共轭链烃键级、前沿电荷密度分布的拓扑表示

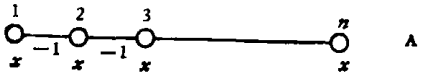
赵洪刚　黎　明　　曹　阳
（辽宁师范学院）　　（江苏师范学院）

本文应用分子轨道图形理论，推导出共轭直链烃的 π 键级分布及前沿电荷密度分布的封闭公式，揭示出直链烃 π 键级，前沿电荷密度与分子拓扑的联系．π 键键级沿分子轴成波状交替分布与实测键长交替分布基本一致．由封闭公式计算出的前沿电荷密度与文献 [2] 的结果相同．

一个由 n 个碳原子组成的稳定的共轭直链烯烃分子 A 的分子图可表示成图 1

在 HMO 模型中，当令库伦积分 $\alpha = 0$，共振积分 $\beta = 1$ 时，则分子的第 p 个分子轨道能级 $\varepsilon_p = x_p$，由分子轨道图形理论[1]可知：

$\varepsilon_p = x_p = 2\cos\dfrac{p\pi}{n+1}$，　$p = 1, 2, \cdots n$ 表示分子轨道编号



A

图 1

当 $p = 1, 2, \cdots \dfrac{n}{2}$ 时是成键轨道，　　$p = \dfrac{n}{2} + 1, \cdots n$ 是反键轨道．

分子轨道 $\phi(x_p)$ 是[1]

$$\phi(x_p) = N(p)\sum_{j=1}^{n} g_{n-j}(x_p)\phi_j. \tag{1}$$

应用公式[1]

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

有

$$g_{n-j}(x_p) = g_{n-j}\left(2\cos\frac{p\pi}{n+1}\right) = \frac{\sin(n-j+1)\dfrac{p\pi}{n+1}}{\sin\dfrac{p\pi}{n+1}}$$

$$= \frac{\sin\left(p\pi - \dfrac{jp\pi}{n+1}\right)}{\sin\dfrac{p\pi}{n+1}} = \frac{(-1)^{p+1}}{\sin\dfrac{p\pi}{n+1}} \cdot \sin\frac{jp\pi}{n+1}.$$

将上式代入 (1) 式可得

$$\phi(x_p) = N \cdot \sum_{j=1}^{n} \sin\frac{jp\pi}{n+1}\phi_j, \tag{2}$$

其中

本文 1980 年 1 月 21 日收到．

$$N=\left(\sum_{j=1}^{n}\sin^2\frac{jp\pi}{n+1}\right)^{-1/2}=\left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2}.$$

(1) 键级分布　在第 l 原子和第 $l+1$ 原子间的 π 键级按定义：

$$P_{l,l+1}=2\sum_{\text{成键}}C_l^A\cdot C_{l+1}^A. \tag{3}$$

而

$$C_l^A=\left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2}\sin\frac{lp\pi}{n+1},\quad C_{l+1}^A=\left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2}\sin\frac{(l+1)p\pi}{n+1}.$$

代入上式有

$$P_{l,l+1}=2\sum_{p=1}^{n/2}\left(\frac{2}{n+1}\right)\sin\frac{lp\pi}{n+1}\cdot\sin\frac{(l+1)p\pi}{n+1}$$

$$=\frac{2}{n+1}\sum_{p=1}^{n/2}2\sin\frac{lp\pi}{n+1}\cdot\sin\frac{(l+1)p\pi}{n+1}. \tag{4}$$

应用公式 $2\sin\alpha\cdot\sin\beta=\cos(\alpha-\beta)-\cos(\alpha+\beta)$ 及

$$\sum_{k=1}^{m}\cos kx=\frac{\sin\frac{mx}{2}\cos\frac{(m+1)x}{2}}{\sin\frac{x}{2}},$$

得

$$\sum_{p=1}^{n/2}2\sin\frac{lp\pi}{n+1}\cdot\sin\frac{(l+1)p\pi}{n+1}=\sum_{p=1}^{n/2}\left(\cos\frac{p\pi}{n+1}-\cos\frac{2l+1}{n+1}p\pi\right)$$

$$=\frac{\sin\left(\frac{\pi}{4}\cdot\frac{\pi}{n+1}\right)\cos\left(\frac{\frac{n}{2}+1}{2}\cdot\frac{\pi}{n+1}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{\pi}{n+1}\right)}-\frac{\sin\left(\frac{n}{4}\cdot\frac{2l+1}{n+1}\pi\right)\cos\left(\frac{\frac{n}{2}+1}{2}\cdot\frac{2l+1}{n+1}\pi\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{2l+1}{n+1}\pi\right)}$$

$$=R(n)-\frac{\sin\frac{n(2l+1)\pi}{4(n+1)}\cdot\cos\frac{(n+2)(2l+1)}{4(n+1)}\pi}{\sin\frac{2l+1}{2(n+1)}\pi}, \tag{5}$$

其中

$$R(n)=\frac{\sin\left(\frac{n}{4}\cdot\frac{\pi}{n+1}\right)\cos\left(\frac{\frac{n}{2}+1}{2}\cdot\frac{\pi}{n+1}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}\cdot\frac{\pi}{n+1}\right)}.$$

再利用公式　$2\cos\alpha\cos\beta=\sin(\alpha+\beta)-\sin(\alpha-\beta)$, (6)

得

$$\frac{\sin\frac{n(2l+1)}{4(n+1)}\pi\cdot\cos\frac{(n+2)(2l+1)}{4(n+1)}\pi}{\sin\frac{2l+1}{2(n+1)}\pi}=\frac{\frac{1}{2}\left[\sin(2l+1)\frac{\pi}{2}-\sin\left(\frac{2l+1}{n+1}\right)\cdot\frac{\pi}{2}\right]}{\sin\frac{2l+1}{n+1}\cdot\frac{\pi}{2}}$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{\sin(2l+1)\frac{\pi}{2}}{\sin\left(\frac{2l+1}{n+1}\right)\frac{\pi}{2}} - \frac{1}{2} \qquad = \frac{1}{2} \cdot \frac{(-1)^l}{\sin\left(\frac{2l+1}{n+1}\right)\frac{\pi}{2}} - \frac{1}{2}. \tag{7}$$

将 (7)、(5) 两式代入 (4) 式中则有

$$p_{l,l+1} = \frac{2}{n+1}\left[R(n) + \frac{1}{2} - \frac{(-1)^l}{2\sin\left(\frac{2l+1}{n+1}\right)\frac{\pi}{2}}\right]. \tag{8}$$

对 (8) 式可进行如下讨论:

由 (8) 式不难看出键级 $p_{l,l+1}$ 随 l 的增加成交替分布如图 2 所示. 在图 2 中我们讨论 $n=20$ 的情况,其中纵坐标 $p_{l,l+1}$ 的单位是 $\frac{2}{n+1}$ 即 $\frac{2}{21}$ 而将 $R(n)+\frac{1}{2}$ 作为零,并且为了明显看出 $p_{l,l+1}$ 变化趋势我们把横坐标看成是连续变化的,有实际意义的是 $l = 1, 2, \cdots \frac{n}{2}$ 各点.

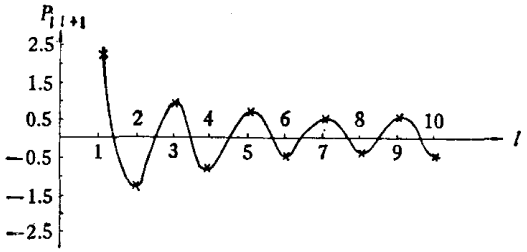


图 2

(2) 前沿电荷密度分布　　由资料 [2] 知前沿电荷密度定义为:

$$q_r^f = 2(c_r^f)^2, \tag{9}$$

f 表示前沿轨道.

由 (1) 式知

$$c_r^f = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2} \cdot \sin\frac{r \cdot \frac{n}{2}\pi}{n+1} = \left(\frac{2}{n+1}\right)^{1/2} \cdot \sin\frac{rn\pi}{2(n+1)}.$$

上式代入 (9) 式得

$$q_r^f = \left(\frac{4}{n+1}\right) \cdot \sin^2\frac{rn\pi}{2(n+1)}, \quad r = 1, 2, \cdots n.$$

例: 对于丁二烯它的 q_r^f 值计算如下:

$$q_1 = \frac{4}{4+1}\sin^2\frac{1\times 4\times \pi}{2\times(4+1)} = 0.7236, \quad q_2 = \frac{4}{4+1}\sin^2\frac{2\times 4\times \pi}{2\times(4+1)} = 0.2763,$$

同样 $q_3 = 0.2763$, $q_4 = 0.7236$, 结果与文献 [2] 一致.

致谢: 本文承蒙北京大学徐光宪教授审阅,并提出宝贵意见,特此表示感谢.

参　考　文　献

[1] 吉林大学化学系量子化学组,化学通报, **22** (1977), 1: 29.
[2] [日]永田亲义著(陶宗晋、江寿平译,孙玉昆校),量子生物学入门,上海科技出版社, 1979.