

分子轨道图形理论方法及应用¹⁾

唐敖庆 江元生

(吉林大学理论化学研究所)

化学家习惯用图形表征分子中原子的连接方式,如结构式或分子式(图1)。这种图形也是人们思考和推理分子的结构和性质关系的一种数学模型。早在一个世纪以前,数学家 Cayley 根据分子图,计数了烷烃的结合方式^[1]。随着量子力学的发展,化学键理论的两大分支——价键理论与分子轨道理论以其新颖的面貌出现,在其初期阶段都浓郁地打上图形的印记。在价键理论中,Pauling 引用 Kekulé 构式数表征苯分子的芳香性^[2],而 Kekulé 构式数的图论性质后来被详尽的研究^[3]。与此同时,Coulson 和 Longuet-Higgins 等推证了能级有界定理和成对定理^[4,5],深刻地揭示了简单分子轨道理论的拓扑本质。六十年代末期,合成化学、结构化学与计算机科学的飞速发展,促使人们利用数据库来总结已知和预测未知的分子行为,图论方法又广泛地流传起来,成为一个活跃的研究领域,不仅局限于理论方面,而且渗透到各个应用分支^[6]。



图1 苯分子的两种 Kekulé 构式

用图形模拟分子结构,图中的点代表原子,点间连线称为边,代表化学键。模拟又往往限于分子的主体——骨架,如烃类分子的碳原子骨架,象图1的六元环代表苯分子的碳原子骨架那样。图G的表征要给出全部点集和边集的编号,更确切的描述是引用邻接矩阵A,其元素 a_{ij} 定义为

$$a_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{若点 } i \text{ 与点 } j \text{ 相连,} \\ 0 & \text{若 } i \text{ 与 } j \text{ 不相连.} \end{cases}$$

于是,若按顺(逆)时针方向依次将苯分子的六个点编号,对应的A是 6×6 对称矩阵,其中有

12个数值为1的非对角元,代表6个C—C键(或边),其它则均为零元素,即

$$A(G) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

当编号改变时, $A(G)$ 的形式也随之变化,但另一些量却不受影响,称不变量,如矩阵A的维数,非零元素个数及由A的行列式定义的诸数值。这种不变量乃是图的本质属性,对分子的结构与性质内在关系的揭示和描述起着纽带作用。于是,问题首先归结于寻找不变量与图结构的关系,局部(子图)如何制约整体(分子图),由此总结和预测分子行为。

最重要的图不变量是本征多项式,它是行列式 $|xI - A(G)|$ 的展开式

$$P_G(x) = |xI - A(G)| \\ = x^N + a_1 x^{N-1} + \dots + a_N,$$

其中I代表N维单位矩阵。求解本征多项式,得到本征值和本征向量,对应于简单分子轨道理论中的能级和轨道。各次幂系数也是不变量,具有组合含义;末项 a_N 称邻接矩阵行列式,占据重要地位,它一方面给出苯型烃的Kekulé构式数,另一方面又能判断分子有无零能级,由此可获得分子稳定性信息。其它重要的图不变量尚有最小本征值及本征值绝对值之和,分别对应于最高占据能级和总能量,因而与分子的反应活性和芳香性有关。还有同谱和部分同谱问题,指不同的分子图却包含完全相同或部分相同的本征值,以及长链分子中的重复基元和

1) 本文介绍的科研成果获国家自然科学基金成果一等奖。

端基如何制约能级变化和分子行为等。探索这些问题的答案,首先要能简捷地计算不变量,并从局域制约整体的观点概括结果的变化规律,然后与实验现象和数据印证。

自1975年以来,我们针对上述背景和特点,提出和发展了一系列新的数学技巧和模型方法,使这一形式理论体系,不论在计算上或有关实验现象的解释上,均可表述为分子图形的推理形式,它概括性好,含义直观,简单易行,深化了化学拓扑规律的认识。主要贡献归纳如下:

1. 基于直链分子的本征多项式是 Chebyshev 多项式 $g_N(x)$, 它所满足的递推公式

$$g_N(x) = g_m(x)g_{N-m}(x) - g_{m-1}(x)g_{N-m-1}(x)$$

隐含图形肢解意义。上式左端代表整体结果,右端第一项为割断第 m 个边的结果。第二项为去掉割断边及其端点的结果。这种可由图形肢解模拟的运算规则普遍地适用于本征多项式与本征向量,已整理成三条定理^[7],被国内外文献持续地引用。

2. 提出了图的收缩和扩张概念,建立起一种新的化学图论方法。基本结果是,当图 G 肢解为子图 A 与 B 时,本征多项式满足

$$P_G(x) = P_{A'}(x)P_B(x).$$

A' 与 A 不完全相同,称为 G 的收缩图, G 则称为 A' 的扩张图,两者的行为相似。于是,可通过图的收缩和扩张,获知不同图形的相似不变量信息。利用这种方法统一地处理了邻接矩阵行列式^[8]、本征多项式^[9]、最小本征值^[10]及同谱问题^[11]等。在国外文献中被引用时,曾称为“中国学派”^[12]。其中同谱问题,首次用解析方法获得十多个内同谱树 (endospectral tree),突破了仅有的两个文献记录,促使美国、联邦德国及南斯拉夫学者利用这一成果,找全了 16 个点以下有化学意义的内同谱树^[13]。

3. 长链重复单元体系的物理化学性质如光谱、半波电位及电离能等随链长线性地变化,也受端基影响,称为同系线性行为。应用图论及差分方程方法,推导出一般能级公式,结合实验数据,阐明了同系线性行为的化学键本质。在

国内外有良好影响。

4. 采用“矩”方法分析分子片断的作用,推导出链状分子能量的片断加和公式^[14,15]

$$E = 1.590N_{11} + 1.414N_{12} + 1.269N_{22} + 1.133N_{23} + 1.022N_{33},$$

式中 N_{11} , N_{12} , N_{22} , N_{23} 及 N_{33} 是分子中五种基元片断的数目。

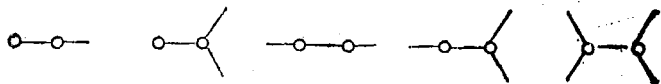


图 2 五种基元片断

应用于共轭分子芳香性的分类讨论中,简便直观,可以看出各种片断的作用。国际文献称其为 JTH (江、唐、霍夫曼)方案,有专文评述^[16],并写入专著之中^[17]。

以上成果已自成体系,在教学与科研上具备进一步发展前景。它为化学家提供一种理论模式,由分子图形推理结构与性质的关系,总结和预测碳氢化合物稳定性、反应活性及热力学性质等方面的规律。

- [1] A. Cayley, *Phil. Mag.*, 47(1874), 444.
- [2] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3rd, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., (1960), 187.
- [3] S. J. Cyvin and I. Gutman, *Kekulé Structures in Benzenoid Hydrocarbons*, Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [4] C. A. Coulson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 46(1949), 202.
- [5] C. A. Coulson and Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, 191 (1947), 39; 192 (1947), 16; 193 (1948), 447, 456.
- [6] D. H. Rouvray 著,朱丹译,科学,1987(1987),9.
- [7] 唐敖庆、江元生,中国科学, No. 1(1976), 49; No. 3 (1977), 218.
- [8] 江元生,中国科学, No. 4(1980), 325.
- [9] Kiang Yuan-sun, *Int. J. Quantum Chem. S.* 15(1981), 293.
- [10] Kiang Yuan-sun and Chen Er-ting, *Pure and Appl. Chem.*, 55(1983), 283.
- [11] 江元生,中国科学, B 辑, 1983(1983), 972.
- [12] K. Balasubramanian and M. Randic, *Theoret. Chim. Acta.*, 61(1982), 307.
- [13] J. V. Knop et al., *J. Math. Phys.*, 27(1986), 2601.
- [14] 曹维良、江元生,化学学报, 40(1982), 871.
- [15] Y. Jiang et al., *Theoret. Chim. Acta*, 66(1984), 183.
- [16] T. G. Schmalz et al., *Stud. Phys. Theor. Chem.* 54 (1988), 173.
- [17] I. Gutman and O. E. Polansky, *Mathematical Concepts in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1986).