

# 分子轨道图形理论的数学基础

张 福 基

(哈密师范学校)

本文证明了两个数学定理,用以计算共轭分子的本征多项式,从而计算能级,其中第二个定理首先由文献[1]给出.

本文给出的两个计算共轭分子本征多项式的数学定理(将原子改为顶点,键改为边),用以计算任何实对称矩阵的本征多项式.定理 2 是唐敖庆、江元生总结了大量算例而得出的(见文献[1]定理 1, 2),我们所提供的新内容是给出了多个杂原子配成的环对本征多项式的贡献,从而可以处理含任意多个杂原子的情况.定理 1 则完全是新的.

## 一、基本概念

**定义 1.** 共轭分子的本征网络为一四元组

$$N_c = \langle A, E, a, R \rangle,$$

$A$  为原子集合,  $E$  为  $A$  的(无序)点偶集合称为键,  $a$  为  $E$  到一元多项式环  $R$  内的一函数,由下式定义

$$a_{ij} = a((i, j)) = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau, \quad i \neq j, (i, j) \in E,$$

$$a_{ii} = a((i, i)) = \int \phi_i^* H \phi_i d\tau - x,$$

其中  $\phi_i$  是第  $i$  原子的  $P\pi$  原子轨道,  $H$  为哈密顿量.  $a_{ij}$  称键  $(i, j)$  的重量,代表相邻  $P\pi$  原子轨道间的相互作用.  $a_{ii}$  中的积分则近似地反映  $\phi_i$  的能级. 由于相邻的两个  $P\pi$  原子轨道其相互作用相同,有

$$a_{ij} = a_{ji}.$$

将各原子编号为  $1, 2, \dots, n$ . 相应共轭分子的本征网络  $N_c$  的本征多项式定义为

$$(-1)^n \det N_c = (-1)^n \begin{vmatrix} a_{11} - x & a_{12} & a_{13} \cdots a_{1n-1} & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - x & a_{23} \cdots a_{2n-1} & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n-1,1} & a_{n-1,2} & a_{n-1,3} \cdots a_{n-1,n-1} - x & a_{n-1,n} \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} \cdots a_{n,n-1} & a_{nn} - x \end{vmatrix}$$

本文 1976 年 6 月 1 日收到, 1977 年 6 月 28 日收到修改稿.

1) 只要满足此式的方阵其本征多项式均可用本文方法计算.

**定义 2.** 共轭分子本征网络之一键序列呈下形

$$(i_1, i_2), (i_2, i_3), \dots, (i_{k-1}, i_k), (i_k, i_1), \quad k > 2,$$

且各顶点  $i_1, i_2, \dots, i_k$  互异, 称为长度  $k$  之环,  $(i, i)$  称为自环.

**定义 3.** 共轭分子本征网络  $N_c = \langle A, E, a, R \rangle$  之一子网络  $N_s = \langle A_s, E_s, a_s, R \rangle$ , 指的是  $A_s$  为  $A$  之子集,  $E_s$  为顶点在  $A_s$  中的  $E$  的一个子集, 且保持原有重量, 即:

$$a_s((i, j)) = a((i, j)), \quad (i, j) \in E_s.$$

我们今后仍以  $a_{ij}$  表示子网络中之  $a_s(i, j)$ . 又若  $A_s \equiv A$ , 且  $A$  中每一顶点均为某键之端点, 则称  $N_s$  为  $N_c$  之支撑子网络.

**定义 4.** 共轭分子本征网络  $N_c$  之一支撑子网络称为线性的, 若此子网络之键构成且只构成无公共原子的孤立键, 自环与环.

**定义 5.** 对任一共轭分子的本征网络  $N_c$  之一键之集合  $E$ , 定义  $f(E)$  为  $E$  中各键重量之积.

**定义 6.**  $N_s$  为共轭分子本征网络  $N_c$  之一线性支撑子网络,  $l'_{N_s}$  为网络中所含有的环的总数,  $N_s$  中无公共原子之孤立键、环、自环之总数为  $l_{N_s}$ , 则  $N_s$  之重量定义为:

$$M(N_s) = (-1)^{l'_{N_s}} 2^{l'_{N_s}} f(r) [f(E)]^2,$$

其中  $r$  为  $N_s$  中一切环所含键与自环的集合,  $E$  为  $N_s$  中一切孤立键的集合.

注意,  $N_s$  的重量一般为多项式.

例: 萘的本征网络: 先对萘的各碳原子进行如图 1 那样编号.

于是  $A = \{1, 2, 3, \dots, 10\}$ ,

$E = \{(1, 2)(2, 3)(3, 4)(4, 10)(10, 5)(5, 6)(6, 7)(7, 8)(8, 9)(9, 10)(9, 1)\}$ ,

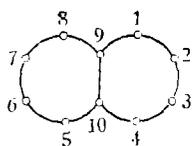


图 1

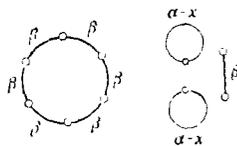


图 2

$\alpha_{ii} = \alpha - x, \alpha_{ij} = \beta, i \neq j$ , 分别由定义 1 中之积分给出. 图 2 给出了一个线性支撑子网络并标出了键之重量. 它由一环  $(5, 6), (6, 7), (7, 8), (8, 9), (9, 10), (10, 5)$  二自环  $(1, 1), (4, 4)$  及一孤立键  $(2, 3)$  构成. 其重量为

$$M(N_s) = (-1)^{l'_{N_s}} 2^{l'_{N_s}} f(r) [f(E)]^2 = 2\beta^6(\alpha - x)^2.$$

## 二、分解定理

首先给出属于 Coates-Harary<sup>[2,3]</sup> 的.

**引理.**  $N_c$  为一含  $n$  原子的共轭分子的本征网络, 则本征多项式  $P_{N_c} = (-1)^n \det N_c$  为  $N_c$  一切线性支撑子网络重量之和. 详言之有:

$$P_{N_c} = \sum_i (-1)^{l'_{N_s}} 2^{l'_{N_s}} f(r_i) [f(E_i)]^2,$$

式中  $N_i$  为  $N_c$  之线性支撑子网络,  $l_{N_i}$  为  $N_i$  中所含无公共原子的孤立键、环和自环的总数,  $l'_{N_i}$  为  $N_i$  中所含无公共原子的环的总数,  $r_i$  为  $N_i$  中一切环与自环,  $E_i$  为  $N_i$  中一切孤立键.

证. 将  $N_c$  对应于一 Coates 图  $G_c$  (定义见文献 [4] P. 142), 将键  $(i, j)$  对应于边  $(i, j)$ ,  $(j, i)$ . 并令其重量为  $a_{ij}$ , 顶点集合不变,  $a_{ji}$  之重量亦不变, 这样所得 Coates 图为对称的. 在此对应下一自环当对应于一有向自环, 孤立键则对应于一有向环  $(i, j)$   $(j, i)$ ,  $N_c$  中之一环则对应于  $G_c$  中长度大于 2 之有向环共两个, 这是因为在 Coates 图中, 对应的长度大于二之有向环可以有二种取向. 由此导出了  $N_c$  的线性支撑子网络到  $G_c$  的 1—因子之间的一个一多对应 (后者的定义见文献 [4] P. 143). 若线性支撑子网络  $N_i$  中有  $l_{N_i}$  个环, 则有  $2^{l_{N_i}}$  个 Coates 图中的 1—因子与它对应, 而各 1—因子重量是相等的. 比较两者重量进而运用 Coates 定理<sup>[4]</sup>, 即得本引理.

进而可证明下述基本的

**定理 1.** 有  $n$  个原子的共轭分子本征网络为  $N_c = \langle A, E, a, R \rangle$ ,  $i \in A$  为网络之任一原子, 与  $i$  以键直接相连之原子记为  $i_1, i_2, \dots, i_s$ . 又  $i$  在且仅在  $k$  个相异的环  $r_1, r_2, \dots, r_k$  中出现. 今对本征网络进行下列步骤:

1. 将原子  $i$  (因而过原子  $i$  之一切键) 自  $A$  中除去得子本征网络  $N_{c_i}$ .
2. 将原子  $i$  与  $i_l$  (因而过它们的一切键) 自  $N_c$  中除去得子网络  $N_{c_l}$ ,  $l = 1, 2, \dots, s$ .
3. 将  $r_m$  中各原子 (因而过它们的一切键) 自  $N_c$  中除去得子网络  $N_{c_{s+m}}$ ,  $m = 1, 2, \dots, k$ .

则

$$P_{N_c} = (x - a_{ii})P_{N_{c_i}} - \sum_{l=1}^s a_{i i_l}^2 P_{N_{c_l}} - 2 \sum_{m=1}^k f(r_m) P_{N_{c_{s+m}}}.$$

同前,  $f(r_m)$  由定义 5 给出.

证 依引理,  $P_{N_c}$  为  $N_c$  之各线性支撑子网络重量之和. 今将  $N_c$  之线性支撑子网络分为下述不相交集:

- 1'  $\mathcal{Q}_0$ , 含有自环  $(i, i)$  之线性支撑子网络.
- 2'  $\mathcal{Q}_l$  ( $l = 1, 2, \dots, s$ ) 为含有孤立键  $(i, i_l)$  之线性支撑子网络.
- 3'  $\mathcal{Q}_{s+m}$  ( $m = 1, 2, \dots, k$ ) 为含有环  $r_m$  的线性支撑子网络.

将  $\mathcal{Q}_0$  中各线性支撑子网络之自环  $(i, i)$  除去, 显然得  $N_{c_i}$  之一线性支撑子网络. 反之, 将  $N_{c_i}$  之一线性支撑子网络加上自环  $(i, i)$  得  $\mathcal{Q}_0$  之一线性支撑子网络. 由于增加一自环, 重量之符号改变且增加一因子  $(a_{ii} - x)$ , 故  $\mathcal{Q}_0$  中一切线性支撑子网络重量之和当为  $(x - a_{ii})P_{N_{c_i}}$ .

对 2' 中之集合  $\mathcal{Q}_l$  而言, 我们将其中任一线性支撑子网络之孤立键  $(i, i_l)$  除去, 可得一  $N_{c_l}$  之线性支撑子网络. 反之,  $N_{c_l}$  之一线性支撑子网络中加上一孤立键  $(i, i_l)$  可得  $\mathcal{Q}_l$  中之一线性支撑子网络. 由于孤立键数增加一, 故重量应变号且增加一因子  $a_{i i_l}^2$ . 因之,  $\mathcal{Q}_l$  中线性支撑子网络重量之和当为:

$$- a_{i i_l}^2 P_{N_{c_l}}, \quad l = 1, 2, \dots, s.$$

对 3' 中之集合  $\mathcal{Q}_{s+m}$  而言, 我们将其中任一线性支撑子网络中除去环  $r_m$ , 得  $N_{c_{s+m}}$  之一线性支撑子网络. 反之, 将  $N_{c_{s+m}}$  中之一线性支撑子网络加上环  $r_{s+m}$ , 得  $\mathcal{Q}_{s+m}$  中之一线性支撑子网络. 由于环数增加一, 故重量之符号发生改变且增加一因子  $-2 f(r_{s+m})$ . 这样  $\mathcal{Q}_{s+m}$  中线

性支撑子网络其重量之和当为:

$$-2f(r_m)P_{N_{c_s+m}}, \quad m = 1, 2, \dots, k.$$

将以上  $\Omega_0, \Omega_1, \dots, \Omega_{s+k}$  重量之和相加, 得本征多项式  $P_{N_c}$ , 故定理 1 得证.

值得指出的是, 若原子  $i$  不在任何环中出现, 则  $P_{N_c}$  的表达式中最后一求和号中诸项均不存在.

唐敖庆、江元生在文献 [1] 中的定理 1、2 所述的结果, 在含有任意多个杂原子情况下, 可综合为下述形式.

**定理 2.** 含有  $n$  原子的共轭分子, 其本征网络为  $N_c = \langle A, E, a, R \rangle$ ,  $(i, j) \in E$  为其任一键, 又键  $(i, j)$  在且仅在环  $r_1, r_2, \dots, r_k$  中出现. 今对本征网络进行以下步骤:

1. 将键  $(i, j)$  自  $E$  中除去, 得网络  $N_{c_1}$ .
2. 将原子  $i \in A$  与  $j \in A$  自  $A$  中除去, (与  $i, j$  相连的键也自然从  $E$  中除去) 得本征网络  $N_{c_2}$ .
3. 将环  $r_m$  之各原子 (因而与之相连的键) 自  $A$  中除去, 得本征网络  $N_{c_{m+2}}$ ,  $m = 1, 2, \dots, k$ . 于是有

$$P_{N_c} = P_{N_{c_1}} - a_{ij}^2 P_{N_{c_2}} - 2 \sum_{m=1}^k f(r_m) P_{N_{c_{m+2}}}.$$

证 依引理,  $N_{N_c}$  为本征网络  $N_c$  的各线性支撑子网络重量之和. 今将各线性支撑子网络分为三类不相交的子集合.

- 1'.  $\Omega_1$  键  $(i, j)$  不在其中出现的线性支撑子网络.
- 2'.  $\Omega_2$  键  $(i, j)$  在其中出现为孤立键的线性支撑子网络.
- 3'.  $\Omega_{m+2}$  含有环  $r_m$  的线性支撑子网络 ( $m = 1, 2, \dots, k$ ).

$\Omega_1$  中一切线性支撑子网络重量之和显然为  $P_{N_{c_1}}$ . 仿定理 1 的 2', 3' 情形知,  $\Omega_2$  重量之和当为  $-a_{ij}^2 P_{N_{c_2}}$ ,  $\Omega_{m+2}$  重量之和当为  $-2f(r_m) P_{N_{c_{m+2}}}$ . 三者重量相加, 即得证本定理.

值得指出的是, 若边  $(i, j)$  不在任何环中出现, 则求和号中各项将消失.

由于这里由本征多项式算出的结果直接就是分子轨道的能级, 故本征多项式形状较文献 [1] 中略有变化. 事实上, 在这里含  $n$  个碳原子的多稀烃之本征多项式

$$g_n(x) = (-1)^n \begin{vmatrix} \alpha - x & \beta & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - x & \beta & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - x & \beta & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \beta & \alpha - x & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \beta & \alpha - x \end{vmatrix}.$$

我们将  $\beta$  与  $\alpha$  分别代表其相邻碳原子的相互作用与碳原子轨道能级. 对文献 [1] 中推理过程略加变动, 用

$$g_n(x) = (x - \alpha)g_{n-1}(x) - \beta^2 g_{n-2}(x),$$

得

$$g_n(x) = \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} (-1)^r \frac{(n-r)!}{r!(n-2r)!} (x - \alpha)^{n-2r} \beta^{2r}.$$

此处  $\lfloor \frac{n}{2} \rfloor$  为不超过  $\frac{n}{2}$  之最大整数, 与在文献 [1] 中一样, 它起着“积木”的作用.

由于在定理 2 中并不要求割断的键必须是碳原子之间的, 故它的效能将更广泛. 同时, 对文献 [1] 中第四节的各例而言, 定理 2 就给出了严格的依据. 最后我们指出, “积木”不必一定是碳原子烯炔链, 只要它们以链状而存在于共轭体系中, 若其相应参数为  $\sigma$  及  $\eta$ , 则本征多项式为 1:

$$f_n(x) = \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} (-1)^r \frac{(n-r)!}{r!(n-2r)!} (x - \sigma)^{n-2r} \eta^{2r},$$

又若假定  $g_0(x) = 1, g_{-1}(x) = 0$ , 则既满足  $g_n(x)$  之递推式且对以后的运用也是方便的.

### 三、例

以下讨论含有多个杂原子的共轭分子, 除前两个例子是文献 [1] 中处理过的以外, 其他情形是只有一般形式下的定理 1 与定理 2 才能加以处理的. 以后我们将  $g_n(x)$  简写为  $g_n$ .

例 1. 多烯炔的杂原子出现在链的中间, 两边的键重量是  $\eta$ , 轨道能级是  $\delta$ , 两边的碳链长是  $l_1$  与  $l_2$  (图 3).

可直接将定理 1 用于杂原子立得与文献 [1] 中一致的结果, 即

$$P_{N_c} = (x - \delta)g_{l_1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2} + g_{l_2-1}g_{l_1}).$$

例 2. 含有一个杂原子的单环共轭分子相应参数为  $\eta$  与  $\delta$ , 共含有  $n-1$  个碳原子 (图 4).



图 3

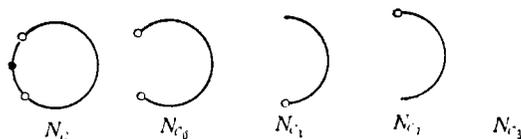


图 4

运用定理 1 于杂原子, 注意到  $N_c$  与  $N_c$  中含碳原子数为  $n-1$  及  $N_c$  为空图 ( $g_0 = 1$ ), 除去之环重量为  $2\eta^2\beta^{n-2}$ , 立得

$$P_{N_c} = (x - \delta)g_{n-1} - 2\eta^2 g_{n-2} - 2\eta^2 \beta^{n-2}.$$

此与文献 [1] 一致, 但推导较简捷.

例 3. 含有相邻二杂原子的多烯炔, 其能级分别为  $\delta$  与  $\sigma$ , 与碳原子之间的键重为  $\eta$  与  $\eta'$ , 两杂原子之间的键重为  $\zeta$ , 两端碳链长分别为  $l_1$  与  $l_2$  (图 5).

用定理 2 于杂原子之间的键, 得

$$P_{N_c} = [(x - \delta)g_{l_1} - \eta^2 g_{l_1-1}][x - \sigma)g_{l_2} - \eta'^2 g_{l_2-1}] - \zeta^2 g_{l_1} g_{l_2}.$$

(此处用到  $N_{C_1}$  中两子图的重量是文献 [1] 中之计算过的, 亦可自例 1 特殊化而得. 例 1 中, 令  $l_2 = 0$ , 注意到  $g_0 = 1$  及  $g_{-1} = 0$ , 则得上式.)

例 4. 含有相邻杂原子之单环烯烃共轭分子杂原子之能级分别为  $\delta$  与  $\sigma$ , 与碳原子之间的键重为  $\eta$  与  $\eta'$ , 两杂原子之间的键重为  $\zeta$ , 环中含碳原子数为  $n-2$  (图 6)

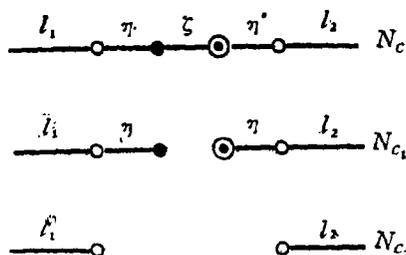


图 5

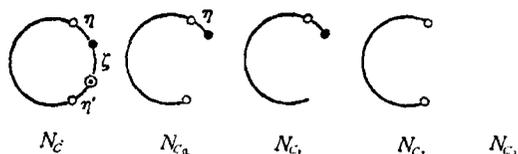


图 6

用定理 1 于杂原子  $\odot$ , 得

$$\begin{aligned} P_{N_C} &= (x - \sigma)P_{N_{C_0}} - \eta'^2 P_{N_{C_1}} - \zeta^2 P_{N_{C_2}} - 2f(r)g_0 \\ &= (x - \sigma)[(x - \delta)g_{n-2} - \eta^2 g_{n-3}] - \eta'^2 [(x - \delta)g_{n-3} - \eta^2 g_{n-4}] \\ &\quad - \zeta^2 g_{n-2} - 2\eta\eta'\zeta\beta^{n-3}. \end{aligned}$$

注意, 此例亦可对杂原子间之键, 用定理 2 加以计算.

例 5. 含相间杂原子的单环多烯烃共轭分子, 杂原子之能级分别为  $\delta$  与  $\sigma$ . 其与碳原子间的键重分别为  $\eta$  与  $\zeta$ , 环在杂原子间两段碳链之长度分别为  $l_1$  与  $l_2$ , 且  $l_1 + l_2 = n - 2$ , 见图 7.

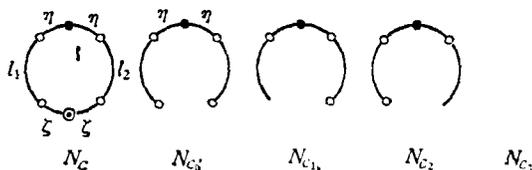


图 7

用定理 1 “消去”杂原子  $\odot$ , 得

$$\begin{aligned} P_{N_C} &= (x - \sigma)P_{N_{C_0}} - \zeta^2(P_{N_{C_1}} + P_{N_{C_2}}) - 2f(r)P_{N_{C_3}} \\ &= (x - \sigma)[(x - \delta)g_{l_1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2} + g_{l_1}g_{l_2-1})] \\ &\quad - \zeta^2[(x - \delta)g_{l_1-1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-2}g_{l_2} + g_{l_1-1}g_{l_2-1})] \\ &\quad - \zeta^2[(x - \delta)g_{l_1}g_{l_2-1} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2-1} + g_{l_1}g_{l_2-2})] \\ &\quad - 2\eta^2\zeta^2\beta^{n-4}. \end{aligned}$$

此处用到  $P_{N_{C_3}} = g_0 = 1$ . 进而若用  $g_{-1} = 0$ , 可自上式引出  $l_2 = 1$ , 即两杂原子间隔有一碳原子情形, 此时有

$$P_{N'_C} = (x - \sigma)[(x - \delta)g_{l_1}g_1 - \eta^2(g_{l_1-1}g_1 + g_{l_1})] \\ - \zeta^2[(x - \delta)g_{l_1-1}g_1 - \eta^2(g_{l_1-2}g_1 + g_{l_1-1})] \\ - \zeta^2[(x - \delta)g_{l_1} - \eta^2g_{l_1-1}] - 2\eta^2\zeta^2\beta^{n-4}.$$

例 6. 含相间杂原子的多烯烃共轭分子杂原子之能级分别为  $\delta$  与  $\sigma$ , 其与碳原子间之键重分别为  $\eta$  与  $\zeta$ , 三段碳链之长分别为  $l_1, l_2$  与  $l_3$ , 见图 8.

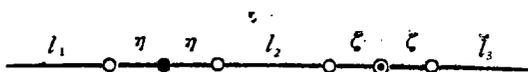


图 8

消去  $\odot$ , 我们直接写出结果是

$$P_{N_C} = (x - \sigma)g_{l_1}[ (x - \delta)g_1g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2} + g_{l_2-1}g_{l_1}) ] \\ - \zeta^2g_{l_3-1}[ (x - \delta)g_{l_1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2} + g_{l_2-1}g_{l_1}) ] \\ - \zeta^2g_{l_3}[ (x - \delta)g_{l_1}g_{l_2-1} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2-1} + g_{l_1}g_{l_2-2}) ].$$

在计算中用到了例 1.

例 7. 含有相间杂原子于一个环上的双并环分子杂原子之能级为  $\delta$  与  $\sigma$ , 与碳原子相连之键重分别为  $\eta$  与  $\zeta$ , 含杂原子的环有  $n = l_1 + l_2 + l_3 + 4$  个原子, 其中二个为杂原子. 各段碳链长分别为  $l_1, l_2, l_3$  (图 9). 今使用定理 2 消去二环之公共键.

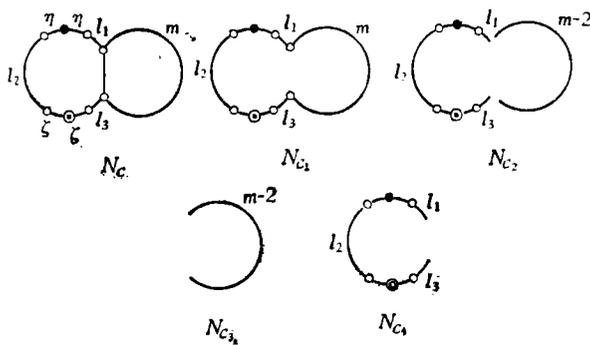


图 9

$$P_{N_C} = P_{N_{C_1}} - \beta^2 P_{N_{C_2}} - 2f(r_1)P_{N_{C_3}} - 2f(r_2)P_{N_{C_4}}.$$

其中  $r_1$  为  $N_C$  左边之含杂原子环,  $r_2$  为右边之碳原子环(其碳原子数为  $m$ ),

$$f(r_1) = \zeta^2\eta^2\beta^{n-4}, \quad f(r_2) = \beta^m.$$

$P_{N_{C_1}}$  可用例 5 加以计算,  $P_{N_{C_2}}, P_{N_{C_4}}$  可用例 6 加以计算. 由此得下述表示式:

$$P_{N_C} = (x - \sigma)[(x - \delta)g_{l_1+l_3+m}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1+l_3+m-1}g_{l_2} + g_{l_1+l_3+m}g_{l_2-1})] \\ - \zeta^2[(x - \delta)g_{l_1+l_3+m-1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1+l_3+m-2}g_{l_2} + g_{l_1+l_3+m-1}g_{l_2-1})] \\ - \zeta^2[(x - \delta)g_{l_1+l_3+m}g_{l_2-1} - \eta^2(g_{l_1+l_3+m-1}g_{l_2-1} + g_{l_1+l_3+m}g_{l_2-2})] \\ - 2\eta^2\zeta^2\beta^{n+m-6} - \beta^2g_{m-2}\{(x - \sigma)g_{l_1}[ (x - \delta)g_{l_1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2} + g_{l_2-1}g_{l_1}) ] \\ - \zeta^2g_{l_3-1}[(x - \delta)g_{l_1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2} + g_{l_2-1}g_{l_1})] \\ - \zeta^2g_{l_3}[(x - \delta)g_{l_1}g_{l_2-1} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2-1} + g_{l_1}g_{l_2-2})]\} - 2\eta^4\zeta^2\beta^{n-4}g_{m-2}$$

$$\begin{aligned}
& - 2\beta^m \{ (x - \sigma)g_{l_1} [(x - \delta)g_{l_1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2} + g_{l_1}g_{l_2-1})] \\
& - \zeta^2g_{l_1-1} [(x - \delta)g_{l_1}g_{l_2} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2} + g_{l_1}g_{l_2-1})] \\
& - \zeta^2g_{l_1} [(x - \delta)g_{l_1}g_{l_2-1} - \eta^2(g_{l_1-1}g_{l_2-1} + g_{l_1}g_{l_2-2})] \}.
\end{aligned}$$

用类似的方法还不难处理含有相邻杂原子双并环共轭分子的情形,及二环均含杂原子的双并环共轭分子.

从上边的例子不难看出,定理 2 目前的形式所提供的新的一点是给出了含杂原子(不只是一个)的环对本征多项式的贡献,这一点如果不进行理论分析,其一般形式是难于想到的.

在结束这些例子的研究时我们指出一点,由于在定理中碳原子并无特殊地位,故如果方便时不妨用其他原子的链来作为“积木”.如对三唑与四唑分子可用例 2 与例 4 的结果把碳原子看成杂原子而把氮链看成“积木”.事实上,若氮原子之能级为  $\sigma$ ,它们之间的键重为  $\eta$ ,碳原子与氮原子之间的键重为  $\zeta$ ,碳原子之能级为  $\alpha$ ,则用例 2 可立即写出四唑分子之本征多项式

$$P_{N_c} = (x - \alpha)f_4 - 2\zeta^2f_3 - 2\zeta^2\eta^3,$$

其中

$$f_n = \sum_{r=1}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} (-1)^r \frac{(n-r)!}{r!(n-2r)!} (x - \sigma)^{n-2r} \eta^{2r}.$$

## 四、讨 论

1. 本文的定理 1 运用有限多次可将任何含杂共轭分子的本征多项式算出,这可以对共轭分子本征网络的原子数目进行数学归纳法而得到证明.比之用 Laplace 定理,我们的方法是算法描绘简单,确定符号方便不易出错.

2. 本文两个定理可任意选用,对每一问题计算方法决不是唯一的.在分子比较小时,引理也提供了一个计算本征多项式的方法.

3. 从数学角度来看,上两定理均可用代数方法展开行列式而得出,但证明冗长.

作者对江元生、刘浩培、方谦逊同志的帮助,谨致谢意.

## 参 考 文 献

- [1] 唐敖庆、江元生,中国科学,1976,1,49.
- [2] Coates, C. L., *I. E. E. Trans. Circuit Theory*, CT6(1959), 170—187.
- [3] Harary, F., *S. I. A. M. Rev.*, 4(1962), 128.
- [4] Chen, W. K., *Applied graph theory*, North-Holland Publishing Company, 1971.