

丁二烯离域分子轨道的求解方法

管仕斌

〔提要〕：本文讨论丁二烯离域分子轨道的求解问题，指出了前人不正确的求解方法，分析了其缺陷所在，提出了丁二烯离域分子轨道具体函数形式的正确求解方法。

关键词：丁二烯；离域分子轨道；具体函数形式

1 引言

共轭分子是一类很重要的分子。由于离域 π 键的形成，从而会引起分子性质的改变因此人们非常重视对共轭分子的处理。而丁二烯是共轭分子中最简单最典型的一个例子，几乎所有的《量子化学》和《结构化学》教科书，在阐述共轭分子结构时，总是从丁二烯分子入手进行处理，以便触类旁通。

在对丁二烯分子进行处理的过程中，也几乎毫无例外地首先求出各离域分子轨道的能量，离域 π 键键能和离域能，可最后的离域分子轨道的具体函数形式一般都只是列出结果

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717 \phi_1 + 0.6015 \phi_2 + 0.6015 \phi_3 + 0.3717 \phi_4 \\ \psi_2 &= 0.6015 \phi_1 + 0.3717 \phi_2 - 0.3717 \phi_3 - 0.6015 \phi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015 \phi_1 - 0.3717 \phi_2 - 0.3717 \phi_3 + 0.6015 \phi_4 \\ \psi_4 &= 0.3717 \phi_1 - 0.6015 \phi_2 + 0.6015 \phi_3 - 0.3717 \phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

而未说明具体的求解方法。全国师专普遍使用的结构化学教材〔1〕(以下简称“教材”)，虽然说明了 ψ_1 函数的具体求解方法，但笔者觉得依据此方法不能说明 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 的具体函数形式为什么是(1)式中的形式，学生循此方法往往得出五花八门的函数形式。因此，提出了丁二烯离域分子轨道具体函数形式的求解方法。

本文1990年4月2日收到

2 离域分子轨道求解前的预处理

首先用定域键模型构成丁二烯分子的 π 键骨架, 然后用线性变分法处理离域 π 键。根据 LCAO 法, 丁二烯分子的离域分子轨道的试探函数为

$$f = C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 + C_3 \phi_3 + C_4 \phi_4 \quad (2)$$

根据 Hückel 假定, 并令 $\chi = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 可直接写出久期方程

$$\left. \begin{aligned} \chi C_1 + C_2 &= 0 \\ C_1 + \chi C_2 + C_3 &= 0 \\ C_2 + \chi C_3 + C_4 &= 0 \\ C_3 + \chi C_4 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

要使 (3) 式有非零 C_i 解, 其充要条件是它的系数行列式等于零, 即得下列久期行列式

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

解此久期行列式可得 χ 的四个根为

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= -1.618 \\ \chi_2 &= -0.618 \\ \chi_3 &= 0.618 \\ \chi_4 &= 1.618 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

3 对“教材”中有关求解方法的分析

3.1 “教材”中不正确的部分求解方法

将 (5) 式中的 $\chi_1 = -1.618$ 代入 (3) 式, 得

$$\left. \begin{aligned} C_2 &= 1.618 C_1 \\ C_1 + C_3 &= 1.618 C_2 \\ C_2 + C_4 &= 1.618 C_3 \\ C_3 &= 1.618 C_4 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

所以有

$$\left. \begin{aligned} \frac{C_2}{C_3} &= \frac{C_1}{C_4} \\ \frac{C_1 + C_3}{C_2 + C_4} &= \frac{C_2}{C_3} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

将(7)式移项, 得

$$\left. \begin{aligned} C_1 C_3 &= C_2 C_4 \\ C_1 C_3 + C_3^2 &= C_2^2 + C_2 C_4 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

故有

$$\left. \begin{aligned} C_3 &= C_2 \\ C_4 &= C_1 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

再结合归一化条件

$$\int f^2 d\tau = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$$

有

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = C_1^2 + (1.618 C_1)^2 + (1.618 C_1)^2 + C_1^2 = 1$$

解之, 对 C_1 取算术根, 则得

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_4 = 0.3717 \\ C_2 &= C_3 = 0.6015 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

代入(2)式, 得

$$\psi_1 = 0.3717 \phi_1 + 0.6015 \phi_2 + 0.6015 \phi_3 + 0.3717 \phi_4 \quad (11)$$

教材求解到此为止。继而它说: (10)式是一组系数解, 同理可求出另三组系数解
将这四组系数解分别代入(2)式, 即得(1)式。

事实上, 按它说的“同理”, 用此方法无法求得(1)式。

3.2 分析

3.2.1 “同理”求出的不是(1)式形式

按“同理”, 将(5)式中的 $\chi_2 = -0.618$, $\chi_3 = 0.618$, $\chi_4 = 1.618$ 分别代入(3)式, 得

$$\left. \begin{aligned} C_2 &= 0.618 C_1 \\ C_1 + C_3 &= 0.618 C_2 \\ C_2 + C_4 &= 0.618 C_3 \\ C_3 &= 0.618 C_4 \end{aligned} \right\} \quad (6)'$$

$$\left. \begin{aligned} C_2 &= -0.618 C_1 \\ C_1 + C_3 &= -0.618 C_2 \\ C_2 + C_4 &= -0.618 C_3 \\ C_3 &= -0.618 C_4 \end{aligned} \right\} \quad (6)''$$

$$\left. \begin{aligned} C_2 &= -1.618 C_1 \\ C_1 + C_3 &= -1.618 C_2 \\ C_2 + C_4 &= -1.618 C_3 \\ C_3 &= -1.618 C_4 \end{aligned} \right\} \quad (6)'''$$

无论是对于(6)'式, 还是对于(6)''、(6)'''式, 都能推得(7)、(8)、(9)式成立。即都有

$$\left. \begin{aligned} C_3 &= C_2 \\ C_4 &= C_1 \end{aligned} \right\}$$

再结合归一化条件求解, 并对 C_1 取算术根, 则

对于 $\chi_2 = -0.618$, 有

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_4 = 0.6015 \\ C_2 &= C_3 = 0.3717 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

对于 $\chi_3 = 0.618$, 有

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_4 = 0.6015 \\ C_2 &= C_3 = -0.3717 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

对于 $\chi_4 = 1.618$, 有

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_4 = 0.3717 \\ C_2 &= C_3 = -0.6015 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

将(12)、(13)、(14)式分别代入(2)式, 得

$$\psi_2 = 0.6015 \phi_1 + 0.3717 \phi_2 + 0.3717 \phi_3 + 0.6015 \phi_4 \quad (15)$$

$$\psi_3 = 0.6015 \phi_1 - 0.3717 \phi_2 - 0.3717 \phi_3 + 0.6015 \phi_4 \quad (16)$$

$$\psi_4 = 0.3717 \phi_1 - 0.6015 \phi_2 - 0.6015 \phi_3 + 0.3717 \phi_4 \quad (17)$$

按理, (11)式与(15)、(16)、(17)式合起来就是丁二烯离域分子轨道(1)式, 但实际上(1)式中的 ψ_2 、 ψ_4 并不是(15)、(17)式所示的具体函数形式。这说明上述方法不正确, 不能“同理”推求。

3.2.2 从数学角度来看, (9) 式不是 (8) 式的唯一结果
由 (8) 式不仅可以推出 (9) 式, 而且还可以推出

$$\left. \begin{aligned} C_3 &= -C_2 \\ C_4 &= -C_1 \end{aligned} \right\} \quad (9)'$$

若将 (9)' 式结合归一化条件, 并对 C_1 取算术根, 则

对于 $\chi_1 = -1.618$, 有

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= 0.3717 \\ C_2 &= 0.6015 \\ C_3 &= -0.6015 \\ C_4 &= -0.3717 \end{aligned} \right\} \quad (10)'$$

对于 $\chi_2 = -0.618$, 有

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= 0.6015 \\ C_2 &= 0.3717 \\ C_3 &= -0.3717 \\ C_4 &= -0.6015 \end{aligned} \right\} \quad (12)'$$

对于 $\chi_3 = 0.618$, 有

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= 0.6015 \\ C_2 &= -0.3717 \\ C_3 &= 0.3717 \\ C_4 &= -0.6015 \end{aligned} \right\} \quad (13)'$$

对于 $\chi_4 = 1.618$, 有

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= 0.3717 \\ C_2 &= -0.6015 \\ C_3 &= 0.6015 \\ C_4 &= -0.3717 \end{aligned} \right\} \quad (14)'$$

分别将 (10)'、(12)'、(13)' (14)' 式代入 (2) 式, 得

$$\psi_1 = 0.3717 \phi_1 + 0.6015 \phi_2 - 0.6015 \phi_3 - 0.3717 \phi_4 \quad (11)'$$

$$\psi_2 = 0.6015 \phi_1 + 0.3717 \phi_2 - 0.3717 \phi_3 - 0.6015 \phi_4 \quad (15)'$$

$$\psi_3 = 0.6015 \phi_1 - 0.3717 \phi_2 + 0.3717 \phi_3 - 0.6015 \phi_4 \quad (16)'$$

$$\psi_4 = 0.3717 \phi_1 - 0.6015 \phi_2 + 0.6015 \phi_3 - 0.3717 \phi_4 \quad (17)'$$

如果将(11)'、(15)'、(16)'、(17)'四式合起来,似应是丁二烯离域分子轨道(1)式,可实际上也不是,(1)式中的 ψ_1 、 ψ_2 并不是(11)'、(16)'式所示的具体形式。这说明应用(8)式的另一结果(9)'式,同样不能“同理”推求。

3.2.3 这种方法无法断定 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 的具体函数形式

从上述分析,我们可以看到,应用(8)式的第一个结果(9)式,可推求得到(11)、(15)、(16)、(17)式;应用(8)式的第二个结果(9)'式可推求得到(11)'、(15)'、(16)'、(17)'式。这里的(11)和(11)'式、(15)和(15)'式、(16)和(16)'式、(17)和(17)'式都是线性无关的,也就是说,对于 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 都面临着两种函数形式的选择问题,究竟该怎样选取呢,这种方法无能为力。所以说这种方法不正确,至少是不严密的。

实际上,丁二烯的离域分子轨道既不是由(9)式推求得到的(11)、(15)、(16)、(17)四式,也不是由(9)'式推求得到的(11)'、(15)'、(16)'、(17)'四式,而是(11)、(15)'、(16)、(17)'四式,即总括为(1)式。

4 丁二烯离域分子轨道的正确求解

由(3)式,得

$$\left. \begin{aligned} C_2 &= -x C_1 \\ C_3 &= -(C_1 + C_2 x) = -(C_1 - C_1 x^2) = (x^2 - 1) C_1 \\ C_4 &= -\frac{C_3}{x} = \frac{1 - x^2}{x} \cdot C_1 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

再结合归一化条件

$$\int f^2 d\tau = C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$$

有

$$\begin{aligned} C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 &= \left[1 + (-x)^2 + (x^2 - 1)^2 + \left(\frac{1 - x^2}{x} \right)^2 \right] C_1^2 \\ &= \frac{x^6 + 1}{x^2} \cdot C_1^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

求解,对 C_1 取算术根,则得

$$C_1 = \frac{|x|}{\sqrt{x^6 + 1}} \quad (19)$$

将 (5) 式中各不同的 χ_i 值代入 (19) 式, 并结合 (18) 式, 必有
对于 $\chi_1 = -1.618$,

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= 0.3717 \\ C_2 &= 0.6015 \\ C_3 &= 0.6015 \\ C_4 &= 0.3717 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

对于 $\chi_2 = -0.618$,

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= 0.6015 \\ C_2 &= 0.3717 \\ C_3 &= -0.3717 \\ C_4 &= -0.6015 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

对于 $\chi_3 = 0.618$,

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= 0.6015 \\ C_2 &= -0.3717 \\ C_3 &= -0.3717 \\ C_4 &= 0.6015 \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

对于 $\chi_4 = 1.618$,

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= 0.3717 \\ C_2 &= -0.6015 \\ C_3 &= 0.6015 \\ C_4 &= -0.3717 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

将 (20)、(21)、(22)、(23) 式分别代入 (2) 式, 则得

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717 \phi_1 + 0.6015 \phi_2 + 0.6015 \phi_3 + 0.3717 \phi_4 \\ \psi_2 &= 0.6015 \phi_1 + 0.3717 \phi_2 - 0.3717 \phi_3 - 0.6015 \phi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015 \phi_1 - 0.3717 \phi_2 - 0.3717 \phi_3 + 0.6015 \phi_4 \\ \psi_4 &= 0.3717 \phi_1 - 0.6015 \phi_2 + 0.6015 \phi_3 - 0.3717 \phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

(24) 式即为 (1) 式。求解完毕。

参 考 文 献

- [1] 邓存、刘怡春编, 《结构化学基础》, 高等教育出版社, P121, (1983)

THE SOLVING METHOD OF DELOCALIZED MOLECULAR ORBITALS OF BUTADIENE

Guan Shibin

ABSTRACT

The Solving method of delocalized molecular orbitals of butadiene is discussed in this paper. The author indicates the forefathers' non-right solving method, and advances a right solving method of the concrete functional forms of delocalized molecular orbitals of butadiene.

Key words: butadiene, delocalized molecular orbitals, concrete functional form