

## 绘制 $\pi$ 分子轨道的切面等值线图

徐菁涵<sup>1</sup>, 汪洋<sup>2,\*</sup>, 魏东辉<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 郑州大学化学学院, 郑州 450001

<sup>2</sup> 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 郑州, 450002

**摘要:** 本实验拟训练本科生使用Excel软件通过休克尔分子轨道(HMO)法解得的 $\pi$ 分子轨道数据绘制切面等值线图, 可以直观地展示出诸如丁二烯和苯等简单共轭体系的 $\pi$ 电子分布及性质。通过实验做出的图形能用于解决具体的化学问题和总结规律, 如总结 $\pi$ 轨道的节面个数与能级关系和判定电环化反应的立体选择性等。该实验将量子化学计算与分子结构性性质预测相结合, 有助于本科生掌握分子轨道理论的应用, 且易于推广。

**关键词:** HMO方法; 分子轨道; Excel; 切面等值线图

**中图分类号:** G64; O6

## Drawing Cross-Sectional Contour Maps of $\pi$ Molecular Orbitals

Jinghan Xu<sup>1</sup>, Yang Wang<sup>2,\*</sup>, Donghui Wei<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China.

<sup>2</sup> Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China.

**Abstract:** This experiment aims to train undergraduate students to use Excel to generate cross-sectional contour maps of  $\pi$  molecular orbitals through the Hückel molecular orbital (HMO) method. These maps can intuitively display the  $\pi$  electron distribution and properties of simple conjugate systems, such as butadiene and benzene. The contour maps generated from this experiment can be used to address specific chemical problems and summarize chemical principles, such as the relationship between the number of nodal surfaces and energy levels of  $\pi$  orbitals, and determining the stereoselectivity of electrocyclization reactions. By combining quantum chemical calculations with molecular structural property predictions, this experiment helps undergraduate students master the application of molecular orbital theory and is easy to promote.

**Key Words:** HMO method; Molecular orbitals; Excel; Cross-sectional contour maps

分子轨道理论已经成为化学领域的重要理论之一<sup>[1]</sup>。近年来, 有关分子轨道可视化的实验不断被设计并应用于教学实践, 取得了良好的教学效果<sup>[2]</sup>。通过绘制分子轨道图形的训练, 可以加深学生对分子轨道理论的理解, 并能够运用相关分子轨道理论解决化学问题。值得一提的是,  $\pi$ 分子轨道通常是前线分子轨道, 往往决定了共轭分子的化学性质, 因此探究 $\pi$ 分子轨道相关图形的绘制可以加深学生对分子轨道理论的认识。事实上, 在实际的结构化学教学中, 常见的 $\pi$ 分子轨道图形对于同学们理解节面个数判定和轨道重叠模式预测等方面并不直观。鉴于此, 本文拟通过设计实验使用常见

收稿: 2024-03-05; 录用: 2024-05-06; 网络发表: 2024-05-31

\*通讯作者, Emails: donghuiwei@zzu.edu.cn (魏东辉); wangyang@zzuli.edu.cn (汪洋)

基金资助: 郑州大学大学生创新创业训练计划项目(2023CXC286); 国家自然科学基金面上项目(21773214); 国家自然科学基金青年基金项目(21903072); 河南省自然科学基金优秀青年科学基金项目(212300410083); 河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2020GGJS016)

的Excel软件绘制几个共轭分子的 $\pi$ 分子轨道的切面等值线图，并将其应用于总结节面与能级关系规律和预测电环化反应的产物。

如图1所示，不同于常见的分子轨道图，切面等值线图是在平行于 $\pi$ 分子轨道取一个切面，该切面平行于共轭分子所在 $xy$ 平面，且通过所有碳原子的 $2p_z$ 轨道的极值处(即 $z = a_0/3$ 平面)。然后根据该切面上组合的分子轨道的具体 $p_z$ 值做出等值线图。该类切面等值线图可做成两种形式，其中二维图对于 $\pi$ 分子轨道节面个数的判定非常方便，而三维图则可以用于预测电环化反应中的轨道重叠是采用顺旋还是对旋的模式，相较 $\pi$ 分子轨道图有更明确的物理意义。 $\pi$ 分子轨道的切面等值线图易于绘制，能更清楚地表达 $\pi$ 分子轨道的电子性质，因此其适用于本科生的分子轨道理论相关知识和课程的传授过程。

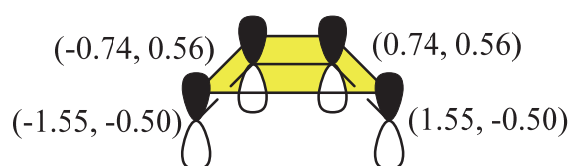


图1 丁二烯切面等值线图所选取的切面  
(黄色平面,  $z = a_0/3$ )及各碳原子坐标

## 1 实验目的

- (1) 掌握使用休克尔分子轨道(HMO)法处理 $\pi$ 分子轨道体系的方法;
- (2) 学习使用Excel绘制分子轨道切面等值线图的方法;
- (3) 加深学生对分子轨道理论的认识, 学以致用。

## 2 实验原理

HMO法是一种简单有效的半经验量子化学计算处理 $\pi$ 分子轨道的方法。它假定共轭分子中的各个原子的 $\alpha$ 积分相同, 各相邻原子的 $\beta$ 积分相同, 而不相邻的原子 $\beta$ 积分和重叠积分 $S$ 均为0, 从而简化了线性变分法推导得到的久期方程组。所以, 该方法在处理平面共轭体系时用较小的计算量就能获得精度尚可接受的结果<sup>[3,4]</sup>。本实验即是直接采用HMO法计算得到的 $\pi$ 分子轨道的原子组合系数, 进而得到对应 $\pi$ 轨道的波函数表达式。

众所周知, Excel是一款广泛普及且功能强大的办公软件, 掌握Excel绘图功能是合格大学生所必备的技能之一, 目前已有使用Excel辅助分子轨道教学的案例<sup>[5]</sup>。基于HMO法获得的 $\pi$ 分子轨道的波函数表达式, 本实验使用Excel的函数功能, 将分子轨道波函数表达式输入到单元格中, 即可得到一个波函数值的方阵, 表格中每一个数都代表对应位置上的波函数值, 然后将数据绘制成二维等值线图和三维曲面图, 以便于直观展示出这些 $\pi$ 分子轨道的特性。本方法具有较高的普适性, 可绘制线性共轭分子(如丁二烯)、环状共轭分子(如苯)、球面分子在特定平面的投影(如 $C_{20}$ )等几乎所有可使用HMO法的体系的切面等值线图。

## 3 软件

本实验通过量子化学计算软件Gaussian16<sup>[6]</sup>计算优化分子结构并获取原子坐标信息, 然后使用Excel软件的函数和绘图功能来进行等值线图的绘制。

## 4 计算方法

本实验中分子结构优化的计算级别为B3LYP/6-31G( $d,p$ ), 绘制图像所用的分子轨道波函数则基于半经验量子化学计算方法(HMO法)的计算结果。

## 5 实验步骤

### 5.1 波函数公式推导

对于平面(xy)型共轭分子来说,其 $\pi$ 分子轨道主要是由各个碳原子的 $2p_z$ 原子轨道线性组合而来,因此这里需要明确,对于坐标为(0, 0, 0)的碳原子,其 $2p_z$ 轨道波函数的球极坐标表达式为<sup>[1]</sup>:

$$\psi_{2p_z}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{6}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{3r}{a_0}} \cos \theta \quad (5.1)$$

式中 $a_0$ 为Bohr半径,其值为0.529 Å;  $Z$ 为核电荷数,对于碳原子,其值为6;  $r$ 为空间中的点到原子核的距离。设所有碳原子均在 $z = 0$ 的 $xy$ 平面上,则其对应的第 $i$ 个碳原子的坐标可表示为 $(x_i, y_i, 0)$ 。在直角坐标系中,在抽取的平行于 $xy$ 平面的切面( $z = a_0/3$ )上任意一点 $(x, y, a_0/3)$ 的 $2p_z$ 波函数值的直角坐标表达式为:

$$\psi_i(x, y) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \left(\frac{6}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (a_0/3)^2}}{a_0}} \quad (5.2)$$

设 $c_{ki}$ 为共轭分子的第 $k$ 个 $\pi$ 分子轨道中第 $i$ 个碳原子的原子轨道系数,则 $\pi$ 分子轨道波函数可表示为:

$$\Psi_k(x, y) = \sum_i c_{ki} \psi_i(x, y) \quad (5.3)$$

原子轨道组合系数 $c_{ki}$ 由HMO法解出,进而可以得到对应第 $k$ 个 $\pi$ 分子轨道波函数表达式。对于单环共轭分子轨道组合系数,可用圆与正多边形相关图解法简化计算;对于链状共轭分子,久期方程组可利用其 $C_{2v}$ 对称性来简化求解。当然,本实验中的所有分子的原子坐标也都可以用图解法计算,可以替换Gaussian16程序计算的原子坐标。

### 5.2 图像绘制

以顺式丁二烯为例,根据其原子坐标,我们将 $x$ 和 $y$ 的范围均选为-2.00 Å至2.00 Å,格点间隔选为0.05 Å,则各单元格对应格点的横/纵坐标与直角坐标系的对应关系为:

$$x = -2.05 + 0.05 \times \text{COLUMN}()$$

$$y = 2.05 - 0.05 \times \text{ROW}()$$

然后按照图2所示流程进行切面等值线图的绘制。

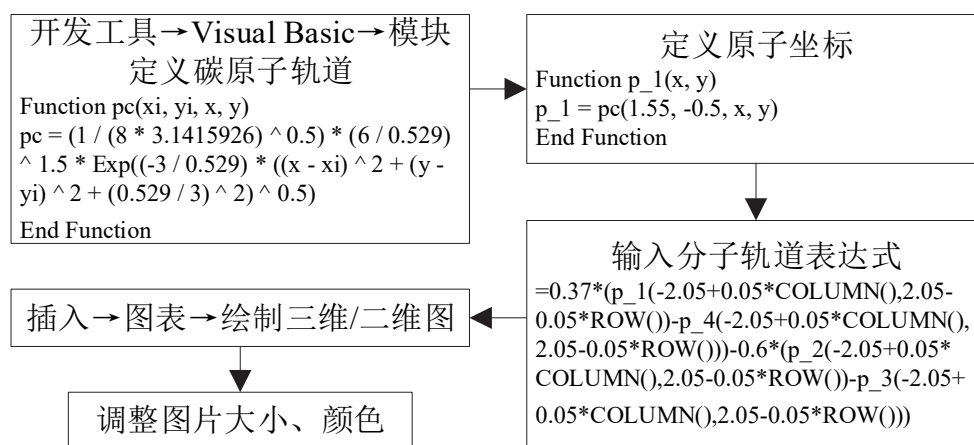


图2 绘制丁二烯切面等值线图的流程图

## 6 数据处理和讨论

将所绘制曲面图中的值轴范围调整为-1.8至1.8，将不同等值线之间的变化范围调整为0.3，并设置不同颜色以便于观察，最终得到的二维和三维切面等值线图如图3所示。这里需要强调一点，不同区间的颜色代表波函数的取值变化范围，同心圆由内到外波函数值并非保持不变，而是连续变化的。

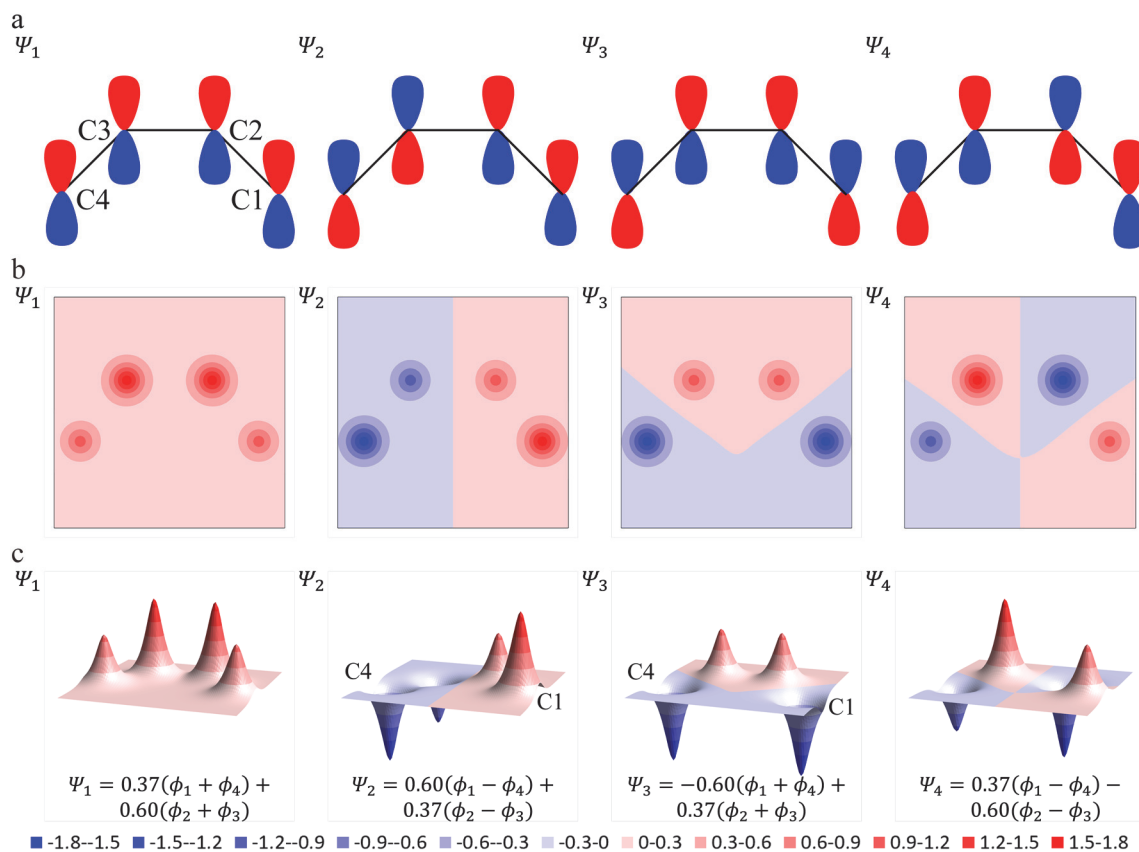


图3 丁二烯(a)  $\Psi_1$ - $\Psi_4$ 分子轨道示意图；(b)  $\Psi_1$ - $\Psi_4$ 二维切面等值线图；(c)  $\Psi_1$ - $\Psi_4$ 三维切面等值线图

如图3(b)所示，Excel绘制的二维切面等值线图中红色与蓝色的交界线处即为分子轨道的节面，因此顺式丁二烯的节面数从 $\Psi_1$ 到 $\Psi_4$ 分别为0, 1, 2, 3，说明节面数越多， $\pi$ 分子轨道的能级越高。另外，顺式丁二烯及其衍生物可以在加热或光照情况下发生电环化反应，其衍生物在反应后的立体构型可由前线分子轨道理论进行预测。图3(c)显示了其四个轨道对应的三维切面等值线，据此可以更直观地预测反应的立体选择性。在加热条件下，根据最高占据轨道(HOMO)的三维切面等值线图(3(c)  $\Psi_2$ )可看出1号碳(C1)和4号碳(C4)在等值线图上的朝向相反，说明C1与C4上的 $\pi$ 分子轨道符号相反，只能采取顺旋的方式反应；在光照条件下，原来的最低空轨道(LUMO, 图3(c)  $\Psi_3$ )变为HOMO，可以看出C1和C4的等值线图朝向相同，只能采取对旋的方式反应。以上说明二维和三维切面等值线图非常便于判定节面个数和预测电环化反应的立体选择性。

另外，我们还使用Excel绘制了己三烯的二维和三维切面等值线图，其中己三烯的6个碳原子坐标可采用图解法求得，其结果已在图4中给出。对于己三烯，从图4(a)可知，其节面数从 $\Psi_1$ 到 $\Psi_6$ 分别为0, 1, 2, 3, 4, 5，说明节点数越多，能级越高。基态时电子排布式为 $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2(\Psi_3)^2(\Psi_4)^0(\Psi_5)^0(\Psi_6)^0$ ，HOMO轨道为 $\Psi_3$ 。由图4(b)  $\Psi_3$ 可知，加热时己三烯应发生对旋反应，同理可得，光照时(激发态)己三烯应发生顺旋反应。

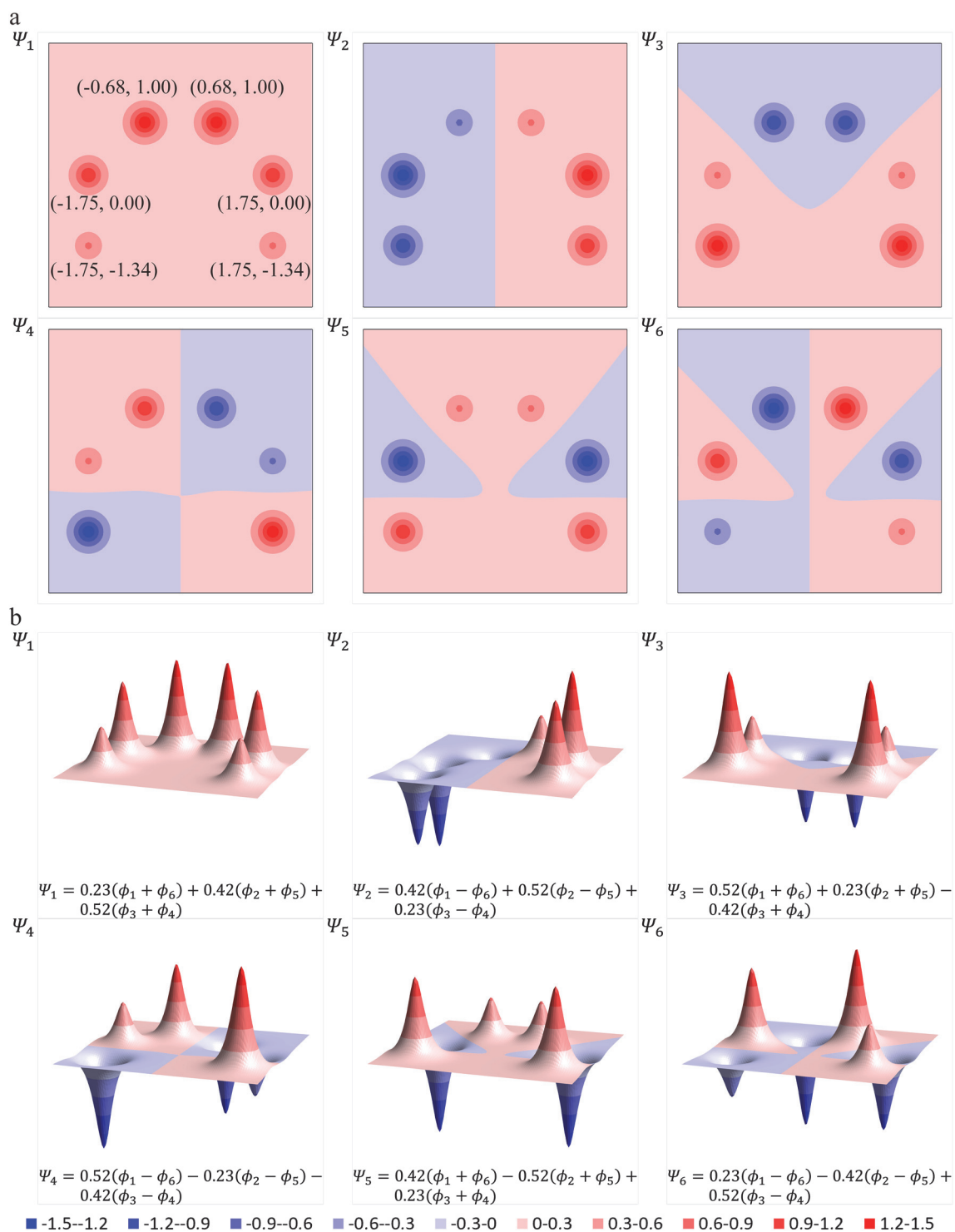


图4 己三烯(a)  $\Psi_1$ - $\Psi_6$ 二维等值线图; (b)  $\Psi_1$ - $\Psi_6$ 三维等值线图, 碳原子坐标标注于(a)中

最后, 我们绘制了苯的二维切面等值线图, 其中苯环的6个碳原子坐标在图5(a)中给出。单环体系我们主要是根据二维切面等值线图。对于苯, 由图5可以看出, 其节面数从 $\Psi_1$ 到 $\Psi_6$ 分别为0, 1, 1, 2, 2, 3, 同样说明节面个数越多, 离域分子轨道的能级越高。其中,  $\Psi_2$ 与 $\Psi_3$ 、 $\Psi_4$ 与 $\Psi_5$ 是能级简并的轨道, 分别具有相同的能量, 也具有相同的节面数。

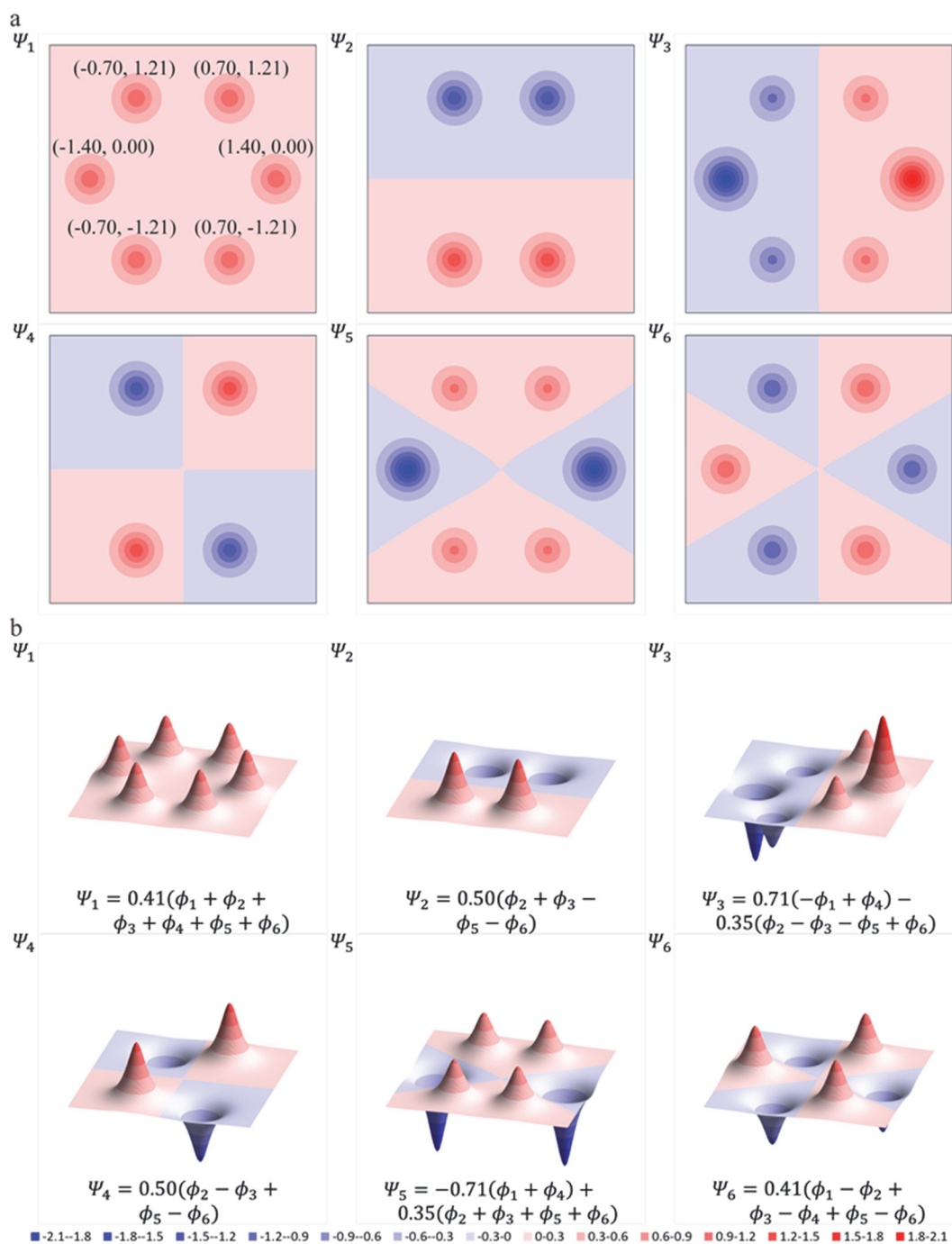


图5 苯(a)  $\psi_1$ - $\psi_6$ 二维等值线图; (b)  $\psi_1$ - $\psi_6$ 三维等值线图, 碳原子坐标标注于(a)中

## 7 作业题

本实验涉及到的分子均为碳原子参与共轭, 含杂原子参与共轭的分子能否使用这种方法进行绘制分子轨道曲面图? 若不能, 需要加上什么条件才能绘制?

## 8 实验时间安排

本实验可作为“物理化学实验”中的实验内容开设, 或作为“结构化学”课程的课后拓展学习

内容。对于大多数本科生，除去实验讲解时间，实测实验用时为：求解久期方程组用时约60 min，编写并输入公式用时约20 min，绘图并处理结果用时约40 min。整个实验过程平均耗时约120 min。因此，推荐实验学时为4课时，具体为：介绍实验原理及实验步骤，1课时；求解久期方程组和编写绘图代码，2课时，处理结果并分析结果，1课时。

## 9 结语

本实验用HMO法求解各种共轭体系的分子轨道，并使用Excel绘制分子轨道对应的切面等值线曲面图。该方法可以简便的展示出共轭分子的 $\pi$ 电子分布及性质。

## 10 实验特色和创新性

本实验使用Excel实现分子轨道相关图像的可视化。目前大多数计算化学实验都是基于专业的量子化学计算软件直接绘制，这不利于学生理解和应用分子轨道理论，而使用Excel绘制分子轨道相关图像的相关报道比较少，因此，本实验为新创实验。本新创实验有以下特色：

(1) HMO法是“结构化学”课程中的一个重要内容，将其引入实验中可以加深学生对这一知识点的理解。

(2) Excel是一款常见的软件，因此本实验成本低，普适性强，易于推广。

## 参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 30.
- [2] 程学礼, 赵燕云, 左健, 嵯林海, 孙媛媛. 大学化学, **2023**, *38* (8), 318.
- [3] 魏东辉, 牟方菁, 汪兴华. 大学化学, **2021**, *36* (12), 2106047.
- [4] 王慧婷, 石小飞, 魏东辉. 大学化学, **2023**, *38* (2), 266.
- [5] Litofsky, J.; Viswanathan, R. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 291.
- [6] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; *et al.* *Gaussian 16*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.