

MOLECULAR TOPOLOGY

分子拓扑学

辛 厚 文

中国科学技术大学出版社

分子拓扑学

辛 厚 文

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号, 邮政编码: 230026)

安徽省金寨县印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本: $850 \times 1168/32$ 印张: 12.375 字数: 318千

1992年2月第1版 1992年2月第1次印刷

印数: 1-3000册

ISBN7-312-00324-9/O.103

〔皖〕第08号 定价: 6.00元

内 容 简 介

本书系统地阐述了分子的拓扑性质及在分子结构与分子反应动力学中的应用。

全书共分五章，主要包括三方面的内容：分子拓扑指数理论及其在研究分子结构与性能之间定量关系中的应用；分子势能面的拓扑性质及其在研究化学反应全局规律性中的应用；分子量子拓扑理论及其在研究分子结构及分子突变过程中的应用。

本书可作为化学系、物理系和生物系等有关专业研究生、大学高年级学生、教师和科研人员学习分子拓扑学的入门书。

序

早在 60 年代拓扑学已被广泛地应用到化学上，讨论配位络合物，平面不饱和碳体系的金属复合物，金属原子簇化合物和硼氢化合物等。70 年代至 80 年代分子结构的拓扑理论更有所发展，例如分子电荷分布的拓扑性质、分子结构的稳定性，分子结构变化的数学模式、化学键的拓扑理论，核势能和能量之间的拓扑关系及分子体系势能面的拓扑性质等都逐渐建立。显然拓扑学是理论化学上一个很有前景的工具，可惜目前国内还没有一本专门为化学专业人员而写的拓扑学专著。今夏在中国科学技术大学访问时看到，辛厚文教授所著的分子拓扑学书稿正好弥补了这方面的空白。对物理和化学的研究生，这是一本很好的入门课本；对理论化学工作者，这是一本很有份量的参考书。特写此序推荐。

潘 毓 刚

美国麻州波士顿学院化学系教授

1991 年 9 月 17 日于美国麻州牛顿市

前 言

随着科学技术的发展,人们已认识到拓扑性质是分子的重要性质。分子拓扑学就是在研究分子的拓扑性质及其应用的过程中形成的,目前它已成为分子结构和分子动力学理论中的重要组成部分,无论在理论上还是在实践上都正在发挥着重要的作用。

本书系统地阐述了分子拓扑学的主要内容、研究方法和应用。全书共分五章。在第一章中包括两方面的内容:1. 比较直观地阐述了拓扑概念和拓扑不变量;2. 分子图是分子拓扑性质的直观的表达形式。根据本书的需要,有选择的介绍了分子图的若干性质。虽然用分子图可以表达分子的拓扑性质,但是从本质上来看,分子图是个非数值的对象。分子的各种可以测量的性质,通常又都是用数值表达的。因此为了把分子的拓扑性质与分子的物理化学等可测的性质联系起来,就必须把分子图中所获得的信息转变为一种能用数值表达的量。分子拓扑指数作为分子图的不变量,起到了这种作用。在第二章中,比较全面而详细地介绍了各类分子拓扑指数的定义和性质。回归分析方法是利用分子拓扑指数确定分子结构与分子物理化学等性质之间定量关系的数学手段。因此,在第三章中首先简要的介绍了回归分析的基本概念和方法,在此基础上,以分子连通性指数为例,比较详细地阐述了利用分子拓扑指数理论,研究分子结构与其物理和化学性质之间定量关系方面所得到的主要结果。拓扑学作为一门数学分支学科,除了在第一章中所介绍的拓扑的直观概念外,它具有着严格的表达形式和理论体系。我们对分子拓扑性质的认识,也需要在分子图的直观表达形式的基础上进一步深化。因此,在第四章中,首先利用比较直观易懂的叙述方法介绍拓扑空间和代数拓扑

理论的基本概念,在此基础上比较全面而详细地阐述了用拓扑空间和代数拓扑理论研究分子势能面的拓扑性质,所得到的重要结果。在第五章中系统地介绍了量子拓扑理论的主要内容及其应用。量子拓扑理论是以分子中电荷密度的拓扑性质作为基本研究对象。量子拓扑理论的数学工具是拓扑学和突变理论,物理基础是量子力学,研究的目的是分子结构和变化的规律。

本书写作的目的是希望为有关专业的大学高年级学生,研究生和科技工作者,提供一本了解分子拓扑学的入门书,因此,写作的特点是采取自我闭合的方法,也就是说,对于了解分子拓扑性质所需要的主要的数学方法,在本书中都作了通俗易懂的介绍。

目前,在国内外所发表的分子拓扑学方面的论文日益增多,作者水平所限,不可能在本书中概括分子拓扑学方面的全部内容,不当和错误之处,敬请读者批评指正。

在本书的写作过程中,作者得到了各方面的热情帮助和支持。特别是美国麻州波士顿学院潘毓刚教授的关怀,美国加州理工学院张永锋博士及中国科学技术大学张宏光,廖结楼等同志的共同合作研究,中科院科大结构分析开放实验室对作者在分子拓扑学方面研究工作的资助,都对本书的完成起到了重要作用,谨在此表示深切的谢意。

辛 厚 文

1991年2月

目 录

1 拓扑性质与分子图	(1)
1.1 拓扑的直观概念	(1)
1.1.1 几何性质与拓扑性质	(1)
1.1.2 同胚映射	(2)
1.2 拓扑不变量	(6)
1.2.1 拓扑不变量概念	(6)
1.2.2 最简单的拓扑不变量	(7)
1.2.3 欧拉示性数	(8)
1.3 分子图	(11)
1.3.1 分子图的定义	(11)
1.3.2 子图	(13)
1.3.3 顶点和边的关系	(16)
1.3.4 多重图	(18)
1.3.5 加权图与色图	(19)
1.4 分子图的运算	(20)
1.4.1 图的并运算	(20)
1.4.2 图的交运算	(21)
1.4.3 图的复合运算	(22)
1.4.4 图的分解和删除运算	(22)
1.4.5 图 G 的补图 $\bar{G}$ 和线图 $L(G)$	(24)
1.5 分子图的矩阵表示及其特征多项式	(25)
1.5.1 分子图的矩阵表示	(25)
1.5.2 分子图的特征多项式	(28)
1.5.3 分子图的结构与特征多项式的关系	(29)

1.5.4	分子图的图谱	(34)
1.5.5	加权分子图的特征多项式	(37)
	参考文献	(40)
2	分子拓扑指数理论	(41)
2.1	分子拓扑指数的概念	(41)
2.2	wiener 拓扑指数	(43)
2.2.1	问题的提出	(43)
2.2.2	wiener 路径指数 $W(G)$	(45)
2.2.3	wiener 极化指数 $P(G)$	(45)
2.2.4	wiener 拓扑指数的作用	(46)
2.2.5	wiener 拓扑指数的性质	(47)
2.3	Hosoya 拓扑指数	(51)
2.3.1	Hosoya 拓扑指数的定义	(51)
2.3.2	Hosoya 拓扑指数与分子图特征多项式的关系	(52)
2.3.3	Hosoya 拓扑指数的循环公式	(55)
2.3.4	计算环 C_n 和路径 P_n 的 Hosoya 拓扑指数 Z 的方法	(57)
2.3.5	Hosoya 拓扑指数的若干不等式性质	(63)
2.3.6	Hosoya 拓扑指数的合成原理	(66)
2.4	分子连通性指数	(73)
2.4.1	Randic 分子拓扑指数 χ	(73)
2.4.2	分子连通性指数系列 ${}^m\chi_i$	(75)
2.4.3	价连通性指数 ${}^m\chi_v$	(86)
2.4.4	Balaban 连通性指数 J	(91)
2.4.5	键参数连通性指数 H_i	(96)
2.5	分子信息拓扑指数	(98)
2.5.1	分子结构的信息量	(98)
2.5.2	分子中原子组分的信息拓扑指数 I_{ac} 和 $\bar{I}_{ac}$	(100)
2.5.3	分子中成键类型的信息拓扑指数 I_B	(101)

2.5.4	分子图对称性的信息拓扑指数 $\bar{I}_{top}$ 和 $\bar{I}_{orb}$	(101)
2.5.5	色信息拓扑指数 $\bar{I}_{chr}$	(104)
2.5.6	邻接矩阵的信息拓扑指数.....	(107)
2.5.7	距离矩阵的信息拓扑指数.....	(110)
2.5.8	基于 Hosoya 和 Randic 拓扑指数的信息拓扑指数 I_s 和 I_r	(114)
2.5.9	分子中电子的信息拓扑指数.....	(115)
参考文献		(119)
●	分子拓扑指数与分子的物理化学性质	(122)
3.1	引言.....	(122)
3.2	一元线性回归.....	(124)
3.2.1	回归方程的建立.....	(124)
3.2.2	相关系数.....	(127)
3.2.3	标准差.....	(130)
3.3	二元线性回归.....	(132)
3.4	多元线性回归.....	(138)
3.5	非线性回归.....	(140)
3.5.1	化非线性回归为线性回归.....	(140)
3.5.2	用迭代法求解非线性回归.....	(142)
3.6	液体的密度和克分子体积.....	(145)
3.7	水溶解度.....	(147)
3.8	分配系数.....	(149)
3.9	沸点.....	(152)
3.10	汽化热	(155)
3.11	分子的原子化热和生成热	(157)
3.12	克分子折射率和分子极化率	(161)
3.13	抗磁化率	(165)
3.14	Van der waals 方程的常数	(167)
3.15	色谱保留时间	(169)

3.16	高温超导体的临界温度	(169)
3.17	电离势和电负性	(175)
	参考文献	(178)
4	分子势能面的拓扑性质	(180)
4.1	引言	(180)
4.2	拓扑空间	(181)
4.2.1	度量空间	(181)
4.2.2	度量空间的开集	(183)
4.2.3	拓扑空间的定义	(185)
4.2.4	拓扑基	(186)
4.2.5	乘积空间或拓扑积	(186)
4.2.6	拓扑空间的紧致性	(188)
4.2.7	拓扑空间的连通性质	(190)
4.3	基本群	(191)
4.3.1	道路及其同伦分类	(191)
4.3.2	道路的乘积	(193)
4.3.3	基本群的定义	(194)
4.3.4	基点的变换	(197)
4.3.5	基本群举例	(198)
4.3.6	确定多面体基本群的方法	(200)
4.3.7	基本群是拓扑不变量	(204)
4.4	同调群	(205)
4.4.1	定向环路及其同调分类	(205)
4.4.2	链及其边缘	(207)
4.4.3	同调群的定义	(211)
4.4.4	同调群举例	(214)
4.4.5	Euler-Poincare 定理	(216)
4.5	分子势能面临界点的性质	(217)
4.5.1	分子势能面临界点的定义	(217)

4.5.2	临界点的 Hessian 矩阵	(220)
4.5.3	分子势能面临界点的类型	(222)
4.5.4	分子势能面临界点的数量	(231)
4.5.5	三原子反应体系势能面临界点的性质及其应用	(234)
4.6	分子势能面的拓扑结构	(238)
4.6.1	分子势能面的开集与分子结构的拓扑定义	(238)
4.6.2	反应拓扑	(243)
4.6.3	能量水平集拓扑	(245)
4.6.4	基于势能面曲率性质的拓扑结构	(249)
4.7	化学反应机理的群结构	(255)
4.7.1	化学反应机理的拓扑定义	(255)
4.7.2	化学反应机理的基本群	(258)
4.7.3	势能面不同能量区间基本群之间的关系	(264)
4.7.4	全部反应途径的完整集合的广群结构	(270)
4.7.5	化学反应机理的同调群	(275)
4.8	反应图与化学反应网络	(280)
4.8.1	反应拓扑空间开集间的近邻关系	(280)
4.8.2	反应图与反应网络的定义	(282)
4.8.3	反应图与化学反应网络的若干性质	(286)
	参考文献	(291)
5	分子量子拓扑理论	(293)
5.1	引言	(293)
5.2	分子电荷密度分布的拓扑性质	(294)
5.2.1	分子电荷密度分布临界点的分类	(294)
5.2.2	分子中原子和化学键的拓扑定义	(296)
5.2.3	分子结构的特征集	(299)
5.2.4	应用举例	(301)
5.3	分子中原子的量子拓扑理论	(309)
5.3.1	分子中原子拓扑定义的物理基础	(309)

5.3.2	分子中原子的变分原理.....	(312)
5.3.3	分子中原子所受作用力.....	(316)
5.3.4	分子中原子的维里(Virial)定理.....	(320)
5.4	突变理论的基本原理.....	(323)
5.4.1	突变概念与 Zeeman 突变机构.....	(324)
5.4.2	突变系统的稳定和不稳定的结构.....	(334)
5.4.3	基本的突变类型.....	(339)
5.5	分子结构变化的突变理论分析.....	(356)
5.5.1	分子结构突变的概念.....	(356)
5.5.2	分子结构的折迭突变.....	(358)
5.5.3	分子结构的椭圆脐点突变.....	(362)
5.6	分子电荷密度和势能函数拓扑性质之间的关系.....	(371)
5.6.1	固定核构型时 $\rho(r, X)$ 和 $V(r, X)$ 拓扑性质之 间的关系.....	(371)
5.6.2	整个核构型空间上 $\rho(r, x)$ 和 $V(r, x)$ 拓扑性 质之间的关系.....	(375)
	参考文献	(380)

1 拓扑性质与分子图

1.1 拓扑的直观概念

1.1.1 几何性质与拓扑性质

我们在几何学中研究的是有关图形的大小、形状、面积和角度等许多性质。在几何学中，把一个图形叠合到另一个对应部分大小和形状完全相同的图形上时，我们说这两个图形全等，或者说，所谓两图形全等，当且仅当其中一个图形放在另一个图形之上使两图形完全重合。一个图形的几何性质，就是所有与此图形全等的图形都具有的性质。这就是说，所有全等图形对几何学家来说都是一样的。几何学家研究某一图形时，只对那些所有与它全等的图形所共同具有的性质感兴趣。在几何学中，当我们说把一个图形放置到另一个图形上时，所允许的运动只能是刚性运动。在这种运动中，图形上任意两点间的距离保持不变。因此，几何性质就是图形在刚性运动中保持不变的那些性质。

拓扑学所研究的对象也是图形的性质，与几何学的基本区别在于拓扑学所研究的是图形经过连续形变后仍能保持的性质。粗看之下可能觉得没有一种性质是拓扑性质，就是说一个图形的任一性质都可以被某种形变所改变。事实上并非如此。例如，一个圆周 C (图 1.1a) 把平面上的点分成三个集合：在圆周内部的点，圆周上的点以及在圆外部的点。如果我们设想此圆周 C 和 A 、 B 两点都划在一片理想弹性的橡皮上，并对此图形进行一弹性运动，结果可能成为如图 1.1b 所示的一条曲线 C 和两个点 A 与 B 。点 A

和点 B 各自位于圆的内部和外部 (图 1.1a)。经过这片橡皮的弹性运动后,点 A 和点 B 依然各自位于曲线

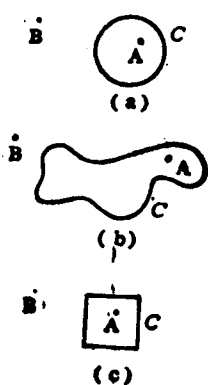


图 1.1

性运动后,点 A 和点 B 依然各自位于曲线 C 的内部和外部 (图 1.1b)。因此,“ A 位于曲线 C 的内部”,“ B 位于曲线 C 的外部”,以及“平面上一圆周把平面上的点分成三个集合”这一性质,就是该图形经过变形后仍然保持的性质,即是该图形的拓扑性质。至于在此图形上变形前“ A 比 B 更靠近 C ”这一性质,则不是拓扑性质,因为弹性运动后,可使 B 非常接近 C ,而且使 A 远离 C 。同理,尽管圆和正方形的形状和大小都是不同的,但是经过弹性运动

后,二者具有相同的拓扑性质 (如图 1.1c 所示)。

在拓扑学中,当把一个图形经过弹性运动使之与另外一个图形重合时,就称这两个图形是拓扑等价的。也就是说,在拓扑学中可把图形想象成由弹性极好的橡皮做成的,在移动一个图形时,可随意地拉伸或者弯曲它,使之与其等价的图形相重合。显然这与几何学上的全等图形的概念是不同的。一个图形的拓扑性质就是那些所有与此图形拓扑等价的图形都能具有的性质。这就是说,所有拓扑等价的图形对拓扑学家来说都是一样的。在研究某一图形时,拓扑学家感兴趣的只是所有与它拓扑等价的图形共同具有的性质。因此,图形的拓扑性质就是那些在弹性运动中保持不变的性质。

1.1.2 同胚映射

上面我们利用图形的弹性运动,给出了拓扑性质的直观的概念,确定了两个图形拓扑等价的含义。但是,“弹性运动”掺杂一些我们不想要的直观上的副产品。在“弹性运动”的概念中包含着这样的内容:从一处到另一处的“运动”必须遵循某种路径或道

路。事实上，两个拓扑等价的图形，并不是总可以经过空间上的一种弹性运动，把一个图形“安放”到另一个图形上去。例如在图

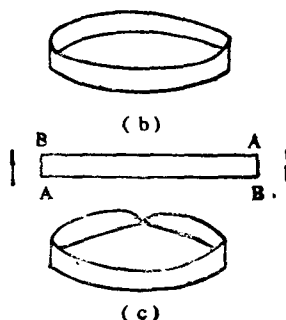
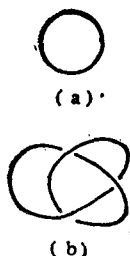
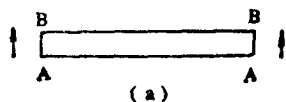


图 1.2

图 1.3

1.2 中所示的圆周与打结的曲线为拓扑等价的。如果我们想像一条橡皮带成圆形，那么用拉和伸张的办法是不可能把它穿成一个结的，但是若先切断橡皮圈，打上一个结，然后再把两头接得与原来一样，这样就很容易得到一条有结的曲线。再如图 1.3 所示，把长方形的两端粘合在一起，使得标记为 AB 的两条线段重合（图 1.3a），并使图中的两个箭头方向一致，从而形成一个圆柱带面（图 1.3b）。如果把图 1.3a 中一端的箭头倒过来，或者说把长方形的一端扭转 180° ，然后再将两端粘合在一起，使得标记为 AB 的两个线段重合，并且使两个箭头的方向一致，所得到的图形就是著名的莫比乌斯带（Möbius）（图 1.3c）。可以证明图 1.3 上的 b 和 c 图形是拓扑等价的，但是不能在空间通过拉长，变形把一个“安放”到另一个上去。

现在我们使用映射的概念替代“运动”来定义拓扑等价，因为映射是不需要路径或道路的。一般来说，任何图形都是由点所构成的集合。因此，对几何和拓扑性质的深入理解，就需要研究怎样

使一个图形所对应的点集与另一个图形所对应的点集相重合。

在数学分析中,当我们说 y 是 x 的函数,记作 $y=f(x)$ 时,就是说 y 依赖于 x ,也就是对 x 的每一个值,规定了 y 的某一确定的值与之对应。如果我们把函数的概念推广到点的集合上,这就是对某集合 A 的每一个点 x 规定了另一个集合 B 的确定的点 $f(x)$ 与之对应。通常,把在集合 A 上给定了集合 B 中取值的函数关系,定义为由集合 A 到集合 B 的映射。例如图1.4所示:设集合 A 是等边三角形的边上的点所构成的集合,集合 B 是这三角形的外接圆周上的点所构成的集合。把三角形边上的点映成圆周上的点的中心投影,就是集合 A 到集合 B 的一种映射。

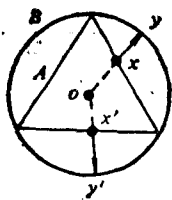


图 1.4

我们知道,函数 $y=f(x)$ 称为在点 x_0 是连续的,如果对于与 x_0 相差很小的 x 值,函数值 $f(x)$ 与 $f(x_0)$ 也相差很小。说得更精

确些,函数 $f(x)$ 在点 x_0 是连续的,如果对任意数 $\epsilon>0$,可以找到这样的数 $\delta>0$,使任何与 x_0 的距离小于 δ 的点所对应的值 $f(x)$ 与 $f(x_0)$ 的距离小于 ϵ 。为了使这定义有意义,必须在集合 A 及集合 B 上规定两点间的距离。在数(实数或复数)的情况,点 a, b 的距离可以取作 $|a-b|$ 。与点 x_0 的距离小于 δ 的所有点构成的集合 U ,称为点 x_0 的 δ -邻域。同样,与点 $f(x_0)$ 的距离小于 ϵ 的所有点构成的集合 V ,称为点 $f(x_0)$ 的 ϵ -邻域。这样,数直线上某些点的邻域就是以这点为中心的不大的开线段(不包括端点)。对于展布在空间的任何图形 A ,它的点 x_0 的 δ -邻域是图形 A 的位于以 x_0 为中心以 δ 为半径的球的内部的部分(不包括球面)。借助于邻域这一术语,连续映射可以定义为:映射 f 在点 x_0 是连续的,如果对点 $f(x_0)$ (在集合 B 中)的任意小的邻域 V 总能找到点 x_0 的(在集合 A 中)的邻域 U ,使 U 中所有点(经映射 f)的像都落在邻域 V 的内部。换言之,整个邻域 U 映到邻域 V 内。如果集合 A 到集合 B 的映射 f

在集合 A 的每一点 x_0 是连续的, 则简称映射 f 是连续映射. 容易看到, 图 1.4 上所描绘的映射在集合 A 的每一点 x_0 都是连续的, 因此是属于连续映射. 从直观上看, 连续映射把集合 A 中彼此“靠近”的点映成集合 B 中彼此“靠近”的点, 也就是经过映射不会发生破裂, 不会破坏集合 A 的完整性. 注意, 可以有集合 A 的不同的点映成集合 B 的同一个点, 可能出现“叠合”的情况. 例如图 1.5 所示, 设在平面上有曲线 A 及直线 B , 曲线 A 到直线 B 的投影是集合 A 到集合 B 的连续映射(图 1.5a), 这一映射出现了“叠合”(图 1.5b). 再如, 圆周到图形“ ∞ ”的连续映射(图 1.6), 它把圆周上的两个不同的点映成为图形“ ∞ ”上的同一个点.

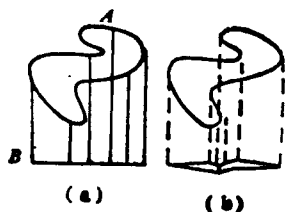


图 1.5

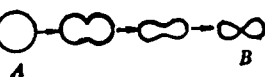


图 1.6

如果集合 B 的每一点 y 正好是由集合 A 的一个点映成, 即一一对应的, 就称集合 A 到集合 B 的映射 f 是双方单值的映射. 所以, 双方单值的映射不会把集合 A 的两个不同的点映成集合 B 的同一个点, 不会出现“叠合”现象. 此外, 集合 B 的每一点都为集合 A 的某一点所对应着, 也就是集合 A 映成整个集合 B , 而不是集合 B 的一部分. 对于由集合 A 到集合 B 的双方单值映射 f , 可以定义由集合 B 到集合 A 的逆映射: 对集合 B 每一点 y , 规定集合 A 的这样一点 x 与之对应, 使得这点 x 经映射 f 的像就是 y , 这逆映射用 f^{-1} 表示. 在图 1.4 上所示的三角形边界到圆周的中心投影是双方单值映射.

图形 A 到图形 B 的映射 f 称为同胚映射, 如果满足如下两