轴对称分子的图形理论

I. 中心无原子

严 继 民 王 作 新

(中国科学院化学研究所) (北京化工学院)

一、轴对称分子(中心无原子)的本征行列式的特征及其普遍解

关于有对称面的分子的图形理论,已得到较好发展^[1,2]. 对各种具有轴对称性的中心无原子的分子的本征行列式进行分析,容易看出,如果对其中原子采用适宜编号(即按循环块进行编号),其本征行列式必然是具有下述形式的按块循环行列式:

$$D = \begin{vmatrix} \mathbf{A}_0 & \mathbf{A}_1 & \cdots & \mathbf{A}_{n-1} \\ \mathbf{A}_{n-1} & \mathbf{A}_0 & \cdots & \mathbf{A}_{n-2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mathbf{A}_1 & \mathbf{A}_2 & \cdots & \mathbf{A}_0 \end{vmatrix} \quad (1)$$

若轴对称的等价片段中含 l 个原子,则 $\mathbf{A}_k$ 为

$$\mathbf{A}_k = \begin{pmatrix} a_{11}^{(k)} & a_{12}^{(k)} & \cdots & a_{1l}^{(k)} \\ a_{21}^{(k)} & a_{22}^{(k)} & \cdots & a_{2l}^{(k)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{l1}^{(k)} & a_{l2}^{(k)} & \cdots & a_{ll}^{(k)} \end{pmatrix} \quad (k = 0, 1, \cdots, n-1)$$

根据代数上已知的方法,对行列式(1)做如下的变换: 用 $\omega_k \equiv \exp\left(i \frac{2\pi k}{n}\right)$ 乘第 2 列, ω_k^2 乘第 3 列, $\cdots$, ω_k^{n-1} 乘第 n 列,然后将它们都加到第 1 列上去,得

$$D = \begin{vmatrix} \mathbf{A}_0 + \omega_k \mathbf{A}_1 + \cdots + \omega_k^{n-1} \mathbf{A}_{n-1} & \mathbf{A}_1 & \cdots & \mathbf{A}_{n-1} \\ \omega_k (\mathbf{A}_0 + \omega_k \mathbf{A}_1 + \cdots + \omega_k^{n-1} \mathbf{A}_{n-1}) & \mathbf{A}_0 & \cdots & \mathbf{A}_{n-2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \omega_k^{n-1} (\mathbf{A}_0 + \omega_k \mathbf{A}_1 + \cdots + \omega_k^{n-1} \mathbf{A}_{n-1}) & \mathbf{A}_2 & \cdots & \mathbf{A}_0 \end{vmatrix} \quad (2)$$

对(2)式再进行如下变换: 用第 2 行减去 ω_k 倍第 1 行,用第 3 行减去 ω_k^2 倍第 1 行, $\cdots$, 用第 n 行减去 ω_k^{n-1} 倍第 1 行,则(2)式化为

$$D = \begin{vmatrix} \sum_{j=0}^{n-1} \omega_k^j \mathbf{A}_j & \mathbf{A}_1 & \cdots & \mathbf{A}_{n-1} \\ 0 & \mathbf{A}_0 - \omega_k \mathbf{A}_1 & \cdots & \mathbf{A}_{n-2} - \omega_k \mathbf{A}_{n-1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & \mathbf{A}_2 - \omega_k^{n-1} \mathbf{A}_1 & \cdots & \mathbf{A}_0 - \omega_k^{n-1} \mathbf{A}_{n-1} \end{vmatrix} \quad (3)$$

故

$$D_k = \left| \sum_{j=0}^{n-1} \omega_k^j \mathbf{A}_j \right| \quad (4)$$

是 D 的因子, 又因 ω_k 可以取 n 个不同值, 所以 $D_k(k=0, 1, \dots, n-1)$ 应是 D 的 n 个不同的因子. 对比一下首项系数, 即得

$$D = \prod_{k=0}^{n-1} \left| \sum_{j=0}^{n-1} \omega_k^j \mathbf{A}_j \right| \quad (5)$$

应当指出, (5)式具有普遍意义, 凡具有(1)式那样的按块循环行列式, 均可按(5)式分解. 轴对称分子的 HMO 法本征行列式, 只是(1)式的最简单情况, 此时 $\mathbf{A}_2 = \mathbf{A}_3 = \dots = \mathbf{A}_{n-2} = \mathbf{0}$.

(5)式表明, 如果将它用于处理具有轴对称分子的本征值问题, 可使其本征多项式按轴对称性加以因子分解. 我们在(5)式基础上, 对各类轴对称分子进行了图形研究, 并从中抽出共同规律, 形成了用图形方法处理轴对称分子(中心无原子)的本征多项式的基本定理.

二、轴对称分子的图形处理

定理 4 一个具有 n 重轴对称的含 nl 个原子的共轭分子(分子图), 经 n 条等角距的辐线分割后, 成为 n 个含 l 个原子的对称等价片段(子图). 令 $G_{(k)}(x)$ 代表第 k 片段对应的多项式, 则整个分子的本征多项式为

$$G(x) = \prod_{k=0}^{n-1} G_{(k)}(x), \quad (k=0, 1, \dots, n-1) \quad (6)$$

而

$$G_{(k)}(x) = G_0 + \sum A_i G_i(\leftarrow \bigcirc - \bigcirc \rightarrow) + \sum B_l G_l(\leftarrow \bigcirc \bigcirc \rightarrow) + \sum A_i A_j G_{ij} \left(\begin{array}{c} \leftarrow \bigcirc - \bigcirc \rightarrow \\ \leftarrow \bigcirc - \bigcirc \rightarrow \end{array} \right) + \sum A_i B_l G_{il} \left(\begin{array}{c} \leftarrow \bigcirc - \bigcirc \rightarrow \\ \leftarrow \bigcirc \bigcirc \rightarrow \end{array} \right) + \dots, \quad (7)$$

其中 G_0 : 未处理的子图(的多项式); $G_i(\leftarrow \bigcirc - \bigcirc \rightarrow)$: 抽去含两割断键的第 i 个原子链后, 余下的子图(的多项式); $G_l(\leftarrow \bigcirc \bigcirc \rightarrow)$: 同时拔掉上述原子链两端的原子后, 余下的子图(的多项式); $G_{ij} \left(\begin{array}{c} \leftarrow \bigcirc - \bigcirc \rightarrow \\ \leftarrow \bigcirc - \bigcirc \rightarrow \end{array} \right)$: 同时抽去(不相交叉的)第 i 和第 j 原子链后, 余下的子图;

$G_{il} \left(\begin{array}{c} \leftarrow \bigcirc - \bigcirc \rightarrow \\ \leftarrow \bigcirc \bigcirc \rightarrow \end{array} \right)$: 将第 i 原子链抽去, 同时将第 l 原子链两端的原子拔掉, 余下的子图; A_i : 按抽原子链的方向而定, 沿顺时针方向, $A_i = \omega_k b$, 沿反时针方向, $A_i = \omega_k^{-1} b$, $b = -\prod \eta_i$ (η_i 包括原子链各键的 η 值, 两端的半个键合计为一个键); B_l : 若拔掉碳—杂原子 $B_l = -\eta_l^2$ 等; 碳—碳原子 $B_l = -1$.

轴对称分子经辐线分割的片段不外以下几种基本类型:

其它类型的片段都是以上几种类型的组合,因此,下面我们将通过一个具有代表性的一般模式分子对定理 4 加以证明.

设被分割的分子具有一个 n 重迴转轴,它经辐线分割后的片段如下图所示

按定理 4 处理这个子图,应得

$$D = \prod_{k=0}^{n-1} [G_{l+m} - (\omega_k + \omega_k^{-1})\hat{\eta}^2 G_{l-2} - (\omega_k + \omega_k^{-1})\hat{\eta}^2 G_m - \hat{\eta}^2 G_{l-2} G_m]. \quad (8)$$

证 依上图采用的编号(它体现了轴对称性),行列式 D 中的各 $l+m$ 阶子块除 $\mathbf{A}_0$ 、 $\mathbf{A}_1$ 和 $\mathbf{A}_{n-1}$ 不是零矩阵外,其余 $\mathbf{A}_k (k=2, 3, \dots, n-2)$ 均为零. 因此按(1)和(5)式,有

$$D = \prod_{k=0}^{n-1} |\mathbf{A}_0 + \omega_k \mathbf{A}_1 + \omega_k^{-1} \mathbf{A}_{n-1}| = \prod_{k=0}^{n-1} D_k,$$

将 $\mathbf{A}_0$ 、 $\mathbf{A}_1$ 和 $\mathbf{A}_{n-1}$ 的具体形式代入上式,便有

$$D_k = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & p & l & q & \dots & l+m \\ x-1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -\omega_k^{-1}\hat{\eta}^2 0 & \dots & 0 & -1 \\ -1 & x & -1 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & & & 0 & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & -\hat{\eta} & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & & 0 & -\hat{\eta}^2 x - \hat{\eta}^2 0 & \dots & 0 & 0 & p \\ \vdots & \vdots & & & -\hat{\eta} & 0 & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & & & 0 & -\hat{\eta} & \vdots & & \vdots & \vdots \\ -\omega_k \hat{\eta}^2 0 & \dots & & & 0 & \dots & 0 & -\hat{\eta}^2 x - \hat{\eta}^2 0 & \dots & 0 & l \\ 0 & 0 & \dots & & -\hat{\eta} & -\hat{\eta} & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots & 0 & 0 & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots & \vdots & -\hat{\eta} & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -\hat{\eta}^2 x - \hat{\eta}^2 0 & q \\ \vdots & \vdots & & & \vdots & \vdots & -\hat{\eta} & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots & \vdots & 0 & & \vdots & \vdots \\ 0 & \vdots & & & \vdots & \vdots & & & -1 & 0 \\ -1 & 0 & \dots & & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -1 & x & l+m \end{vmatrix} \quad (9)$$

对(9)式展开,把第一行看成两行之和,即

$$\begin{aligned} & (x, -1, 0, \dots, 0, -\omega_k^{-1}\hat{\eta}^2, 0, \dots, 0, -1) \\ & = (x, -1, 0, \dots, 0, 0, 0, \dots, 0, -1) + (0, 0, 0, \dots, 0, -\omega_k^{-1}\hat{\eta}^2, 0, \dots, 0, 0), \end{aligned}$$

然后将展开所得之两个行列式的第一列也看成两列之和,即

$$\begin{pmatrix} x \\ -1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -\omega_k \hat{\eta} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -\omega_k \hat{\eta} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -\omega_k \hat{\eta} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -\omega_k \hat{\eta} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

这样, (9)式可展开成四个行列式之和. 容易看出, 其中之一是 G_{l+m} , 另一个可提出 $(-\omega_k \hat{\eta})$ 因子, 得到 $(-\omega_k \hat{\eta}^2 G_{l-2})$ 和 $(-\omega_k \hat{\eta}^2 G_m)$, 还有一个可提出 $(-\omega_k^{-1} \hat{\eta})$ 因子, 得到 $(-\omega_k^{-1} \hat{\eta}^2 G_{l-2})$ 和 $(-\omega_k^{-1} \hat{\eta}^2 G_m)$, 这几项加起来即得(8)式.

倘若原子链 $(1, 2, \dots, p, \dots, l-1, l)$ 在中间断开 (即不是环状片段), 这时, 在 (9) 式中反映出, 从 (-1) 到 $(-\hat{\eta})$ 再到 $(-\hat{\eta})$ 两条斜线上与断链位置相应的地方各有一个 0 出现, 结果使得 (8) 式中 $-(\omega_k + \omega_k^{-1}) \hat{\eta}^2 G_m$ 一项消失, 这是定理 4 所要求的. 以上讨论证明了定理 4.

下面先通过一些一般性例子说明定理 4.

1. 轮烯烃 (annulene)

其分子图及辐线分割后的子图、处理图如下

由处理图得

$$G = \prod_{k=0}^{n-1} [g_1 - (\omega_k + \omega_k^{-1})] = 0,$$

解之

$$x = 2 \cos \frac{2\pi k}{n} \quad (k = 0, 1, \dots, n-1). \quad (10)$$

2. 辐烯烃 (radialene)

由此得

$$G = \prod_{k=0}^{n-1} [g_2 - (\omega_k + \omega_k^{-1})g_1] = 0,$$

$$x = \cos \frac{2\pi k}{n} \pm \left[\cos^2 \frac{2\pi k}{n} + 1 \right]^{1/2} \quad (k = 0, 1, \dots, n-1). \quad (11)$$

前人曾用比较复杂的方法求得(10)式和(11)式^[3].

3. 丁二烯并轮烯 (butadi-annulene)

$$G = \prod_{k=0}^{n-1} [g_4^0 - (1 + \omega_k + \omega_k^{-1})g_2 - (\omega_k + \omega_k^{-1})]$$

代入 g_4^0 和 g_2 的具体形式得

$$x^4 - \left(5 + 2 \cos \frac{2\pi k}{n}\right) x^2 + 1 = 0,$$

解之

$$x = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(5 + 2 \cos \frac{2\pi k}{n}\right) \pm \sqrt{\left(5 + 2 \cos \frac{2\pi k}{n}\right)^2 - 4} \right]^{1/2} \quad (k = 0, 1, \dots, n-1). \quad (12)$$

三、理论的应用

例1 苯

为了对轴对称分子的图形理论有进一步了解,我们先对较简单的苯分子的图形处理方法进行分析.苯可以按三种方式,六重轴、三重轴和二重轴进行分割,分割后的子图和处理图如图1所示.

图 1

按六重轴分割,由图1(a)得

$$G = \prod_{k=0}^5 [g_1 - (\omega_k + \omega_k^{-1})] = \prod_{k=0}^5 \left(x - 2 \cos \frac{2\pi k}{6}\right) = 0,$$

得

$$x = 2, 1, -1, -2, -1, 1.$$

按三重轴分割,由图1(b)得

$$G = \prod_{k=0}^2 [g_2 - (1 + \omega'_k + \omega_k'^{-1})] = \prod_{k=0}^2 \left(x^2 - 4 \cos^2 \frac{2\pi k}{6}\right) = 0,$$

得

$$x = \pm 2, \pm 1, \mp 1.$$

按二重轴分割,由图 1(c) 得

$$G = \prod_{k=0}^1 [g_3 - g_1 - (\omega_k'' + \omega_k''^{-1})] = \prod_{k=0}^1 (x^3 - 3x - 2\cos\pi k) = 0,$$

得

$$x = -1, -1, 2, 1, 1, -2.$$

以上结果表明,不论怎样进行辐线分割,只要适合分子的对称性,其结果都会完全一致.

例 2 三环丁二烯并苯 (tricyclobutadiobenzene)

这个分子有一个三重对称轴,但是可有两种辐线分割方式.第一种分割方式已在前面讨论丁二烯并轮烯计算过,不再赘述,第二种分割方法所得的子图和处理图如图 2 所示.

图 2

由图得

$$\begin{aligned} G &= \prod_{k=0}^2 [g_4 - g_2 - (1 + \omega_k + \omega_k^{-1})g_1^2 - 1] \\ &= \prod_{k=0}^2 \left[x^4 - \left(5 + 2\cos \frac{2\pi k}{3} \right) x^2 + 1 \right], \end{aligned} \quad (13)$$

(13)式与(12)式当 k 最大取 2 时得到的结果完全相同.

例 3 六苯并苯或晕苯 (hexabenzobenzene or coronene)

这个分子有一六重迴转轴.用相应的辐线进行分割的情况和处理图如图 3 所示.

$$G = \prod_{k=0}^s [G_4 - (\omega_k + \omega_k^{-1})g_3 - g_2 + 2 + (\omega_k^2 + \omega_k^{-2})],$$
$$G = \prod_{k=0}^5 \left[x^4 - 2 \left(\cos \frac{\pi k}{3} \right) x^3 - 4x^2 + 4 \left(\cos \frac{\pi k}{3} \right) x + 3 + 2 \cos \frac{2\pi k}{3} \right].$$
$$\begin{aligned}(x+1)(x^3-3x^2-x+5) &= 0 & k &= 0, \\(x-1)(x^3-4x-2) &= 0 & k &= 1, 5, \\(x+1)(x^3-4x+2) &= 0 & k &= 2, 4, \\(x-1)(x^3+3x^2-x-5) &= 0 & k &= 3,\end{aligned}\tag{14}$$
O=C1C(=O)C(=O)C(=O)C(=O)C1=O

图 4

$$G = \prod_{k=0}^5 [\dot{g}_2 - (\omega_k + \omega_k^{-1})\dot{g}_1]$$

$$= \prod_{k=0}^5 \left[x^2 - \left(2 \cos \frac{\pi k}{3} + \delta \right) x - r_i^2 + 2\delta \cos \frac{\pi k}{3} \right],$$

• 611 •

$$x = \frac{1}{2} \left[\left(2 \cos \frac{\pi k}{3} + \delta \right) \pm \sqrt{\left(2 \cos \frac{\pi k}{3} + \delta \right)^2 + 4 \left(\eta^2 - 2 \delta \cos \frac{\pi k}{3} \right)} \right] \\ (k = 0, 1, \dots, 5). \quad (15)$$

通过上面具体例子的计算,可以说明本文定理的运用方法及其效能,特别是对具有轴对称性阶次较高的大分子,更能显示其优点.

讨 论

可以运用本文给出的中心无原子轴对称分子的图论处理法,很方便地得到另文^[2]给出的定理 1 及定理 2.

1. 一个如下图所示的任意共轭分子,用一重转轴(C_1)将分子在“●—*”键处分割为两部分.

由于杂原子“·”和“*”之间没有回路,所以抽链的项等于零,只有拔掉端原子的项.按上图,

$$G_n = G_{l+1} G_{m+1} - \eta^{*2} G_l G_m,$$

这正是定理 1.

2. 一个如下图所示的含杂共轭单环分子,若用一重转轴(C_1)在“●—*”键处分割开,则有

其中

$$b = -\Pi \eta_i = -\eta \eta^2 \eta^2 \eta^* \eta^*; \quad \omega_k = \omega_k^{-1} = 1.$$

按上图

$$G^0 = \bar{G}_n - \eta^{*2} \bar{G}_{n-2} - 2 \eta \eta^2 \eta^2 \eta^* \eta^*,$$

这正是定理 2.

参 考 文 献

- [1] 唐敖庆、江元生,中国科学,1976,1,49; 1977, 3, 218.
- [2] 严继民、王作新,面对称分子的图形理论(待发表).
- [3] Rauvray, D. H., *The Topological Matrix in Quantum Chemistry*, Ed. A. T. Balaban «Chemical Applications of Graph Theory», 1976, 176—219.