

分子轨道的图形理论

唐 敖 庆 江 元 生

(吉林大学化学系)

摘 要

本文建议用分子轨道的图形理论,以求共轭分子的本征多项式,从而计算能级。根据文中提出的几条定理,只需画出分子图形和有关的子图形,就可直接写出任何复杂共轭分子的本征多项式。完全省略了久期行列式展开这一步,而这一步运算往往是很复杂的,且迄今未能一般地解决。文中引进半图形,讨论了利用对称性使本征多项式分解因子,从而进一步简化计算,并将 MO 能级分类;指出了复杂分子能谱中包含有关简单分子能谱的内在原因。全文以直链烯烃,环状共轭分子和含杂共轭分子等类型为对象,给出了很多种同系物本征多项式的一般表达式。

分子轨道理论的一个根本问题是求解久期方程,得到分子轨道的能级;为了求解久期方程,必须将久期行列式展开,得到本征多项式。由于这个问题的重要性,自分子轨道理论创立以来,就不断探索它的解决途径,但迄今未获得成功^[1]。这是因为:(1)随着共轭分子的增大,久期行列式的阶数也增大,高阶行列式的展开运算本身就是一个麻烦问题;(2)对于同系列分子,直接运算难于得到本征多项式的一般表达式,因此只好进行逐个分子计算。那么,有无简易而且一般的解决办法呢?我们学习了毛主席关于“**人类总得不断地总结经验,有所发现,有所发明,有所创造,有所前进**”的教导,认真分析了分子的整体和局部的相互关系,并把这种关系和描写电子运动规律的分子轨道及能级紧密地联系起来。分子中各原子间有着相互作用,而最主要的是直接相联原子间的作用,分子轨道理论正是抓住这一主要矛盾而建立的。通过这种分析,就找到了本征多项式和反映分子中原子相互作用的图形之间的明确关系,极大地简化了计算,并对这一重要问题作了比较满意的解决。

举多烯烃分子为例,割断碳链上任意一键,得到两个独立的分子片断,它们的本征多项式不能完整地代表多烯烃分子的本征多项式,因为在分子中,这两个独立的分子片断通过割断键的固有联系而相互作用。因此,正确结果要在此基础上,根据割断键的周围联系情况,找出这一相互作用对本征多项式的贡献。这两种贡献的总和,才是分子的完整本征多项式。本文报道的就是在这一思想启发下,提出的分子轨道图形理论。

一、多烯烃和环状共轭分子

含 n 个碳原子的多烯烃,久期行列式为 n 行 n 列,

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ & & & \cdots & & & & \\ & & & \cdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

式中 x 和分子轨道能级 ϵ 的关系为:

$$\epsilon = \alpha + x\beta, \quad (2)$$

而

$$\alpha = \int \phi_i^* H \phi_i d\tau, \quad \beta = \int \phi_i^* H \phi_{i+1} d\tau. \quad (3)$$

ϕ_i 是第 i 个碳原子上的 P_π 原子轨道, H 是哈密顿量; 积分 α 近似代表原子轨道 ϕ_i 的能级, β 代表两个相邻 P_π 原子轨道间的相互作用. 令 $g_n(x)$ 为行列式 (1) 的展开式, 即多烯烃的本征多项式. 将 (1) 式按照第一行展开, 并将 x 最高次方的系数确定为 $+1$, 得到

$$g_n(x) = xg_{n-1}(x) - g_{n-2}(x). \quad (4)$$

根据 (4) 式, 可由低阶本征多项式求高阶本征多项式. 如已知

$$g_1(x) = x, \quad g_2(x) = x^2 - 1,$$

求得

$$g_3(x) = x^3 - 2x,$$

如此逐级循环, 用归纳法可得:

$$g_n(x) = \sum_{r=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} (-1)^r \frac{(n-r)!}{r!(n-2r)!} x^{n-2r}. \quad (5)$$

式中, 当 n 为偶数时, $\left[\frac{n}{2}\right] = \frac{n}{2}$; 当 n 为奇数时, $\left[\frac{n}{2}\right] = \frac{n-1}{2}$. 容易看出, (5) 式给出的 $g_n(x)$ 满足 (4) 式, 则 $g_{n+1}(x)$ 也满足 (4) 式, 即对于任意碳链数的多烯烃, (5) 式均适用. (5) 式是展开其它复杂共轭分子久期行列式的基础.

也可以将 (1) 式向 l 阶和 m 阶子行列式展开, 其中 $l+m=n$, 得到

$$g_{l+m}(x) = g_l(x)g_m(x) - g_{l-1}(x)g_{m-1}(x). \quad (6)$$

显然, (4) 式是 (6) 式的特例 (已知 $g_0(x) = 1$). (6) 式右端第一项代表含 n 个碳链的多烯烃分子割断一根键后的本征多项式, 第二项为抽去同一键后的本征多项式; 后者的出现正是反映了割断的两部分的固有联系. 其它同类型复杂共轭分子的久期行列式, 原则上均可展开为 (6) 式的标准形式, 从中抽象出一般规律来, 就是分子轨道图形理论的定理一.

$g_n(x)$ 中的变数 x 如代作 $2\cos\theta$, 容易证明

$$g_n(2\cos\theta) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta}. \quad (7)$$

(7) 式是 $g_n(x)$ 的一个重要性质, 有关 $g_n(x)$ 的其它许多性质, 都可由它推得. 例如, 多烯烃的能级由 (1) 式确定, 利用 (7) 式, 得到

$$\frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} = 0.$$

上式成立,必需 $\sin(n+1)\theta = 0$, $\sin\theta \neq 0$, 即

$$\theta = \frac{p\pi}{n+1} \quad (p = 1, 2, \cdots, n).$$

于是,多烯烃的 n 个 π 电子分子轨道能级为:

$$\epsilon_p = \alpha + 2\beta \cos \frac{p\pi}{n+1} \quad (p = 1, 2, \cdots, n). \quad (8)$$

对于含 n 个碳链的环状共轭分子,易知久期行列式为:

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ & & & & \cdots & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

(9) 式和 (1) 式不同, 在于 (9) 式行列式的右上角和左下角元素的数值为 1, 而在 (1) 式中则为 0. 这是因为在环状分子中, 两个端点碳原子也相联, 相互作用为 β . 将行列式 (9) 展开, 得到本征多项式为:

$$g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2 = 0. \quad (10)$$

其中第一项也是割断环状分子一根键后的本征多项式, 第二项是抽去同一键后的本征多项式, 这两项和多烯烃久期行列式的展开结果相似; 不同之处, 在于 (10) 式中还有一项 -2 , 这正是上述共轭环中碳原子相互作用的特殊性所决定的. 关于此类型久期行列式的展开规律, 将在定理二中叙述.

当采用 $x = 2\cos\theta$ 的变换后, (10) 式化为:

$$\cos n\theta = 1,$$

即 θ 只能取以下 n 个值

$$\theta = \frac{2p\pi}{n} \quad (p = 0, 1, \cdots, n-1).$$

因此, 环状共轭分子的 π 电子能级为:

$$\epsilon_p = \alpha + 2\beta \cos \frac{2p\pi}{n} \quad (p = 0, 1, \cdots, n-1). \quad (11)$$

有了多烯烃的本征多项式 $g_n(x)$ 和环状共轭分子的本征多项式 $g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2$ 后, 下面将看到, 所有其它共轭分子的本征多项式都可以表作这两类函数的组合.

二、分子轨道的图形理论

如何从一个分子的图形, 求得该分子的本征多项式, 我们把它概括为下列几条定理.

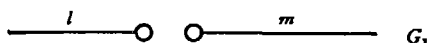
定理 1. 一个分子 (图形为 G) 由两部分组成, 中间由一根键相联, 而且这根键不在环上. 若把该键割断, 得到的图形为 G_1 ; 把键抽去, 得到的图形为 G_2 , 抽去键的贡献为 -1 ; 则该分子的本征多项式是 G_1 和 G_2 的本征多项式之和, 亦即

$$P_G(x) = P_{G_1}(x) + P_{G_2}(x).$$

例如, 一个含 n 碳链的多烯烃分子, 由两部分借一根键相联组成, 它们的碳链数分别为 l 和 m , 而且 $l + m = n$, 图形为:



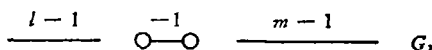
把键割断, 得到的图形为:



G_1 的本征多项式为:

$$P_{G_1}(x) = g_l(x)g_m(x).$$

把同一键抽去, 得到的图形为:



G_2 的本征多项式为:

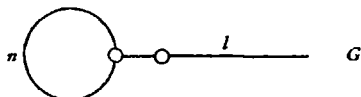
$$P_{G_2}(x) = -g_{l-1}(x)g_{m-1}(x).$$

因此, n 碳链多烯烃的本征多项式为

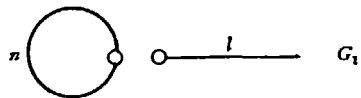
$$P_G(x) = g_l(x)g_m(x) - g_{l-1}(x)g_{m-1}(x).$$

这个结果正是行列式 (1) 展开所得到的 (6) 式。

再如环烯烃共轭分子, 它的简单代表有富烯和苯乙烯等。设环包含 n 个碳原子, 烯烃链上包含 l 个碳原子, 图形为:



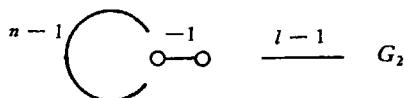
把键割断, 得到的图形为:



G_1 的本征多项式为:

$$P_{G_1}(x) = [g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2]g_l(x).$$

把键抽去, 得到的图形为:



G_2 的本征多项式为:

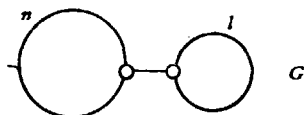
$$P_{G_2}(x) = -g_{n-1}(x)g_{l-1}(x).$$

因此, 环烯烃分子的本征多项式为:

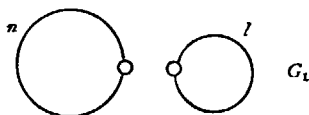
$$P_G(x) = [g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2]g_l(x) - g_{n-1}(x)g_{l-1}(x). \quad (12)$$

由 $P_G(x) = 0$, 得到的 x 根, 代入 (2) 式, 就得到分子轨道的能级。

再讨论双联环共轭分子,它的典型代表有富瓦烯及平面型联苯分子等,分子图形为:

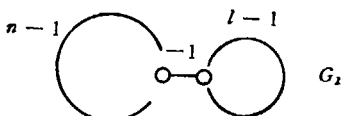


把键割断,得到的图形及本征多项式为:



$$P_{G_1}(x) = (g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2)(g_l(x) - g_{l-2}(x) - 2).$$

把键抽去,得到的图形和本征多项式为:

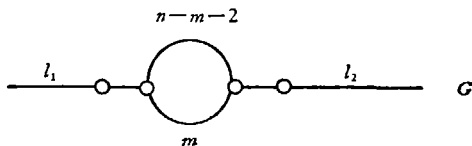


$$P_{G_2}(x) = -g_{n-1}(x)g_{l-1}(x).$$

于是,双联环共轭分子的本征多项式为:

$$P_G(x) = (g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2)(g_l(x) - g_{l-2}(x) - 2) - g_{n-1}(x)g_{l-1}(x). \quad (13)$$

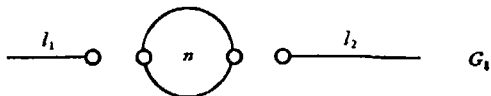
一个分子借一根键相联由两部分组成,而这根键又不在环上,基本的图形就是以上三类.这三类分子,只需将定理 1 应用一次,就可得到最后结果.其它复杂图形,将定理 1 应用几次,也能很快得到本征多项式.例如,含两条烯烃链的环烯共轭分子,如下图:



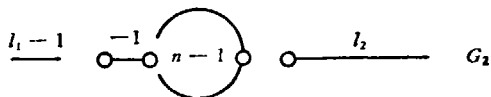
两个烯烃链长分别为 l_1 和 l_2 , 环的碳链长为:

$$n = m + (n - m - 2) + 2.$$

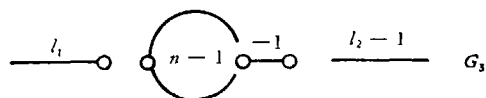
经过两次应用定理 1,得到的图形及相应的本征多项式分别为:



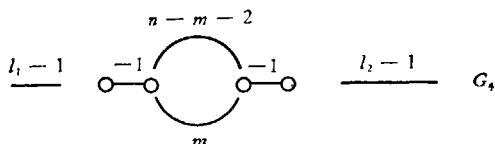
$$P_{G_1}(x) = g_{l_1}(x)g_{l_2}(x)(g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2),$$



$$P_{G_2}(x) = -g_{l_1-1}(x)g_{n-1}(x)g_{l_2}(x),$$



$$P_{G_3}(x) = -g_{l_1}(x)g_{n-1}(x)g_{l_2-1}(x),$$



$$P_{G_4}(x) = (-1)^2 g_{l_1-1}(x)g_m(x)g_{n-m-2}(x)g_{l_2-1}(x).$$

因此,分子的本征多项式为以上四项之和,即

$$\begin{aligned} P_G(x) = & g_{l_1}(x)g_{l_2}(x)(g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2) \\ & - g_{n-1}(x)[g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x) + g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x)] \\ & + g_{l_1-1}(x)g_{l_2-1}(x)g_m(x)g_{n-m-2}(x). \end{aligned} \quad (14)$$

由 $P_G(x) = 0$, 求出 $n + l_1 + l_2$ 个 x 根, 代入 (2) 式, 得到全部分子轨道能级.

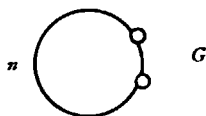
定理 2. 设一个共轭分子包含有环(单环或稠环), 环上一根键经过下列步骤:

1. 把这根键割断, 得到图形 G_1 .
2. 把这根键抽去, 得到图形 G_2 ; 抽去的键对本征多项式贡献因子 -1 .
3. 用割断环中其它键的方法, 以便把抽去的键和它配成单环, 这样得到的所有可能的图形为 $G_3, G_4, \dots, G_K$, 每一配成的单环对本征多项式贡献因子 -2 .

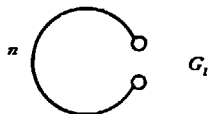
于是共轭分子(图形为 G)的本征多项式, 等于这些图形的本征多项式之和, 即

$$P_G(x) = P_{G_1}(x) + P_{G_2}(x) + P_{G_3}(x) + \dots + P_{G_K}(x).$$

例如, n 碳链环状共轭分子的图形为:

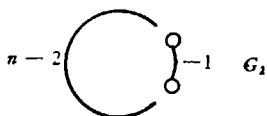


把键割断, 得到的图形及其本征多项式为:



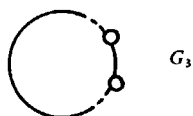
$$P_{G_1}(x) = g_n(x).$$

把键抽去, 得到的图形及其本征多项式为:



$$P_{G_2}(x) = -g_{n-2}(x).$$

把抽去的键配成单环,得到的图形为:



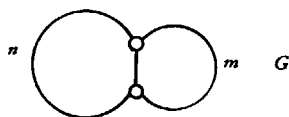
$$P_{G_3}(x) = -2.$$

因此,环状共轭分子的本征多项式为:

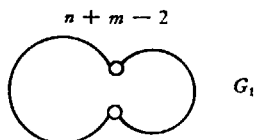
$$P_G(x) = g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2.$$

它是由(9)式直接展开,得到的(10)式.

再如双并环分子,设两个环的碳链数分别为 n 及 m , 图形为:

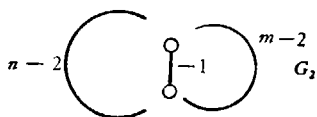


把键割断,得到的图形及其本征多项式为:



$$P_{G_1}(x) = g_{n+m-2}(x) - g_{n+m-4}(x) - 2.$$

把键抽去,得到的图形及本征多项式为:

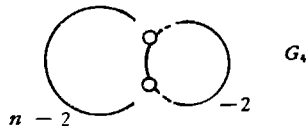


$$P_{G_2}(x) = -g_{n-2}(x)g_{m-2}(x).$$

把抽去的键配成单环,得到的图形及相应的本征多项式分别为:



$$P_{G_3}(x) = -2g_{m-2}(x),$$

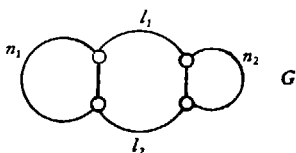


$$P_{G_4}(x) = -2g_{n-2}(x).$$

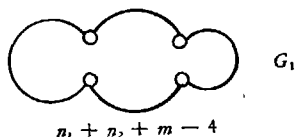
因此,双并环分子的本征多项式为:

$$P_G(x) = (g_{n+m-2}(x) - g_{n+m-4}(x) - 2) - g_{n-2}(x)g_{m-2}(x) - 2g_{m-2}(x) - 2g_{n-2}(x). \quad (15)$$

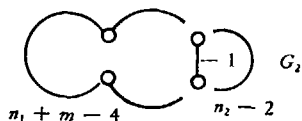
再讨论三并环共轭分子,三个环的碳链数分别为 n_1 , m 及 n_2 , 且 $m = l_1 + l_2 + 4$, 如下图,



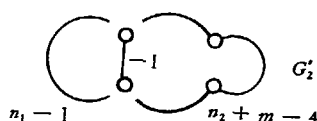
应用定理 2, 得到下列各图形:



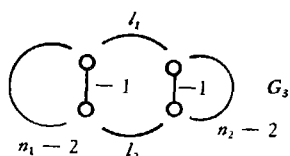
$$P_{G_1}(x) = g_{n_1+n_2+m-4}(x) - g_{n_1+n_2+m-6}(x) - 2,$$



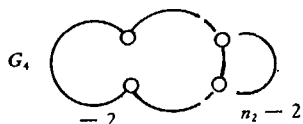
$$P_{G_2}(x) = -g_{n_1+m-4}(x)g_{n_2-2}(x),$$



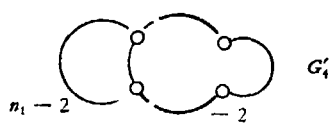
$$P_{G_2'}(x) = -g_{n_2+m-4}(x)g_{n_1-2}(x),$$



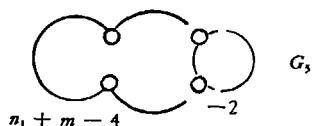
$$P_{G_3}(x) = (-1)^2 g_{l_1}(x)g_{l_2}(x)g_{n_1-2}(x)g_{n_2-2}(x),$$



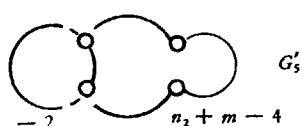
$$P_{G_4}(x) = -2g_{n_2-2}(x),$$



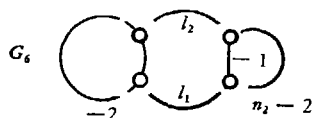
$$P_{G_4'}(x) = -2g_{n_1-2}(x),$$



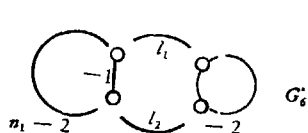
$$P_{G_5}(x) = -2g_{n_1+m-4}(x),$$



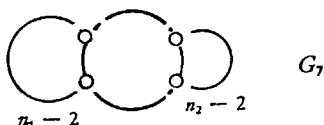
$$P_{G_5'}(x) = -2g_{n_2+m-4}(x),$$



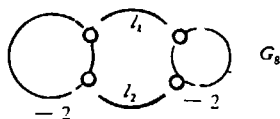
$$P_{G_6}(x) = -2g_{l_1}(x)g_{l_2}(x)g_{n_2-2}(x),$$



$$P_{G_6'}(x) = -2g_{l_1}(x)g_{l_2}(x)g_{n_1-2}(x),$$



$$P_{G_7}(x) = -2g_{n_1-2}(x)g_{n_2-2}(x),$$



$$P_{G_8}(x) = (-2)^2 g_{l_1}(x) g_{l_2}(x).$$

因此,三并环共轭分子的本征多项式是上列诸图形本征多项式之和,它等于

$$\begin{aligned} P_G(x) = & g_{n_1+n_2+m-4}(x) - g_{n_1+n_2+m-6}(x) - 2 \\ & - g_{n_1-2}(x) g_{n_2+m-4}(x) - g_{n_1+m-4}(x) g_{n_2-2}(x) \\ & + g_{l_1}(x) g_{l_2}(x) g_{n_1-2}(x) g_{n_2-2}(x) - 2(g_{n_1-2}(x) + g_{n_2-2}(x)) \\ & - 2(g_{n_1+m-4}(x) + g_{n_2+m-4}(x) + 2g_{l_1}(x) g_{l_2}(x) (g_{n_1-2}(x) + g_{n_2-2}(x)) \\ & - 2g_{n_1-2}(x) g_{n_2-2}(x) + 4g_{l_1}(x) g_{l_2}(x). \end{aligned} \quad (16)$$

由 $P_G(x) = 0$, 求得 $n_1 + n_2 + m - 4$ 个 x 根, 从而得到全部 π 电子分子轨道能级.

其它复杂的稠环共轭分子也都可用定理 2 推导本征多项式, 我们也曾计算过某些类型.

三、对称根和反对称根

当分子具有对称面时, 根据群论知道, 所有分子轨道及其能级分为对称与反对称两类, 亦即本征多项式分解为两个因子: 对称因子和反对称因子. 它们也都可以用图形理论推导.

定理 3. 对于包含对称面的共轭分子.

1. 若对称面只切断键而不通过原子, 只需考虑等分后的半图形, 设为 G_1 ; 再把切断的键连同端点原子抽去, 得到图形 G_2, G_3 等. 抽去一根键的贡献, 对称 -1 , 反对称为 $+1$. 则分子本征多项式的对称因子和反对称因子等于图形 G_1, G_2, G_3 等本征多项式之和, 即

$$P_G(x) = P_G^{(s)}(x) P_G^{(A)}(x),$$

$$P_G^{(s)}(x) = P_{G_1}(x) + P_{G_2}^{(s)}(x) + P_{G_3}^{(s)}(x) + \cdots,$$

$$P_G^{(A)}(x) = P_{G_1}(x) + P_{G_2}^{(A)}(x) + P_{G_3}^{(A)}(x) + \cdots.$$

2. 若对称面只通过 a 个原子而不切断键, 需分别考虑两种半图形: 第一, 不包含 a 个原子的半图形为 G_1 , 则反对称因子就等于 G_1 的本征多项式, 即

$$P_G^{(A)}(x) = P_{G_1}(x).$$

第二, 包含 a 个原子的半图形为 G_2 , G_2 不是闭环; 抽去 a 个原子所联的诸键, 得到图形 G_3, G_4 等. 则对称因子等于图形 G_2, G_3, G_4 等的本征多项式之和, 即

$$P_G^{(s)}(x) = P_{G_2}(x) + P_{G_3}(x) + P_{G_4}(x) + \cdots.$$

若 G_2 是闭环, 则还要参照定理 2 中 3 的内容, 考虑抽去的键配成单环所得诸图形的贡献.

3. 若对称面既切断键又通过 a 个原子, 则按定理 2 中 1 与 2 联合处理.

例如, 偶多烯烃, 对称面等分的半图形为:



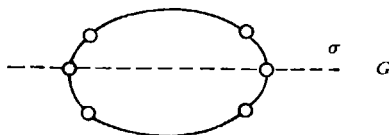
$$P_{G_1}(x) = g_{n/2}(x).$$

抽去切断键(连同端点原子), 得到的图形为:

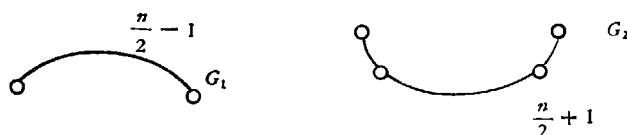
因此,本征多项式分解为对称与反对称两因子的乘积,

$$P_G(x) = (g_{\frac{n}{2}}(x) - 2g_{\frac{n}{2}-1}(x) + g_{\frac{n}{2}-2}(x))(g_{\frac{n}{2}}(x) + 2g_{\frac{n}{2}-1}(x) + g_{\frac{n}{2}-2}(x)). \quad (19)$$

再考虑只通过两个原子而不割断键的对称面,

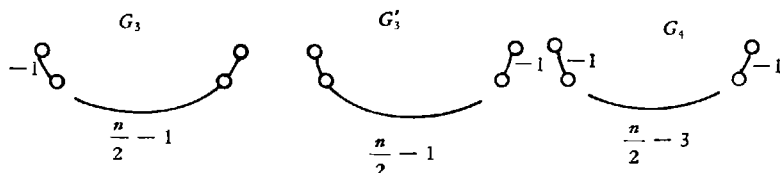


两个半图形为:



$$P_{G_1}(x) = g_{\frac{n}{2}-1}(x), \quad P_{G_2}(x) = g_{\frac{n}{2}+1}(x).$$

抽去键(连同端点原子)得到的图形为:



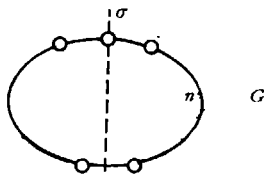
$$P_{G_1}(x) = -g_{\frac{n}{2}-1}(x), \quad P_{G'_3}(x) = -g_{\frac{n}{2}-1}(x), \quad P_{G_4}(x) = g_{\frac{n}{2}-3}(x).$$

于是,本征多项式又可分解为另一种形式的对称与反对称因子乘积,

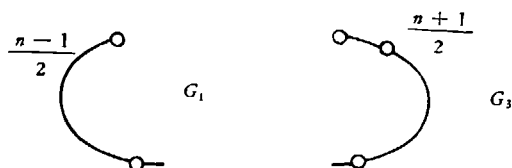
$$P_G(x) = (g_{\frac{n}{2}+1}(x) - 2g_{\frac{n}{2}-1}(x) + g_{\frac{n}{2}-3}(x))g_{\frac{n}{2}-1}(x). \quad (20)$$

应用(6)式,容易证明(19)和(20)式的右端相等,而且都等于 $g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2$.

若为奇环共轭分子,则对称面既割断一根键,又通过一个原子,

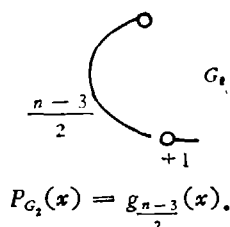


应分别考虑下列两种半图形:

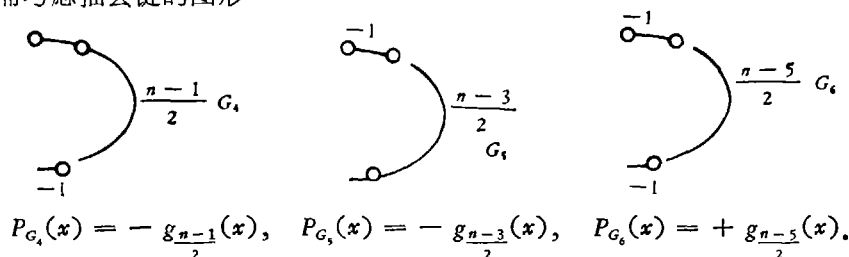


$$P_{G_1}(x) = g_{\frac{n-1}{2}}(x), \quad P_{G_3}(x) = g_{\frac{n+1}{2}}(x).$$

反对称因子尚需考虑抽去键(连同端点原子)的图形,



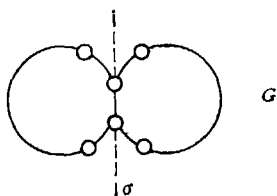
对称因子需考虑抽去键的图形



从而有

$$\begin{aligned} P_G^{(A)}(x) &= g_{\frac{n-1}{2}}(x) + g_{\frac{n-3}{2}}(x), \\ P_G^{(f)}(x) &= g_{\frac{n+1}{2}}(x) - g_{\frac{n-1}{2}}(x) - g_{\frac{n-3}{2}}(x) + g_{\frac{n-5}{2}}(x), \\ P_G(x) &= (g_{\frac{n+1}{2}}(x) - g_{\frac{n-1}{2}}(x) - g_{\frac{n-3}{2}}(x) + g_{\frac{n-5}{2}}(x))(g_{\frac{n-1}{2}}(x) + g_{\frac{n-3}{2}}(x)). \end{aligned} \quad (21)$$

作为定理 3 应用的另一例,讨论环长相等的双并环共轭分子,对称面通过一根键联着的两个原子,

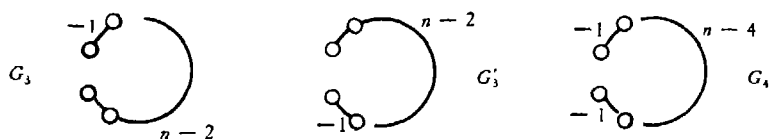


两个半图形为:



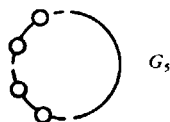
$$P_{G_1}(x) = g_{n-2}(x), \quad P_{G_2}(x) = g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2.$$

由于 G_2 是闭环,除去抽去键的下列图形外,



$$P_{G_3}(x) = -g_{n-2}(x), \quad P_{G_3'}(x) = -g_{n-2}(x), \quad P_{G_4}(x) = g_{n-4}(x),$$

还要考虑抽去的键配成的单环,



$$P_{G_s}(x) = -2.$$

因此,本征多项式为:

$$\begin{aligned} P_G(x) &= [(g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2) - 2g_{n-2}(x) + g_{n-4}(x) - 2]g_{n-2}(x) \\ &= (g_n(x) - 3g_{n-2}(x) + g_{n-4}(x) - 4)g_{n-2}(x). \end{aligned} \quad (22)$$

(22) 式和 (20) 式有相似之处,反对称因子均为一个 $g_n(x)$, 也就是说,偶共轭环和等环长双并环的反对称能级也是多烯烃的能级,多烯烃的碳链数为环状分子碳链数之半减 2; 亦即苯中有两个乙烯的能级,萘中有四个丁二烯的能级等.

四、含杂共轭分子

当多烯烃的端点出现一个杂原子, 这个杂原子有 P 电子能与碳链上的 π 电子共轭, 例如 N , O , S 以及卤素原子, 则久期行列式为:

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ & & & \cdots & & & & \\ & & & \cdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -x & \eta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \eta & -(x-\delta) \end{vmatrix} = 0. \quad (23)$$

式中

$$\eta = \frac{\beta'}{\beta}, \quad \delta = \frac{\alpha' - \alpha}{\beta},$$

α' 是杂原子的 P 轨道能级, β' 代表杂原子和它相邻碳原子的作用, 积分形式仍如 (3) 式, 但其中 ϕ_i 应为杂原子 P_π 轨道, ϕ_j 应为碳原子 P_π 轨道. 将久期行列式向最后的行或列元素展开, 就得到了本征多项式,

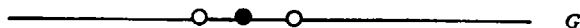
$$P_G(x) = (x - \delta)g_{n-1}(x) - \eta^2 g_{n-2}(x) = 0. \quad (24)$$

这个结果表明: 定理 1 在这里仍然适用, 只需注意到单个杂原子的本征多项式为 $x - \delta$, 抽去一根含杂键应贡献 $-\eta^2$. 亦即 (24) 式由下列图形推导得:

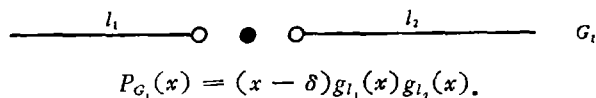


$$P_{G_1}(x) = (x - \delta)g_{n-1}(x), \quad P_{G_2}(x) = -\eta^2 g_{n-2}(x).$$

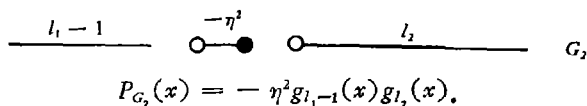
应用定理 1 来讨论另一种含杂多烯烃, 杂原子出现在链中间, 两边碳链数分别为 l_1 和 l_2 , 如下图:



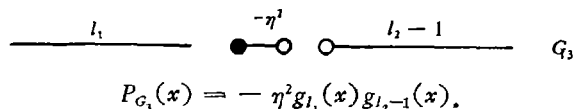
把杂原子左右两根键割断,得:



把左端的键抽去,得



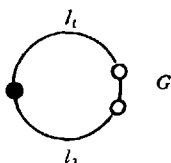
把右端的键抽去,得:



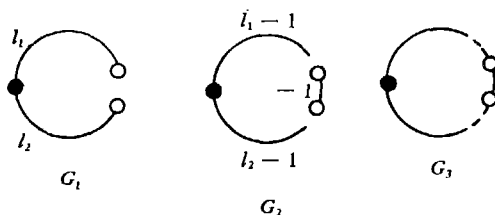
因此, G 的本征多项式等于图形 G_1, G_2, G_3 本征多项式之和,

$$P_G(x) = (x - \delta)g_{l_1}(x)g_{l_2}(x) - \eta^2[g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x) + g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x)]. \quad (25)$$

当然,只割断和抽一根键,也可以推导(25)式. 容易证明,对于杂环共轭分子,定理2也适用,只需将抽去的键配成单环时的贡献因子从 -2 改为 $-2\eta^2$ (如果只含一个杂原子). 应用定理2来处理杂环共轭分子,环中碳链数为 $l_1 + l_2 = n - 1$,如下图:



应考虑下列诸图形:



$$\begin{aligned} P_{G_1}(x) &= (x - \delta)g_{l_1}(x)g_{l_2}(x) - \eta^2(g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x) + g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x)), \\ P_{G_2}(x) &= -[(x - \delta)g_{l_1-1}(x)g_{l_2-1}(x) - \eta^2(g_{l_1-1}(x)g_{l_2-2}(x) + g_{l_1-2}(x)g_{l_2-1}(x))], \\ P_{G_3}(x) &= -2\eta^2. \end{aligned}$$

因此,杂环共轭分子本征多项式为:

$$\begin{aligned} P_G(x) &= (x - \delta)g_{l_1}(x)g_{l_2}(x) - \eta^2[g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x) + g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x)] \\ &\quad - (x - \delta)g_{l_1-1}(x)g_{l_2-1}(x) + \eta^2[g_{l_1-1}(x)g_{l_2-2}(x) + g_{l_1-2}(x)g_{l_2-1}(x)] \\ &\quad - 2\eta^2. \end{aligned}$$

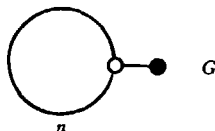
应用(6)式,并注意 $n = l_1 + l_2 + 1$, 可将上式简化为:

$$P_G(x) = (x - \delta)g_{n-1}(x) - 2\eta^2 g_{n-2}(x) - 2\eta^2. \quad (26)$$

如 $\delta = 0, \eta = 1$, 上式就简化为环状共轭分子的本征多项式(10)式.

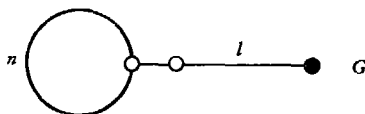
对于杂环烯烃类共轭分子，用定理 2 推导本征多项式也是直接的，现将各种结果写在下面：

1. 杂原子直接联到环，如苯酚、苯氨、氯苯、硝基苯等，分子图形和本征多项式为：



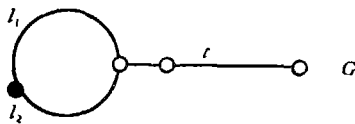
$$P_G(x) = (x - \delta)(g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2) - \eta^2 g_{n-1}(x). \quad (27)$$

2. 杂原子在烯烃链端，如苯甲醛等，



$$P_G(x) = (g_n(x) - g_{n-2}(x) - 2)[(x - \delta)g_{l-1}(x) - \eta^2 g_{l-2}(x)] - g_{n-1}(x)[(x - \delta)g_{l-2}(x) - \eta^2 g_{l-3}(x)]. \quad (28)$$

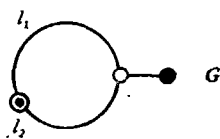
3. 杂原子在环上，如带有烯烃链的吡啶环，



环长 \$n = l_1 + l_2 + 2\$，烯烃链长 \$l\$，本征多项式为：

$$P_G(x) = g_l(x)[(x - \delta)g_{n-1}(x) - 2\eta^2 g_{n-2}(x) - 2\eta^2] - g_{l-1}(x)[(x - \delta)g_{l_1}(x)g_{l_2}(x) - \eta^2(g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x) + g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x))]. \quad (29)$$

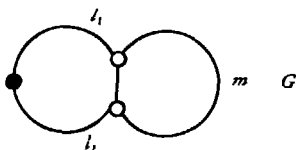
4. 两个杂原子一个在环上，一个联到环。



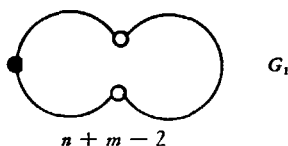
环长 \$n = l_1 + l_2 + 2\$，设杂原子 \$\odot\$ 的参数为 \$\delta\$ 和 \$\eta\$，杂原子 \$\bullet\$ 的参数为 \$\delta'\$ 和 \$\eta'\$，则本征多项式为：

$$P_G(x) = (x - \delta')[(x - \delta)g_{n-1}(x) - 2\eta^2 g_{n-2}(x) - 2\eta^2] - \eta'^2[(x - \delta)g_{l_1}(x)g_{l_2}(x) - \eta^2(g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x) + g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x))]. \quad (30)$$

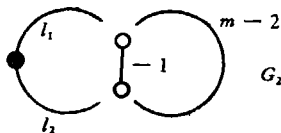
最后一个例子，讨论含杂双并环分子，图形为：



设含杂原子的环有 $n = l_1 + l_2 + 3$ 个原子, 另一环有 m 个原子. 把键割断及抽去, 得到的图形及本征多项式分别为:

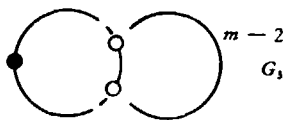


$$P_{G_1}(x) = (x - \delta)g_{n+m-3}(x) - 2\eta^2 g_{n+m-4}(x) - 2\eta^2,$$

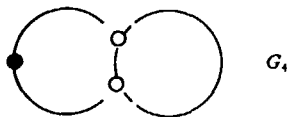


$$P_{G_2}(x) = -g_{m-2}(x)[(x - \delta)g_{l_1}(x)g_{l_2}(x) - \eta^2(g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x) + g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x))].$$

把抽去的键配成单环, 有下列两种图形:



$$P_{G_3}(x) = -2\eta^2 g_{m-2}(x)$$



$$P_{G_4}(x) = -2[(x - \delta)g_{l_1}(x)g_{l_2}(x) - \eta^2(g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x) + g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x))]$$

因此,

$$\begin{aligned} P_G(x) &= (x - \delta)g_{n+m-3}(x) - 2\eta^2 g_{n+m-4}(x) - 2\eta^2 \\ &\quad - (2 + g_{m-2}(x))[(x - \delta)g_{l_1}(x)g_{l_2}(x) - \eta^2(g_{l_1}(x)g_{l_2-1}(x) + g_{l_1-1}(x)g_{l_2}(x))] \\ &\quad - 2\eta^2 g_{m-2}(x). \end{aligned} \quad (31)$$

分子轨道图形理论的贡献, 在于根据分子图形, 就能简易地推导该分子的本征多项式, 从而求得分子轨道的能级. 用这个方法得到的本征多项式, 不是只代表某个特定分子, 而是该分子从属的某一大类型的一般表达式. 同时, 由于方法本身的简单, 即使是很复杂的共轭分子, 都能简便地求得其本征多项式. 以上两条, 都是过去的分子轨道理论不能做到的. 因此, 本文提出的分子轨道图形理论, 在很大程度上扩大了分子轨道理论的应用范围, 它将在生产斗争和科学实验中起到应有的作用, 也将从中得到进一步的验证和发展.

参 考 资 料

- [1] Ivan Gutman and Nenad Trinajstić, Graph Theory and Molecular Orbitals, *Topics in Current Chemistry*, New Concepts II, 1973, 49—93.