定域模式算出的  $\pi$  能是  $3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ 。二者相差

$$(2\sqrt{2} - 2)\beta = 0.828\beta$$

即后者的能量要低些。定域结构与离域结构的  $\pi$  能之差称为离域能,离域能的大小预示着共轭分子的相对稳定程度。

烯丙基中  $\pi$  电子在各能级上的配置示于图 1.4 (a), 若移去一个电子则得到烯丙基阳离子,其电子配置示于图 1.4 (b); 反之,若获取一个电子则成为阴离子,其电子配置示于图 1.4 (c)。不论是



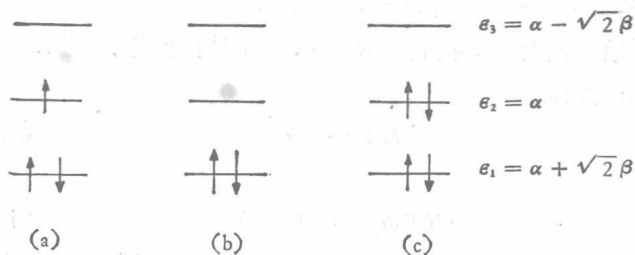
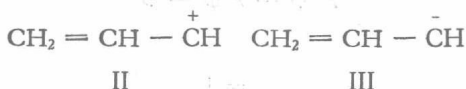


图 1.4 烯丙基 (a) 及其阳离子 (b) 和阴离子 (c) 的电子配置

失去电子或获得电子，都只是烯丙基非键轨道上电子的增、减，对结合能不产生影响，阳离子相对于定域结构 II 和阴离子相对于定域结构 III 的离域能都等于  $0.828\beta$ ，表明阳离子及阴离子具有和烯丙基相同的稳定性，它们都是能够存在的。



任何共轭分子的轨道能及波函数原则上总是可以遵循上面所讲的办法，写出相应的久期方程，得出本征多项式，再解高次方程求出本征值(能量)以及本征向量(轨道)。然而，随着共轭体系的变大，行列式阶次增高，实际求解时确有相当困难。不过当分子具有某种对称性时，若注意利用对称性特点，则会大有利于问题的简化，有时甚至可以越出象上面所述的那样一种求解问题的程序，下面将简略介绍分子对称性与波函数之间的关系。

## 1.4 分子对称性

考虑一个分子，它具有反映面，或  $n$  重轴，或对称中心。例如苯分子具有 6 重轴(以及其它对称元素如二重轴、反映面等)，苯分子绕 6 重轴旋转  $60^\circ$ ， $120^\circ$  等角度后，终态与始态不能区别；又如萘分子具有两个与分子平面相垂直的反映面，经反映后的终态也是不能同始态相区别的。由此立即看出，对于这样的对称操作，Hamilton 算符必定不变，因为 Hamilton 算符只同电子运动所处的