

非交替烃HOMO、LUMO、 LOMO 能量计算

陈尔霆

(沈阳化工学院)

本文将前文^[1,2]建议的直接计算交替烃HOMO(最高占据分子轨道)、LUMO(最低未占分子轨道)能量的方法推广到非交替烃。在HMO近似内,对非交替烃分子的邻接矩阵联合应用逆迭代和Rayleigh商,只需迭代一次就能得到该分子HOMO(或LUMO)能量的足够精确的结果。文中提出了计算的格式,说明了选择初始变分函数的原则。用这种方法,计算了30个分子的前线轨道^[3]能量,平均误差为0.002 β 。

本文提出了计算LOMO(最低占据分子轨道)能量的拓扑公式,它同时适用于交替烃和非交替烃,其计算精度要优于文献中曾经报道过的结果。

用例子说明了方法的应用。

在分子电离、电子激发和化学反应的理论中,都要涉及到HOMO、LUMO的作用^[3-6],讨论同系列分子的热力学、动力学稳定性也要研究HOMO、LUMO、LOMO能级的高低^[7,8],即使在HMO近似内,共轭分子的某些性质,如氧化还原的半波电位、紫外光谱的P带频率、电离能等也依赖于这些轨道能量的大小。可见,不做整个分子的量子化学计算,而直接计算HOMO、LUMO、LOMO的Hückel能量是有意义的。曾经提出过各种计算交替烃分子上述轨道能量的公式^[9,10]。前文^[1,2]通过对邻接矩阵的逆矩阵的变分,提出了计算HOMO、LUMO能量的方法,并给出若干交替烃同系列HOMO能量的拓扑公式。将这个方用于非交替烃,则计算精度较差。原因在于Dewar数集合^[2]不再是一个好的试探向量。同时,所得到的能量正负号不确定。

本文将上述方法推广到非交替烃。在计算非交替烃前线轨道(HOMO或LUMO)能量时,该法从邻接矩阵开始,联合应用逆迭代和Rayleigh商,并适当地选择初始向量,使得计算过程具有一次迭代的性质。计算中只需迭代一次,就能得到相当精确的结果。曾用这种方法计算过三十多个非交替烃分子,平均误差为0.002 β 。对LOMO能量,我们利用迭代法导出了一个普遍的计算公式,这个公式同时适用于交替烃和非交替烃,有明确的拓扑意义。其计算精度要优于文献^[10]中报道过的公式。

非交替烃HOMO(或LUMO)能量的计算公式为

$$\left. \begin{aligned} A^{-1}y^{(\nu)} &= y^{(\nu+1)} \\ \lambda^{(\nu)} &= \frac{[y^{(\nu)}]^H H y^{(\nu)}}{[y^{(\nu)}]^H A^{-1} y^{(\nu)}} \end{aligned} \right\} \nu = 0, 1 \quad (1)$$

式中, A^{-1} 是所研究分子的邻接矩阵 A 的逆矩阵; $y^{(\nu)}$ 是第 ν 个迭代向量; $[y^{(\nu)}]^H$ 是 $[y^{(\nu)}]$ 的转置。 ν 只取两个值: 0 和 1, 表明只需重复计算一次。

第 0 个迭代向量可以这样选择

$$[y_i^{(0)}] = \sum_j |a_{kj}| \quad (2)$$

分量的正负号与 A^{-1} 中有

$$\max \sum_j |a_{kj}| \quad (3)$$

的行中各个元素的符号相同。

其中 $[y_i^{(0)}]$, 表示第 0 个迭代向量的第 k 个分量; a_{kj} 为 A^{-1} 中第 k 行, 第 j 列的元素。max 为最大值。

共轭体系是否存在非键轨道容易判断^[11]。其它情况 A 非奇, 而 A^{-1} 存在。由于 A^{-1} 是对称矩阵, 故迭代是立方收敛的^[12]。非交替烃的 A^{-1} 常是稀疏的, 则收敛更快^[13]。

这样得到的能量值是属于 HOMO, 还是属于 LUMO, 由 λ 值的符号确定。由于本文的邻接矩阵 A 采用图论^[14]的定义, 所以由公式 (1) 得到的 λ 值, 正号属于 HOMO, 负号属于 LUMO。

例如, 次甲基环丙烯



$$A^{-1} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

按 (2)、(3) 式选择

$$[y^{(0)}]^H = [5, 1, -2, -2]$$

代入 (1) 式得

$$[y^{(1)}]^H = [15, 5, -7, -7]$$

$$\lambda^{(1)} = 0.311$$

与 HMO 计算值相同。

为了进一步地加速收敛, 可以使用前文^[1]中的 (1) 式。所得到的能量是属于 HOMO 还是 LUMO, 需由本文公式 (1) 中 $\lambda^{(0)}$ 值的正负号确定。

为了计算 LOMO 能量, 需直接对邻接矩阵 A 进行迭代运算。对于纯碳体系, A 的矩阵元恒有

$$a_{ij} \geq 0 \quad (4)$$

并且由于 LOMO 的波函数是 Hamilton 算符 H 的全对称函数, 而有

$$y_k \geq 0 \quad (5)$$

应用公式 (2) 得到

$$y_i^{(0)} = d_k \quad (6)$$

其中, d_k 表示第 k 个原子的支化度^[14], 即与原子 k 邻接的原子个数。故初始迭代向量的选择有明确的拓扑意义。

如果一个矩阵, 具有两个绝对值相等、符号相反的特征值时, 迭代得到的近似值将在这两个特征值之间振荡。但是, 对交替烃, 由于 (4) 式和 (5) 式成立, 情况将不会这样。因此上述方法可以同时应用于交替烃与非交替烃。其计算格式为

$$\left. \begin{aligned} Ay^{(v)} &= y^{(v+1)} \\ \lambda^{(v)} &= \left\{ \frac{[y^{(v+1)}]^H y^{(v+1)}}{[y^{(v)}]^H y^{(v)}} \right\}^{\frac{1}{2}} \\ y_i^{(0)} &= d_k \end{aligned} \right\} \quad n=0, 1 \quad (7)$$

式中符号的意义如前述。例如, 联环丙烯



使
则

$$\begin{aligned} [y^{(0)}]^H &= (2, 2, 3, 3, 2, 2) \\ [y^{(2)}]^H &= (12, 12, 17, 17, 12, 12) \\ \lambda^{(1)} &= 2.414 \end{aligned}$$

与HMO计算值相同。

轮烯



N 为原子数。易知 A 是循迴矩阵, 分子中每个原子的支化度相同。选择

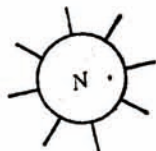
$$y_i^{(0)} = 2$$

由 (7) 式得到轮烯LOMO能量

$$\lambda = 2$$

这说明, 原子数不同的各种轮烯, 都有相同的LOMO能量。这种分子的封闭公式已经得出^[14]。

幅向多烯烃



分子中原子可以分成两类: 环上原子为一类, 其它原子为另一类。前一类原子的支化度是3, 后一类原子的支化度为1。于是将两类原子分别编号, 得到

$$[y^{(0)}]^H = (3, 3, \dots, 1, 1, \dots)$$

$$[y^{(1)}]^H = (7, 7, \dots, 3, 3, \dots)$$

$$\lambda^{(1)} = 2.414$$

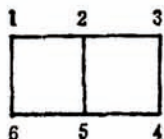
与HMO计算值相同。这也说明, 含不同数目原子的各种幅向多烯烃分子, 具有相同的LOMO能量。

对纯碳体系, 用上述方法可以导出计算共轭分子 LOMO 能量的普遍公式

$$\lambda = \left[\frac{\sum_{k=1}^N \left(d_k^2 + \sum_{i=k\pm 2} d_{ki} \right)^2}{\sum_{k=1}^N \left(\sum_{i=k\pm 1} d_{ki} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$i = k \pm 1$ 及 $i = k \pm 2$ 分别表示 i 是从原子 k 出发, 走一步和走两步所到达的原子的个数^[14]。求和遍布分子中的所有原子。计算中需要注意, 如果通过不同途径, 由 k 走两步到达同一原子 i , 应当重复计算。

G. G. Kati 曾经提出过计算 LOMO 能量的公式^[10], 它是本文公式 (7) 中的 $\lambda^{[0]}$ 。显然, 公式 (8) 更为精确。(8) 的使用相当简单, 只要数出每个原子的第一邻居和第二邻居^[14]数, 然后进行一般的代数运算即可。例如并环丁二烯分子



只有两类原子。编号为 2、5 的原子, 支化度是 3, 其余原子的支化度是 2。原子 2 的第一邻居是原子 1、3、5, 它们的支化度分别是 2、2、3; 第二邻居是 6、6、4、4, 支化度为 2、2、2、2。同一个原子 6 或 4 算了两遍, 是因为从原子 2 走两步到达 6 经过了两条不同的途径: $2 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ 及 $2 \rightarrow 1 \rightarrow 6$ 。对支化度为 2 的原子进行相似的处理。例如, 原子 1, 第一邻居是 2、6, 支化度为 3、2; 第二邻居是 5、5、3, 支化度为 3、3、2。代入 (8) 式, 得到

$$\lambda = 2.414$$

与 HMO 计算值相同。

附录 公式 (8) 的推导

设一个纯碳共轭分子的邻接矩阵

$$A = (a_{ij}) \quad a_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \pm 1 \\ 0 & \text{其它} \end{cases}$$

取初始变分向量 $y^{(0)}$ 的分量

$$y_k^{(0)} = d_k$$

代入

$$Ay^{(0)} = y^{(1)}$$

则

$$y_k^{(1)} = \sum_{i=k\pm 1} d_{ki}$$

将

$$[y^{(1)}]^H = \left(\sum_i d_{1i}, \sum_i d_{2i}, \dots \right)$$

代入

$$Ay^{(1)} = y^{(2)}$$

得

$$y_k^{(2)} = \sum_{j=k\pm 1} \sum_{i=j\pm 1} d_{kji}$$

于是

$$\lambda = \left[\frac{\sum_k \left(\sum_{\substack{j=k\pm 1 \\ i=j\pm 1}} d_{kji} \right)^2}{\sum_k \left(\sum_{i=k\pm 1} d_{ki} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-1})$$

由

$$j = k \pm 1, \quad i = j \pm 1$$

得到

$$i = \begin{cases} k \\ k \\ k \pm 2 \end{cases}$$

于是

$$\sum_{\substack{j=k\pm 1 \\ i=j\pm 1}} d_{kji} = d_k^2 + \sum_{i=k\pm 2} d_{ki} \quad (\text{A-2})$$

将 (A-2) 式代入 (A-1) 式, 得到公式 (8)。

江元生教授对本工作提出许多宝贵意见, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 江元生、陈尔霆, 中国科学, 11, 971 (1984)
- [2] Kiang Yuansun and Chen Erting, *Pure and Appl. Chem.*, 2, 283 (1983)
- [3] 福井谦一, “化学反应と电子の軌道” p.24, 丸善株式会社, 1976.
- [4] Fukui, K., “Molecular orbitals in chemistry, physics, and biology” p.531, Löwdin, P.-O., Pullman, B., eds., Academic Press, New York, 1964.
- [5] Streitwieser, A.Jr., “Molecular orbital theory for organic chemists” John Wiley & Sons, New York, 1961.
- [6] Woodward, R.S. and Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 395 (1965)
- [7] Knop, J.V., Trinajstić, N., Gutman, I. and Klasinc, L., *Naturwiss.*, 60, 475 (1973)
- [8] Gutman, I., Ružičić, B., Trinajstić, N. and Wilcox, C.F.Jr., *J. Chem. Phys.* 62, 3399 (1975)
- [9] Gutman, I. and Rouvray, D.H., *Chem. Phys. Lett.*, 62, 384 (1979)
- [10] Hall, G.G., *Mol. Phys.*, 33, 551 (1977)
- [11] Tang Auchin and Kiang Yuansun, *scientia sinica*, 19, 208 (1976)
- [12] Gourlay, A.R. 等著, 唐焕文等译, “矩阵特征问题的计算方法” p.66., 上海科学出版社, 1980.
- [13] Tewarson, R.P. 著, 朱季谏译 “稀疏矩阵”, p.2., 科学出版社, 1981.
- [14] 唐敖庆等 “分子轨道图形理论” 科学出版社, 1980.

EVALUATION OF HOMO, LUMO, LOMO ENERGIES FOR NON-ALTERNANT HYDROCARBONS

Chen Erting

(Shenyang Institute of Chemical Technology)

ABSTRACT

The variational method calculating the Hückel energy of highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) in alternant hydrocarbon species has been modified and extended to one including non-alternant hydrocarbons shown as the following:

$$\left. \begin{aligned} A^{-1} \mathbf{y}^{(\nu)} &= \mathbf{y}^{(\nu+1)} \\ \lambda^{(\nu)} &= \frac{[\mathbf{y}^{(\nu)}]^H \mathbf{y}^{(\nu)}}{[\mathbf{y}^{(\nu)}]^H A^{-1} \mathbf{y}^{(\nu)}} \end{aligned} \right\} \nu = 0, 1$$

The zero iterate vector is selected as following:

$$[\mathbf{y}_k^{(0)}] = \sum_j |a_{kj}|$$

a_{kj} is the element in A^{-1} ; A^{-1} is the inverse of adjacency matrix; $\mathbf{y}^{(\nu)}$ is the ν th iterate vector; $[\mathbf{y}^{(\nu)}]^H$ is the transpose of $\mathbf{y}^{(\nu)}$. ν taken the value of 0, 1 indicates that calculation needs repeating once only.

Within the approximation of HMO theory, enough accurate result of energy of HOMO (or LUMO) has been obtained by using inverse iterate and Rayleigh quotient for the adjacency matrix of a non-alternant hydrocarbon molecule. The process is so well convergent that iterate is required only once. The method of calculation and the rule for selecting the initial trial function are described in this paper. The average deviation of calculation for 30 molecules is 0.002β . In addition, a topological formula of calculating the energy of lowest occupied molecular orbital (LOMO) has been derived mathematically.

Formula for the calculation of energy of LOMO is as following:

$$\left. \begin{aligned} A \mathbf{y}^{(\nu)} &= \mathbf{y}^{(\nu+1)} \\ \lambda^{(\nu)} &= \left\{ \frac{[\mathbf{y}^{(\nu+1)}]^H \mathbf{y}^{(\nu+1)}}{[\mathbf{y}^{(\nu)}]^H \mathbf{y}^{(\nu)}} \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \nu = 0, 1$$

$$\mathbf{y}_k^{(0)} = d_k$$

where d_k is the number of neighboring atoms connected to the k th atom. This formula is suitable for both alternant and non-alternant hydrocarbons and the accuracy of the author's formula is better than that of any similar result ever have been reported in the literature.

The application of the method is illustrated by some examples.