

简单 Hückel 分子轨道理论判断 H_4 分子及离子的几何构型

王丹*

兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000

摘要: 简单Hückel分子轨道理论是结构化学课程内容的主要知识点之一, 主要用于计算 π 电子成平面分布的离域体系的电子结构和轨道能量。本文把该理论推广到 H_4 非离域体系, 定性地计算 H_4 非离域体系的轨道能量, 帮助学生理解Walsh规则应用举例中难以理解的 H_4 构型为直线型, 但 H_4^+ 为四面体构型的原因。

关键词: 结构化学; 分子轨道理论; 几何构型

中图分类号: G64; O6

Application of Simplified Hückel Molecular Orbital Theory to Judge the Geometric Configuration of H_4 and Its Molecular Ions

WANG Dan*

Physical Science and Technology College, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China.

Abstract: Simplified Hückel molecular orbital (SHMO) theory is one of the important knowledge points in the course of structural chemistry. It has been widely used in the calculation of π -electron delocalization and the orbital energy for plane conjugated molecule. In this paper, the SHMO theory was applied to the H_4 non-conjugated systems to calculate the orbital energy. Based on the calculation results, the students can well understand the reason why H_4 is a linear configuration while H_4^+ is a tetrahedral configuration.

Key Words: Structural chemistry; Molecular orbital theory; Geometry configuration

Walsh 规则是由 A. D. Walsh 在 1953 年提出, 通过画出分子构型变化时各个有关分子轨道(MO)能量的变化来预测分子构型, 是结构化学中判断分子几何构型的主要知识点^[1,2]。课堂教学中多以理想的 H_3 和 H_4 为例, 讲解分子构型的变化对 MO 能级高低的影响, 从而指出 H_3^{2+} 、 H_3^+ 以形成正三角构型为稳定几何构型, 而 H_3^- 、 H_3 形成直线构型为稳定几何构型^[3]。然而对于 H_4 , 因为存在直线型、正方形和正四面体三种构型, 学生很难理解直线型、正方形和正四面体的能级高低顺序。在本文中, 把应用于离域大 π 体系的简单 Hückel 分子轨道理论(SHMO)的应用范围推广, 借用 SHMO 法半定量地计算 H_4 的三种几何构型的能级, 根据众所周知的体系能量永远保持最低态的规律来帮助学生更好地理解不同价态 H_4 的几何构型。

1 SHMO 的推广应用

SHMO 理论是结构化学课程中一个非常重要的知识点, 是一种定性的量子化学计算方法, 在不

同版本的《结构化学》书中, SHMO 理论主要用来处理 p 轨道为主构成的离域大 π 体系, 以变分原理为基础, 根据 Hückel 假设简化久期方程, 从而求出体系的分子轨道和轨道能量^[4-6]。那么 SHMO 可以用来处理非离域体系吗?

例如丁烷 C_4H_{10} , 原子间成键形成的是非离域键, 在丁烷 C_4H_{10} 中, 每个 C—C 键均是以 C 的 sp 杂化轨道形成 σ 键, 这样的非离域体系可以用 SHMO 理论计算其轨道波函数和能量吗? 在这里, 我们只考虑 C_4H_{10} 中的 C—C 键, 不考虑 C—H 键, 每一个 C 贡献一个 sp 杂化轨道 ϕ 线性组合形成分子轨道, 可以把形成的分子轨道写成 $\psi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4$, 其中下角标 1、2、3、4 代表 C 原子的序号, 按照从左往右依次排列。根据变分原理, 可以写出久期方程, 如下:

$$\begin{bmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = 0$$

依然根据 Hückel 假设, 假设其中 $H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = H_{ii} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_i d\tau = \alpha$

$$H_{ij} = \begin{cases} \beta & (i \text{ 与 } j \text{ 相邻}) \\ 0 & (i \text{ 与 } j \text{ 不相邻}) \end{cases}$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

与丁二烯离域大 π 体系的久期方程对比, 丁烷的久期方程中最大的差别是库伦积分(简写成 α) 的数值。在丁二烯离域大 π 体系中, 我们把其库伦积分表示为 α_1 , 其数值大约为 p 轨道的能量, 但在非离域体系丁烷中, 库伦积分 α 的数值大约为 sp 杂化轨道的能量。根据杂化轨道能级趋于相近的原理^[3]: $\alpha < \alpha_1$, 故推测丁烷的分子轨道能量小于丁二烯分子, 丁烷的稳定性高于丁二烯, 事实也确实如此。由此可见, 当多原子分子链间原子成键方式相同时, 可以采用 SHMO 法来进行近似的计算。下面, 以 SHMO 法计算理想化的 H_4 分子。

2 H_4 分子的 SHMO 的处理

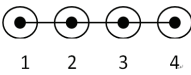
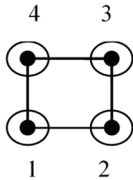
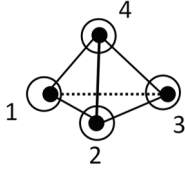
H_4 分子是一种理想化体系, 在这个体系中 4 个氢原子可能形成三种几何构型, 分别是直线构型、正方形构型和正四面体构型。采用 SHMO 法处理 H_4 分子, H 原子的外层轨道只有 $1s$ 轨道存在电子, 4 个 H 原子之间以 $1s$ 轨道头对头的方式成键, 按照原子轨道线性组成分子轨道的原则形成分子轨道, 如下式:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

其中 ϕ_i 为 H 原子的 $1s$ 原子轨道, ψ 为分子轨道。不同几何构型下, SHMO 处理后得到的久期方程的形式以及轨道能量见表 1。

由表 1 可见, 对于理想分子 H_4 , 体系内存在 4 个电子, 分子呈直线型时分子的能量最低, 这与文献^[7]关于 H_4 属于 D_{2d} 点群的推测不一致。由于目前无法用实验方法确定 H_4 的空间构型, 从轨道能量角度方面考虑, H_4 有可能形成直线型; 当 H_4 分子失去一个电子形成 H_4^+ 离子时, 形成正四面体构型可使体系的能量最低, 这与文献^[8]中 H_4^+ 离子的能量计算结果相一致。当 H_4 分子失去两个电子形成 H_4^{2+} 离子时, 形成正四面体构型体系的能量最低; 当 H_4 分子得到一个或两个电子形成 H_4^- 和 H_4^{2-} 离子时, 形成正方形构型体系的能量最低。目前尚未观察到 H_4^{2+} 、 H_4^- 和 H_4^{2-} 离子, 因此对它们的空间构型也均是猜测, 本文对其进行详细的讲解计算, 主要是为了帮助学生理解 Walsh 规则。

表1 H₄分子及其离子的可能几何构型及 SHMO 处理后得到的久期方程和轨道能量*

分子构型	直线型	正方形	正四面体
			
久期方程	$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} = 0$	$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} = 0$	$\begin{bmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 1 & 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{bmatrix} = 0$
4 条分子轨道能量 E	$E_4 = \alpha - 1.618\beta$ $E_3 = \alpha - 0.618\beta$ $E_2 = \alpha + 0.618\beta$ $E_1 = \alpha + 1.618\beta$	$E_4 = \alpha - 2\beta$ $E_2 = E_3 = \alpha$ $E_1 = \alpha + 2\beta$	$E_2 = E_3 = E_4 = \alpha - \beta$ $E_1 = \alpha + 3\beta$
H ₄ ²⁺ (2e) 轨道能量 E	3.236β	4β	6β
H ₄ ⁺ (3e) 轨道能量 E	3.854β	4β	5β
H ₄ (4e) 轨道能量 E	4.472β	4β	4β
H ₄ ⁻ (5e) 轨道能量 E	3.854β	4β	3β
H ₄ ²⁻ (6e) 轨道能量 E	3.236β	4β	2β

* $\chi = (\alpha - E)/\beta$, α 设为零点能, β 为负值^[3,4]

3 结语

SHMO理论是一种简单、有效的研究分子结构、性能的方法,它不仅仅应用于离域大 π 体系,也可以应用于原子间成键方式相同的非离域体系,例如H₄,可以计算非离域化合物的轨道能量,再由能量最低原理可以推测化合物的几何构型。然而对于原子间成键方式不同的化合物,暂时无法应用SHMO法对其进行计算,亦无法计算电子密度,判断化学反应位置等。

参 考 文 献

- [1] 冯宝义, 李笃. 哈尔滨工业大学学报, **1982**, No. 4, 55.
- [2] 甘昌汉. 太原科技大学学报, **1983**, No. 2, 4.
- [3] 炳瑞. 结构化学(多媒体版·第2版). 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [4] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2008.
- [5] 苏双全, 阎德竟. 化学通报, **1991**, No. 1, 51.
- [6] 郭洪, 孙成科, 林雪飞, 余仕问. 曲靖师范学院学报, **2008**, 27 (6), 1.
- [7] 何敬刚. 原子与分子物理学报, **1994**, 11 (4), 438.
- [8] 李萍, 殷骅, 苟清泉, 缪竞威. 原子与分子物理学报, **1999**, 16 (2), 275.