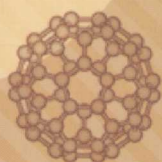
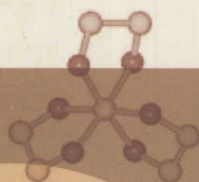
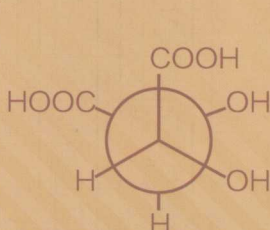
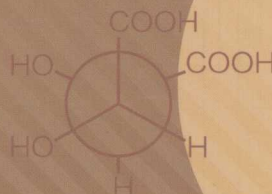
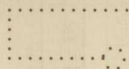




Group Theory in Chemistry

群论在化学中的应用

涂华民 编著



化学工业出版社

014039932

06
197

Group Theory in Chemistry

群论在化学中的应用

涂华民 编著



涂华民 编著
涂华民 设计

涂华民 设计
涂华民 设计

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区黄城根13号 邮政编码100011）

印 刷：北京航空印刷有限公司
2014年2月北京第1次印刷 16开 338千字 印张16.5 字数338千字

联系电话：010-64218888（传真：010-64218889） 售后服务：010-64218889

网 址：http://www.cip.com.cn



化学工业出版社

定价：39.00元



北航

C1727103

197 元

01038833

分子对称性是化学的一项基本概念,它可以解释或预测分子的很多化学性质。在无机化学、结构化学、量子化学中都有关于分子对称性的介绍。分子对称性的研究是利用了数学上的群论。

本书围绕分子对称性,介绍了基本的对称性与对称操作,各种常见的分子点群,群的表示方法等基本概念。其特点是选取最基本的群论概念并尽可能使抽象的论述具体化、形象化,略去严密但较为繁琐的数学论证,以大量实例讲述群论在化学中的应用,将一些有用的结论融合于应用中。

本书可作为化学专业硕士研究生的教材,也可作为化学专业高年级本科生学习结构化学的参考书,或作为大学教师及科研人员学习群论的入门知识。

图书在版编目(CIP)数据

群论在化学中的应用 / 涂华民编著. —北京: 化学工业出版社, 2014.2

ISBN 978-7-122-19307-0

I. ①群… II. ①涂… III. ①群论-结构化学应用-化学-研究生-教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 304136 号

责任编辑: 李晓红

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 陶燕华

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{4}$ 字数 338 千字 2014 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

前言

群论是对称性的一种抽象描述，国内有关群论在化学中的应用方面的书籍不少，包括专著或教科书、编著或译著，但大多似乎过于数学化，这就使得学习化学的本科生、研究生不易掌握要领，难以理解群论的基本内容，因而不知如何将有关群论技能应用于具体的化学研究中。

本书内容曾作为化学系硕士研究生学习《高等无机化学》的讲义，其特点是选取最基本的群论概念，把比较抽象的理论深入浅出地介绍给初学者，尽可能避免数学上的抽象完整证明，略去严密但较为繁琐的数学论证，以大量实例讲述群论在化学中的应用，将一些有用的结论直接引述而不加论证。在表述上，虽力求正确，但并不追求论证的严密性，这种处理对于学习化学的学生来说，大大降低了他们学习、掌握群论这门深奥理论应用于具体问题处理的难度。对称性所涉及的原子空间分布问题是化学研究中的一个基本问题，本书可作为化学专业硕士研究生学习的基础教材，也可作为本科学生学习结构化学或与对称性相关选修课的参考书，对于从事大学化学教学的青年教师及科研人员，也有一定的参考价值。全书通俗易懂，条理清晰，实例丰富。

由于水平所限，书中内容仍难免有不妥之处，恳请读者批评指正，也欢迎读者多提宝贵意见。

编著者

2014年2月

目录

第1章 对称与对称操作群

1.1	对称性	3
1.2	对称操作与对称元素	5
1.3	对称操作的类型	6
1.3.1	旋转操作	7
1.3.2	反映操作	7
1.3.3	反演操作	8
1.3.4	旋转-反映操作	8
1.3.5	恒等操作	10
1.4	对称操作的乘法	11
1.5	群的定义和乘法表	12
1.5.1	群的定义	13
1.5.2	群的几个概念	14
1.5.3	乘法表	15
1.6	共轭与类	16
1.7	同态和同构	20
1.8	置换	21
1.9	常见分子点群	22
1.9.1	C_1 点群	22
1.9.2	C_s 点群	22
1.9.3	C_i 点群	23
1.9.4	C_n 点群	23
1.9.5	C_{nv} 点群	24
1.9.6	C_{nh} 点群	25
1.9.7	D_n 点群	26
1.9.8	D_{nh} 点群	27
1.9.9	D_{nd} 点群	30

1.9.10	S_n 点群	31
1.9.11	D_{nh} 和 C_{nv} 点群	32
1.9.12	T_d 点群 (四面体群)	32
1.9.13	O_h 点群 (八面体群)	34
1.9.14	I_h 点群 (二十面体群)	36
1.9.15	K_h 群 (球群)	36
1.10	分子所属点群的确定	38
	参考文献	40
	主要参考书	40

第2章 群的表示与特征标系

2.1	对称操作的矩阵表示	42
2.1.1	矩阵的几个概念	43
2.1.2	矩阵的乘法	43
2.1.3	特征标	46
2.2	群的表示	48
2.2.1	表示的定义	48
2.2.2	群表示特征标间的关系	50
2.3	可约表示与不可约表示	51
2.3.1	可约表示	51
2.3.2	不可约表示	52
2.4	舒尔定理	54
2.5	广义正交定理	54
2.6	特征标系的性质	55
2.7	点群可约表示的建立	58
2.8	可约表示的约化	61
2.9	点群的不可约表示	63
2.9.1	单轴群	63
2.9.2	双面群	64
2.9.3	立方体群	65
2.9.4	二十面体群	65
2.10	特征标表	66
2.10.1	特征标表符号说明	68
2.10.2	实表示与复表示	69
2.11	直积	69
2.11.1	矩阵的直积	70
2.11.2	群的直积	71

2.11.3	表示的直积	72
2.11.4	直积的应用	73
	参考文献	74

第3章 分子振动

3.1	分子振动的自由度	75
3.2	简正振动的基本形式	77
3.2.1	伸缩振动	78
3.2.2	弯曲振动	78
3.3	正则坐标	79
3.4	投影算符和对称性	80
3.5	光谱选律和活性振动	86
3.6	红外和拉曼光谱的进一步讨论	108
3.6.1	红外吸收光谱中常用的几个术语	108
3.6.2	红外吸收峰的强度	110
3.6.3	红外吸收峰增加的原因	111
3.6.4	红外吸收峰减少的原因	112
3.6.5	多原子分子的振动——转动光谱	114
3.6.6	稀土离子的光谱结构和对称性	115
3.6.7	拉曼散射强度	116
	参考文献	117

第4章 群论在化学中的应用

4.1	原子轨道波函数	119
4.2	轨道对称性守恒原理	121
4.3	AB_n 型分子的杂化轨道组成	126
4.3.1	AB_2 型分子	127
4.3.2	AB_3 型分子	129
4.3.3	AB_4 型分子	132
4.3.4	AB_5 型分子	135
4.3.5	AB_6 型分子	136
4.3.6	AB_7 型分子	139
4.3.7	AB_8 型分子	140
4.3.8	AB_9 型分子	142
4.4	定性分子轨道能级图	145
4.5	分子构型	147
4.6	多齿配体配位方式的群论处理	153

4.6.1	硫酸根离子	153
4.6.2	硝酸根离子	154
4.7	群论方法在配合物研究中的应用	156
4.8	群论方法在离子化合物研究中的应用	159
4.9	硼烷价成键轨道对称性的确定	163
4.10	羰基化合物的 IR 谱	166
4.11	群论在量子化学计算方面的应用	170
4.11.1	Schrödinger 方程及其对称群	170
4.11.2	Pauli 原理	173
4.11.3	Jahn-Teller 效应	173
4.11.4	态的分类和谱项	177
4.11.5	能级的劈裂	178
4.11.6	时间反演对称性和 Kramers 简并	180
4.11.7	时间反演对称性的作用	181
4.11.8	久期行列式的劈因子	182
4.12	化学等同核	187
4.13	偶极矩	190
4.14	极化率	191
4.15	光学活性	192
4.16	反应机理与旋光性	195
4.17	对称性与压电性、热电性及非线性光学性能	197
4.18	角动量轨道能级在配位场中的劈裂	199
4.19	特征标表在分子谱项中的应用	203
4.19.1	弱场方案	205
4.19.2	强场方案	208
4.20	相关图	215
	参考文献	226

附录

附录 1	常用点群的特征标表	229
附录 2	常见点群的直积表	241
附录 3	一个群与其子群的对称类之间的相关表	251

第1章

对称与对称操作群

对称是自然界中普遍存在的一种性质，因常见而被认为是最平凡、最简单的现象。实际上，在我们生活的物质世界中，对称现象处处可见。例如自然界中婀娜多姿的花朵、树叶、仙人掌，五颜六色的蝴蝶、布谷鸟、变色龙等，无不呈现出动植物的反映对称或旋转对称。人类受自然的启发，在长期的社会实践活动中创造了大量具有对称性的精美建筑，例如：雄伟壮丽的天安门、人民大会堂、泰姬陵等古今中外标志性建筑物；世界各国人民还制造生产出大批匠心独运、精湛无比的各种工艺美术品；美术家们创作的大量美术作品中，也经常采用对称的图案；音乐家则在音乐作品中采用双声部乐谱以加强音乐的感染力；一些文学家在文学创作中创作出回文诗……。可以讲，对称事例俯拾皆是，对称构成了现实生活中的美。

中国很早就有“草木花多五出，雪花多六出”之说，通过认真观看自然界六瓣对称的雪花图案（见图 1.1），你对自然的对称美感到无比的惊喜，大自然因而而“喜爱”对称图像？

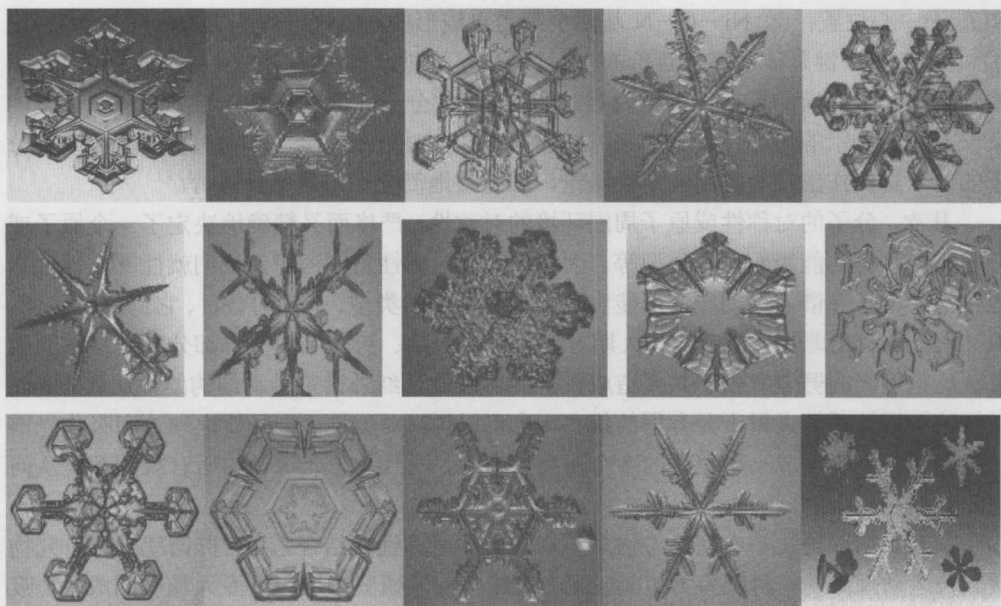


图 1.1 冰晶示意

鉴于对称图像在自然界和工艺美术品中存在如此普遍,对称性以及有关原理当非无用之物,然其功能何在?除了几何形体上的对称外,茫茫宇宙中也处处存在着物理规律的对称性,如电磁相互作用中的电荷对称(一组带电粒子极性互换,其相互作用不变),光谱学中的 Laporte 跃迁选律,强相互作用中的同位旋对称(质子与中子属性互换,物质强相互作用不变),化学反应中的分子轨道对称性守恒,原子核外电子填充的 Pauli 原理,物质与反物质等。可以讲,宇宙万物的本质处处与对称相关,由宏观到微观、由具体到抽象、由特殊到普遍,自然界中的一切无不充满了天造地设般的对称,自然界的每一种对称性都对应着相应的守恒量,就是说所有物理规律都是严格对称的。

然而,对称又具有最深刻的意义,科学家、艺术家、哲学家从各种角度研究和赞美对称,“完美的对称”、“可怕的对称”、“神秘的对称”,这些说法都表明了对称性在人类心灵中引起的震撼。

我们知道,数学实际上是一套严密的符号系统,群论则是近世代数学的一个分支,是研究群的结构及其应用的数学理论,它的概念具有高度的抽象性,化学工作者想要完整掌握群论较为困难,因此部分学生常常会提出,我们为什么要“学习群论”这样的问题。

要回答这一问题,首先应该知道群论应用于化学,对化学的研究发生了极为深刻的影响。化学家 Bell 说过“无论在什么地方,只要能应用群论,立即从一切纷乱混淆中结晶出简捷与和谐,群的概念是近世纪科学思想的出色的新工具之一。”

首先,群论的语言十分简洁而又蕴含丰富,例如我们说 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 具有 D_{4h} 对称性,它所表达的信息有:① 离子是完全平面型的,就是说 9 个原子共处于一个平面内,且 Ni 处于中心位置;② $\text{Ni}-\text{C}-\text{N}$ 基团全都是直线形的;③ $\text{C}-\text{Ni}-\text{C}$ 角全等于 90° ;④ 4 个 $\text{Ni}-\text{C}$ 键是彼此完全等价的,4 个 CN 基团彼此完全等同;⑤ 符号 D 还对分子波函数和分子光谱的特点都有所说明。因为所有的分子波函数都必定有分子所属点群的某一不可约表示的对称性,这样就可以根据对称性对分子波函数作出某种解释,或对分子的电子结构作出较为有用的定性结论,或有效地简化量子化学计算等。

其次,分子的对称性或原子周围环境的对称性,严格而又精确地决定了一个原子或分子可能具有的能级数目和类型等。因此,仅从对称性角度考虑,我们就能够定性地知道分子的电子光谱或振动光谱可能出现的吸收谱带的类型、基频的数目、它们的简并性、IR 和 Raman 光谱的选择定则、久期方程因子的次数、势能函数平方部分独立常数的数目、泛频能级的劈裂、由于共振造成微扰的可能性、红外谱带转动结构的性质、Raman 谱线的偏振性质等大量十分有用的信息。也可以说,对称性、分子轨道理论和吸收光谱是把现代化学串联成一个整体的 3 个重要的概念,况且几乎光谱学的所有规则都是从问题的对称性得来的。

再次,把群论的基本理论与物质结构的具体对称性相结合之后,群论就成为研究物质微粒运动规律的一种强有力工具,且在理论与实验研究中取得了令人惊叹的成果,吸引着越来越多的(包括物理学家与化学家在内的)科学工作者学习它、应用它。目前,

群论已广泛应用于物理、化学、结晶学、量子力学及许多技术科学中,群论也可以用于基本粒子、核结构、原子结构和晶体结构等许多学科各个方面,因此它已成为近代理论研究的很重要的工具之一。在分子结构测定中,常常需要测定有关分子的晶体结构、红外光谱、偶极矩、旋光性等,而这些性质主要是由分子的对称性决定的,分子对称性的研究是以运用群论有关知识为基础进行的。例如,在计算分子振动的简正模式和频率时,对称考虑能大大减少计算的工作量。

最后,群论符号已成为一种特殊的化学语言,经常出现在现代无机化学文献、谱学分析、量子化学、配位化学及各类学术专著及教材中,是化学工作者深入讨论分子结构及性质的一种有力武器。

综上所述,群论应用于化学,对化学的研究产生了极为深刻的影响。群论架起了分子对称性和量子力学之间相互联系的桥梁,也是学习量子化学和结构化学等所必需的数学工具之一,是研究对称性的最好工具。对于化学家来讲,群论的最为重要部分是表示理论,因此每位化学工作者都应了解并尽可能多地掌握一些有关群论的基础知识,能够初步运用该理论解决某些实际问题。

1.1 对称性

对称在科学界开始产生重要的影响始于19世纪,发展到近代,我们已经知道这个观念是晶体学、分子学、原子学、原子核物理学、化学、粒子物理学等现代科学的中心观念。近年来,对称更变成了决定物质间相互作用的中心思想。李政道先生说过:“在所有智慧的追求中,很难找到其他例子能够在深刻的普遍性与优美简洁性方面与对称性原理相比”。那么什么是对称?对称性与化学又有什么关系?

众所周知,对称性一词译自英文单词“symmetry”(源自希腊文 *synmetron*),它的原意为匀称和完美。人们在日常生活中所理解的对称就是物体或图像中所具有的相似性或匀称感,适当的或平衡的比例及由这种和谐产生的形式美,它是物质世界的基本属性之一。

哲学范畴对对称性的定义为:变换中的不变性。一个体系,如果它在某种变换下不变,就说这个体系具有(这种变换下的)对称性。可见,对称的概念和变换密切相联系,一个体系的对称性是它的本质属性的反映,对体系的对称性的研究能够揭示出体系的本质属性。客观物体的对称是指其互有相等的部分在空间排列的特殊规律性,当这些等同部分相互交换后,物体与其原始状态相比,辨别不出物体是否发生过变化。在自然科学和数学上,对称同样意味着某种变换下的不变性,即“组元的构型在其自同构变换群作用下所具有的不变性”。

韦氏国际词典对于对称性(symmetry)给出的定义是:分界面或正中平面两侧的部分具有对应的大小、形状和相对位置中的对应性,这是左和右的对称。牛津英语词典给出了以下两个定义:① 物体各个部分之间在大小和位置方面的相互关系;各部分的相对量度与排列;及部分间的均衡相称。② 适当的比例;各部分彼此间的和谐一致以及

部分与整体间的和谐一致；各部分或各元素之间适当的、规则的或均衡的排列和联系；比例正确或平衡匀称的状态或品质。牛津小字典除左和右的对称外，还提到中心对称。

德国大数学家魏尔(Hermann Weyl)在1951年首先提出了关于对称性的严格定义^[1]：如果一个操作使系统从一个状态变换到另一个与之等价的状态，或者说，状态在此操作下不变，我们就说系统对于这一操作是“对称的”，而这个操作叫做这个系统的一个“对称操作”。

对称性在科学中最为包罗万象的定义是：一种能经过某种变换而保持不变的性质^[2]。一般地说，可以把对称性分为两大类：一类指某个系统或具体事物的对称性；另一类是物理定律的对称性，它是指经过一定的操作后，以物理定律的形式保持不变。Heisenberg曾经说过：“物理学家从数学家那里学会了由问题的对称规则产生守恒定律。我们知道的物理学中的所有守恒定律——能量守恒、动量守恒、角动量守恒等——都是根据自然规律中的基本对称性而建立的”^[3]。

物质世界的对称性可归纳为四大类：时空对称性(space-time symmetry)、动力学对称性(dynamical symmetry)、内禀对称性(intrinsic symmetry)和规范对称性(gauge symmetry)。常用的对称操作有：时空操作、置换操作、规范变换、电荷共轭变换等。对称性空间操作分：平移、转动、镜像反射、标度变换等；对称性时间操作分：时间平移、时间反演等。其中，空间平移(又叫空间均匀性)、空间转动(又叫空间各向同性)、时间平移(又叫时间平移不变性)是最基本的对称性时空操作，爱因斯坦(A.Einstein)的相对论原理就是这三种对称操作的组合。

我们之所以说对称性是物质世界的基本属性之一，是因为“如果存在一种对称性，必定存在一个相对应的守恒定律”。各种定律的公式表达要求采用关于变换的数学，而宇宙中的重要事物就表现为这些变换中的不变量。例如，如果物理体系具有时间平移对称性，则物理体系具有能量守恒的性质；具有空间平移对称性的物理体系，具有动量守恒的性质；具有旋转对称性的物理体系，轨道角动量守恒。动量、角动量、能量三大守恒定律对宏观物体和微观领域都是普遍成立的，因此应用对称性原理，可以指导人类对自然奥秘的探索。

对于化学研究而言，最基本的对称有晶体对称性和分子对称性两大类。由相同或不相同的多个原子按照一定的空间结构组成的分子，原子处于分子中相对确定的位置，他们的原子核组成了该分子的平衡核骨架，分子对称性就是指当分子处于平衡构型时，若其所有相同类型的原子或相同的原子基团在空间呈对称排布，则称此分子具有对称性。或者说，如果分子平衡核骨架的某些部分能够相互交换，交换前后分子的核骨架不产生能够辨别的变化，即分子的图像及空间取向均不发生改变，则称该分子具有某种对称性。

分子所具有的对称性使得分子通过旋转、反映、反演等变换变成了自己的等同构型(equivalent configuration)，等同构型是和起始构型在物理上不能区分的构型。另一种分子复原的方法是分子的核骨架完全回到自己原来的位置，称为全等复原(identity or original configuration)。分子的对称性就是分子可以变成自己等同构型的性质，因此，分子的对称性只有高低之分，而无对称与否之分。然而，分子中往往具备的对称性是不完

善的,高对称性分子中某些基团被取代后,对称性下降,这些“失去的”对称性,似乎一定程度上依然存在,而丰富多彩的现象又常寄寓于这些“失去的”对称性之中,即所谓“*dissymmetry makes the phenomenon*”。对不完整对称性的描述,以往采用两种极端的方式处理:一是否认不完整性的存在,认为不完整对称性即不具有对称性,不予考虑;二是忽视不完整性,体系仍近似看作具有原来的对称性;这两种观点都有一定道理,也都有一定的片面性。事实上,不完整的对称性虽然破坏原对称性的局部,但仍部分保留原有的对称性,其保留存在的程度可用模糊数学中的隶属函数描述,这种对称性可称为**模糊对称性 (fuzzy symmetry)**。分子不完整的模糊对称性及在相关守恒规则中的体现,为探讨自然奥秘开辟了一条新的通道。因为自然界中有大量的**对称性破缺**现象,如人的脸庞及身体部位等,水在结晶成雪花的时候,由于声子的相互作用,自发破缺空间旋转和平移对称性,从而形成六角结构。杨振宁、李政道因提出弱相互作用宇称不守恒而荣获1957年诺贝尔物理学奖;2008年的物理学诺贝尔奖授予了对称性破缺的研究者南部阳一郎等三位科学家,彰显了不对称之美。对称与对称破缺是物质世界进化和人类认识不断深化的表现,周光召先生指出:“对称性和对称破缺是世界统一性和多样性的根源”。生命基本物质蛋白质中的氨基酸(L-型)、构成核糖核酸的糖(D-型)高度一致性的手性(即手性对称破缺)是如何起源的?植物茎蔓的手性缠绕是由什么决定的?同种植物是否可能具有不同的手性?众多的自然之谜,有待揭开。

通过研究分子的对称性,一方面可以把握分子结构的特点及说明分子的有关性质,因为原子轨道、分子轨道及分子的几何构型的对称性,是电子运动状态及分子结构特点的内在反映;另一方面,也可借助于分子对称性,使采用量子力学处理分子体系的计算工作等大大简化^[4],例如借助群论使得求解薛定谔方程的计算量大大减少,过程亦大为简化等。在原子水平上,对称性有助于降低体系的能量。因此,对称性知识已被广泛地应用于讨论分子和晶体的结构、分子光谱(IR、Raman谱)、偶极矩和旋光性及熔点^[5]等问题。分子振动光谱的类型和数目,分子及原子跃迁的选律,分子轨道的守恒原理等无一不与分子及原子的对称性有关。利用对称性还能够简化有机合成设计^[6],预测有机化合物的某些理化性质等^[7]。

1.2 对称操作与对称元素

对称操作是使物体做一种运动,完成这种运动之后,物体中的每一点都与它在原始状态取向时的等价点完全重合。也就是说,物体最后所处的空间结构与原来的空间结构在物理上是不可区分的,因此,对称操作也称为**对称变换 (symmetry transformation)**。如图1.2所示,假如观察者没有看到进行垂直于纸面的镜面的反映操作的过程,物体本身亦无特殊符号标记,这样他就无法辨别是否对该图进行过镜面操作。因为在对称操作前后,物质的位置和状态是无法加以区别的。



进行垂直于纸面的镜面的反映操作

图 1.2 反映操作



对称元素: 旋转轴

图 1.3 旋转操作

能被一个以上的对称操作(其中包括不动操作)复原的图形叫做**对称图形**,如规则等边多边形、正多面体及相关联的变形体等。对称操作赖以进行的几何实体(点、线、面)称为**对称元素(symmetry element)**。对称元素是一种几何性质,对称操作则是一种动作,只有具备某种对称元素,才能进行相应的对称操作,因此对称元素决定对称操作(见图 1.3)。对称元素和对称操作两者在概念上虽然有区别,但常用相同的符号来表示之。若为了加以区分,则采用在有关对称操作符号上加一抑扬符“ $\wedge$ ”,以区别对称元素。但为了书写方便,也有采用对称元素的粗黑体表示对称操作的。

众所周知,几何学中的点是完全等同的,某些规则几何图形可由对称操作的多次重复施行生成。如平面正方形可由空间一点进行 C_4 (cyclic, 旋转的、循环的) 操作生成一组 4 个等同点,使之依次连接起来即得到一个平面正方形, $PtCl_4^{2-}$ 就具有这种对称性。

分子中的原子未必完全属于同一元素,不同元素的原子不可能是等同的。即便是同一元素的原子,由于空间结构的差异,它们在对称性上亦未必是等同的。例如三角双锥型分子 PF_5 , P 原子和任何一个 F 原子都不可能是等同原子, PF_5 分子中的 5 个 F 原子也并非全是等同的: 位于“赤道”上的 3 个 F 原子彼此是等同的,其 P—F 键是等价的,即键长、键能及对分子的其余部分的空间关系等都是相同的。位于“轴向”的 2 个 F 原子也是等同的,但是,轴向键和平伏键却是不同的(键长、键能、力常数等),轴向原子和赤道原子的反应性能等也有所不同。若将轴向原子与赤道原子进行相互交换,分子就发生了可以辨别的变化。船式环己烷构型中,有 4 个碳原子与其余 2 个不同,就是说船式环己烷构型中 6 个碳原子不全是等价的。分子中,等价原子是所有那些可被对称操作互相交换的原子,等价原子必须是同种化学类型的。

1.3 对称操作的类型

对称操作是用群论研究分子对称性的一个最基本的概念,对称操作一定是作用于分子等同部分(等同原子或等同基团)的动作,不等同部分不可能通过任何对称操作互相变换而不使分子发生可以辨别的变化。分子对称操作依托的对称元素只有 5 种: 真轴 C_n ; 非真轴 S_n ; 镜面 σ ; 对称中心 i 和 ϵ 元素(单位元) E , 因此,分子中常见的对称操作相应地有以下 5 种不同的类型。

1.3.1 旋转操作

假定有一根通过分子的轴线，分子中的原子围绕这根轴旋转 $2\pi/n$ 弧度[这里采用顺时针旋转]后变换到另一等同原子的原来位置，这个操作称为真转动，用符号 $\hat{C}_n$ 表示(符号 C 取自 cyclic, 旋转的)，符号右下角的数字 n 表示轴的阶，也就是指在转过 $2\pi/n$ (图形复原需要旋转的最小角度，又称基转角)后，得出一个等同构型时 n 的最大值；或者说生成恒等于原始构型的等价操作的最小转动的次数。

如果旋转 $2\pi/n$ 能够产生一个等同构型，那么旋转 $2\pi/n$ 的 k 倍(这里 k 为整数)也同样会生成等同构型，该操作用 $\hat{C}_n^k$ 表示。很明显，逆时针旋转 $2\pi/n$ 的 k 倍，也一定得到等同构型，所以也是对称操作，以 $\hat{C}_n^{-k}$ 表示之。旋转 2π 的对称操作相当于不动(全同构型)，该对称操作称为恒等操作，用 $\hat{E}$ 表示。因此若存在 C_n 对称轴，必定存在 n 个旋转操作 ($\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \hat{C}_n^3, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_n^n = \hat{E}$)。

例如，对于平面三角形分子 BF_3 的三重旋转轴(垂直于 BF_3 分子所构成的平面)，分步施行绕三重旋转轴 C_3 的操作， 120° ($\hat{C}_3$)与 240° ($\hat{C}_3^2$)旋转，可以看出： $\hat{C}_3 \hat{C}_3 = \hat{C}_3^2$ ， $\hat{C}_3 \hat{C}_3^2 = \hat{E}$ (见图 1.4)。

分子中可以存在一个或多个旋转轴，如角形 H_2O 分子只有一个 C_2 轴；平面三角形 BF_3 分子则有一个 C_3 轴和三个 C_2 轴；平面正方形 PtCl_4^{2-} 中有一个 C_4 轴和 4 个 C_2 轴；平面正五边形 C_5H_5 中存在一个 C_5 轴和 5 个 C_2 轴；平面正六边形 C_6H_6 分子中存在一个 C_6 轴和 6 个 C_2 轴等；所有的线形分子，如 HCl 、 CO_2 和 A_2 型双原子分子都具有 ∞ 个旋转轴(C_∞)。多于一个旋转轴的分子或离子，其中有最大 n 值的轴称为主轴(principal axis)，其余的称为副轴(也有例外，立方体群、二十面体群中存在多个高次轴，其中 3 个相互垂直的对称轴为主轴)。

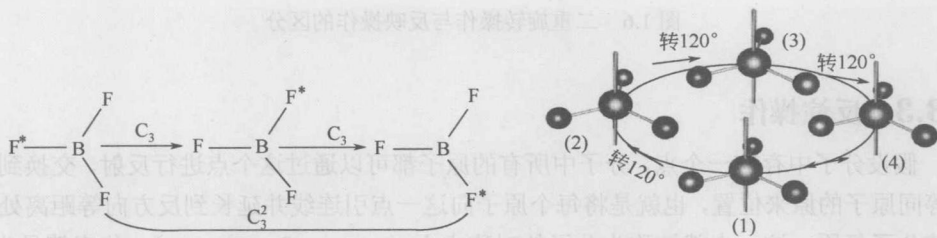


图 1.4 $\hat{C}_3$ 操作

1.3.2 反映操作

假设有一个通过分子的平面，分子中的所有原子可以通过这个平面反映(reflection)，即每个原子向该平面引垂线并延长到反方向等距离处而能使分子复原，该平面就是镜面(mirror plane)，代表符号为 σ 。关于镜面的操作称为反映操作，采用符号 $\hat{\sigma}$ 表示。含有竖直轴(通常是主轴)的平面称为竖直对称面，用 σ_v 表示；垂直主轴的平

面称为水平对称面, 以 σ_h 表示; 平分相邻两个二次轴夹角的平面称为对角对称面, 以 σ_d 表示。有关 σ 的示意图 1.5, 如平面 PtCl_4^{2-} 就含有一个 σ_h (xy 平面)、两个 σ_v (xz 和 yz 平面) 和两个 σ_d (彼此垂直并平分 x 轴和 y 轴夹角的平面)。对于没有垂直 C_2 轴的群, σ_v 和 σ_d 的区分虽不很严格, 但通常总是让 σ_v 平面包含尽可能多的原子。在有垂直 C_2 轴的群中, 有必要明确区分 σ_v 和 σ_d 。

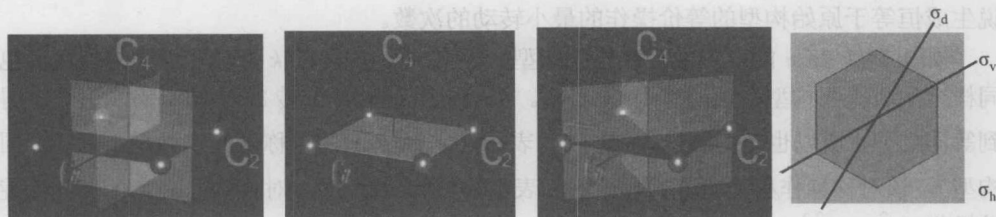


图 1.5 σ 示意

注意, 不要将二重旋转操作[见图 1.6(b)]与反映操作[见图 1.6(c)]相混淆, 这两种操作尽管有时能达到同一效果, 但通常并非如此。

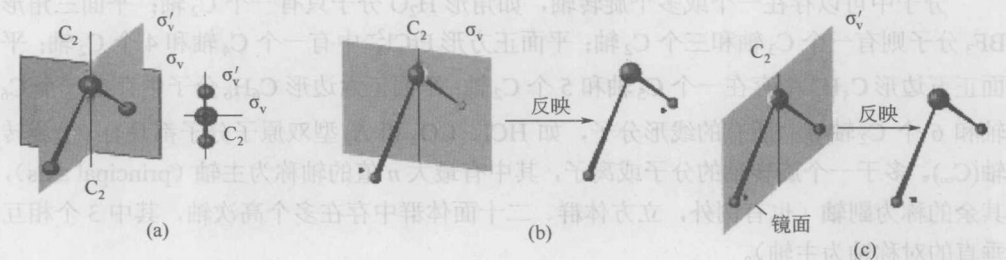


图 1.6 二重旋转操作与反映操作的区分

1.3.3 反演操作

假设分子中存有一个点, 分子中所有的原子都可以通过这个点进行反射, 交换到一个等同原子的原来位置, 也就是将每个原子向这一点引连线并延长到反方向等距离处而能使分子复原, 这一点就被称为分子的对称中心 (centre of symmetry), 代表符号为 i (inversion), 这种操作称为反演操作 (inversion operation), 采用符号 $\hat{i}$ 表示 (见图 1.7)。

一个物体最多只能有一个对称中心, 生成一个独立的操作, 对称中心的 2 次反演等于恒等操作: $\hat{i}^2 = \hat{E}$ 。

注意不要将反演操作[见图 1.8(a)]与二重旋转操作[见图 1.8(b)]相混淆, 两种操作尽管有时能达到同一效果, 但通常并非如此。

1.3.4 旋转-反映操作

假设分子中有一根旋转轴和一个垂直于该轴的反映平面, 分子中的原子先绕旋转轴

旋转 $2\pi/n$ 弧度, 然后通过平面反映, 或者先反映后旋转, 这两种操作的任意组合如果能够使分子中的原子变换到一个等价的构型, 那么这种对称操作的组合就形成了一种新的对称操作, 称为旋转-反映操作 (见图 1.9), 代表符号为 $\hat{S}_n$ (这里采用的是 Schoenflies notation 符号系统, 符号 S 取自德文“Spiegel achse”, 意思是映轴)。旋转为真转动 (proper rotation), 象转为非真转动 (improper rotation)。

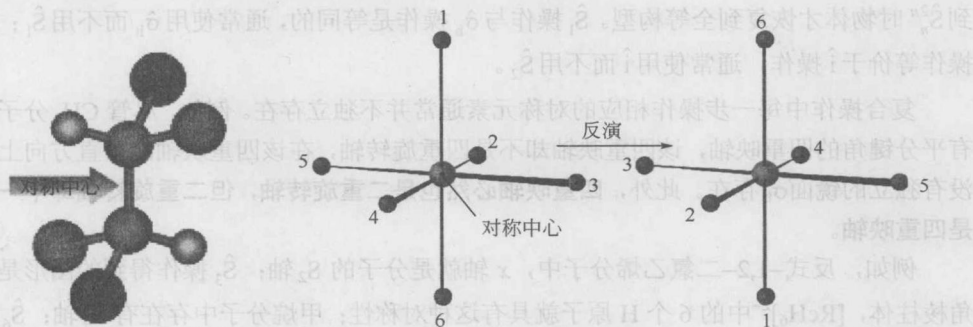


图 1.7 SF_6 的反演操作与反演中心

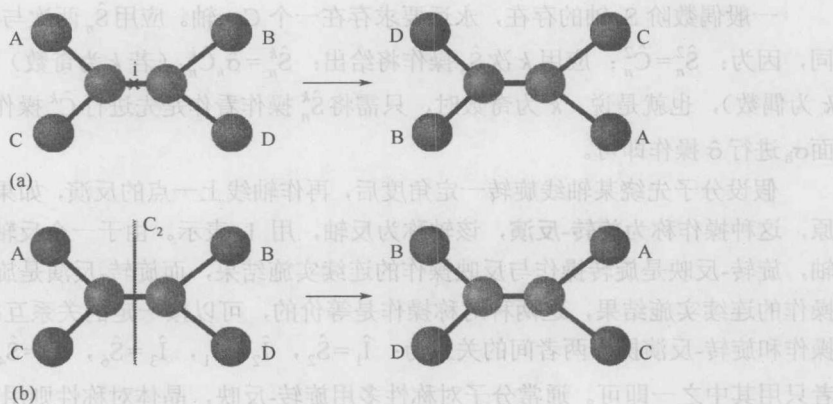


图 1.8 反演操作和二重旋转操作的区分

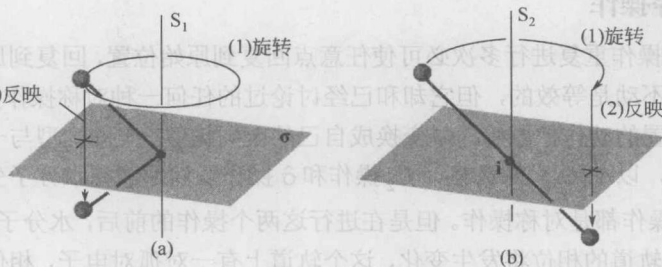


图 1.9 旋转-反映操作示意