

1003-7713/2005/03-372-7

分子拓扑学方法估算多环芳香烃类化合物的电离能*

曾荣今, 曹晨忠**, 袁华
(湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201)

摘要: 在构建多环芳香烃类化合物分子的邻接矩阵主对角元时, 结合烷基极化效应指数考虑分子图顶点的性质, 以分子碎片 C、CH、CH₂、CH₃ 等的相对能量作主元, 用分子拓扑学方法构建了多环芳香烃类化合物新的邻接矩阵. 研究发现, 新的邻接矩阵特征根与多环芳香烃类化合物的电离能有良好的相关性: $I_{p_i} = 4.756 + 2.8700MO_i$, $R = 0.9853$, $s = 0.1765$, $n = 446$. 用这种新方法估算多环芳香烃类化合物的电离能, 所用参数少且为分子结构性参数, 稳定可靠, 计算简便, 结果较满意.

关键词: 多环芳香烃; 分子拓扑学方法; 极化效应指数; 电离能
中图分类号: O62 **文献标识码:** A

Using Topological Molecular Method for Predicting Ionization Potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*

Zeng Rongjin, Cao Chenzhong**, Yuan Hua
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

Abstract It was found that the ionization potentials (I_p) is related with the polarizability effect index (PEI) for the fragments CH, CH₂, and CH₃ of polycyclic aromatic hydrocarbon. Therefore a kind of adjacent matrix of molecular graph was constructed, in which the characteristics of the diagonal elements were expressed with the PEI of the fragments C, CH, CH₂, and CH₃ in molecular graph. The research result shows that there is a good correlation between the eigenvalue of the matrix and the ionization potential for the title compounds: $I_{p_i} = 4.756 + 2.8700MO_i$, $R = 0.9853$, $s = 0.1765$, $n = 446$. This new calculation method has only one parameter for calculating ionization potentials of polycyclic aromatic hydrocarbon. The obtained result shows that the topologic molecular method is convenient and reliable.

Key words Polycyclic aromatic hydrocarbon, Topologic molecular method, Adjacent matrix, Ionization potentials

1 引言

电离能是有机化合物的重要物理性质, 它与分子的最高占据轨道有关, 是定量结构性能(活性)相关(QSPR/QSAR)的一个重要参数^[1]. 获得该参数最直接的方法就是通过实验测定, 其结果准确、可

靠. 但由于受到条件的限制, 目前已测定的化合物并不多, 给应用带来不便. 通过理论模型估算是获得电离能的另一种方法, 例如量子化学的半经验方法以及从头计算方法. 原则上量子化学方法可以对化合物的电离能进行精确计算, 然而, 实际上对于分子较大、结构比较复杂的有机物, 不仅计算工作量大, 而

* Project supported by the the National Natural Science Foundation of China (20172043) and Hunan Province Natural Science Foundation of China (03JJY3021).

** Corresponding author, Email: czcao@hnust.edu.cn Received 19 March 2004; in final form 4 October 2004.

且要得到与实验值相符合的结果并不容易. 因而用非量子化学方法来估算有机物的电离能也就具有实际意义. 作者曾由分子电负性和极化效应指数对卤代烷和单取代烷烃的电离能进行估算, 以及对烷烃化学键性能进行计算^[2-5], 得到与实验相符的结果. 但该方法不适用于多环芳香烃, 本工作探索多环芳香烃的电离能估算新方法.

分子拓扑学是定量有机化合物结构与性能(活性)相关研究的一种重要方法^[6,7], 因其应用非常简便而日益受到人们的重视. 最近李新华等将量子化学方法和拓扑学方法结合起来对有机物的水溶性等物理化学性质进行关联^[8,9], 得到良好的结果. 受以上工作的启发, 我们认为分子图的邻接矩阵是分子的拓扑不变量, 它应与分子的结构性质如电离能等有关. 问题是如何找出这种内在联系. 在分析以往的分子图邻接矩阵时我们发现, 已有的研究工作在构建邻接矩阵时一般不考虑顶点(原子)本身的性质, 而将矩阵的主对角元规定为 0. 如果在构建邻接矩阵的主对角元时, 结合烷基极化效应指数(PEI)来考虑顶点的性质, 然后求其特征根, 或许可以在邻接矩阵与电离能之间建立某种新的联系. 正是基于这样一种想法, 本工作以多环芳香烃化合物为模型, 探讨邻接矩阵特征根与其电离能的关系, 得到较好的结果.

2 邻接矩阵的构建及特征根

前面已经指出, 单取代烷烃的电离能(I_p)与分子的电负性及烷基极化效应有定量关系^[2]. 进一步研究发现, 对于 CH_3 , CH_2 , CH 这三种亚分子结构的电离能^[10](见表 1)与其所连接的氢原子的极化效应指数之和 $\sum PEI$ 也有线性关系, 它们的 $\sum PEI$ 与电离能的关系可以用下面的回归方程来描述:

$$I_p = 11.752 - 1.04227 \sum PEI \quad (1)$$

$$R = 0.99972, s = 0.0686,$$

$$F = 179.63, n = 3$$

对于 CH_3 , CH_2 , CH , 三者均为自由基, C 原子上的未成键 p 电子会首先发生电离, 而碳原子具有相同的电负性. 式(1)表明在基原子相同的情况下, 极化效应是影响其电离能的主要因素. 式(1)的截距 11.752 eV 与孤立碳原子的第一电离能 11.26 eV 不相等, 它可能是碳原子处于化合态时其 p 电子的能量. 因而, 我们用与碳原子相连接的氢原子的极化

效应指数之和 $\sum PEI$ 来表示多环烯烃中 C、CH、 CH_2 、 CH_3 的相对能量, 以此区分不同价态的碳原子和代入主对角元构建分子图的邻接矩阵.

表 1 CH_3 、 CH_2 、 CH 的 I_p 及 $\sum PEI$
Table 1 The I_p and $\sum PEI$ for CH_3 , CH_2 and CH

	$\sum PEI$ [4]	$I_{p_{\text{exp}}}$ ^a	$I_{p_{\text{calc.}}}$ ^b
CH	0.6243	11.13 ± 0.22	11.102
CH_2	1.2486	10.396 ± 0.003	10.452
CH_3	1.8729	9.83	9.802

a. Experimental values [2]; b. Calculated by Eq. (1).

例如, 苯分子(C_6H_6)的邻接矩阵, 以往的分子拓扑方法, 在构建分子图顶点邻接矩阵时, 忽略顶点本身的性质, 将主对角元均定为 0, 以矩阵 A 表示; 当考虑顶点的相对能量, 即以 CH 的 $\sum PEI = 0.6243$ 代入主对角元, 就得到新的邻接矩阵 B.

$$\text{矩阵 A} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{矩阵 B} \begin{bmatrix} 0.6243 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0.6243 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0.6243 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0.6243 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0.6243 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0.6243 \end{bmatrix}$$

又如萘分子图的邻接矩阵, 可用矩阵 D 表示; 代入顶点的相对能量后得到新的邻接矩阵 E.

采用此方法, 我们构建了 61 个多环芳香烃新的邻接矩阵, 并用 MATLAB 软件包, 在 PC 机上解得特征根. 例如苯、萘的邻接矩阵的特征根分别为: A: 2.0000, 1.0000, 1.0000, -1.0000, -1.0000, -2.0000; D: 2.3028, 1.6180, 1.3028, 1.0000, 0.6180, -0.6180, -1.0000, -1.3028, -1.6180, -2.3028. 代入顶点相对能量后, 新的邻接矩阵的特征根分别为: B: 2.6243, 1.6243, 1.6243, -0.3757, -0.3757, -1.3757; E: 2.7120, 2.2423, 1.7988, 1.3929, 1.2423, 0.0063, -0.5527, -0.8563, -0.9937, -1.9974.

$$\begin{array}{c}
 \text{矩阵 D} \\
 \left[\begin{array}{cccccccccc}
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{矩阵 E} \\
 \left[\begin{array}{cccccccccc}
 0.6243 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0.6243 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0.6243 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0.6243 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0.6243 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0.6243 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0.6243 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0.6243 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

以上表明同一分子图不考虑和考虑顶点特性得到的两种邻接矩阵的特征根不同. 我们将新的邻接矩阵的特征根值由大到小依次排列, 指定第 $1 \sim n/2$ 个特征根为占据分子轨道 (OMO), 第 $(n/2) + 1$ 到第 n 个特征根为未占据分子轨道 (UMO). 其中第

$n/2$ 个特征根为最高占据分子轨道 HOMO, 第 $(n/2) + 1$ 个为最低未占分子轨道 LUMO. 例如苯的 HOMO 为 1.6243; LUMO 为 -0.3757. 萘的 HOMO 为 1.2423; LUMO 为 0.0063. 限于篇幅本文只列出其中的 HOMO、LUMO 值 (见表 2).

表 2 苯和 62 个多环芳香烃的 HOMO、LUMO 值以及 I_{p_1} 的估算与实验值

Table 2 The HOMO, LUMO values and calculated, experimental values of I_{p_1} of benzene and 62 polycyclic aromatic hydrocarbons

No	Compound	HOMO	LUMO	$I_{p_1}^{\text{exp} [11]}$	$I_{p_1}^{\text{calc}^a}$
1	Benzene	1.6243	-0.3757	9.24	9.31
2	Naphthalene	1.2423	0.0063	8.15	8.20
3	Anthracene	1.0171	0.1903	7.47	7.55
4	Tetracene	0.8884	0.2967	7.04	7.17
5	Pentacene	0.8114	0.3655	6.74	6.95
6	Hexacene	0.7533	0.3921	6.44	6.78
7	Phenanthrene	1.1319	-0.037	7.86	7.89
8	Triphenylene	1.0731	-0.2553	7.89	7.71
9	Chrysene	1.0044	0.0239	7.60	7.51
10	Picene	0.9704	0.027	7.54	7.41
11	3,4,5,6-Dibenzophenanthrene	0.9761	-0.0216	7.47	7.43
12	1,2,7,8-Dibenzochrysene	0.8416	-0.1021	7.18	7.04
13	Tetraphene	0.9952	0.1072	7.47	7.48
14	1,2,3,4-Dibenzanthracene	0.9747	0.005	7.44	7.42
15	1,2,5,6-Dibenzanthracene	0.9673	0.0557	7.38	7.40
16	1,2,7,8-Dibenzanthracene	0.9833	0.0304	7.39	7.45
17	1,2,3,4,5,6-Tribenzanthracene	0.941	-0.0383	7.35	7.32
18	1,2,3,4,5,6,7,8-Tetrabenzanthracene	0.8824	-0.2132	7.45	7.15
19	3,4-Benzotetraphene	0.911	0.1421	7.14	7.24
20	Pentaphene	0.9663	0.1266	7.34	7.40
21	3,4-Benzopentaphene	0.9181	0.1166	7.14	7.26
22	1,2,5,6-Dibenzotetraphene	0.8767	0.0525	7.15	7.14
23	6,7-Benzopentaphene	0.9517	0.0161	7.30	7.36

续表 2.

No	Compound	HOMO	LUMO	$I_{P_{\text{Exp}}}^{[11]}$	$I_{P_{\text{Calc}}}^a$
24	Anthraceno-(2'.1';1.2)anthracene	0.8538	0.1973	6.97	7.07
25	1.2-Benzotetracene	0.8867	0.2287	7.06	7.17
26	1.2,3,4-Dibenzotetracene	0.8853	0.1678	6.96	7.16
27	1.2,7,8-Dibenzotetracene	0.8839	0.1626	7.02	7.16
28	Heptaphene	0.8749	0.2356	6.98	7.13
29	1.2-Benzopentacene	0.814	0.3121	6.72	6.96
30	1.2,3,4-Dibenzopentacene	0.8167	0.2706	6.67	6.96
31	Naphtho-(2'.1';1.2) tetracene	0.8393	0.2465	7.22	7.03
32	8.9-Benzopicene	0.906	0.1264	7.20	7.22
33	Hexaphene	0.885	0.2188	7.02	7.16
34	Perylene	0.881	0.1298	7.00	7.15
35	1.12-Benzoperylene	0.9098	0.0297	7.19	7.23
36	2.3-Benzoperylene	0.8438	0.1005	6.92	7.04
37	Ovalene	0.7283	0.0695	6.86	6.71
38	Pyrene	1.0057	0.1105	7.41	7.51
39	1.2-Benzopyrene	0.9903	-0.0159	7.43	7.47
40	3.4-Benzopyrene	0.887	0.1643	7.12	7.17
41	1.2,6,7-Dibenzopyrene	0.9796	-0.1919	7.40	7.44
42	3.4,9,10-Dibenzopyrene	0.8335	0.1812	7.07	7.01
43	1.2,3,4,9,10-Tribenzopyrene	0.837	0.1286	7.09	7.02
44	Naphtho-(2'.3';1.2) Pyrene	0.9803	0.005	7.41	7.44
45	1.2-Benzonaphtho(2''.3'';6.7) -pyrene	0.9364	0.0050	7.33	7.31
46	Dinaphtho-(2'.3';1.2);(2''.3'';6.7)-pyrenen	0.8977	0.0053	7.30	7.20
47	1.14,4,5-Dibenzopentacenen	0.8539	0.168	7.03	7.07
48	5.6,15,16-Dibenzohexacene	0.8684	0.1678	7.01	7.11
49	Anthanthrene	0.8382	0.2471	6.92	7.03
50	2.3-peri-Naphthylenepyrene	0.7092	0.2534	6.82	6.65
51	Pyreno-(1.3;10'.2') Pyrenen	0.8211	0.0443	6.92	6.98
52	Peropyrene	0.7432	0.2066	6.77	6.75
53	Phenanthro-(9'.10';1.2) -pyrene	0.8234	0.0381	7.00	6.98
54	4.5,6,7,10,11,12,1-Tetrabenzotetracene	0.8089	0.0931	6.90	6.94
55	Dinaphtho-(2'.8';2.4);(2''.8'';7.9)-coronene	0.7853	0.0344	6.85	6.87
56	Dinaphtho-(2'.8';2.4);(1''.7'';10.8)-coronene	0.7085	0.1551	6.70	6.65
57	Azulene	1.0242	0.0992	7.43	7.56
58	Acenaphthylene	1.0568	0.265	8.22	7.66
59	Fluoranthene	1.0074	0.0421	7.95	7.52
60	Acepleiadylene	0.887	0.0212	7.13	7.17
61	Dibiphenyleneethylene	0.8416	0.0676	7.27	7.04
62	Biphenylene	0.7657	-0.1738	7.61	6.82

a. Calculated by Eq. (2).

3 电离能与特征根相关

首先我们将计算得到的 62 个化合物的 HOMO 与其第一电离能 (I_{p_1}) 进行关联, 得到

$$I_{p_1} = 4.596 + 2.899\text{HOMO} \quad (2)$$

$$R = 0.9063, s = 0.1853,$$

$$F = 276.02, n = 62$$

由式(2)可见, 两者之间有良好的相关性, 其 I_{p_1} 的计算值与实验值见表 2.

HOMO 与 I_{p_1} 有很好的线性关系, 其它 MO 能级与 62 个化合物的其他各级电离能是否有良好的相关性呢? 因而, 我们将表 2 的 62 个化合物的各级电离能测定值 I_{p_i} (446 个, 见表 3^[11]) 与其占据分子轨道能级 OMO_i 进行关联, 得:

$$I_{p_i} = 4.7555 + 2.8673\text{OMO}_i \quad (3)$$

表 3 62 个芳香化合物的实测电离能 $I_{p_i}^{\text{exp}}$ (eV) 和由式(3)计算的电离能 $I_{p_i}^{\text{cal}}$ (eV) (446 个)

Table 3 The 446 values of $I_{p_i}^{\text{exp}}$ (eV) and $I_{p_i}^{\text{cal}}$ (eV) for 62 aromatic compounds

No.	$I_{p_{1e}}$	$I_{p_{1c}}$	$I_{p_{2e}}$	$I_{p_{2c}}$	$I_{p_{3e}}$	$I_{p_{3c}}$	$I_{p_{4e}}$	$I_{p_{4c}}$	$I_{p_{5e}}$	$I_{p_{5c}}$	$I_{p_{6e}}$	$I_{p_{6c}}$	$I_{p_{7e}}$	$I_{p_{7c}}$	$I_{p_{8e}}$	$I_{p_{8c}}$	$I_{p_{9e}}$	$I_{p_{9c}}$	$I_{p_{10e}}$	$I_{p_{10c}}$	
1	9.24	9.42																			
2	8.15	8.32	8.88	8.75	10.08	9.92	10.85	11.19													
3	7.47	7.67	8.57	8.34	9.23	9.17	10.26	10.11	10.40	10.34											
4	7.04	7.30	8.44	8.40	8.63	8.84	9.60	9.59	9.75	9.77	10.26	10.09									
5	6.74	7.08	8.03	8.11	8.40	8.12	9.09	9.09	9.49	9.37	9.88	9.82	10.33	10.27							
6	6.44	6.92	7.55	7.68	8.14	8.02	8.56	8.51	9.36	9.08	9.36	9.27	9.95	9.88	9.95	10.19	10.30	10.28			
7	7.86	8.00	8.15	8.19	9.28	9.34	9.89	9.72	10.59	10.71											
8	7.89	7.84	8.66	8.94	9.68	9.67	10.06	9.90													
9	7.60	7.64	8.10	8.00	8.68	8.84	9.46	9.27	9.76	9.68	10.52	10.66									
10	7.54	7.54	7.67	7.72	8.36	8.50	9.06	8.88	9.28	9.32	9.92	9.71	10.55	10.67							
11	7.47	7.56	7.7	7.71	8.29	8.58	8.81	8.72	9.48	9.45	9.77	9.82	9.97	10.22	10.63	10.93					
12	7.18	7.17	7.81	7.70	8.17	8.33	8.76	8.96	8.98	9.11	9.37	9.51	9.62	9.71	9.75	9.74	10.5	10.56			
13	7.47	7.61	8.05	7.99	8.86	8.77	9.39	9.32	9.95	9.87	10.41	10.34									
14	7.44	7.55	7.92	7.75	8.30	8.43	9.16	9.24	9.40	9.34	9.97	9.74	9.97	9.96							
15	7.38	7.53	7.82	7.72	8.43	8.49	9.02	8.95	9.26	9.31	10.04	9.83	10.04	10.22	10.73	10.94					
16	7.39	7.58	7.80	7.66	8.62	8.54	8.82	8.87	9.61	9.51	9.61	9.59	10.4	10.38							
17	7.35	7.46	7.50	7.54	8.17	8.26	8.61	8.79	8.99	9.07	9.52	9.55	9.76	9.72	9.94	9.86	10.46	10.64			
18	7.45	7.29	7.45	7.50	8.15	8.07	8.44	8.68	8.74	8.81	9.20	9.27	9.74	9.68	9.74	9.73	9.89	9.77	10.32	10.02	
19	7.14	7.37	7.88	7.90	8.18	8.37	9.01	8.89	9.29	9.35	9.90	9.92	10.3	10.31							
20	7.34	7.53	7.47	7.67	8.60	9.48	8.93	8.73	9.57	9.62	9.89	9.79	10.35	10.33							
21	7.14	7.39	7.4	7.61	8.08	8.21	8.67	8.51	8.96	9.07	9.47	9.52	9.85	9.79	10.18	10.21					
22	7.15	7.27	7.71	7.67	8.18	8.29	8.58	8.67	9.24	9.21	9.24	9.34	9.74	9.72	9.90	10.00					
23	7.30	7.49	7.48	7.58	7.96	8.15	8.72	8.68	9.14	9.27	9.37	9.32	9.69	9.81	9.96	10.00					
24	6.97	7.21	7.69	7.84	7.83	8.01	8.79	8.67	8.98	8.81	9.54	9.68									

$$R = 0.9853, s = 0.1765, n = 446$$

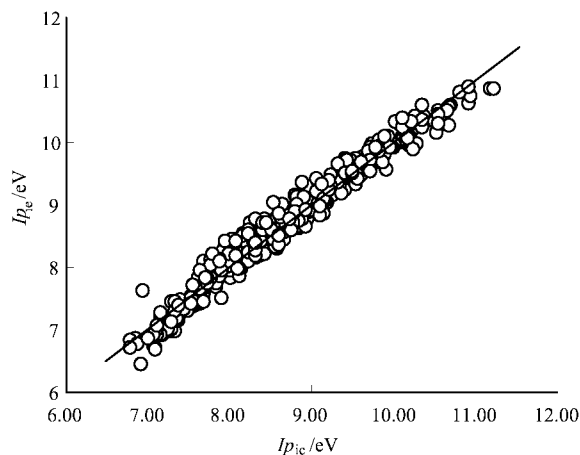


图 1 计算值 $I_{p_{ic}}$ 对实测电离能 $I_{p_{ie}}$ 作图

Fig. 1 Plots of $I_{p_{ic}}$ vs $I_{p_{ie}}$ for polycyclic aromatic hydrocarbon

续表 3.

No.	$I_{p_{1e}}$	$I_{p_{1c}}$	$I_{p_{2e}}$	$I_{p_{2c}}$	$I_{p_{3e}}$	$I_{p_{3c}}$	$I_{p_{4e}}$	$I_{p_{4c}}$	$I_{p_{5e}}$	$I_{p_{5c}}$	$I_{p_{6e}}$	$I_{p_{6c}}$	$I_{p_{7e}}$	$I_{p_{7c}}$	$I_{p_{8e}}$	$I_{p_{8c}}$	$I_{p_{9e}}$	$I_{p_{9c}}$	$I_{p_{10e}}$	$I_{p_{10c}}$
25	7.06	7.30	8.01	7.89	8.48	8.35	9.07	9.05	9.50	9.30	10.00	9.90	10.31	10.15	10.80	10.82				
26	6.96	7.30	7.80	7.70	8.10	8.09	8.65	8.93	9.07	9.03	9.47	9.47	9.77	9.73	10.08	10.12	10.26	10.34		
27	7.02	7.29	7.76	7.67	8.21	8.18	8.66	8.73	8.98	8.92	9.62	9.49	9.62	9.71	10.29	10.20				
28	6.98	7.27	6.98	7.34	8.21	8.08	8.21	8.17	8.94	8.95	8.94	9.01	9.63	9.96	9.84	9.81	10.0	10.11	10.2	10.25
29	6.72	7.09	7.84	7.83	7.95	8.02	8.74	8.77	9.06	8.93	9.53	9.52	9.86	9.77	10.19	10.19	10.31	10.52		
30	6.67	7.10	7.79	7.67	7.79	7.86	8.31	8.56	8.85	8.79	9.02	9.19	9.64	9.69	9.64	9.70	10.10	9.94	10.10	10.21
31	7.22	7.16	7.73	7.83	8.13	8.01	8.70	8.69	8.88	8.98	9.50	9.50								
32	7.20	7.36	7.62	7.63	8.14	8.21	8.60	8.55	9.06	8.96	9.44	9.47	9.99	9.90	9.99	10.22	10.27	10.68		
33	7.02	7.30	7.47	7.59	8.31	8.20	8.60	8.48	9.16	9.11	9.49	9.49	9.90	9.97	10.25	10.12				
34	7.00	7.28	8.55	8.25	8.68	8.74	8.90	8.77	9.34	8.89	10.4	10.27								
35	7.19	7.37	7.86	7.80	8.70	8.25	8.85	8.74	9.05	8.85	9.88	9.89	10.58	10.36						
36	6.92	7.18	7.84	8.12	8.08	8.24	8.56	8.59	9.08	8.82	9.31	9.54	9.57	9.92	10.44	10.59				
37	6.86	6.85	7.46	7.34	8.08	7.69	8.30	8.09	8.74	8.48	8.74	8.72	9.00	8.86	9.75	9.41				
38	7.41	7.64	8.26	7.65	9.00	8.65	9.29	9.26	9.98	10.24										
39	7.43	7.60	8.04	7.86	8.76	8.42	8.91	8.89	9.76	9.64	9.85	9.89	10.51	10.66						
40	7.12	7.30	8.00	7.97	8.73	8.62	8.92	8.81	9.49	9.44	9.95	9.90								
41	7.40	7.57	7.83	7.63	8.24	8.23	8.67	8.53	9.19	9.38	9.84	9.75	9.84	9.88						
42	7.07	7.15	7.81	7.73	8.59	8.48	9.04	8.54	9.04	9.09	9.58	9.62	9.91	9.71	10.43	10.56				
43	7.09	7.16	7.44	7.34	8.42	8.39	8.58	8.40	8.85	8.89	8.85	9.14	9.47	9.62	9.82	9.87	10.23	10.35		
44	7.41	7.57	7.50	7.57	8.37	8.30	8.66	8.42	9.25	9.19	9.74	9.55								
45	7.33	7.44	7.48	7.55	7.96	8.12	8.52	8.16	8.77	8.89	9.48	9.49	9.48	9.58	9.80	9.89	9.90	9.97		
46	7.30	7.33	7.51	7.53	7.51	7.90	8.44	8.03	8.44	8.53	9.07	9.13	9.35	9.32	9.68	9.65	9.68	9.87		
47	7.03	7.21	7.44	7.58	8.13	7.78	8.50	8.19	8.73	8.84	9.46	9.24	9.46	9.44	10.03	10.12	10.03	10.16		
48	7.01	7.25	7.42	7.53	7.85	7.88	8.36	8.06	8.36	8.61	9.06	9.17	9.3	9.25						
49	6.92	7.16	8.08	7.99	8.22	8.00	8.70	8.78	9.42	9.06	9.42	9.581	0.34	10.35						
50	6.82	6.79	7.97	8.11	8.42	8.29	8.60	8.51	8.60	8.77	9.22	9.06	9.86	9.84	9.96	10.28				
51	6.92	7.11	7.69	7.65	8.12	7.89	8.58	8.40	8.58	8.52	9.14	8.80	9.84	9.71	9.84	9.83	10.32	10.23		
52	6.77	6.89	7.81	7.78	8.20	8.42	8.78	8.58	8.78	8.64	9.10	9.14	9.24	9.22	10.14	10.52				
53	7.00	7.12	7.80	7.72	8.17	8.09	8.17	8.33	8.88	9.07	9.37	9.21	9.72	9.48	9.72	9.73				
54	6.90	7.08	7.74	7.73	7.93	7.91	8.27	8.33	8.67	8.33	8.92	9.03	9.59	9.41	9.70	9.44				
55	6.85	7.01	7.07	7.11	8.02	7.77	8.41	7.96	8.60	8.23	8.70	8.42	9.13	8.84	9.13	8.91				
56	6.70	6.79	7.39	7.38	7.72	7.56	8.40	8.09	8.53	8.24	8.70	8.45	8.84	8.61	9.31	9.14	9.64	9.32		
57	7.43	7.69	8.50	9.61	10.07	10.18	10.85	11.23												
58	8.22	7.79	8.39	9.31	8.99	8.82	10.87	10.92												
59	7.95	7.65	8.10	7.88	8.87	8.79	9.50	9.41	10.39	10.11										
60	7.13	7.30	7.83	7.74	8.77	8.74	9.51	9.50	9.87	10.24										
61	7.27	7.17	7.82	7.70	7.82	7.70	8.81	9.11	8.97	9.11	9.53	9.50	9.53	9.71	9.90	9.80	10.28	10.56		
62	7.61	6.95	8.90	8.94	9.68	9.62	10.08	9.90												

a. Calculated by Eq. (2).

4 结果讨论

式(3)和表3的计算结果表明,由顶点相对能量代入主对角元构建的邻接矩阵,其特征根与多环芳烃的各级电离能有良好的线性关系.这也可用图1直观地表示出来.

本方法的意义在于仅以分子碎片C、CH、CH₂、CH₃等的相对能量($\sum PEI$)作主元来构建新的邻接矩阵,直接求解其特征根,就可将分子图的邻接矩阵与多环芳烃 π 分子轨道的能级联系起来,得到反映多环芳烃分子结构的特征信息.并且求解过程简单,无需进行复杂的量子化学处理和占用大量的机时.重要的是提供了一种计算多环芳烃分子轨道能级的新方法,因而值得深入研究.

参 考 文 献

- [1] Karelson M, Lobanov V S. *Chem. Rev.*, 1996, **96**: 1027
- [2] Cao C Z (曹晨忠). *Chemistry* (化学通报), 1995, (10): 48
- [3] Cao C Z (曹晨忠), Zeng R J (曾荣今), Liu S L (刘胜利). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 288
- [4] (a) Chenzhong Cao, Hua Yuan, Shengli Liu, Rongjin Zeng. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2000, **40**: 1010
(b) Chenzhong Cao, Hua Yuan. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2003, **43**: 60
- [5] Cao C Z (曹晨忠), Liu S L (刘胜利), Zeng R J (曾荣今). *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学), 2000, **20**: 822
- [6] Xin H W (辛厚文). *Molecular Topology* (分子拓扑学). Hefei (合肥): University of Science and Technology of China Press (中国科学技术大学出版社), 1992.
- [7] Xu L (许禄), Hu C Y (胡昌玉). *Application Chemical Graphic Theory* (应用化学图论), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2000.
- [8] Li X H (李新华), Zhu L G (朱龙观), Yu Q S (俞庆森). *Science in China B* (中国科学 B 辑), 2000, **30**: 188
- [9] Li X H (李新华), Zhu L G (朱龙观), Yu Q S (俞庆森). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2000, **58**: 13
- [10] Lide D R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Ed.; CRC Press: Inc. Boca Raton, FL. 2000.
- [11] Boschi R, Clar E, Schmidt W. *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**: 4406