

苯型烃的 HMO-VB 理论分析

朱宏耀 江元生*

(吉林大学理论化学研究所, 长春, 130023)

通过自旋相关分析, 以投影 Hückel 波函数为近似基态波函数, 计算了苯型烃的双电子自旋交替几率, 与实验键长及前人的计算键长作了比较, 给出了对基态波函数贡献最大的 Kekulé 结构, 其结果与共轭圈规则一致。

关键词: 苯型烃, 分子轨道理论, 价键理论。

过去几十年, 分子及固体电子结构的理论化学计算发展迅速, 已建立了一系列系统的计算方法^[1]。与此同时, HMO(简单分子轨道)理论和 VB(价键)理论, 即 Heisenberg-Dirac 模型仍吸引着人们的兴趣, 两者均建筑在紧邻作用的基础上, 广泛用于理解和总结共轭分子结构与性质的规律。MO 法与 VB 法的孰优孰劣曾在量子化学发展过程中引起过激烈争论, 时至今日, 两种理论已相互渗透和结合^[2]。最近, 通过波函数向 VB 组态空间的投影, 用价键结构详细分析了 MO+CI(组态相互作用)下的计算结果, 这种方法已受到广泛的重视^[3]。已经认识到, 在一些情形下, 两种方法可达到同样的目的^[4,5]。

本文中, 把 HMO 波函数向 VB 组态空间展开, 通过双电子自旋相关分析, 讨论了共轭烃能量的定域分割, 其结果与以往基于矩分析的边能量分割相似^[6]。给出了对基态波函数贡献最大的 Kekulé 结构式, 得到与共轭圈规则一致的结论。

HMO 波函数在价键组态空间的投影 共轭体系的 VB 哈密顿为:

$$H = J \sum_{i,j} \left(2s_i \cdot s_j + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

其中 s_i, s_j 表示点原子 i, j 的自旋算符, J 为交换参数, $i-j$ 表示紧邻点对。式(1)即为固体中 Heisenberg-Dirac 的磁相互作用模型哈密顿, 与 Pauling-Wheland VB 模型等价^[7]。例如,

由变分计算得到丁二烯 π 电子的价键基态波函数 Ψ_{VB} 为:

$$\Psi_{VB} = 0.149(|ab\bar{c}\bar{d}| + |\bar{a}bcd|) - 0.558(|a\bar{b}c\bar{d}| + |\bar{a}b\bar{c}d|) + 0.408(|\bar{a}bcd| + |a\bar{b}c\bar{d}|) \quad (2)$$

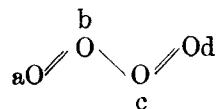
式(2)中 a, b, c, d 为原子轨道, $|a\bar{b}c\bar{d}|$ 为 Slater 行列式(SD), 这样的价键组态称为中性组态, 即每个原子轨道占据一个特定自旋的电子。最近, Alexander 和 Schmalz 通过图形酉群方法对一组苯型烃作了 π 电子 VB 计算, 选取的模型空间为与式(2)类似的中性组态空间^[8]。

HMO 下, 丁二烯的成键分子轨道为^[9]:

$$\begin{cases} \phi_1 = 0.372a + 0.602b + 0.602c + 0.372d \\ \phi_2 = 0.602a + 0.372b - 0.372c - 0.602d \end{cases} \quad (3)$$

Hückel 基态波函数可表示为单 Slater 行列式:

1991 年 6 月 21 日收到。本文为国家自然科学基金资助的课题。



$$\Psi_{\text{HMO}} = |\phi_1 \phi_2 \bar{\phi}_1 \bar{\phi}_2| \quad (4)$$

把 ϕ_i 以式(3)的原子轨道代入(4)式, 得

$$\Psi_{\text{HMO}} = \sum_K C_K^{\text{MO}} \Phi_K \quad (5)$$

式(5)中 Φ_K 表示 VB 法的 SD 组态波函数. 由于 $\{\Phi_K\}$ 为正交归一基, 因此展开系数 C_K^{MO} 为:

$$C_K^{\text{MO}} = \langle \Phi_K | \Psi_{\text{HMO}} \rangle \quad (6)$$

例如, 丁二烯基态波函数 Ψ_{HMO} 的 SD 函数展开式为:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{HMO}} = & (0.0502|ab\bar{c}\bar{d}| + 0.0502|\bar{a}b\bar{c}d| - 0.251|a\bar{b}c\bar{d}| - 0.251|\bar{a}b\bar{c}d| + 0.201|a\bar{b}c\bar{d}| \\ & + 0.201|\bar{a}b\bar{c}d|) + [0.224|\bar{a}a\bar{c}\bar{d}| + 0.100|a\bar{a}\bar{b}d| + 0.112|\bar{a}ab\bar{c}| + 0.112|a\bar{b}\bar{b}d| \\ & + 0.100|\bar{a}b\bar{b}c| + 0.224|a\bar{b}\bar{c}c| + 0.224|a\bar{a}\bar{c}d| + 0.100|\bar{a}ab\bar{d}| + 0.112|a\bar{b}\bar{c}c| \\ & + 0.112|\bar{a}b\bar{b}d| + 0.100|a\bar{b}\bar{b}c| + 0.224|\bar{a}b\bar{c}c| + 0.224|b\bar{b}c\bar{d}| + 0.100|b\bar{c}\bar{c}d| \\ & + 0.112|b\bar{c}\bar{d}d| + 0.112|\bar{a}c\bar{c}d| + 0.100|a\bar{c}\bar{d}d| + 0.224|a\bar{b}d\bar{d}| + 0.224|\bar{b}b\bar{c}d| \\ & + 0.100|\bar{b}c\bar{c}d| + 0.112|\bar{b}c\bar{d}d| + 0.112|a\bar{c}\bar{c}d| + 0.100|\bar{a}c\bar{d}d| + 0.224|\bar{a}b\bar{d}d|] \\ & + \{0.0502|a\bar{a}\bar{b}b| + 0.0502|c\bar{c}\bar{d}d| + 0.251|a\bar{a}\bar{c}c| + 0.251|b\bar{b}d\bar{d}| + 0.201|b\bar{b}\bar{c}c| \\ & + 0.201|a\bar{a}\bar{d}d|\} \end{aligned} \quad (7)$$

式(7)中包括了中性组态(圆括号中全部项)、单离子对组态(方括号项)和双离子对组态(大括号项). 可以看出, Ψ_{HMO} 的 VB 组态展开式中离子组态占有较大的权重, 可能过高地估计了离子态的贡献^[10].

简单 VB 理论的模型空间为中性组态空间^[7], 因而在式(7)中若只保留中性组态项, 得到的近似波函数称为投影 Hückel 波函数, 代表 Ψ_{HMO} 在 VB 模型空间上的投影.

$$P\Psi_{\text{HMO}} = \sum_{K \in \text{中性组态}} C_K^{\text{MO}} \Phi_K \quad (8)$$

例如丁二烯的投影 Hückel 波函数为:

$$P\Psi = 0.112(|ab\bar{c}\bar{d}| + |\bar{a}b\bar{c}d|) - 0.558(|a\bar{b}c\bar{d}| + |\bar{a}b\bar{c}d|) + 0.446(|a\bar{b}c\bar{d}| + |\bar{a}b\bar{c}d|) \quad (9)$$

上式与 VB 波函数(2)式相近, 系数与(7)式不同是为了便于比较采用了非归一化形式. 投影 HMO 波函数已用来定性地讨论某些反铁磁无机固体化合物的自旋有序问题^[11].

自旋相关分析 式(1)的 VB 有效哈密顿可表示为对角算子 H_D 和非对角算子 H_I 之和^[12]:

$$H = H_D + H_I \quad (10)$$

其中:

$$H_D = -J \sum_{i,j} (a_i^+ a_j^+ a_j a_i + a_i^+ a_j^+ a_j a_i) \quad (11a)$$

$$H_I = J \sum_{i,j} (a_i^+ a_j^+ a_j a_i + a_i^+ a_j^+ a_j a_i) \quad (11b)$$

式(11)中 a_i^+ , a_i 分别为 i 点自旋向下的产生算子和自旋向上的湮灭算子. 定义相关算符:

$$C_{k\sigma, l\sigma'} = a_{k\sigma}^+ a_{l\sigma'}^+ a_{l\sigma'} a_{k\sigma} \quad (12)$$

则

$$P_{k\sigma, l\sigma'} = \langle \Psi_{\text{VB}} | C_{k\sigma, l\sigma'} | \Psi_{\text{VB}} \rangle \quad (13)$$

表示在 k 点找到自旋 σ , 同时在 l 点找到自旋 σ' 的条件几率. 当 k, l 两点的自旋相反时, 得到自旋交替的几率为:

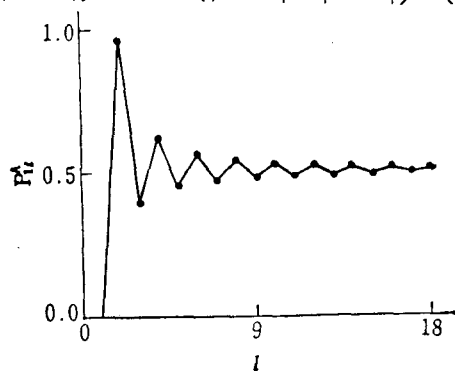


图1 直链共轭多烯 $C_{18}H_{20}$ 的双电子自旋交替几率 $P_{1l}^{(2)}$ 计算值

$$P_{kl}^A = \langle \Psi_{VB} | C_{kl} + C_{kl}^* | \Psi_{VB} \rangle \quad (14)$$

式(14)中上角标 A 表示自旋交替排列. 文献已分析过共轭烃的长程自旋交替有序问题^[12].

由于投影 Hückel 波函数容易得到, 因此本文中我们选用 $P\Psi_{HMO}$ 作为 VB 波函数的近似. 一般说来, $P\Psi_{HMO}$ 不归一化, 故式(14)应代之以:

$$P_{kl}^A = \frac{\langle P\Psi_{HMO} | C_{kl} + C_{kl}^* | P\Psi_{HMO} \rangle}{\langle P\Psi_{HMO} | P\Psi_{HMO} \rangle} \quad (15)$$

由式(15)计算了直链 $C_{18}H_{20}$ 共轭多烯的双电子自旋交替几率. 图 1 表明, 分子有强的自旋交替趋势, 即若原子 1 为 α 自旋, 则紧邻的原子 2 自旋为 β 的几率较大, 同时次紧邻原子 3 的 α 自旋几率较大(β 自旋几率较小), 条件几率 P_{1l}^A 值在渐近值 0.5 附近谐振变化. 渐近值 0.5 表示找到 α 自旋和 β 自旋的几率相等, 即自旋无序的情形. 随着 l 的增大, 振幅逐渐减小, 即随着两点间距离的增大, 自旋相关减弱. 为了比较 $P\Psi_{HMO}$ 近似与 Ψ_{VB} 的一致性, 根据(15)式我们计算了直链辛四烯的相关几率 P_{kl}^A 如图 2 所示. 图 2 中 $P\Psi_{HMO}$ 与 Ψ_{VB} 的计算结果几乎完全重合, 表明 $P\Psi_{HMO}$ 是 VB 波函数的好近似. 前者是在单电子近似下得到的, 相应的 P_{kl}^A 值虽略微低于 Ψ_{VB} 的结果, 但由于其处理简单, 可用以代替 Ψ_{VB} 作有关计算.

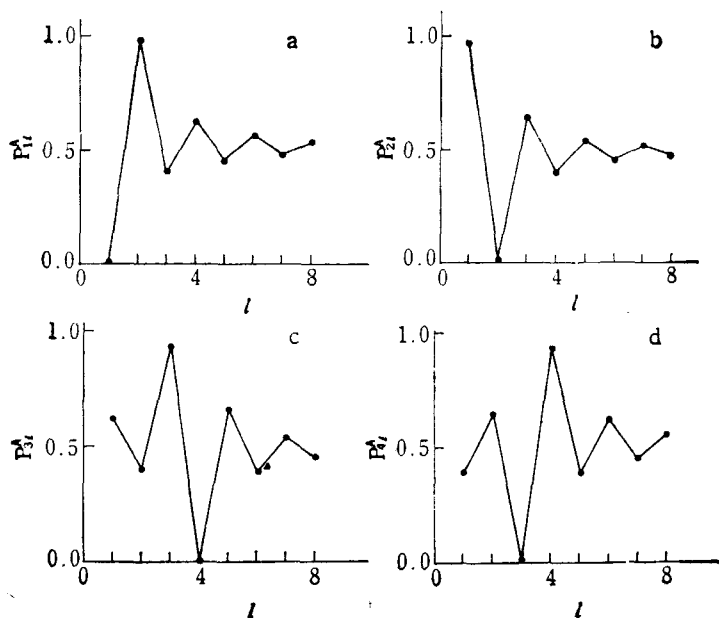


图 2 辛四烯的自旋交替几率

(a) 为 P_{1l}^A ; (b) 为 P_{2l}^A ; (c) 为 P_{3l}^A ; (d) 为 P_{4l}^A

能量的定域分割和键长 通过 π 电子总能量的矩展开, 已对总能量 E_π 作了点分割、边分割和环分割几种不同的划分^[9], 它们分别反映分子的位活性, 键活性和局域芳香性. 在总能量的边分割中, E_π 表示为:

$$E_\pi = N\alpha_0 + \sum_e E_e \quad (16)$$

其中 E_e 表示边能量. 由 E_e 的片断加和数值分析给出了与实验相符的键长规则.

双中心双电子问题(例如: H_2 分子、乙烯 π 电子)的 VB 处理给出的单态和参态波函数 $\Psi_{S,m}$ 分别为:

$$\Psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1^\dagger a_2 - a_1^\dagger a_2) |0\rangle \quad (17a)$$

$$\Psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1^\dagger a_2 + a_1^\dagger a_2) |0\rangle \quad (17b)$$

因而共轭分子中 (i, j) 两点间的自旋交替几率 P_{ij}^A 应分解为找到 (ij) 为单态的几率 P_{ij}^S 和找到 (ij) 为叁态 ($S_z=0$) 的几率 P_{ij}^T 之和:

$$P_{ij}^A = P_{ij}^S + P_{ij}^T \quad (18a)$$

其中

$$P_{ij}^S = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2} (a_i^\dagger a_j^\dagger - a_i^\dagger a_j^\dagger) (a_j a_i - a_j a_i) \right| \Psi \right\rangle \quad (18b)$$

$$P_{ij}^T = \left\langle \Psi \left| \frac{1}{2} (a_i^\dagger a_j^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) (a_j a_i + a_j a_i) \right| \Psi \right\rangle \quad (18c)$$

已知 P_{ij}^S 与 P_{ij}^A 存在线性关系^[12]:

$$P_{ij}^S = (3P_{ij}^A - 1)/2 \quad (19)$$

对共轭烃而言, 一级近似下所有的键是等同的, 则基态 Ψ_{VB} 的能量表达式为:

$$E_\pi = \left\langle \Psi \left| J \sum_{i,j} \left(2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + \frac{1}{2} \right) \right| \Psi \right\rangle = \langle \Psi | H_D + H_I | \Psi \rangle = -J \sum_{i,j} P_{ij}^S \quad (20)$$

因此, 与矩分析类似, 我们可以把能量 E_π 按照边能量作定域分割.

为了衡量 π 键的强度, Pauling 根据 Kekulé 共价结构定义了 VB 理论下分数键级的概念^[13]; Coulson 建议了 MO 理论下的键级^[14]. 实验上, 键强与键长相关, 因而曾建议过一些从键级预测键长的经验公式^[15]. 由式(15)我们计算了萘、蒽、菲和四环 CATA-苯型烃中紧邻点对的自旋交替几率 P_{ij}^A 如图 3 所示. 通过对实验键长数据的拟合, 得到键长 R_{ij} 与 P_{ij}^A 的线性关系如图 4a 所示. 为了比较, 图 4b 中绘出了在 PPP 近似下由 SCF-MO 求得的键长^[16]与 P_{ij}^A 的关系. 虽然本文的计算是在 HMO 水平、等键长假定下完成的, 但 P_{ij}^A 与实验键长相关很好, 如作自洽迭代, 计算结果会有进一步的改善.

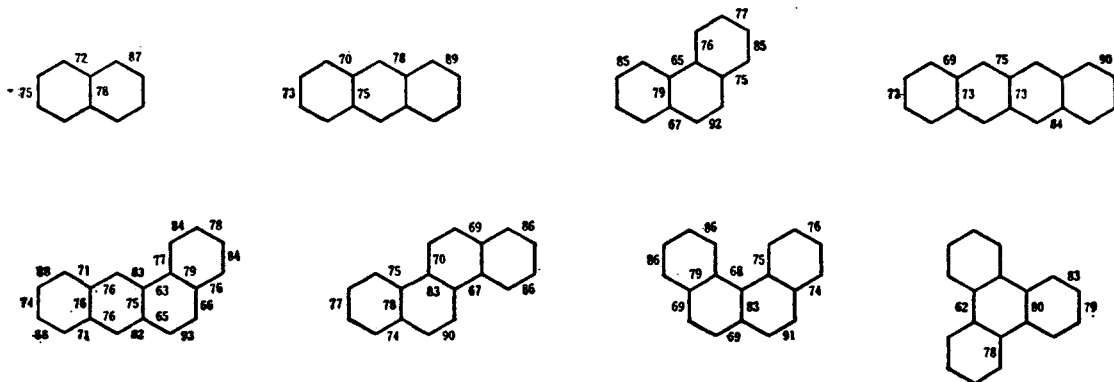


图 3 CATA-苯型烃的 P_{ij}^A 值(图中数值为 $100 \cdot P_{ij}^A$)

最近, Randić 等人通过 PPP 键级与 HMO 键级的差值分析指出了对基态波函数贡献最大的 Kekulé 结构的结构特征^[17], 以共轭圈规则表述为: “在所有的 Kekulé 共价结构中, 最重要的结构包含了最大数目的最小 $(4n+2)$ 共轭圈”. 自旋交替几率 P_{ij}^A 的大小表明了 (ij) 作用的强弱, 它与键长成反比, 定性地反映了 (ij) 键的双键成分. 图 3 中的 P_{ij}^A 值较大的键如用双键标出, 则得到相应分子的一种(或两种) Kekulé 结构如图 5 所示, 它们正是满足 Randić 共

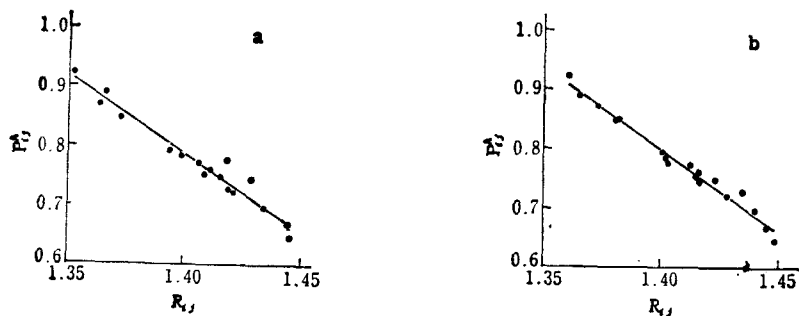


图4 (a) P_{ij}^A 与实验键长 R_{ij} 的关系
(b) P_{ij}^A 与 PPP 法计算键长的关系

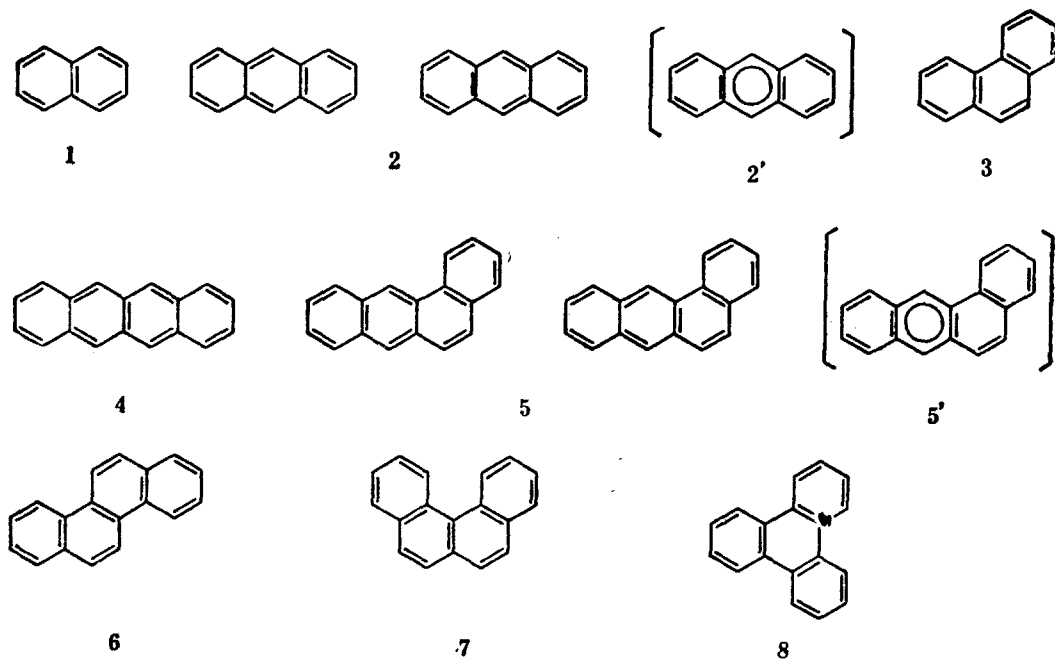


图5 对基态贡献最大的 Kekulé 结构

轭圈规则的对基态贡献最大的 Kekulé 结构, 其中 2', 5' 中的圈表示这样的结构有两个。

参 考 文 献

- [1] Szabo, A.; Ostlund, N. S., "Modern Quantum Chemistry", MacMillan, New York, 1982.
- [2] Epiotis, N. D., *Lecture Notes Chem.*, 1982, 29, 1.
- [3] Hibtory, P. C., "Valence-Bond Theory and Chemical Structure", ed. by Klein, D. J.; Trinajstić, N., Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 221.
- [4] Klein, D. J., *Pure Appl. Chem.*, 1983, 25, 299.
- [5] Lee, S., *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 2732; 2734.
- [6] Jiang, Y.; Zhang, H., *Theor. Chim. Acta*, 1989, 75, 279.
- [7] Klein, D. J., "Topics in Current Chemistry", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990.
- [8] Alexander, S. A.; Schmalz, T. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 6933.
- [9] 唐敖庆, 江元生, 鄢国森, 戴树珊, "分子轨道图形理论", 科学出版社, 北京, 1980, 第 223 页。
- [10] 唐敖庆, 杨忠志, 李前树, "量子化学", 科学出版社, 北京, 1982, 第 158 页。
- [11] Lee, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 6777.
- [12] Maynaud, D.; Said, M.; Malrien, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5244.
- [13] Pauling, L.; Brockway, L. O., *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2705.

- [14] Coulson, O. A., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1939**, 169, 413.
- [15] 朱永, 韩世纲, 朱平仇, “量子有机化学”, 上海科学技术出版社, 上海, **1983**, 第 78 页.
- [16] Dewar, M. J. S. 著, 戴树珊, 刘有德译, “有机化学分子轨道理论”, 科学出版社, 北京, **1977**, 第 216 页.
- [17] Randic, M.; Plavsic, D.; Trinajstić, N., *Int. J. Quantum Chem.*, **1990**, 37, 437.

Localized Structure of Benzenoid Hydrocarbons Based on Spin-Spin Correlation Analysis

Zhu, Hong-Yao Jiang, Yuan-Sheng*

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract

By means of projection Hückel wave function, probability for two electrons spin alternation of benzenoid hydrocarbons have been calculated. Linear relations between spin alternation probability and C—C experimental bond lengths and calculating ones have been obtained. The result is satisfactory. The most important Kekulé valence structures have been given for ground state wave functions of benzenoid hydrocarbons, which is coincident with that obtained by conjugated circuits rule.