分子轨道图形对称约化的象图法

赵洪刚　陈连山　　何锺林　常　棉
（辽宁师范学院化学系）　　（大连轻工业学院化工系）

已经有不少作者[1-3]讨论了 HMO 分子轨道图形的对称约化．我们尝试应用群操作象图法讨论具有面对称性和轴对称性的共轭分子 HMO 分子轨道图形的对称约化，得到了与前人一致的结果[1-3]．这似说明群论方法可与分子轨道图形理论直接联系起来，并且所得结果也较为简洁．

在唐-江分子轨道图形中，分子图具有某种对称性时，可选出若干个点作为原象，这些点在分子所属点群某一不可约表示的所有操作作用下，产生若干个象．这些象绘制在唐-江图形中就形成了 HMO 唐-江象图(简称象图)．如图 1 中表示邻二氯苯类共轭分子在 C_s 群 Γ_e 不可约表示时的象图．图中标记有相同阿拉伯数字的点（它们起源于同一个原象的象)，我们称为同象点．例如图 1 中①、②、③、④点都有同象点．图 1 中点上的 x 或 y 称为点标，相当于 HMO 本征行列式中主对角线上的元素，分别对应于碳原子与杂原子，$y = x - \delta$，δ 是杂键参数．线上的 -1 或 $-\eta$ 称为线标，相当于 HMO 本征行列式中非对角线上的各元素，分别对应于碳—碳原子及碳—杂原子．

当共轭分子有一对称面可用 C_s 群描述其对称性时，对称面将象图分成两个部分，构成了两个子图，即子图 A' 与子图 A''（见图 2)．当对称面没有通过原图上的点时，这两个子图上点数相等，且各等于原图中总点数的一半．当对称面通过原图上的点时，A' 子图上的点数是对称面上点加上余下点数的一半．另一半则构成了 A'' 子图．子图中的点标 P' 与线标 L'_{ij} 以及分子图所对应的 HMO 本征行列式，分别可由下列规则确定．

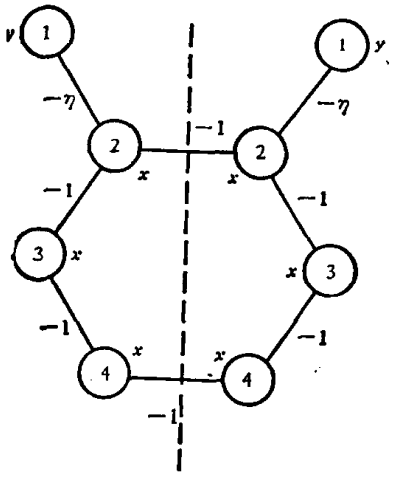


图 1　邻二氯苯类分子象图

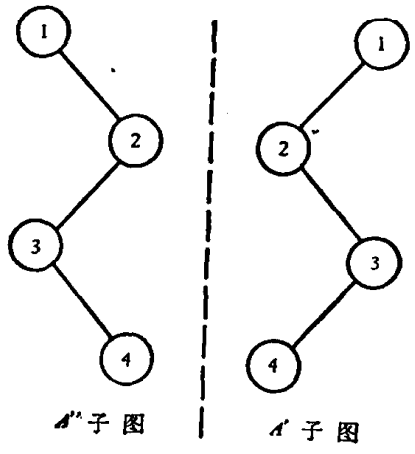


图 2　邻二氯苯类分子象图分解成两个子图

本文 1979 年 5 月 16 日收到．

(1) 一个点在对称面上，另一个点在对称面外时，这两点间连线的线标 L'_{ij} 是原图上线标 L_{ij} 的 $\sqrt{2}$ 倍，即 $L'_{ij}=\sqrt{2}\,L_{ij}$. 若不满足上述条件，则两点间连线的线标 L'_{ij} 仍等于原图的线标 L_{ij}.

(2) 同象点之间，若无键连接时，点标 P'_i 与原图点标 P_i 相同，反之，点标应是

$$P'_i=\begin{cases}P_i+L_{ij}\ (\text{在 } A' \text{ 子图中}),\\ P_i-L_{ij}\ (\text{在 } A'' \text{ 子图中}),\end{cases}$$

P_i 是原图中同象点的点标，L_{ij} 是同象点之间的线标，i、j 是同象点.

(3) 分子图所对应的 HMO 本征行列式是两个子图 A' 与 A'' 所对应的本征行列式之积.

仍以邻二氯苯类共轭分子为例，象图可分解成两个子图(图 2). 在 A' 子图中，由规则(1)、(2)，点标及线标为：

$$\begin{array}{ccccccc} & -\eta & & -1 & & -1 & \\ ① & — & ② & — & ③ & — & ④ \\ y & & x-1 & & x & & x-1. \end{array}$$

在 A'' 子图中，由规则(1)、(2)，点标及线标为：

$$\begin{array}{ccccccc} & -\eta & & -1 & & -1 & \\ ① & — & ② & — & ③ & — & ④ \\ y & & x+1 & & x & & x+1. \end{array}$$

邻二氯苯类共轭分子的 HMO 本征多项式，显然可由上述两个子图对应的本征多项行列式展开成本征多项式之积得到，即

$$\begin{aligned}P(x)&=\left(\begin{array}{ccccccc} & -\eta & & -1 & & -1 & \\ ① & — & ② & — & ③ & — & ④ \\ y & & x-1 & & x & & x-1 \end{array}\right)\left(\begin{array}{ccccccc} & -\eta & & -1 & & -1 & \\ ① & — & ② & — & ③ & — & ④ \\ y & & x+1 & & x & & x+1 \end{array}\right)\\ &=[x^4-(2+\delta)x^3+(\eta^2-2\delta+1)x^2+(\eta^2+\delta+2)x+(\eta^2-2\delta)]\\ &\quad\cdot[x^4+(2-\delta)x^3-(\eta^2+2\delta+1)x^2-(\eta^2-\delta-2)x+(\eta^2-2\delta)].\end{aligned}$$

对一个具有 n 重旋转轴的含有 nm 个原子的共轭分子，其象图经 n 条辐线分割后，可分成 n 个每个包含 m 个原子的轴对称分子片段，得到 n 个子图. 每个子图上的点标 P'_i 及线标 L'_{ij} 以及分子图对应的 HMO 本征行列式可由下列规则确定：

(1) 在原图中同象点之间有键连接时，子图上的该点的点标 P'_i 应为

$$P'_i=P_i+2L_{ij}\cos\frac{2\pi l}{n}.$$

反之，子图上的点标应是原图上该点的点标. n 是 C_n 群的阶. l 是第 Γ_l 不可约表示的下脚标 $(l=1,2,\cdots,n)$.

(2) 在原图中点ⓘ与ⓙ之间有键连结，但这键连结线不与辐线相交，则这时子图上ⓘ与ⓙ连线的线标 L'_{ij} 与原图线标 L_{ij} 相同.

(3) 在原图中点ⓘ与ⓙ之间有键连结，同时这键连结线又与辐线相交，则由辐线分割的子图上ⓘ与ⓙ之间的连线的线标 L'_{ij} 的确定分两种情况：

i) 若在原图分子片段中ⓘ与ⓙ间有键直接连结，则线标 L'_{ij} 分别为：

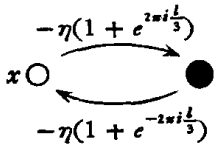
$$L_{ij}=\begin{cases}L_{ij}(1+e^{-2\pi i\frac{l}{n}}),\ \text{点ⓘ到ⓙ}.\\ L_{ij}(1+e^{2\pi i\frac{l}{n}}),\ \text{点ⓙ到ⓘ}.\end{cases}$$

ii) 若在原图的分子片段中ⓘ与ⓙ间无键直接连结，则线标 L'_{ij} 分别为：

$$L'_{ij}=\begin{cases}L_{ij}e^{-2\pi i\frac{l}{n}}, & \text{点}i\text{到}j.\\ L_{ij}e^{2\pi i\frac{l}{n}}, & \text{点}j\text{到}i.\end{cases}$$

(4) 分子图所对应的 HMO 本征行列式是 n 个子图所对应的本征行列式之积.

为了说明上述规则的应用，我们以 1，3，5-三氮杂苯分子为例. 该分子有一三重旋转轴. 它的象图如图 3 所示. 由图 3 很容易看出，由辐线所分割的子图将由两个点组成. 点标及两点间连线的线标不难由前述规则确定:



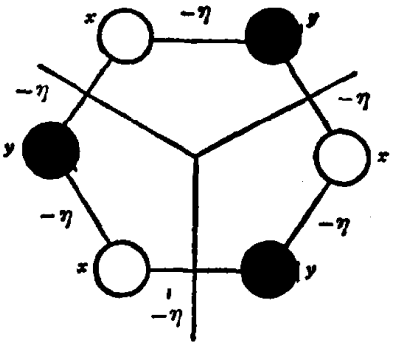


图 3　1，3，5-三氮杂苯分子象图

1，3，5-三氮杂苯分子的 HMO 本征多项式，显然可由上述子图对应的本征行列式展开成本征多项式之积得到，即

$$P(x)=\prod_{l=1}^{3}\left(x\circ\overset{-\eta(1+e^{2\pi i\frac{l}{3}})}{\underset{-\eta(1+e^{-2\pi i\frac{l}{3}})}{\rightleftarrows}}\bullet y\right)$$

$$=\prod_{l=1}^{3}\left(x^2-\delta x-2\eta^2\left(1+\cos\frac{2\pi l}{3}\right)\right).$$

我们用上述规则对苯[1,2]，轮烯烃[1,2]，四乙烯环丁烷[2]，辐烯烃[2]，三环丁二烯并苯[2]，环丁二烯并轮烯[2]，晕苯[2,3]，环己六酮[2]分子等进行过 HMO 本征多项式的计算，均得到了与前人一致的结果，兹不赘述.

致谢：我们感谢大连工业学院袁万钟教授对本工作的关心并提出宝贵意见.

参　考　文　献

[1] 唐敖庆、江元生，中国科学，1976，1:49；1977，2:218.
[2] 严继民、王作新，科学通报，**23**(1978)，10:606.
[3] 邓从豪、居冠之，化学学报，**36**(1978)，3:160.