

HMO 系数的求解公式

管仕斌

【摘要】本文详细地推导出了求解共轭烯烃的 HMO 系数的公式。这个公式无论是对直链共轭体系、支链共轭体系,或是环状共轭体系都普遍适用。

关键词: HMO 系数 行列式 余因子

0 引言

在对以分子中有离域 π 键为特征的共轭分子的各种处理方法中,以休克尔分子轨道法(HMO 法)的近似处理方法最为简单和直观。虽然 HMO 法比较粗糙,只具有定性的或至多不过是半定量的特征^[1],但由它所推引出的离域 π 键分子轨道(以下简称 HMO)和离域能等概念,以及由 HMO 所构筑起的分子图,在解释共轭分子的结构、研究共轭分子的静态性质以及预测反应方向等诸方面,取得了很大成功,起着指导性作用。

尽管 HMO 法比较简单,但要具体求解出 HMO 却比求出离域 π 键键能和离域能困难得多。就连最简单而又最典型的丁二烯分子,一般都只列出其结果,而未说明具体求解方法。笔者虽曾指出了某教材对丁二烯 HMO 的不正确的求解方法,分析了其缺陷所在,从而提出了具体求解方法^[2],但这只是针对某个别共轭分子。

实际上,共轭分子的 HMO 的求解,主要就是求出 HMO 中的系数,本文根据有关文献,推出共轭多烯 HMO 系数的求解公式。

1 公式的推出

对于含 n 个 C 原子的共轭多烯,无论它是直链的或支链的,亦或是成环状的,都可用定域键模型构成 σ 骨架,然后根据 LCAO 法写出 HMO 的试探函数

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \cdots + C_n\phi_n \quad (1)$$

应用线性变分法处理,总可以建立起一个含有 n 个未知数(HMO 系数 $C_1, C_2, \cdots, C_n$)和 n 个线性方程的方程组:

$$\left. \begin{aligned} a_{11}c_1 + a_{12}c_2 + \cdots + a_{1n}c_n &= b_1 \\ a_{21}c_1 + a_{22}c_2 + \cdots + a_{2n}c_n &= b_2 \\ a_{n1}c_1 + a_{n2}c_2 + \cdots + a_{nn}c_n &= b_n \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

如果这个方程组是个非齐次的线性方程组(即式中的 $b_1, b_2, \cdots, b_n$ 中至少有一个不等于零), 则可用克莱姆(Cramer)法则来求解^[3], 其解可表示为

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= \frac{\Delta_{c_1}}{\Delta} \\ c_2 &= \frac{\Delta_{c_2}}{\Delta} \\ &\cdots \\ c_n &= \frac{\Delta_{c_n}}{\Delta} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

其中 $\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$

$\Delta_{c_1}, \Delta_{c_2}, \cdots, \Delta_{c_n}$ 分别是将(2)式中未知数($c_1, c_2, \cdots, c_n$)前的系数所组成的行列式 Δ 中的第1列、第2列、 $\cdots$ 第 n 列的元素因常数列 $b_1, b_2, \cdots, b_n$ 代换所得的行列式。显然, 如果 $\Delta \neq 0$, 则只能求得有限的 $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 值。这样, 问题就得到了解决。

但是, 对共轭分子, 我们所建立起的称之为久期方程的方程组是一个齐次线性方程组(即(2)式中的 $b_1, b_2, \cdots, b_n$ 全部为零):

$$\left. \begin{aligned} a_{11}c_1 + a_{12}c_2 + \cdots + a_{1n}c_n &= 0 \\ a_{21}c_1 + a_{22}c_2 + \cdots + a_{2n}c_n &= 0 \\ \cdots &\cdots \\ a_{n1}c_1 + a_{n2}c_2 + \cdots + a_{nn}c_n &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

如果 $\Delta \neq 0$, 则应用克莱姆法则求得的平凡解是

$$c_1 = c_2 = \cdots = c_n = 0$$

这个解称为零解, 显然, 这个零解对我们来说是毫无兴趣的, 故又称它为无义解。因此, 要使含有 n 个未知数和 n 个齐次线性方程的这个久期方程有非零解, 必须久期行列式为零, 即

$$\Delta = 0$$

现在的问题是: 当 $\Delta = 0$ 时, 又怎样来求解这一齐次线性方程组从而得出 $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 呢? (这里当然不能应用克莱姆法则, 因为克莱姆法则应用于此处将得到毫无意义的不定式。)

我们可以考虑这样一种情况: n 个未知数($c_1, c_2, \cdots, c_n$)中有 $(n-1)$ 个未知数可用另一个未知数(例如 c_1)来表示^[4]。为了求解(4)式, 我们假定 c_1 为某一常数, 则将(4)式中每个方程的第一项移到方程的右边就得到

$$\left. \begin{aligned} a_{12}c_2 + a_{13}c_3 + \cdots + a_{1n}c_n &= -a_{11}c_1 \\ a_{22}c_2 + a_{23}c_3 + \cdots + a_{2n}c_n &= -a_{21}c_1 \\ \cdots &\cdots \\ a_{n2}c_2 + a_{n3}c_3 + \cdots + a_{nn}c_n &= -a_{n1}c_1 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

现在只有 $(n-1)$ 个未知数($c_2, c_3, \cdots, c_n$), 而有几个方程。这几个方程并非都是独立的, 独立的方程只有 $(n-1)$ 个, 另一个是多出的。因此我们可以弃去(5)式中的第一个方程, 使之成为

$$C_j = \frac{(C_j/C_1)}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (C_j/C_1)^2}} \quad (9)$$

因此,各未知数 C_j 可通过(9)式而由“比值”求得。

2 结论与讨论

(7)式和(9)式是本文的结论。它们对于只要是由 C 原子所组成的共轭体系(无论直链、支链或环状)都是普通适用的。

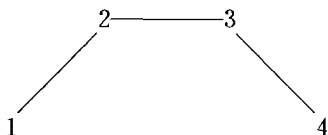
只要余因子 $A_{11} \neq 0$, 就可根据(7)式求得各 HMO 系数 C_j 与 C_1 的比值 c_j/c , 再算出它的平方值 $(c_j/c)^2$, 然后代入(9)式即可得出各 HMO 系数。

如果余因子 $A_{11} = 0$, 则须另当别论, 因为代入(7)式得 c_j/c 为不定比值。

3 应用举例

【例】 求丁二烯的 HMO

解: 丁二烯 σ 骨架为



根据休克尔假定, 并令 $X = \frac{\alpha - E}{\beta}$, 可直接写出久期行列式

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 0 & 0 \\ 1 & X & 1 & 0 \\ 0 & 1 & X & 1 \\ 0 & 0 & 1 & X \end{vmatrix} = 0$$

解此久期行列式可得 X 的四个根为

$$\left. \begin{aligned} X_1 &= -1.618 \\ X_2 &= -0.618 \\ X_3 &= 0.618 \\ X_4 &= 1.618 \end{aligned} \right\}$$

根据 $\frac{C_j}{C_1} = \frac{A_{1j}}{A_{11}}$, 得

$$\frac{C_1}{C_1} = 1$$

$$\frac{C_2}{C_1} = (-1)^{1+2} \frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix}} = -\frac{X^2-1}{X^3-2X}$$

$$\frac{C_3}{C_1} = (-1)^{1+3} \frac{\begin{vmatrix} 1 & X & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & X \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix}} = -\frac{X}{X^3-2X}$$

$$\frac{C_4}{C_1} = (-1)^{1+4} \frac{\begin{vmatrix} 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} X & 1 & 0 \\ 1 & X & 1 \\ 0 & 1 & X \end{vmatrix}} = -\frac{1}{X^3-2X}$$

分别将 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 之值代入以上几式,求得各 C_j/C_1 之值,然后再代入 $C_j = \frac{C_j/C_1}{\sqrt{\sum_{j=1}^4 (C_j/C_1)^2}}$,就得 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 之值,如下表所示。

$$\sqrt{\sum_{j=1}^4 (C_j/C_1)^2}$$

	j	1	2	3	4
$X_1 = -1.618$	C_j/C_1	1.000	1.618	1.618	1.000
	$(C_j/C_1)^2$	1.000	2.618	2.618	1.000
	C_j	0.372	0.602	0.602	0.372
$X_2 = -0.618$	C_j/C_1	1.000	0.618	-0.618	-1.000
	$(C_j/C_1)^2$	1.000	0.382	0.382	1.000
	C_j	0.602	0.372	-0.372	-0.602
$X_3 = 0.618$	C_j/C_1	1.000	-0.618	-0.618	1.000
	$(C_j/C_1)^2$	1.000	0.382	0.382	1.000
	C_j	0.602	-0.372	-0.372	0.602
$X_4 = 1.618$	C_j/C_1	1.000	-1.618	1.618	-1.000
	$(C_j/C_1)^2$	1.000	2.618	2.618	1.000
	C_j	0.372	-0.602	0.602	-0.372

于是,丁二烯的 HMO 为

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4 \\ \psi_2 &= 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4 \\ \psi_3 &= 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4 \\ \psi_4 &= 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4 \end{aligned} \right\}$$

参 考 文 献

- 1 苏双全, 阎德意. 化学通报, (1), 51(1991)
- 2 管仕斌. 衡阳师专学报(自然科学). 8(1), 62(1990)
- 3 [英] D. M 希尔斯特著, 清华大学化学教研组译. 《化学数学》. 人民教育出版社, 216(1979)
- 4 同[3]. 218(1979)
- 5 中国矿业学院数学教研组编. 《数学手册》第二版. 科学出版社, 8(1980)

THE FORMULA FOR FINDING THE HMO COEFFICIENTS OF THE CONJUGATE OLEFIN

Guan Shibin

ABSTRACT

In this paper, the author deduces out the formula Which find the HMO coefficients of the conjugate Olefin. This formula universally apply to the straight chain system, the branched chain system or loop Chain system.

Key words: HMO Coefficients determinant Complementary divisor