中国科学 B 辑:化学 2009 年 第 39 卷 第 11 期: 1437 ~ 1453
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

直链共轭多烯的模糊 *ta/2* 对称性

李云, 赵学庄*, 许秀芳, 尚贞峰, 周震, 蔡遵生, 王贵昌*, 李瑞芳

南开大学化学院, 天津 300071

* 通讯作者, E-mail: zhaoxzh@nankai.edu.cn ; wangguichang@nankai.edu.cn

收稿日期：2009-08-03; 接受日期：2009-08-20

摘要 近年来关于分子模糊对称性的工作多属于模糊点对称性的研究. 关于模糊空间对称性探讨较少. 只曾对线状一维模糊周期分子进行过一些分析. 本文在此基础上进一步对于较复杂的平面一维模糊周期分子——直链共轭多烯(简称为共轭多烯)分子进行了较仔细的探讨. 除模糊平移变换外, 这里还将涉及模糊的螺旋旋转和滑移反映等空间变换. 此外, 还讨论了存在其中的其他模糊点对称变换. 对于点对称元素的变动导致的模糊对称性特征, 往往和某种空间对称变换的模糊对称性特征相关. 对于分子轨道, 除模糊对称变换的隶属函数外, 分析了所属不可约表示成分. 对这些分子的某些性质和其模糊对称性特征之间的相关性进行探讨.

关键词
共轭多烯
一维模糊空间周期性变换
隶属函数
不可约表示成分

1 引言

在理论化学领域, 模糊对称性是一个十分有意思的议题, 曾得到不少重要结果[1~11]. 在我们以往的工作中曾提出一些研究分子和分子轨道(MO)的模糊对称性特征的方法[12,13]. 基于这些方法我们开展了对于静态和动态分子体系模糊对称性特征的一些研究[14~19]. 其中大多数是有关模糊点对称变换特征的探讨. 关于模糊空间对称性方面, 只以聚炔及其氰化物为例, 讨论了具有模糊一维周期性的线状分子[17]. 关于研究三维空间中仅在一个特殊方向具有周期性客体的对称性研究常借助于柱面群, G_1^3[20,21]. 一般地说关于 n 维空间中仅在一个特殊方向具有周期性客体的对称性研究可借助于群, G_1^n. 对于聚炔及其氰化物这类在一个特殊方向具有周期性线状分子可作为具有模糊 G_1^1 对称性进行探讨. 本文对于在一个特殊方向具有周期性的平面分子可作为具有模糊 G_1^2 对称性进行探讨. 在 G_1^1 对称性体系中具有的空间对称变换只有平移一种, 而在 G_1^2 对称性体系中具有的空间对称变换还可能是螺旋旋转和滑移反映. 本文将以具有 G_1^2 的 *ta/2* 群的模糊对称性的共轭多烯分子为例进行探讨. 具有更复杂的模糊 G_1^2 与 G_1^3 对称性的体系, 将在我们后续的论文中探讨.

2 分子骨架的模糊对称性

2.1 分子几何

共轭多烯分子的经典结构式中单、双键交替联接可以有 *cis*-与 *trans*-两种不同方式, 分子可具有多种多样的构象. 为便于讨论, 考察其近似的(模糊的)一维空间平移对称性, 本文中选定分子具有近似线状结构. 如图 1(a)所示. 所有原子在同一平面上, 它具有 *ta/2* 群的对称性.

图中碳氢键为单键(C–H), 碳碳键交替为单键(C–C)与双键(C=C). 这里水平的碳碳键是同类型的键. 而斜的碳碳键是为另一类型的键. 由于共轭效应, 单、双键有均匀化趋势. 当碳原子数目很大时, 可视为一维晶体. 沿图中水平线 AB 方向展开. 其一维晶胞可以有不同的选定方式. 图 1(b)与(c)为其中两种不

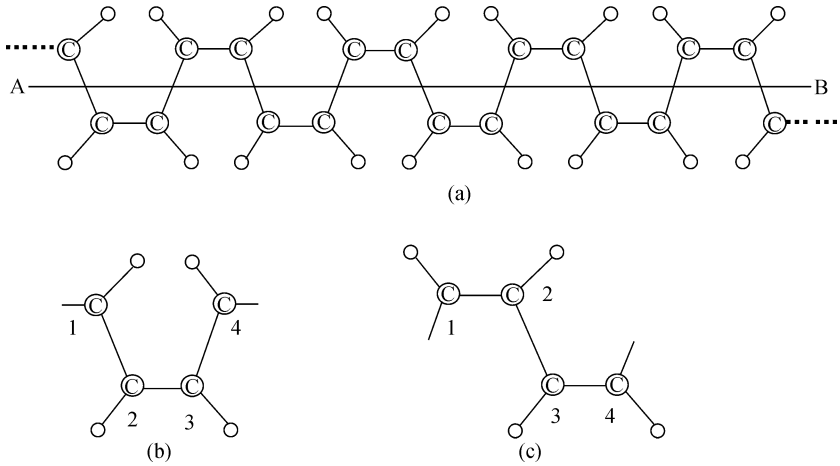


图 1　(a)共轭多烯分子中的一段碎片示意图; (b)一维 *cis*-晶胞; (c) 一维 *trans*-晶胞

图中Ⓒ代表碳原子, 小圈○代表氢原子

同选定方式的晶胞. 当然也可以采用其他方式选定晶胞. 本文中主要采取图 1(b)的方式. 体系沿AB方向向左或向右平移有限(m)个晶胞后复原. 在此平移变换 $\hat{T}_{(m)}$ 下, 体系不变. 即具有平移变换 $\hat{T}_{(m)}$ 的空间群对称性. 在此m可正、可负的整数. 图 1(b)和(c)所示两种方式选定的晶胞中四个碳原子分别按*cis*-和*trans*-方式连接, 这两种晶胞分别具有C_{2v}和C_{2h}点群的对称性. 有关分子几何描述的笛卡尔坐标系可以选择分子平面为一坐标平面, 直线AB方向为一坐标轴方向. 坐标系的原点可取在分子的中心而通过原点与直线AB正交的两个方向被确定为另两个坐标轴. 这两个方向分别处于分子平面上和垂直于分子平面的方向.

共轭多烯, $H(C_2H_2)_nH$, 当n为偶数时, 分子中心为单键当n为奇数时, 分子中心为双键, 取图 1(a)中水平碳碳键为中心时分子具有C_{2v}点群对称性, 而取图 1(a)中斜的碳碳键为中心时分子具有C_{2h}点群对称性. 一般情况下除有特殊说明, 在本文中讨论的是具有C_{2v}点群对称性的共轭多烯分子. 对于取代的共轭多烯以及共轭多烯中碳原子为其他杂原子时, 其对称性下降, 但本文讨论的方法也可分析其模糊点群对称性. 对于包含有限个原子组成的共轭多烯分子其定向结构虽然可以保持C_{2v}或C_{2h}点群完善的对称性不能严格保持有关空间群完善的对称性, 只能讨论其有关的模糊对称性. 有关分子的骨架和MO关于相应点群对称变换的隶属函数均为一, 对于按类似C_{2v}(或C_{2h})点群对称性的方式[图 1(b)或(c)]选定晶胞, 只有模糊的C_{2v}(或C_{2h})点群对称性.

对于按图 1(a)排列包含无限多晶胞的一维晶体, 具有空间平移变换 $\hat{T}_{(m)}$ 的对称性, 其中 m 为整数. 对于半整数的 m', 可以具有空间变换: 滑移反映和螺旋旋转变换的对称性. 当图 1(a)为有限晶体时, 这些对称性都成为模糊对称性. 考虑直线 AB 为一个二重轴, 相应变换记为 $\hat{C}_{2(AB)}$. 考虑通过 AB 并与分子平面正交的平面为一镜面, 相应变换记为 $\hat{M}_{(AB)}$. 此一维无限晶体可以具有联合变换:

$$\hat{T}_{(m')}\hat{M}_{(AB)} = \hat{M}_{(AB)}\hat{T}_{(m')} \equiv \hat{M}_{G(AB)} \tag{1-1}$$

和

$$\hat{T}_{(m')}\hat{C}_{2(AB)} = \hat{C}_{2(AB)}\hat{T}_{(m')} \equiv \hat{C}_{S2(AB)} \tag{1-2}$$

的对称性. 这两种联合变换即依次为滑移反映和螺旋旋转. 这里关于单独的平移变换 $\hat{T}_{(m)}$ 和点变换 $\hat{C}_{2(AB)}$ 与 $\hat{C}_{(AB)}$ 的对称性都不存在, 而只存在关于其联合变换的对称性. 当然对于有限的“一维周期的平面晶体”共轭多烯来说, 这两种联合变换也只存在模糊对称性.

“一维周期的平面晶体”具有 G_1^2 对称性, 属于 G_1^2 可能的对称群有七个. 本文涉及的是其中比较复杂的*ta/2* 群[20,21]. 我们上述的晶胞可以看作由通过某种对称或模糊对称变换相关联的两个结构单元所

组成.

这里图 1(a)是聚乙炔(一种低维有机导体)的一种构象, 其中单双键按顺-反式或反-顺式排布. 在低温合成的聚乙炔主要产生此种形式. 高温时可转变为反-反式的排布, 至于顺-顺式排布的聚乙炔是非平面的分子, 属于 G_1^3 群.

2.2 计算细节

本文对于共轭多烯分子中原子的编号采用两个数字: (*jc*, *ja*). 其中*jc*(允许值为 0, 1, 2, …, *Nc*−1)为原子所在晶胞的编号, *ja*为原子在晶胞中的位置编号. 碳原子*ja*允许值为 1, 2, 3 或 4, 与这些碳原子邻接的氢原子*ja*编号分别为 1′, 2′, 3′或 4′. 注意两端的端晶胞可以是不完整的. 端晶胞中有个别的碳原子位置上存在的是氢原子. 当原子指标Y_J在对称变换 $\hat{G}$ 的作用下转化为Y_{GJ}那么该分子M关于对称变换 $\hat{G}$ 的隶属函数[12~14]:

$$\mu_Y(\hat{G};M)=\sum\nolimits_J(Y_J\Lambda Y_G)/\sum\nolimits_J(Y_J), \qquad (2\text{-}1)$$

在此对称变换 $\hat{G}$ 可以是点对称变换也可以是空间对称变换. 这里 J=(*jc*,*ja*); 从而 $\sum_J=\sum_{(jc,ja)}$ 为双重求和, 求和区间遍及所有晶胞和所有原子. 可表示为:

$$\mu_Y(\hat{G};M)=\left[\sum\nolimits_{(jc,ja)}(Y_{(jc,ja)}\Lambda Y_{(gjc,gja)})\right]\Big/\left[\sum\nolimits_{(jc,ja)}(Y_{(jc,ja)})\right] \qquad (2\text{-}2)$$

上式分母(记为D_n)实为共轭多烯分子中各原子的指标之和, 与相应的对称变换 $\hat{G}$ 无关. 这里 $1/D_n$为各原子指标的归一化因子. 对于分子骨架, 以原子序数为原子指标[12~14]. 因此对于共轭多烯分子H-$(C_2H_2)_n$-H, 相应的上述隶属函数表达式(2-2)中分母之值为D_n = 14*n*+2.

显然(2-2)上式中分子部分(记为N_m)与对称变换 $\hat{G}$ 有关, 为求其值首先要分析指认J原子在对称变换 $\hat{G}$ 的作用下转化成为的GJ=(*gjc*,*gja*)原子. 考虑包含*Nc*(奇数)个晶胞(编号为 0, 1, 2,…, *Nc*−1)的共轭多烯分子. 此分子和包含中心碳碳键的晶胞均具有C_{2v}点群完善的对称性. 在恒等变换和关于以分子平面为镜面的反映变换, $\hat{G}=\hat{E}$ 或 $\hat{M}_m$:

$$gjc=jc \qquad (3\text{-}1)$$

$$gja=ja \qquad (3\text{-}2)$$

而关于C_{2v}点群中的另两个对称变换, $\hat{G}=\hat{C}_2$ 或 $\hat{M}_V$

$$gjc=Nc-1-jc \qquad (4\text{-}1)$$

$$g(1,2,3,4)=(4,3,2,1)\text{ 和 } g(1',2',3',4')=(4',3',2',1') \qquad (4\text{-}2)$$

完善对称性相关的对称元素选定方式是唯一的, 其隶属函数为一. 也可以按其他方式选定对称元素, 但这样只存在相应的模糊对称性, 其隶属函数小于一[12,13]. 对于 $\hat{G}=\hat{C}_2$ 或 $\hat{M}_V$, 如果将对称元素(二重轴或镜面)沿AB方向右平移*l*/2 个晶胞‘长度’的这样变换, $\hat{G}=\hat{C}_2(l/2)$ 或 $\hat{M}_V(l/2)$, 上式将变为:

$$gjc=N_c-1-jc+l \qquad (5\text{-}1)$$

$$g(1,2,3,4)=(4,3,2,1)\text{ 和 } g(1',2',3',4')=(4',3',2',1') \qquad (5\text{-}2)$$

关于沿 AB 方向左平移 *l* 个晶胞‘长度’的平移变换, $\hat{G}=\hat{T}(l)=(\hat{T})^l$:

$$gjc=jc-l \qquad (6\text{-}1)$$

$$gja=ja \qquad (6\text{-}2)$$

可见原子J通过这两类对称变换形成的GJ原子可通过 $\hat{C}_2$ 或 $\hat{M}_V$ 互相转换. 因此这两种对称变换的隶属函数相等. 类似结果在对于聚炔的模糊对称性研究也存在[17]. 利用(5)、(6)式代入(2)式, 就可以求相应某一模糊对称变换的共轭多烯分子的隶属函数 $\mu_Y(\hat{G};H\text{-}(C_2H_2)_n\text{-}H)$. 在此考察两种模糊对称变换. 其一是将对称元素沿AB方向平移*l*/2 个晶胞‘长度’变换, $\hat{G}=\hat{C}_2(l/2)$ 或 $\hat{M}_V(l/2)$, 其二是整个分子沿AB方向平移*l*个晶胞‘长度’变换, $\hat{G}=\hat{T}(l)=(\hat{T})^l$. 这两类对称变换均记为 $\hat{G}(l)$. 其隶属函数相等. 至于式(2-2)分子部分为:

$$N_m=\sum_{jc=0}^{Nc\text{-}1}[\sum\nolimits_{ja}(Y_{(jc,ja)}\Lambda Y_{(gjc,gja)})]\equiv\sum_{jc=0}^{Nc\text{-}1}N_m(jc,gjc) \qquad (7)$$

上式中的[ ]内项有相同的*jc*值以N_m(*jc*,*gjc*)表之.

在分析共轭多烯分子骨架的模糊对称性时采用原子序数为指标, 其相同种的原子具有相同的指标值. 当*jc*与*gjc*均为完整晶胞时, 可得: N_m(*jc*,*gjc*)=28. 当*jc*与*gjc*之一为完整晶胞另一为空晶胞时, 可得: N_m(*jc*,*gjc*)=0. *jc*与*gjc*之一为完整晶胞另一为不完整的端晶胞时, 可得: $N_m(jc,gjc)=Y(te)=7i+1$. 其中

Y(*te*)为端晶胞中原子指标之和, 端晶胞中含有*i*个碳原子和*i*+1 个氢原子. 对不同端晶胞其Y(*te*)值可以不同. 对于包含 i= 0, 1, 2, 3 个碳原子的端晶胞, 其Y(*te*)值依次为 1, 8, 15, 22. 附带指出在(7)式中有时可能出现一项$N_m(jc,gjc)$其*jc*与*gjc*都关联端晶胞, 一般可以略去不顾.

考查共轭多烯$H(C_2H_2)_nH$分子, 中心是一个完整晶胞, 其左右各有*m*个完整晶胞和一个端晶胞. 共有2*m*+1 个完整晶胞和 2 个端晶胞. (2-2)式分母之值为:

$$D_n(M) = 28(2m+1)+14i+2 \qquad (8\text{-}1)$$

D_n与对称变换 $\hat{G}(l)$ 无关. 分子之值为:

$$N_m(\hat{G}(l);M) = 28(2m+1-l)+14i+2 \qquad (8\text{-}2)$$

因此共轭多烯$H(C_2H_2)_nH$分子骨架关于上述对称变换的隶属函数为:

$$\mu_Y(\hat{G}(l);M) = N_m(\hat{G}(l);M)/D_n(M)$$
$$= [28(2m+1-l)+14i+2]/[28(2m+1)+14i+2] \qquad (8\text{-}3)$$

上式可用于计算共轭多烯$H(C_2H_2)_nH$分子骨架关于模糊对称变换的隶属函数.

2.3 分子骨架的隶属函数

按图 1(a)所示一维无限周期的共轭多烯, 在平移一个结构单元并联合一个镜面的滑移反映变换 $\hat{G} = (\hat{T}(1/2)\hat{M}_{(AB)})$ 或二重螺旋旋转的变换 $\hat{G} = (\hat{T}(1/2)\hat{C}_{2(AB)})$ 下:

$$gjc = jc \text{ 和 } g(1,2,1',2') = (3,4,3',4')$$
$$(jc = 1,2,1',\text{或 } 2') \qquad (9\text{-}1)$$

$$gjc = jc+1 \text{ 和 } g(3,4,3',4') = (1,2,1',2')$$
$$jc = (3,4,3'\text{或}4') \qquad (9\text{-}2)$$

当 *ls* 为奇数时, 同一 *jc* 晶胞中的原子在这类滑移反映或二重螺旋旋转变换 $\hat{G}$ 下, 将处于不同的*gjc*晶胞中. 在探讨单纯平移空间变换的隶属函数时我们曾结合C_{2v}点群中除 $\hat{E}$ 和 $\hat{M}_m$ 以外的对称变换 $\hat{C}_2$ 或 $\hat{M}_V$ 平移其相关的对称元素来进行分析, 对于二重螺旋旋转和滑移反映变换的隶属函数则可结合C_{2h}点群中除 $\hat{E}$ 和 $\hat{M}_m$ 以外的对称变换 $\hat{C}'_2$ 或 $\hat{P}$ 平移其相关的对称元素来进行分析. 按类似前述方法处理求其相关的隶属函数. 类似地可以求出移动C_{2v}和C_{2h}点群的某些对称元素条件下, 相应点对称变换有关的隶属函数.

图 2(a)为不同共轭多烯分子(分子中的碳原子数 2*n* 示于横坐标轴)骨架关于平移对称变换 $\hat{G}$ =

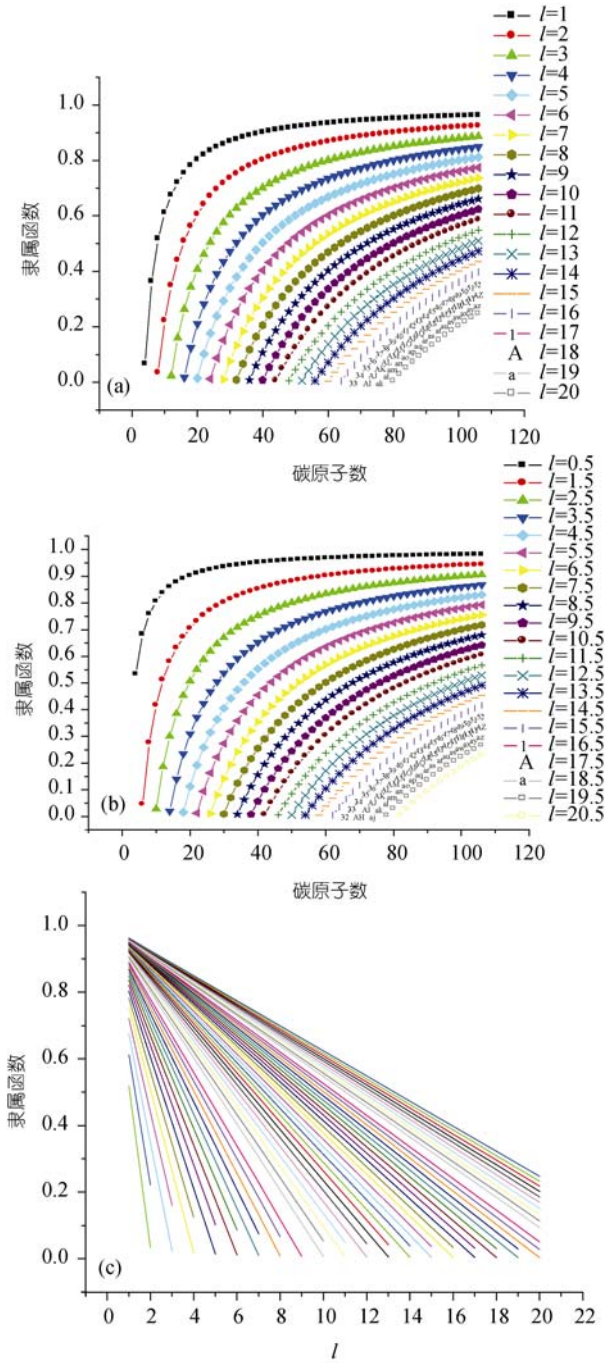


图 2 共轭多烯(C_{2v})分子, $H(C_2H_2)_nH$, 骨架某些对称变换的隶属函数

(a) 关于平移对称变换 $(\hat{T})^l$ 的隶属函数 vs 分子中碳原子数; (b)关于二重螺旋旋转 $(\hat{T}(1/2)\hat{C}_{2(AB)})^{ls}$ 或滑移反映 $(\hat{T}(1/2)\hat{M}_{(AB)})^{ls}$ 变换的隶属函数 vs 分子中碳原子数; (c)上述隶属函数 vs *l*

$\hat{T}(l)=(\hat{T})^{l}$ 的隶属函数变化. 每一曲线的标记为不同l值所相应的曲线. 表示整个分子向左或向右平移l个晶胞长度的变换. 图 2(b)为不同共轭多烯分子(分子中的碳原子数$2n$示于横坐标轴)骨架关于 ls次滑移反映变换 $\hat{G}=(\hat{T}(1/2)\hat{M}_{(AB)})^{ls}$ 或二重螺旋旋转的变换 $\hat{G}=(\hat{T}(1/2)\hat{C}_{2(AB)})^{ls}$ 的隶属函数变化. 在此包含了平移奇数ls个结构单元长度(也就是半整数$l = ls/2$ 个晶胞长度)的变换在其中. 在图 2(a)与(b)中对于固定l值的隶属函数vs碳原子数曲线是单调增加的, 随着组成共轭多烯分子中碳原子数的增加, 相应的空间对称变换愈接近完善的空间群变换, 相应的隶属函数单调上升趋于一. 这与我们对于聚炔相关研究的结果[17]是相符的. 而且图 2(b)中相应于某一半整数值$l = ls/2$ 的曲线, 应介于图 1 中l等于其相邻整数的两根这类曲线之间. 对于固定分子, 按(8-3)式预期对于某一固定碳原子数的共轭多烯分子, 其相应这类隶属函数vs$l$之间应呈线性变化, 这里无论l为整数或半整数均应满足此种关系. 图 2(c)示出如此的相关直线.

感兴趣地注意到, 对于最基本的三种空间对称变换(平移、滑移反映与螺旋旋转)与将对称元素适当平移变动后的点对称变换具有相等的隶属函数. 事实上将对称元素适当平移变动后的点对称变换也是一种复合的空间变换. 和滑移反映与螺旋旋转相似, 这些变换也可表示为平移变换与某一种点对称变换的复合. 所不同的是关于滑移反映与螺旋旋转中有关点对称变换元素(镜面与螺旋轴)与平移方向(图 1(a)中 AB 线的方向)一致. 而在此变动的对称元素(镜面与螺旋轴) 与平移方向正交. *ta/2* 群中就包含这类复合的对称变换.

在有机同系物中存在所谓的同系线性规律性[22]. 我们曾指出对于聚炔分子同系物的某些性质与其分子骨架关于平移对称变换的隶属函数之间存在这类同系物之间的线性关系. 对于共轭多烯也存在这类规律性. 图 3 示出一些共轭多烯有关几个谱带的波数[22~24]. 其中图 3(a)示出波数vs 共轭多烯分子中碳原子数目单调非线性下降的变化. 图 3(b), (c)分别示出波数 vs 关于几种空间变换: $(\hat{T}(1/2)\hat{M}_{(AB)})^{ls}$ 或 $(\hat{T}(1/2)\hat{C}_{2(AB)})^{ls}$ 的隶属函数的隶属函数之间的接近线性的单调变化, 其中 ls 在图 3(b), (c)中依次为 1,2 (l= 0.5 ,1).

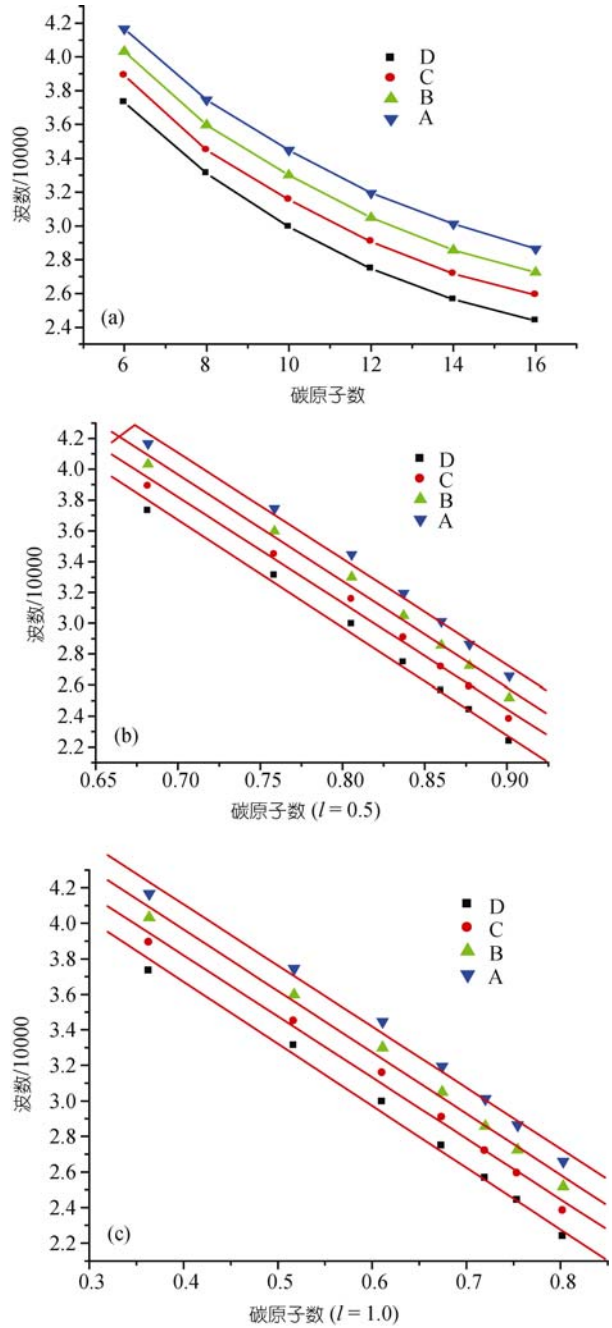


图 3　共轭多烯的光谱谱带与分子某些模糊对称性的同系线性关系. 不同点代表相应的 D~A 谱带

(a) 波数 vs 分子中的碳原子数; 其余为波数 vs 一些空间变换的隶属函数

3 分子轨道的模糊对称性

3.1 计算细节

本文中共轭多烯的MOs计算, 利用高斯程序[25]实现. 在一定层次(一般用AM1 法)上计算出优化的LCAO-MO. 在此基础上进行有关模糊对称性的计算. 对于共轭多烯的MO可以表示为:

$$\Psi_\rho = \sum_{js=0}^{2Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao} a_\rho(js, ja, iao)\phi(js, ja, iao) = \sum_{\nu=0}^{n-1}\Psi_\rho(\nu), \tag{10}$$

其中$\phi(js,ja,iao)$为共轭多烯分子一维晶体中第 js 个结构单元中 ja 原子的 iao 原子轨道(AO). 此分子可依前面讨论的方式分为 Nc 个晶胞, 每个晶胞可分为两个结构单元共$Ns = 2Nc$个结构单元, js求和区间由 0 至 $Ns-1=2Nc-1$. 完整晶胞的结构单元中包括两个碳原子和两个氢原子, 端晶胞中由于存在可能的虚原子, 包含的原子数目将减少, ja将对结构单元中所有原子求和. 而iao为对每原子中的AO求和. 对于每个氢原子只涉及一个 1*s*-AO, 对于每个碳原子按AM1 法涉及四个Aos: 2*s*-, 2*px*-, 2*py*-和 2*pz*-AOs. 对MO按模糊对称性分析可以分解为具有不同不可约表示ν的轨道$\Psi_\rho(\nu)$的叠加组合.

3.1.1 MO 的隶属函数

共轭多烯MO的隶属函数, 原则上可以利用(2-2)式计算. 但要注意几点. 其一是由于在一个MO中, 对于同一原子可能涉及多个AO , 因此需要以AO的指标来取代原子的指标. 其二是不再以原子序数为指标, 同种的原子, 无论是否相同的AO, 其指标可以不同. 因此对MO的隶属函数计算要比对分子整体骨架的隶属函数计算要复杂得多. 此外为计算方便, 我们用结构单元来替代晶胞进行隶属函数的计算. 代替(2-2)式, 对于Ψ_ρ-MO关于对称变换 $\hat{G}$ 的隶属函数为:

$$\mu_Y(\hat{G};\Psi_\rho) = \sum_{js=0}^{2Nc-1}[\sum_{ja}\sum_{iao}(Y_{(js,ja,jao)}\wedge Y_{(gjs,gja,gao)})]/\sum_{js=0}^{2Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao}(Y_{(jc,ja,jao)}), \tag{11}$$

上式中Y与Ψ_ρ有关. 在MO的模糊对称性探讨中是采用LCAO系数的平方作为相应的AO的指标[12~14], 也就是:

$$Y_{(jc,ja,jao)} = a^*_\rho(js, ja, iao)a_\rho(js, ja, iao), \tag{12}$$

其中 $a^*_\rho(js,ja,iao)$ 与 $a_\rho(js,ja,iao)$ 互共轭, 如为实数时, 则二者相同. 关于分子整体骨架存在的相应某种变换 $\hat{G}$ 的对称性. 虽然其Ψ_ρ-MO也应具有这种对称性, 虽然这并不意味着 $a_\rho(js, ja, iao)$ 与 $a_\rho(gjs, gja, giao)$ 相同. 但

$$Y_{(jc,ja,jao)} = Y_{(gjc,gja,gjao)} \tag{13}$$

仍应成立. 在对于共轭多烯分子骨架的探讨中存在关于变换 $(\hat{T})^l$ 与变换 $\hat{C}_2(l/2)$ 或 $\hat{M}_V(l/2)$ 的隶属函数相等关系, 以及变换 $(\hat{T}(1/2))\hat{C}_{2(AB)})^{ls}$ 和变换 $(\hat{T}(1/2)\hat{M}_{(AB)})^{ls}$ 的隶属函数与移动对称元素某一定位置后的对称变换 $\hat{C}'_2$ 或 $\hat{P}$ 相关的隶属函数相等关系对于Ψ_ρ-MO仍然成立.

3.1.2 MO 有关点对称不可约表示成分

对于我们考查的共轭分子其MO与整体骨架, 都具有完善的C_{2v}点群的对称性. 在利用高斯程序[25]计算时得到的标准坐标取向是依据如此的对称性确定的. 在如此选定的坐标系和点群对称元素下, 分子骨架和MO相应于C_{2v}点群中所有对称变换的隶属函数均等于一. 其MO关于C_{2v}点群的不可约表示都是纯的. 其σ-MO关于分子平面的反映变换都是对称的, 只可以具有A_1或B_2不可约表示, 而π-MO关于分子平面的反映变换都是反对称的, 只可以具有A_2或B_1不可约表示. 当C_{2v}点群中的二重轴以及垂直分子平面的镜面与分子平面的相交线(也就是*z*轴) 在分子平面上向左、右平移. 那么MO不再具有纯的不可约表示. 而是某些不可约表示的叠加. 由于在此模糊点群中, 关于分子平面对称元素(镜面)没有变化, 因此其σ-MO所属的模糊表示只可以是A_1与B_2不可约表示的叠加, 而其π-MO所属的模糊表示只可以是A_2与B_1可约表示的叠加, 因此我们可以选择其中一种二阶对称变换 $\hat{G}$ 考查MO相应于该变换的表示中对称成分X_g与反对称成分X_u并将其分别指认为MO可能的两种不可约表示的成分. 例如对于Ψ_ρ-MO(10), 在采用归一化的

LCAO系数时按[12~14]中介绍的方法. 对于其归一化LCAO系数, 按二阶对称变换 $\hat{G}$ 分解为对称的(g)和反对称(u)的两部分:

$$a_\rho(js, ja, iao) = a_\rho(g; js, ja, iao) + a_\rho(u; js, ja, iao), \quad (14)$$

在 $\hat{G}$ 作用下, 相应的归一化 LCAO 系数:

$$\begin{aligned} & a_\rho(gjs, gja, giao) = \\ & a_\rho(g; gjs, gja, giao) + a_\rho(u; gjs, gja, giao) \\ & = a_\rho(g; js, ja, iao) - a_\rho(u; js, ja, iao), \end{aligned} \quad (15)$$

容易证明存在以下等式:

$$\begin{aligned} & a_\rho^2(js, ja, iao) + a_\rho^2(gjs, gja, giao) = \\ & a_\rho^2(g; js, ja, iao) + a_\rho^2(u; js, ja, iao) \\ & + a_\rho^2(g; gjs, gja, giao) + a_\rho^2(u; gjs, gja, giao), \end{aligned} \quad (16)$$

对于Ψ_ρ-MO的对称与反对称表示成分分别为:

$$\mathrm{Xg} = \sum_{js=0}^{2Nc-1} \sum_{ja} \sum_{iao} a_\rho{}^2(g; js, ja, iao), \quad (17\text{-}1)$$

$$\mathrm{Xu} = 1 - \mathrm{Xg} = \sum_{js=0}^{2Nc-1} \sum_{ja} \sum_{iao} a_\rho^2(u; js, ja, iao), \quad (17\text{-}2)$$

附带指出, 对于有些AO相应特定的对称变换 $\hat{G}$, (15)式的后一等式相差一负号. 如 $\hat{G} = \hat{M}_V$, 利用(17-1), (17-2)式我们就可以指认Ψ_ρ-MO的表示成分. 如果Ψ_ρ-MO为π-MO, 其对称表示成分Xg为B_1的不可约表示成分$X(B_1)$, 反对称表示成分Xu为A_2的不可约表示成分$X(A_2)$. 而如果Ψ_ρ-MO为σ-MO, 其对称表示成分Xg为A_1的不可约表示成分$X(A_1)$, 反对称表示成分Xu为B_2的不可约表示成分$X(B_2)$.

如果我们考查的共轭分子整体骨架, 具有完善的C_{2h}点群的对称性, 也可作类似的分析. 其σ-MO可属于A_g或B_u不可约表示, π-MO可属于B_g或A_u不可约表示. 具有完善的C_{2v}点群的对称性的共轭分子只具有模糊的C_{2h}点群的对称性. 其σ-MO可具有A_g和B_u叠加的模糊表示, π-MO可具有B_g和A_u叠加的表示. 可以选择C_{2h}点群的二阶对称变换, C_2'或 $\hat{P}$, 考查MO关于这些变换的对称和反对称成分, 从而指认MO关于模糊的C_{2h}点群有关表示成分: $X(A_g), X(B_u), X(B_g)$ 和 $X(A_u)$ 等. 其计算方法与前类似, 在此不赘述.

3.1.3 MO 有关空间对称不可约表示成分

对共轭多烯分子空间对称性有关不可约表示成分的情况要复杂得多. 这是由于相关的空间对称变换是高阶的, 可以涉及众多种的不可约表示. 对于这里讨论的共轭多烯分子涉及具有$G_1{}^2$对称群中模糊的较复杂的*ta/2* 群[22,23]. 作为一维无限晶体的共轭多烯分子在ta/2 群中包含的空间对称变换有: $\{\hat{T}_S\hat{T}_S\}^j$, $\{\hat{T}_S\hat{C}_{2(AB)}\}^j$, $\{\hat{T}_S\hat{M}_{(AB)}\}^j$ 以及 $\{\hat{T}_S\hat{T}_S\}^j\hat{M}_m$. 其中 $\hat{T}_S$ 为沿AB方向平移一个结构单元长度的变换, $\hat{C}_{2(AB)}$ 为以AB为二重轴的旋转变换, $\hat{M}_m$ 和 $\hat{M}_{(AB)}$ 为分别以分子平面和以通过AB与分子平面垂直的平面为镜面的反映变换. 指数*j*为整数. 注意这里单独的 $\hat{T}_S$, $\hat{C}_{2(AB)}$ 和 $\hat{M}_{(AB)}$ 变换都不是分子所具有的对称变换. 当 $j = 2j'$ 为偶数时,

$$\{\hat{T}_S\hat{M}_{(AB)}\}^j = \{\hat{T}_S\hat{C}_{2(AB)}\}^j = \{\hat{T}_S\hat{T}_S\}^{j/2} = \{\hat{T}_C\}^{j'}, \quad (18\text{-}1)$$

$$\{\hat{T}_S\hat{T}_S\}^{j/2}\hat{M}_m = \{\hat{T}_C\}^{j'}\hat{M}_m, \quad (18\text{-}2)$$

其中 $\hat{T}_C$ 为沿 AB 方向平移一个晶胞长度的变换. 当 $j = 2j'+1$ 为奇数时,

$$\{\hat{T}_S\hat{M}_{(AB)}\}^j = \{\hat{T}_C\}^{j'}\{\hat{T}_S\hat{M}_{(AB)}\}, \quad (18\text{-}3)$$

$$\{\hat{T}_S\hat{C}_{2(AB)}\}^j = \{\hat{T}_C\}^{j'}\{\hat{T}_S\hat{C}_{2(AB)}\}, \quad (18\text{-}4)$$

对于共轭多烯分子, 按Bloch定理和Born-Karman边值条件[26]处理, 关于上述对称变换的不可约表示的特征标可示于表 1 中. 其中 $\varepsilon = \exp(2\pi i/2Nc) = \exp(\pi i/Nc)$. 注意我们在表 1 中用虚线将其特征标值分为四个区块, 左侧两个区块与右侧的两个区块相应的对称变换的差异在于一个以分子平面为镜面的反映变换 $\hat{M}_m$. 表中上面两个区块中的特征标值一一对应相同, σ-MO属于这类情况. 表中下面两个区块中的特征标值一一对应具有相同数值但差一负号, π-MO属于这类情况. 因此考查σ-MO的不可约表示成分时, 只需考查表 1 上面两区块所相关的表示; 考查π-MO 的不可约表示成分时, 只需考察表 1 下面两区块所相关的表示. 事实上在确定了MO为σ-MO或π-MO之后, 我们只需利用表 1 中左侧其中的一个区块即可.

表 1　共轭多烯分子关于一些空间对称变换的不可约表示和特征标

不可约表示		对称变换					
		$\{\hat{T}_C\}^{j'}$		$\{\hat{T}_C\}^{j'}\{\hat{T}_S\hat{M}_{(AB)}\}$	$\{\hat{T}_C\}^{j'}\{\hat{M}_m\}$		$\{\hat{T}_C\}^{j'}\{\hat{T}_S\hat{C}_{2(AB)}\}$
		(j ±0)	(j ±1, ⋯, Nc−1)	(j ±0,1,2,⋯, Nc−1)	(j ±0)	(j ±1, ⋯, Nc−1)	(j ±0,1,2,⋯, Nc−1)
Γ_ν	ν=0	1	1	1	1	1	1
	Nc>ν>0	1	$\varepsilon^{j\nu}$	$\varepsilon^{j\nu}$	1	$\varepsilon^{j\nu}$	$\varepsilon^{j\nu}$
	ν=Nc	1	1	−1	1	1	−1
	2Nc−1>ν>Nc	1	$\varepsilon^{j\nu}$	$\varepsilon^{j\nu}$	1	$\varepsilon^{j\nu}$	$\varepsilon^{j\nu}$
Γ'_ν	ν=0	1	1	1	−1	−1	−1
	Nc>ν>0	1	$\varepsilon^{j\nu}$	$\varepsilon^{j\nu}$	−1	$-\varepsilon^{j\nu}$	$-\varepsilon^{j\nu}$
	ν=Nc	1	1	−1	−1	−1	1
	2Nc−1>ν>Nc	1	$\varepsilon^{j\nu}$	$\varepsilon^{j\nu}$	−1	$-\varepsilon^{j\nu}$	$-\varepsilon^{j\nu}$

考查(10)式所示的共轭多烯分子的 LCAO-MO. 以空间变换 $\hat{G}$ 表示相应于一个结构单元长度的滑移反映变换：

$$\hat{G}=\hat{T}_S\hat{M} \tag{19}$$

为简化目的由此以下略去 $\hat{M}$ 的下标AB. 在Born-Karman边值条件下，$G=\{(\hat{G})^{j'};j'=0,1,\cdots,2Nc-1\}$ 成为一种空间群，此群同构于C_{2Nc}点群，即G与C_{2Nc}具有相似的特征标表(实际上与表 1 左上区块一致). 其中群元素 $(\hat{G})^{j'}=(\hat{T}_S)^{j'}(\hat{M})^{j'}$. 当$j'$为奇数时，$(\hat{M})^{j'}=(\hat{M})$ 为单纯的镜面反射变换，$(\hat{G})^{j'}=(\hat{T}_S)^{j'}(\hat{M})$. 当$j'$为偶数时，$(\hat{M})^{j'}=(\hat{E})$ 为恒等变换，$(\hat{G})^{j'}=(\hat{T}_S)^{j'}$. 由$C_{2Nc}$特征标表可知，在复数域，群G包含$Ns$=2$Nc$种群元素 $(\hat{G})^{j'}$，存在Ns=2Nc种一维不可约表示Γ_ν，(j', $\nu=0,1,\cdots,2Nc-1$) (j',ν= 0, 1, ⋯, 2Nc−1). 对于Γ_ν不可约表示，相应于群元素 $(\hat{G})^{j'}$ 的特征标为 $\varepsilon^{j'\nu}\equiv\exp[j'\nu(\pi i/Nc)]$. 严格说集合G成为对称群，只在$Nc$很大时成立，否则只能按模糊集合处理. 依群G关于$\nu$ 不可约表示的投影算符(未计归一化因子)[27]为：

$$\hat{\mathrm{Pr}}(\nu)=\sum_{j'=0}^{2Nc-1}\varepsilon^{-j'\nu}(\hat{G})^{j'}, \tag{20}$$

由此可求，在MO(10)中，关于Γ_ν不可约表示的分量MO为：

$$\begin{aligned}\Psi_\rho(\nu)&\equiv\sum_{js=0}^{2Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao}a_\rho(js,ja,iao;\nu)\phi(js,ja,iao)\\&=\hat{\mathrm{Pr}}(\nu)\Psi_\rho\\&=\sum_{js=0}^{2Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao}a_\rho(js,ja,iao)\\&\quad\times\sum_{js=0}^{2Nc-1}\varepsilon^{-j'\nu}(\delta_m)^{j'}\phi(js+j',ja,iao),\end{aligned} \tag{21}$$

其中δ_m由AO和 $(\hat{G})$.确定. 相应于(19)式之 $(\hat{G})$，对于和滑移面法线方向一致的p-AO，δ_m=−1，和滑移面平行方向的p-AO以及s-AO，δ_m= 1. 可见大多数情况下 $\delta\equiv(\delta_m)^{j'}=1$. 考察共轭多烯的$\sigma$-MO时，有时$\delta$因子需要考查. 对(21)式作进一步转换得

$$\Psi_\rho(\nu)=\sum_{ja}\sum_{iao}\sum_{js=0}^{Ns-1}a_\rho(js,ja,iao;\nu)\phi(js,ja,iao), \tag{22}$$

即Ψ_ρ-MO关于ν 不可约表示分量投影的$\Psi_\rho(\nu)$-MO的LCAO中有关ϕ (js, ja, iao)-AO的LC系数及其共轭量为：

$$a_\rho(js,ja,iao;\nu)=\sum_{js=0}^{Ns-1}a_\rho(j,ja,iao;\nu)\varepsilon^{-(js-j)\nu}\delta, \tag{23-1}$$

$$a_\rho^*(js,ja,iao;\nu)=\sum_{js=0}^{Ns-1}a_\rho(j,ja,iao)\varepsilon^{(js-j)\nu}\delta, \tag{23-2}$$

可得ν 不可约表示(即在Ψ_ρ中$\Psi_\rho(\nu)$部分相关的不可约表示)的成分为：

$$X_\nu=\frac{\sum_{ja}\sum_{iao}\sum_{js=0}^{Ns-1}\{a_\rho(js,ja,iao;\nu)a_\rho^*(js,ja,iao;\nu)\}}{\sum_{\nu=0}^{Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao}\sum_{js=0}^{Ns-1}\{a_\rho(js,ja,iao;\nu)a_\rho^*(js,ja,iao;\nu)\}}, \tag{24}$$

将 $a_\rho(js,ja,iao;\nu)$ 作进一步变换可得

$$a_\rho(js, ja, iao; \nu) = \delta\varepsilon^{-(js+1/2)\nu}\sum_{j=0}^{Nc-1}\{a_\rho(j, ja, iao)\varepsilon^{(j+1/2)\nu} + a_\rho(Ns-1-j, ja, iao)\varepsilon^{-(j+1/2)\nu}\beta\}, \quad (25)$$

其中β为对应于与相关的AO的δ值之比. 同样可得其共轭量：$a_\rho^*(js, ja, iao; \nu)$. 由于$\delta^2=1$, 从而可得

$$a_\rho(js, ja, iao; \nu)a_\rho^*(js, ja, iao; \nu) = b_\rho(js, ja, iao; \nu)b_\rho^*(js, ja, iao; \nu), \quad (26)$$

其中$b_\rho(js, ja, iao; \nu)$为(25)式右侧求和号所包含的内容. 将其中复数的指数表达式转化为三角函数表达式. 可得

$$\begin{aligned} & b_\rho(js, ja, iao; \nu) \\ &= \sum_{j=0}^{Nc-1}\{[a_\rho(j, ja, iao) + \beta a_\rho(Ns-1-j, ja, iao)] \\ &\quad \times\cos[2\pi(j+1/2)\nu/Ns] + i[a_\rho(j, ja, iao) \\ &\quad - \beta a_\rho(Ns-1-j, ja, iao)]\sin[2\pi(j+1/2)\nu/Ns]\} \\ &\equiv \mathrm{Re}(b_\rho) + i\,\mathrm{Im}(b_\rho), \end{aligned} \quad (27\text{-}1)$$

$$\begin{aligned} & b_\rho^*(js, ja, iao; \nu) \\ &= \sum_{j=0}^{Nc-1}\{[a_\rho(j, ja, iao) + \beta a_\rho(Ns-1-j, ja, iao)] \\ &\quad \times\cos[2\pi(j+1/2)\nu/Ns] - i[a_\rho(j, ja, iao) \\ &\quad - \beta a_\rho(Ns-1-j, ja, iao)]\sin[2\pi(j+1/2)\nu/Ns]\} \\ &\equiv \mathrm{Re}(b_\rho) - i\,\mathrm{Im}(b_\rho), \end{aligned} \quad (27\text{-}2)$$

注意$b_\rho(js, ja, iao; \nu)$与$b_\rho^*(js, ja, iao; \nu)$, 实际上包含了对$j$的求和, 故与$js$无关相应于不同$js$之值相等从而可得ν不可约表示的成分：

$$\begin{aligned} X_\nu &= \frac{\sum_{ja}\sum_{iao}\{b_\rho(js, ja, iao; \nu)b_\rho^*(js, ja, iao; \nu)\}}{\sum_{\nu=0}^{Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao}\{b_\rho(js, ja, iao; \nu)b_\rho^*(js, ja, iao; \nu)\}} \\ &= \frac{\sum_{ja}\sum_{iao}\{\mathrm{Re}^2(b_\rho) + \mathrm{Im}^2(b_\rho)\}}{\sum_{\nu=0}^{Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao}\{\mathrm{Re}^2(b_\rho) + \mathrm{Im}^2(b_\rho)\}} \equiv X_{\nu R} + X_{\nu I}, \end{aligned} \quad (28)$$

其中：

$$X_{\nu R} = \sum_{ja}\sum_{iao}\mathrm{Re}^2(b_\rho) \Big/ \sum_{\nu=0}^{2Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao}\{\mathrm{Re}^2(b_\rho) + \mathrm{Im}^2(b_\rho)\}, \quad (28\text{-}1)$$

$$X_{\nu I} = \sum_{ja}\sum_{iao}\mathrm{Im}^2(b_\rho) \Big/ \sum_{\nu=0}^{2Nc-1}\sum_{ja}\sum_{iao}\{\mathrm{Re}^2(b_\rho) + \mathrm{Im}^2(b_\rho)\}, \quad (28\text{-}2)$$

利用(27)、(28)诸式, 即可求得ν不可约表示的成分. 对于其他空间变换 $\hat{G}$ 也可作类似的处理, 但要注意相应的δ值作适当调整.

3.2　$C_{20}H_{22}$中MO模糊对称性

在此先以直链共轭多烯H-$(C_2H_2)_{10}$-H为典型之例进行分析, 对其中π-MOs分别记为π-OMO-j与π-VMO-j. 这里j为一数字, 它标志该π-MO与非键能级相距的次序. 其中π-OMO-1 与π-VMO-1 分别为HOMO与LUMO. 类似地对于σ-MOs分别记为σ-OMO-j与σ-VMO-j. 这里j为一数字, 它标志该σ-MO 与非键能级相距的次序. 注意这里σ-与π-MOs它们和非键能级相距的次序是分别统计的. 其σ-OMO-1 与σ-VMO-1 并非 HOMO 与 LUMO.

3.2.1　$C_{20}H_{22}$中MO的隶属函数

由于这里讨论的分子骨架具有C_{2v}的完善的对称性, 其原子和AO的指标也应具有C_{2v}的完善的对称性. 依 3.1.1 节中讨论的方法计算可得图 4 中示出结果. 其中图 4(A-1,2)系关于π-MOs的结果, 有关MO计算基于AM1 方法. 虽然基于AM1 和其他(如STO-3G)方法计算得到的MOs有一些差别, 但得到的隶属函数很接近. 而图 4(B-1,2)则为关于σ-MOs. 图 4 中横轴示出MO与非键能级相距的序号, OMO取负值, VMO取正值. 0 表示非键, 无相应的MO.

这里图(4A,B-1)系关于平移整数 l 个晶胞长度(也就是平移 $2l$ 个结构单元长度)的对称变换的隶属函数 vs 有关 MOs 的图; 当 l=0 时, 其隶属函数总是等于一的. 图 4(A,B-2)系关于伴以平移半整数 l 个晶胞长度(也就是平移整数 $2l$ 个结构单元长度)的二重螺旋旋转或滑移反映的对称变换的隶属函数 vs 有关 MOs 的关系. 从图 4 中各个分图可以看到：(1) 首先从整体上看, 无论对于σ-或π-MO, 依 l 的增加(空间变换的平移量加大或点对称变换的群元素移动量加大)相应对称变换的隶属函数减小, 这从直观意义上是容易理解的. (2) 对π-MOs 和确定 l 值的条件下, π-OMO 与

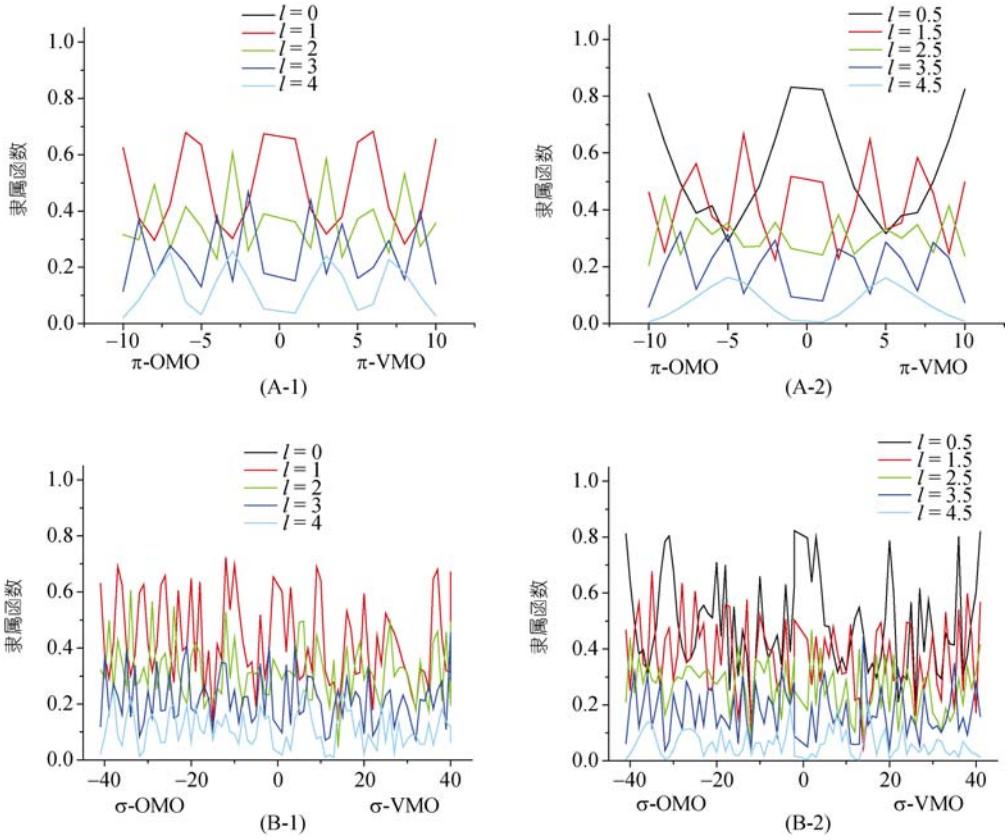


图 4　隶属函数对 $C_{20}H_{22}$的MO序号之间关系图

(A) π-MO, (B) σ-MO (依 AM1 计算)

π-VMO 有关隶属函数关于非键能级呈近似对称分布, 见图 4(A-1,2). 对于σ-MOs 这种对称分布不太明显.

我们也可以考查指定 MO, 关于上述对称变换的隶属函数 vs *l* 的依赖性. 图 5 示出此共轭多烯π-MO 的如此依赖关系图. 图 5(a)与(b)分别示出对于 OMO 与 VMO 的图, 它们是十分相似的. 这里π-MO 中 OMO-*j* 与 VMO-*j* 的隶属函数数值相近. 对于 OMO-*j* 和 OMO-(10-*j*)关于相同 *l* 值得对称变换的隶属函数相差不多(这里 10 为共轭多烯分子中π-OMOs 的数目). 因此在图 5(a)中有些线及几乎重叠. 对于 VMO-*j* 和 VMO-(10-*j*)也类似.

3.2.2　$C_{20}H_{22}$中MO有关点对称的不可约表示成分

在此考查如(10)式所示$C_{20}H_{22}$的 Ψ_ρMO. 在C_{2v}与C_{2h}点群中, 除恒等变换以及以分子平面为镜面的对称变换以外, 与其他两种对称变换相关的对称元素位移时, 相应的对称变换可成为模糊的. 其隶属函数可小于一(关于其他这两种对称变换的隶属函数数值上相等). 所属相应的不可约表示是非纯的. 由于这些点变换都是二阶的, 相应的不可约表示可分为对称与反对称的两种(关于其他这两种对称变换的对称与反对称表示成分可以是对换的). 而MO关于这些模糊对称点群所属模糊表示可以表示为这两种不可约表示的叠加. 所含的对称表示成分X_g与反对称表示成分X_u可依 3.1.2 节中描述的方式求得. 有关结果示于图 6 中. 由于X_g与X_u之和为一(在此对于点群C_{2v}与C_{2h}分别选定 $\hat{M}_V$ 和 $\hat{P}$ 来确定其表示成分为对称的或反对称的), 图中仅示出X_g而略去X_u的有关结果. 图6中计算基于AM1方法, 我们还作过一些基于STO-3G方法的计算, 结果与AM1法相似, 类似图略去.

图 6 的(A, B-1)分图中示出关于C_{2v}点群中 $\hat{M}_V$ 对

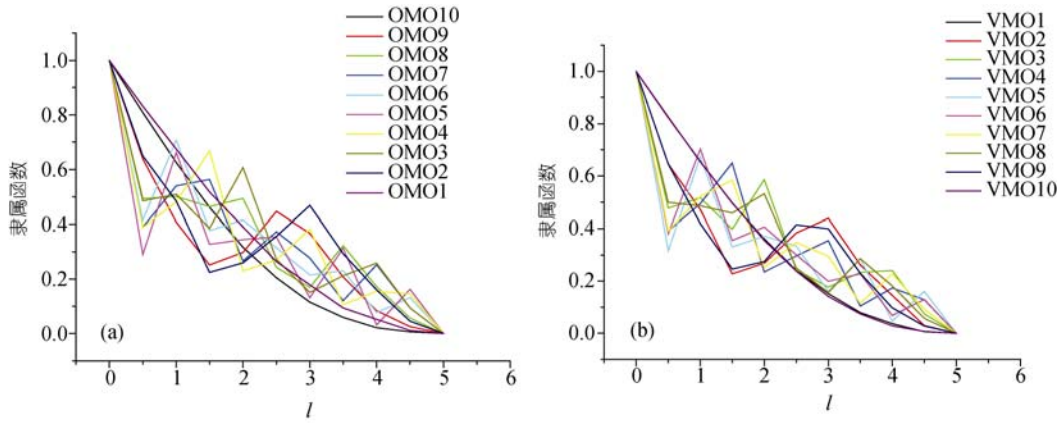


图 5　$C_{20}H_{22}$的隶属函数对 l之间关系图

(a) π-OMOs; (b) π-VMOs(按AM1计算)

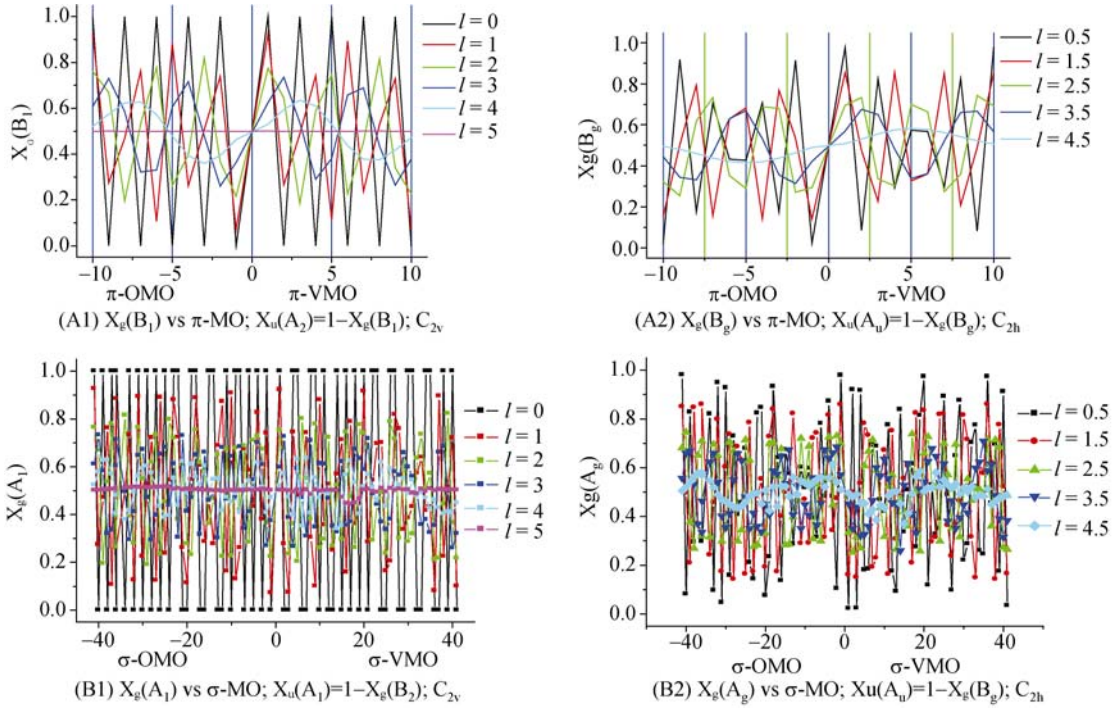


图 6 不可约表示成分对 $C_{20}H_{22}$的MO序号之间关系图

依 AM1 计算. (A-1,2) π-MO, (B-1,2) σ-MO

称变换对称的 σ-MOs 属于C_{2v}的A_1不可约表示成分 $X_g(A_1)$ 和对称的 π-MOs 属于C_{2v}的B_1不可约表示成分 $X_g(B_1)$. 图 6 的(A, B-2)分图中示出关于C_{2h}点群中 $\hat{P}$ 对称变换对称的 σ-MOs 属于C_{2v}的A_g不可约表示成分$X_g(B_g)$和对称的 π-MOs 属于C_{2v}的B_g不可约表示成分$X_g(B_g)$. 至于反对称表示成分Xu很容易由 $1-X_g$ 求得.

由图 6 可以看出：当 l 为零时, 分子具有相应于完善的对称性, 所有 MOs 均属于纯度不可约表示. 随 l 的加大对称与反对称表示成分趋于相等值(0.5), 这相当于图 4 中隶属函数为零的情况. 对于σ-与π-MOs 整体上均如此.

在上述有关不可约表示成分的确定过程中, 事

实上都是按照一种二阶对称变换来计算的. 对于最简单的双原子分子[14]模型的情况下, 如果每原子只有一个AO组成的LCAO-MO, 在这类情况下相应对称变换的隶属函数与不可约表示成分之间有一定的相关. 如图 7 中(■*BV*)所示. 对于我们这里讨论的MO, 所有MOs的隶属函数vs不可约表示成分对应的点均应落入*BV*以上的区间中.

3.2.3 $C_{20}H_{22}$中MO有关空间对称的不可约表示成分

当‘一维晶体’的晶胞(或结构单元)数大于 10s 时, 对于平移 *s* 个晶胞长度的变换隶属函数就达到 0.9 左右, 因之一般地说对于一般晶体按空间群分析时是颇好的手段[17]. 应该注意, 在空间周期数目(晶胞数*Nc*或结构单元数*Ns*)很大时, 引用Born-Karman边值近似条件比较简单, 在晶体边端条件稍有变动的情况下也不会造成重大影响. 然而对我们现在讨论的共轭多烯分子其晶胞或结构单元数有时并不足够多, 分析其模糊对称性是重要的. 而且引用Born-Karman边值近似条件计算空间变换相应的不可约表示成分时, 也可能存在一定的不确定性. 例如对于直链的$C_{20}H_{22}$分子, 其中心晶胞如图 1(b)所示, 其左右各有两个完整的晶胞和一个端晶胞, 整个分子共涉及五个完整的晶胞和两个端晶胞. 如考虑每个晶胞包含两个结构单元单元, 共 14 个结构单元. 我们可以取 14 个结构单元(*Ns*=14)按Born-Karman边值近似条件计算. 可以看到这里的端晶胞分成的两个结构单元中有一个结构单元是空的, 如舍去空的结构单元则可取 12 个结构单元(*Ns*=12)计算. 对应不同的*Ns*值, 相应可能的不可约表示数目(参见表 1)也随之而变. 图 8 示出$C_{20}H_{22}$分子中各个π-MOs(*Ns*=14)基于AM1 计算图 8(A)和基于STO-3G计算图 8(B)结果基本上是一致的.

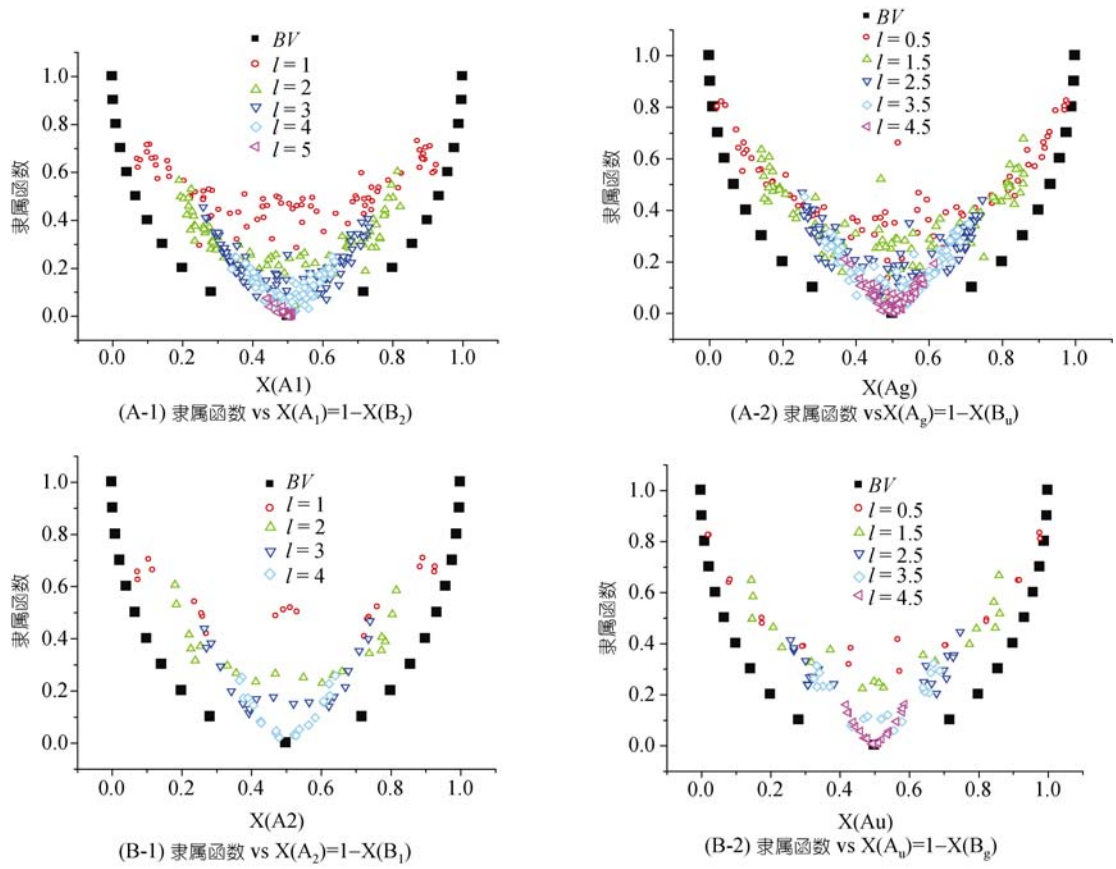
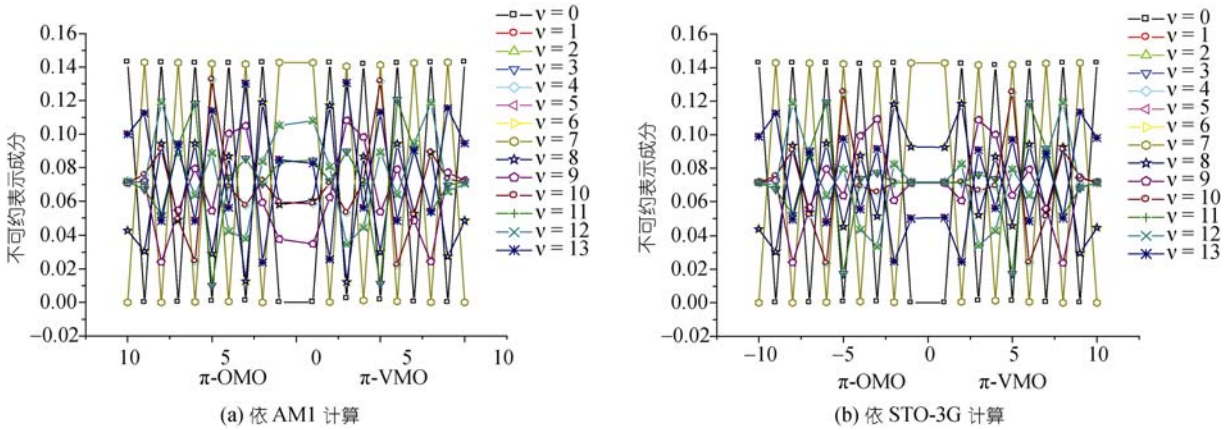


图 7　隶属函数对 $C_{20}H_{22}$的MOs不可约表示成分之间关系图

依AM1 计算. (A-1,2) σ-MOs , (B-1,2) π-MOs ; (A,B-1) 依C_{2v}, (A,B-2) 依C_{2h}



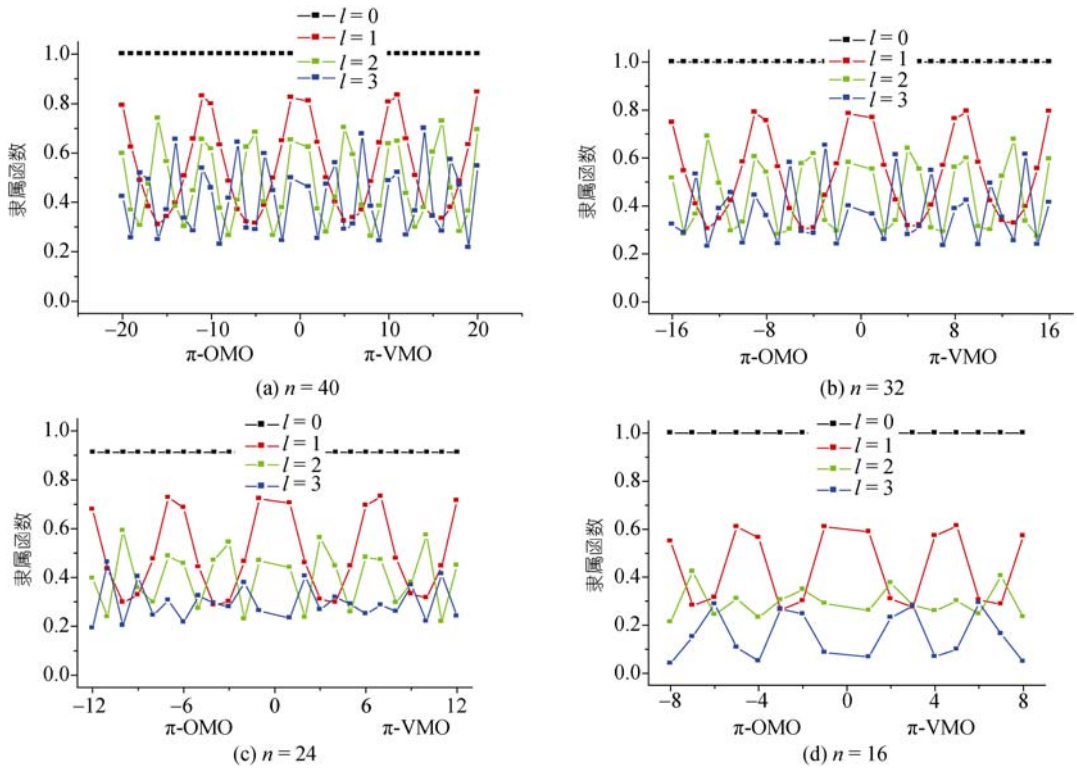
(a) 依 AM1 计算　(b) 依 STO-3G 计算

图 8 不可约表示成分对 $C_{20}H_{22}$的π-MO序号之间关系图

3.3 各种共轭多烯分子中π-MO 模糊对称性

这里我们将对其他共轭多烯π-MO的这些特征作简要的考查. 图 9 示出一些共轭多烯π-MOs关于平移整数 l 个晶胞长度的对称变换的隶属函数 vs 有关MOs间的关系. 从图 9 中各个分图可以看到: 对于确定的共轭多烯分子, 其π-MO, 依l的增加相应对称变换的隶属函数减小. 对π-MOs和确定l值的条件下, π-MOO与π-VMO有关隶属函数关于非键能级呈近似对称分布. 这些现象与对于$C_{20}H_{22}$在图 4 中所显示是一致的.

图 10 示出在与图 9 相似的点模糊对称变换下,



(a) $n = 40$　(b) $n = 32$　(c) $n = 24$　(d) $n = 16$

图 9 隶属函数对C_nH_{n+2}的π-MO序号之间关系图

依 AM1 计算

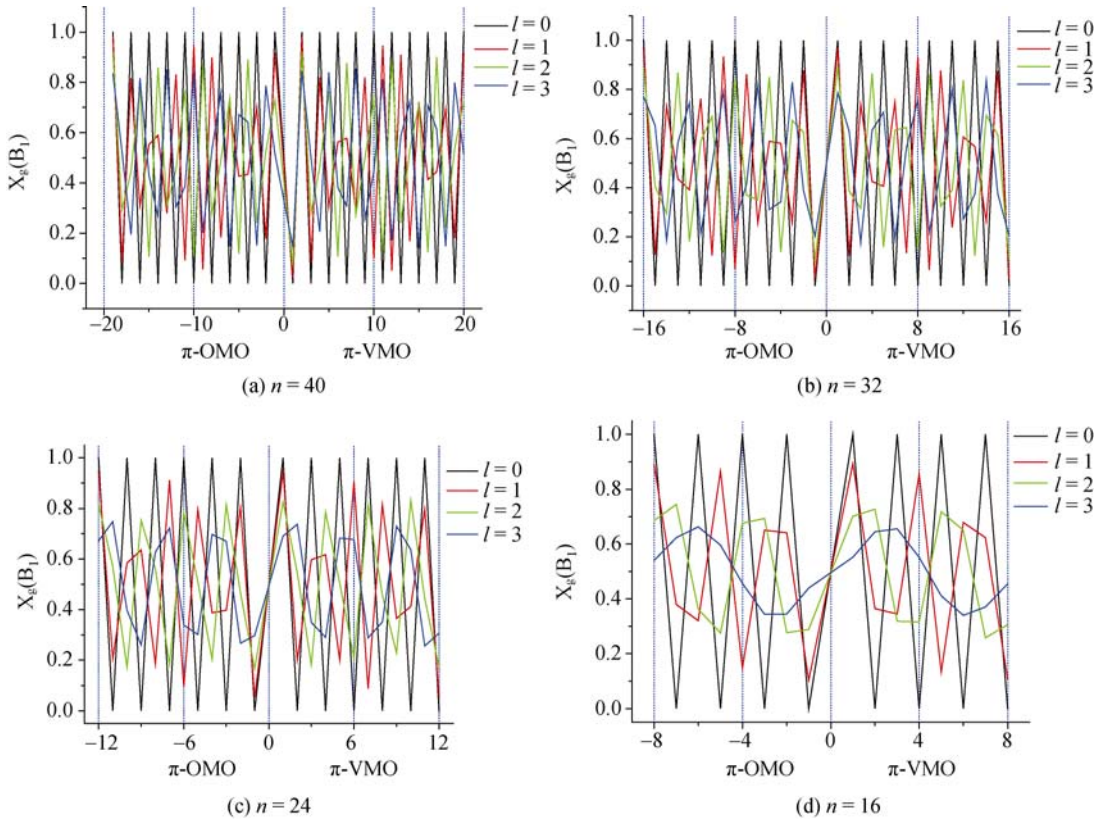


图 10　关于C_{2v}对称表示成分$X_g(B_1)$对 C_nH_{n+2}的π-MO序号之间关系图

依 AM1 计算

一些共轭多烯π-MOs的对称的不可约表示成分. 与图6(A-1)中关于$C_{20}H_{22}$的显示的现象相似. 只是共轭碳原子愈多, 涉及的π-MOs也愈多.

从图 9 中还可以看到一个有趣的现象, 对于不同的共轭多烯, 虽然涉及的π-MOs 数目增加(图 9 中的点标志增加), 但同一 l 值的隶属函数分布变化不大. 除对于较少共轭碳原子的情况, 图 9 中对于不太大 l 值(也就是平移的量不太大)的隶属函数分布相似. 这种现象对于不太大平移量的滑移反映及二重螺旋旋转空间变换的隶属函数也存在. 如果将不同的共轭多烯关于同一 l 值(可以是整数或半整数)的空间对称变换的隶属函数画在同一张图中, 我们将看到一些很有趣的结果. 这里确定 l 值的空间变换指进行 $2l$ 次平移量为一个结构单元的滑移反映或二重螺旋旋转变换: $\{\hat{T}_S\hat{M}_{(AB)}\}^{2l}$ 或 $\{\hat{T}_S\hat{C}_{2(AB)}\}^{2l}$. 关于这两种空间变换的隶属函数是相等的. 当 l 为整数时均等价于平移 l 个晶胞长度的空间平移对称变换. 例如当 l=1.0 时, 不同共轭多烯π-MOs 的隶属函数分别示于图 11 (A)中. 图中横轴以π-MO-j 的序号 j 表示, 对π-OMO 取负值, π-VMO 取正值. 对于含 n=2$N(C)$个共轭碳原子的共轭多烯分子, 图中横坐标取值范围为$-N(C)$到 $N(C)$之间. 如将横坐标改为 $j/N(C)$对于一些不同 l 值可得图 11 (B,C). 可以看到除了共轭碳原子数少的几种共轭多烯分子出现一定偏离外, 对于不同的共轭多烯π-MOs 关于确定 l 值对称变换的隶属函数基本上落入相同的曲线上. 对于π-OMOs 与π-VMOs 各含有 l 支向上开口的曲线. 当然 l=0 时, 对应的是恒等变换, 相应的是隶属函数为一的水平直线, 含有零支(也就是没有) 向上开口的曲线. 可以合理的预期对于更大的直链共轭多烯, $N(C)$趋于无限时, 可以得到作为极限的平滑曲线. 当 $N(C)$较大时, 似可近似视为一种势阱的特征.

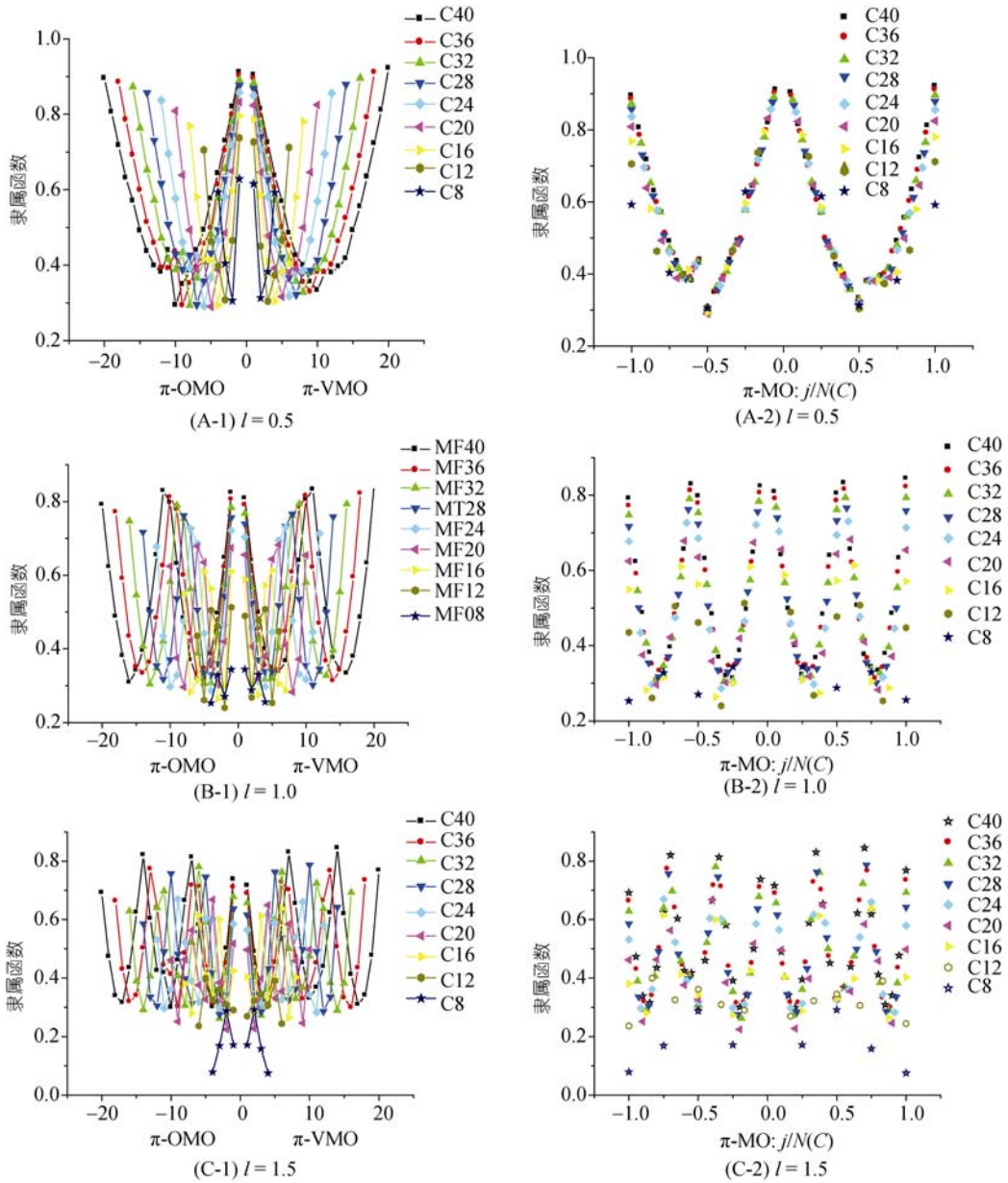


图 11　隶属函数对 C_nH_{n+2}的π-MO序号(*j*)之间关系图(A,B,C-1). 隶属函数对 *j*/*N*(*C*) 之间关系图(A,B,C-2)

其中隶属函数相关与空间变换的 *l* 值分别为 0.5(A-1,2), 1.0(B-1,2)与 1.5(C-1,2). 依 AM1 计算

4　结论

本文以具有完善的点群C_{2v}对称性的直链共轭多烯为具有模糊一维周期对称性的平面分子的典型之例进行探讨. 本文探讨的客体具有模糊的*ta/2* 对称性. 包含的空间对称变换, 除简单的平移对称变换外, 还涉及滑移反映和二重螺旋旋转两种空间对称变换. 讨论与其相关的模糊对称性特征. 主要得到如下结论:

(1) 建立了这类分子骨架关于平移、滑移反映和二重螺旋旋转等空间对称变换的隶属函数的方法. 与聚炔关于平移变换的情况相似, 当有关分子大小超过相关空间对称变换中所包含平移量 10 倍以上时, 其隶属函数就相当接近一(0.9). 按一维晶体去分析这样的分子相关的空间变换的对称性和模糊对称性

应是一种可取的方法.

(2) 关于这类分子的某些性质与它们骨架空间对称变换的隶属函数之间存在符合同系物的线性规律性关系.

(3) 对于分子固有的点群所包含的完善的对称性, 有关对称元素是唯一的, 其分子骨架和 MOs 的隶属函数均为一. 在采用一维晶体模型情况下, 当上述对称元素平移半整数 $l/2$ 个晶胞(也就是 l 个结构单元)长度的条件下, 相应对称变换是模糊的. 其分子骨架和 MOs 的隶属函数均小于一. 其值与平移 l 个晶胞的空间平移变换的隶属函数相等.

(4) 对于 MO 有关空间对称变换的不可约表示成分的计算, 首先要借助于固体物理学理论中常用的 Bloch 定理和 Born-Karman 边值条件来确定这些不可约表示的特征标, 然后利用投影算符的方法求得这些不可约表示成分. 本文提供了这些方法. 并求出这些 MOs 的不可约表示成分.

(5) 以直链共轭多烯$C_{20}H_{22}$为典型之例, 较仔细分析其MOs的模糊对称性, 求其隶属函数与不可约表示成分. 考查其数值在不同MOs中相关于非键能级的分布.

(6) 对于不同数目碳原子的共轭多烯的π-MOs 进行系列化的分析. 考查其隶属函数与不可约表示成分的系列变化. 尤其令人注目的是不同数目碳原子的共轭多烯的π-MOs 的隶属函数分布具有统一的大致相同的特征曲线.

参考文献

1 Mezey P G, Maruani J. A continuous extension of the symmetry concept for quasi-symmetric structures using fuzzy-set theory. Mol Phys, 1990, 69(1): 97—113[DOI]

2 Mezey P G, Maruani J. The fundamental syntopy of quasi-symmetric systems: Geometric criteria and the underlying syntopy of a nuclear configuration space. Int J Quan Chem, 1993, 45(2): 177—187[DOI]

3 Mezey P G. Generalized chirality and symmetry deficiency. J Math Chem, 1998, 23(1): 65—84[DOI]

4 Maruani J, Mezey P G. Le concept de《syntopie》: Une extension continue du concept de symétrie pour des structures quasi-symétriques à l'aide de la méthode des ensembles flous. Compt Rend Acad Sci Paris (Série II), 1987, 305: 1051—1054

5 Maruani J, Toro-Labbé A. Le modèle de la syntopie et l'état de transition de réactions chimiques: Fonctions d'appartenance et coefficients de Brönsted pour l'isomérisation cis-trans. Compt Rend Acad Sci Paris(Série IIb), 1996, 323: 609—615

6 Mezey P G. Quantum chemistry of macromolecular shape. Int Rev Phys Chem, 1997, 16: 361—388[DOI]

7 Zabrodsky H, Peleg S, Avnir D. Continuous symmetry measures. 2. Symmetry groups and the tetrahedron. J Am Chem Soc, 1993, 115, 8278—8289[DOI]

8 Avnir D, Zabrodsky H, Hel-Or H, Mezey P G. Symmetry and Chirality: Continuous Measures. Paul von Ragué Schleyer Ed., Encyclopaedia of Computational Chemistry. Chichester: Wiley, 1998. 2890—2901

9 Chauvin R. Chemical algebra. I: Fuzzy subgroups. J Math Chem, 1994, 16(1): 245—256[DOI]

10 Chauvin R. Chemical algebra. II: Discriminating pairing products. J Math Chem, 1994, 16(1): 257—258[DOI]

11 周旭章, 范真祥, 湛建阶. 模糊数学在化学中的应用. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002. 325—341

12 赵学庄, 许秀芳. 分子的模糊对称性. 物理化学学报. 2004, 20(10): 1175—1178

13 Zhao X Z, Xu X F, Wang G C, Pan Y M, Cai Z S. Fuzzy symmetries of molecule and molecular orbital: characterization and simple application. Mol Phys, 2005, 103(24): 3233—3241[DOI]

14 Xu X F, Wang G C, Zhao X Z, Pan Y M, Liang Y Y, Shang Z F. Fuzzy symmetries for linear molecules and their molecular orbitals. J Math Chem, 2007, 41(2): 143—160[DOI]

15 Zhao X Z, Xu X F, Wang G C, Pan Y M, Shang Z F, Li R F. The fuzzy D_{2h}-symmetries of ethylene tetra-halide molecules and their molecular orbitals. J Math Chem, 2007,42(2): 265—288[DOI]

16 Zhao X Z, Wang G C, Xu X F, Pan Y M, Shang Z F, Li R F, Li Z C. The fuzzy D6h-symmetries of azines molecules and their molecular orbitals. J Math Chem, 2008, 43(2): 485—507[DOI]

17 Zhao X Z, Shang Z F, Wang G C, Xu X F, Li R F, Pan Y M, Li Z C. Fuzzy space periodic symmetries for polyynes and their cyano-compounds. J Math Chem, 2008, 43(3): 1141—1162[DOI]
18 Zhao X Z, Shang Z F, Sun H W, Chen L, Wang G C, Xu X F, Li R F, Pan Y M, Li Z C. The fuzzy symmetries for linear tri-atomic B…A…C dynamic systems. J Math Chem, 2008, 44(1): 46—74[DOI]
19 赵学庄, 许秀芳, 尚贞峰, 王贵昌, 李瑞芳. Fuzzy symmetry characteristics of propadine molecule. 物理化学学报, 2008, 24(5): 772—780
20 赵成大. 固体量子化学. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2003. 51-54, 197—204
21 王仁卉, 郭可信. 晶体学中的对称群. 北京: 科学出版社, 1990. 348—349
22 蒋明谦. 有机化合物的同系线性规律. 北京: 科学出版社, 1980. 129—144
23 Kutzelnigg W. Zur behandlung der bindungsalternierung als störung in der Hückelschen MO-Theorie. Theor Chim Acta, 1966,4(5): 417—433[DOI]
24 Sondheimer F, Ben-Efralm D A, Wolovsky R. Unsaturated macrocyclic compounds. XVII. The prototropic rearrangement of linear 1, 5-enynes to conjugated polyenes. The synthesis of a series of vinylogs of butadiene. J Am Chem Soc, 1961, 83(7): 1675—1681[DOI]
25 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Zakrzewski V G, Montgomery R, Stramann R E, Burant J C, Dapprich J M, Daniels A D, Kudin K N, Strain M C, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennuggi B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson G A, Ayala P Y, Cui Q, Morokuma K, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Cioslowski J, Ortiz J V, Baboul A G, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin L R, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Gonzalez C, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Andres J L, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle E S, Pople J A. Gaussian 98, Revision A.3, Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 1998
26 基泰尔 C 著. 项金钟, 吴兴惠译. 固体物理导论. 第八版. 北京: 化学工业出版社, 2005. 115—129
27 科顿 F A 著. 刘万春, 游效曾, 赖伍江 译. 群论在化学中的应用. 第三版. 福州: 福建科学技术出版社, 1999. 81—92

Fuzzy ta/2 symmetries of straight chain conjugate polyene molecules

LI Yun, ZHAO XueZhuang*, XU XiuFang, SHANG ZhenFeng, ZHOU Zhen, CAI ZunSheng, WANG GuiChang*, LI RuiFang

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract: On the basis of our recent studies on the molecular fuzzy point group symmetry, we further probe into the more complicated planar one-dimensional fuzzy periodic molecules–straight chain conjugate polyene. Except for the fuzzy translation transformation, the space transformation of the fuzzy screw rotation and the glide plane will be referred to. In addition, other fuzzy point symmetry transformation lain in the space transformation is discussed. Usually there is a correlation between the fuzzy symmetry characterization caused by the transition of the point symmetry elements and by certain space symmetry transformation. For the molecular orbital, the irreducible representation component is analyzed besides the membership function of the fuzzy symmetry transformation. Also, we inquire into the relativity between some molecular property and the fuzzy symmetry characterization.

Keywords: conjugate polyene, one-dimensional fuzzy periodic transformation, the membership function, irreducible representation component