

没有化学键的分子

(“化学拓扑论”概要)

[苏联] И·С·德米特里叶夫 著

MEIYOU
HUAXUEJIAN DE
FENZI

化学工业出版社

内 容 提 要

本书概要地介绍了现代化学理论之一——“化学拓扑论”。书中提供了有关化学拓扑学的最必要的知识。诸如价特征的拓扑结构、没有化学键的分子、无机化学中的拓扑概念以及化学拓扑学的发展过程等九个部分。

本书是一本面向化学工作者的高级科普读物，既介绍了最新理论，又较通俗。对于具有一定数学和化学知识的科技人员、高等学校师生学习现代化学理论，均有参考价值。

贺秀平同志参加本书的校阅。

И. С. ДМИТРИЕВ

МОЛЕКУЛЫ БЕЗ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ
(ОЧЕРКИ О «ХИМИЧЕСКОЙ ТОПОЛОГИИ»)
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ 1980

没有化学键的分子

(“化学拓扑论”概要)

廖代正 廖代伟 译

徐克敏 校

责任编辑：叶铁林

封面设计：许立

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $5^{1/4}$ 字数115千字 印数1—7,970

1984年7月北京第1版 1984年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3628 定价0.56元

作者序言

几何学家，不要责备我，几何并不是拓扑学…。

Л. 马丁诺夫

近年来在化学文献中常常遇到诸如“分子拓扑”，“拓扑性质”，“拓扑键”等一类术语。广义来说，拓扑学是研究连续性现象的数学分支。它的更确切的定义，只有读者非常熟悉一系列复杂的数学概念之后才能了解。但这是一本主要是面向化学工作者的书，并且又是一本通俗读物（称其为通俗，当然不是说本书是属于《化学能把木材变成什么？》一类的小册子）。因此我们在这里仅提供有关拓扑学的最必要的知识。

学校的几何学一般研究与长度，角度大小，面积和体积有关的图形性质，这种图形的特性称为度量的特性。此外，还存在与它们大小，形状无关的图形性质。当延伸、压缩、弯曲、扭转时既不发生图形不同点的接触，也不发生图形的破裂，我们把这样的变换称之为同拓扑变换。在图1中描绘的面包圈变换成把杯即是同拓扑变换。在图2中，脱背心的魔术师，不脱下罩在背心上面的外衣也是用背心来完成同拓扑的变换。拓扑学恰恰就是研究在同拓扑变换时尚保存的物体特性，即拓扑特性。在拓扑学中图形的形状和大小是不起任何作用的。

分子的度量特征（原子核平衡距离，价角等）与分子的电子结构紧密相关。但是正如下面将指出的分子某些特性不

依赖或很少地依赖于几何学而仅决定于原子相互联系的次序，即拓扑学。例如，在水的分子中两个氢原子以共价键同一个氧原子相连，但氢原子之间互不相连。

在这里必须作一重要说明：严格地讲，不能认为《分子拓扑》以及与其它类似的术语是成功的，因为化学结构是离散的，所以不称为分子的拓扑学而称之为从图形理论的观点来研究分子可能更为合理。自然图形可确定为拓扑的对象，但图论方法的大多数是非拓扑的。然而，化学家们常常利用上述不很严谨的术语，这不仅在于企图“显示”拉丁文知识而主要是希望强调分子的一系列性质与它的几何形态和化学键特性无关。我们正是在这个意义上来讨论化学拓扑学的。因此本书的标题具有双重意义。一方面我们要论述，化学家如何借助图形理论而无须用普通的量子化学的方法来研究分子中化学键的性质就可获得关于分子结构的重要信息。另一方面我们也要讨论化学拓扑的完全不同的另一种观点，即关于其断片彼此不用共价键相连的分子。

本书总的叙述计划是：第一章绪论，其中介绍分子轨道方法的简单方案——休克尔方法。在第二章中指出简单 MO 方法和分子拓扑学之间的相互联系。第三章，以各种有机化合物为例使休克尔方法的拓扑解释具体化。第四章是关于芳香性的问题，其中特别注意到研究环状共轭体系的某些新方法，这些新方法是研究形成环状体系的多烯断片（带）的相互作用的拓扑学为基础的。第五章中简要讨论了在目前引起许多有机化学家注目的链索化合物，轮轴化合物和交联化合物。第六章是图形理论在无机化学中的应用。第七章是关于化学拓扑学的产生和发展的历史。而结语一节涉及了在其它章节中未讨论过的某些当代观点。

应该指出，从结构和内容来说，本书在许多方面与我们以前所写的小册子《分子世界中的对称性》，在逻辑上是有联系的，这种联系不是偶然的，因为无论是分子的拓扑学还是对称性都提供了关于分子结构和性质的定性和半定量的补充信息。

作者对于化学副博士B.Я. 别斯帕洛夫，化学副博士Л.А. 卡尔佐娃所提出的宝贵意见表示深切谢意。

目 录

作者序言

第一章	趋向准确性的近似和近似的准确性.....	I
第二章	价特征的拓扑结构.....	29
第三章	共轭分子的图.....	46
第四章	多烯带的拓扑结构.....	68
第五章	没有化学键的分子.....	92
第六章	无机化学中的拓扑概念.....	98
第七章	过去生动的一页.....	113
结束语		150
推荐书籍		152
附录 (本书涉及的重要人名简介)		154

第一章 趋向准确性的近似和 近似的准确性

在铁一般的道路上最好保留双轮马车
科兹玛·普鲁特科夫

第一节 十进位符号的意义

现代量子化学包括各式各样的分子的计算方法，通常这些方法分为三类：

1) 完全非经验的计算 (*ab initio*)。用这类方法处理分子时，包括体系的所有电子，而且从实验数据中所利用的仅仅是核间距（但也不总是这样）。

2) 半经验、半定量的计算。用这类方法处理分子时，仅仅考虑体系的价电子（有时不是所有价电子！），而且在计算过程中，某些积分被舍弃，其它积分用专门选择的一套参数来表达。这些参数的数值则是由实验数据来确定的。

3) 基于利用量子化学的基本概念、体系的对称性，以及近年常常使用拓扑学的定性分析方法。

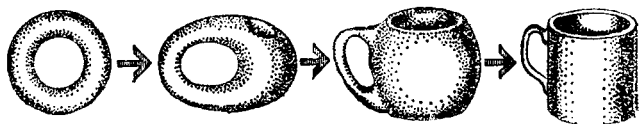


图 1



图 2

自然，对分子电子结构问题处理的所有三类方法均是彼此紧密相联和相互有关的。从化学键理论发展的现代阶段来看，其特征的一方面是广泛和日益增长地应用高效率的电子计算机，这对于各种重要化学体系的愈来愈完全的计算，创造了先决条件；其特征的另一方面是创造了新的定性方法（在这个关系上可视为对老方法的修正），这导致了理论在思想上的进一步充实。

本节先介绍量子化学的若干方法和近似的简明特点。

（一）关于轨道的概念

在量子力学中，与体系的所有电子的空间坐标 $\vec{r}_i$ 和自旋变量 σ_i 有关的波函数描述了某微观客体（原子、分子）的电子状态：

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

这儿 x_i 是表示第 i 个电子的空间和自旋坐标的集合，即 $x_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ 。波函数本身包含有关量子力学体系状态信息的所有允许的实验核对，以及能够计算在波函数中发生任意变化时产生的可能结果的几率。例如波函数

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2$$

的绝对值平方决定了同时在 $\vec{r}_1$ 找到具有自旋为 σ_1 的第1个微粒；在 $\vec{r}_2$ 找到具有自旋为 σ_2 的第2个微粒；……；在 $\vec{r}_N$ 找到自旋为 σ_N 的第 N 个微粒的几率。

严格说来，在多电子体系的场合，波函数仅可描述整个体系的状态（即整个原子或整个分子的状态），而不是个别电子的状态。因为电子之间有相当强的库仑斥力，所以不可能描述个别电子的状态。当我们写出某原子的电子组态（如氮原子为 $1s^2 2s^2 2p^3$ ），用电子的波函数来表征每个电子（用若干量子数来标记）时，我们就离开了严格的描述，此时我

们使用的近似称为单电子近似。而单电子波函数称为自旋-轨道。常常不明显考虑自旋的性质，而仅仅研究与 $\vec{r}_i$ 有关的单电子波函数。这种函数称为轨道。如指的是原子体系，则这种函数称为原子轨道；假如单电子波函数是表征分子中的电子状态，则称为分子轨道（MO）。在近代量子化学中，MO方法起着主导的作用。MO方法的中心思想在于分子中的电子是按一定的MO分布，这与原子中电子按一定AO分布一样，即根据保里原理，而且一般是按MO能量增加的顺序填充电子。

通常，MO是以进入体系的原子的原子轨道的线性组合来构成的（ЛКАО），即其形式为：

$$\psi_i = \sum_{j=1} c_{ij} \varphi_j \quad (1)$$

式中 i 是分子轨道 ψ 的号码； j 是原子 φ 轨道的号码； c_{ij} 是在该MO中量度各个AO贡献的系数。

这种表达MO的方法是基于如下的假设：作为分子轨道一定组成的原子在分子中保持自己的个性。

而分子的全 N 个电子的波函数是以由MO构成的斯莱特行列式来表达的：

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = 1/\sqrt{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(x_1) & \psi_N(x_2) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

(2)

(二) 什么是行列式

根据外貌，行列式有似矩阵^①。确实与矩阵一样，行列式也具有由若干数字或函数（本场合是分子轨道）组成的阵列形式。但是与矩阵有区别，行列式中若干数字或函数是通过进入其中的数值（数字或波函数）来表达的，例如，设A是二阶方阵：

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

方阵中a, b, c, d是数字或函数。

表式

$$ad - cb$$

称为对应A矩阵的二阶行列式。用记号标记则为：

$$\det A = \det \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - cb$$

常常用同一字母，不同标码来标记A的矩阵元，标码的第1个数字表示行的序号；第2个数字表示列的序号：

$$\det A = \det \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}$$

假如矩阵A的阶数和相应行列式的阶数比2大时，应如何处理？此时，为了计算这种行列式，需用下列方法，即取行列式的某行（或某列），例如取第一行，然后删除该行和第一列：

① 关于矩阵，可参看上面已提及的，由我编著的小册子《分子世界的对称性》（列宁格勒，化学出版社，1976）。

$$\det \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{NN} \end{vmatrix}$$

结果留下了较小阶数的行列式（这较小阶数的行列式称为位于删去行和列的交点处的元素的子式，本场合交点的元素是 a_{11} ），现以 M_1^1 来表示 a_{11} 元素的子式，符号的上标是消去行的序号，下标是消去列的序号。进一步，将元素 a_{11} 乘以对应于它的子式和表式 $(-1)^{1+1}$ （后一式子是决定正负号的因子，式中幂方数等于消去行和列序号数之和）：

$$(-1)^{1+1}a_{11}M_1^1 = a_{11}M_1^1$$

对第一行第二列的元素 a_{12} 作同样的运算，可得：

$$(-1)^{1+2}a_{12}M_2^1 = -a_{12}M_2^1$$

对第一行的所有元素重复这种运算，然后对所有值求和，则得：

$$a_{11}M_1^1 - a_{12}M_2^1 + a_{13}M_3^1 - \cdots + (-1)^{1+N}a_{1N}M_N^1$$

得到的和称为行列式按第一行元素的展开。因此：

$$\det \mathbf{A} = \sum_{j=1}^N (-1)^{1+j} a_{1j} M_j^1$$

假如子式的阶数仍然相当大，那么每个子式，用类似的方法，按任何一个行或列展开。为了简化计算，应选择带有最多零数字的行和列。

（三）重新排布电子！

以行列式形式描述的多电子波函数一定遵守反对称原理（保里原理）——量子力学的基本假设。根据这

个原理，N电子波函数在任意二个电子交换空间和自旋坐标时应是反对称的（即波函数应改变符号）：

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_N) &= \\ &= -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_N)\end{aligned}$$

表达式（2）恰好具有这个性质，因为任何一个行列式在交换二行（或二列）位置时，更换成相反的符号（自己检验二阶行列式！）。由此可得，在每一个分子自旋轨道中不可能存在多于一个的电子，相应地在每一个分子轨道中不可能存在二个以上的电子（带有相反的自旋）。如情况相反，在行列式（2）中出现二个行相同，那么这种具有二个相同行（或列）的行列式总是等于零。而斯莱特行列式等于零意味着什么呢？这意味着 $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \equiv 0$ ，即体系不可能处在这样的状态。

由此可导出如下结论：在MO方法中分子的全波函数（N个电子体系）是通过一电子函数，即分子自旋轨道来表示的，而分子自旋轨道又同样地是用原子的自旋轨道来表达的。往后我们将仅使用以原子轨道线性组合的MO，而不明显考虑自旋变量，但在构成分子的全波函数时，要想到鲍里原理。

在1928年英国学者哈特里（D. Hartree）提出了得到轨道的方法，而在1929年B. A. 福克院士扩充了哈崔过程，考虑了反对称原理，从而导出了一个更普遍的方程。

（四）罗汤方程

仿效B. A. 福克方法，1951年美国物理学家C. 罗汤导出了确定式（1）AO系数的非线性代数方程组

$$\sum_b (F_{ab} - \varepsilon_k S_{ab}) C_{bk} = 0 \quad (3)$$

式中 F_{ab} 是表征由电子间相互作用, 电子与核相互作用等所产生的能量贡献的数值 (这个数值具有相当复杂的数学形式, 因此在这儿, 不列出其具体的表达式); S_{ab} 是轨道的重迭积分; ε_k 是第 k 个 MO 的能量。

方程 (3) 称为久期方程, 因为它好似描述行星久期运动的方程。

若将第 i 个 MO 按 AO 的展开系数表为列矩阵:

$$c_i = \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ \vdots \\ c_{im} \end{pmatrix}$$

则方程 (1) 可简便地写为下列形式:

$$\psi_i = \varphi c_i$$

φ 是由 AO 组成的行矩阵

$$\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m)$$

如将列矩阵 c_i 集成 $m \times n$ 的矩阵 c , 则 (1) 式可改写为一个矩阵等式

$$\psi = \varphi c$$

ψ 是由 MO 组成的行矩阵

$$\psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$$

同样, 罗汤方程亦可写为如下的矩阵形式:

$$FC = SC\varepsilon \quad (4)$$

式中 F 是由元素 F_{ab} 组成的所谓福克矩阵; S 是重迭矩阵; ε 是这样一种矩阵, 其对角元决定 MO 的能量, 余下的非对角矩阵元等于零。

解罗汤方程需克服相当大的计算上的困难, 而且计算的

难度是随着基底的扩大而增加。最近二十年内，为了能《按罗汤方程》计算分子，理论上已提出了很多巧妙的方法。但是方程（4）是很《固执》的。尽管许多研究者的左思右想和在计算技术上的显著进步，罗汤方法的实际应用依旧强烈地受到分子体系大小的限制。

（五）复杂性的简化

利用零微分重迭近似（HΠΠ），可达到分子计算的相当简化。这个近似的本质在于，对分子的任意体积元 $d\tau$ ，不同原子轨道 φ_i 和 φ_j 的重迭假设等于零：

$$\varphi_i \varphi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j)$$

于是，所有这种类型的重迭积分均变为零

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau = 0$$

而且使许多最难计算的积分消失。最初 HΠΠ 近似是作为假设提出的，仅在以后才从理论上对这假设提出了根据和确定了它的应用范围。现在已出现了 HΠΠ 方法的各种方案，这些方案广泛地应用在量子化学中。

（六）准确性的费用

由于引入了 HΠΠ 近似后，可使计算大大地简化，所以理论家常常优先使用半经验的方法，此时从积分计算观点来看，是《麻烦》的大部分积分中，一部分被完全忽略，另一部分用经验确定的参数来表达（轨道电离势，电子亲合势等）。这时实验参数的适当校正可以补偿在罗汤方法的图式中因导入各种简化而引起的准确性损失。现时半经验计算方法依旧是关于化合物电子结构理论信息的基本来源之一。首先，半经验方法的普及与两种情况有关。

第一，非经验计算需要耗费大量机时，因之需要用许多

钱。根据法国学者A. 维伊亚尔的报导，为了计算第一过渡系列元素的某原子所形成的6个原子的八面体络合物，需要计算（甚至在《收缩》基底的情况）约 10^7 个积分。理论家由此计算虽取得了收益，但却花费了约一百万法郎的代价。

第二，通常半经验方法较容易对化学家习惯的术语做直观的解释。

当然给予了这些方法的应有评价后，不应忘记这些方法的缺点，特别不要忘记这些方法的准确性缺乏严格、确定的标准。

根据英国学者J. G. 霍尔的说法，每个理论家有自己的相信的半经验方法，他们中间没有一个人会相信其它方法。

第二节 简单方法的复杂化

我们研究MO方法的一种最简单方案——休克尔分子轨道方法（略写为MOX）。尽管休克尔方法简单（其实部分是表面的现象），今天它仍以自己的各种形式广泛地应用于理论化学。所以有必要再一次强调，绝对将计算方法分为好的和坏的是不可能的，因为方法的好坏完全依赖于体系是怎样的，它的性质是怎样的和以怎样的近似来研究的。在量子化学中（何止于这一种化学分支），重要的不仅在于接近计算的最大准确度，而且在于选择同所提的任务最相符的近似值本身。

这儿，引用法国数学家阿恩利·普安卡尔的名言是适当的，“关键不在于如何回答，关键在于如何提问”。

（一）休克尔方法

在MOX方法中，用某种“有效”矩阵 $\mathbf{H}$ 代替福克矩阵，

[见方程(4)]有效矩阵的矩阵元 H_{ki} 未给出明显的形式。

其次, 每个 $MO\psi_i$ 是由分子中的 N 个原子的价 AO 构成, 即以 $MO = \sum_{k=1}^N c_{ki} AO_k$ 的形式来描述。

在推导确定系数 c_{ki} 和轨道能 ε_i 的久期方程时, 经常也用到Hückel近似, 此时MOX方程采用下列形式:

$$\sum_{i=1}^{j=N} (H_{ki} - \varepsilon_i \delta_{ki}) c_{ji} = 0 \quad (5)$$

$$(k = 1, 2, \dots, N)$$

式中

$$\delta_{ki} = \begin{cases} 0 & \text{假如 } k \neq i \\ 1 & \text{假如 } k = i \end{cases}$$

在久期行列式等于零的条件下方程(5)具有非平凡解:

$$\det |H_{kj} - \varepsilon_i \delta_{kj}| =$$

$$= \begin{vmatrix} (H_{11} - \varepsilon_i) & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & (H_{22} - \varepsilon_i) & \cdots & H_{2N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & (H_{NN} - \varepsilon_i) \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

正如前面已经指出, 在MOX方法中, 矩阵元 H_{kj} 不是明确地被决定, 而是视为一些参数, 这些参数的数值是利用实验数据来确定的。

(二) 用矩阵形式表示的同一方程

利用矩阵符号方程(5)和(6)可表达为更致密的形式。于是, 用矩阵符号, 方程(5)具有下列形式: