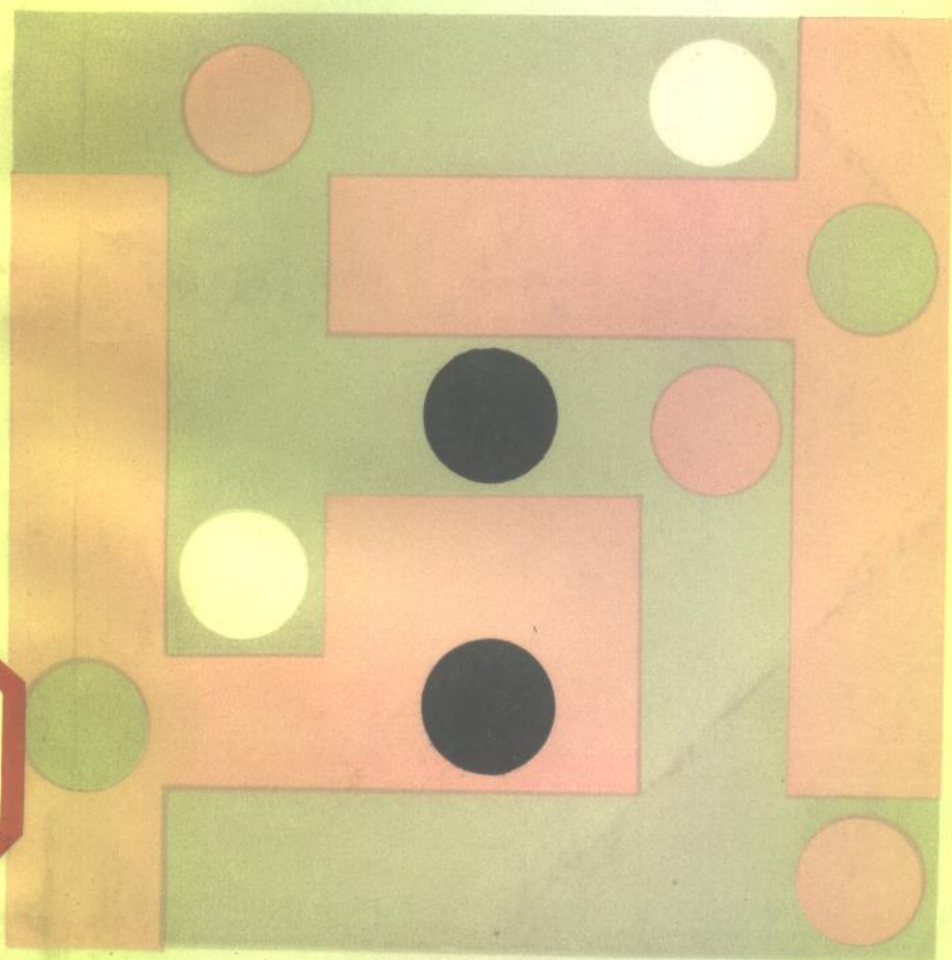


分子点群及其应用

鲁崇贤 赵长惠 编



高等教育出版社

分子点群及其应用

鲁崇贤 赵长惠 编

高等教育出版社

(京) 112 号

内 容 简 介

本书主要介绍群论的基本概念及其在化学等方面的应用。

全书共分六章。第一、二章介绍对称元素、对称操作和点群的概念。第三章介绍对称性的简单应用。第四章讨论群的表示理论,着重可约表示和不可约表示、特征标表,它是群论的核心。最后两章通过对各种典型实例的剖析,讨论群论在化学和光谱学等方面的应用。

本书可作为高等学校化学专业的学生和研究生教学参考书,也可供从事化学教学的教师和科研人员参考。

本书由胡玉才教授审阅。

分子点群及其应用

鲁崇贤 赵长惠 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本850×1168 1/32 印张6.875 字数170 000

1995年10月第1版 1995年10月第1次印刷

印数0001—929

ISBN 7-04-004541-9/O·1284

定价6.20元

前 言

群论是一门抽象数学。它也是物理学和化学研究领域一种不可缺少的重要工具。近年来,有关对称性原理,群论方法已在化学的各个分支学科中得到广泛应用,并且群论逐渐为较多的化学工作者所熟悉。在我国高等学校的“结构化学”、“波谱技术”、“物理化学”教学中,程度不同地涉及到对称性和群论的内容,对于较高深的理论化学课——“量子化学”,群论则是其必要的理论基础。

我们编写本书的目的在于,为渴望较深入地了解分子的对称性以及群论在化学中的应用,而苦于多数专著偏深偏难的读者,提供一个较为适用的入门阶梯。本书也可供教师和广大化学工作者参考。大学生和具备同等数学、物理、化学基础的读者,也能通过自学,掌握本书提供的方法。由分子构型的几何对称性入手,通过简单的群论处理,利用本书末所附的表,便能得到所需的原子轨道和分子轨道的对称性、讨论分子的能级结构、预测分子的稳定性、分子的电子光谱、红外光谱、拉曼光谱、组成杂化轨道、分析化学反应机理等多方面的知识。根据几何对称性,还可以直接推断分子的旋光性、电偶极矩、核磁共振谱等。关于用对称性确定分子的对称数也作了阐述。

本书共分六章。开始两章通俗地讲述了对称元素、对称操作和点群的概念。第三章介绍对称性的简单应用。第四章讨论群的表示理论,着重于可约表示和不可约表示、特征标表等,这是群论的核心。最后两章,通过对各种典型例题的剖析讨论了群论在化学和光谱学各方面的应用。

本书由于篇幅所限,不拟从数学角度完整、系统地介绍群论,只进行了实用性讨论。一些定理只作陈述,不予证明。对于

群论方法，反复进行实际操练而不涉及它们的抽象数学推导。这样做可能有损严格性，但是，只要不致引起误解，同时能较好地克服抽象难懂，有利于自学，便值得尝试。因此，结合分子几何对称性的阐述，联系实际的学习和具体问题的求解，贯穿本书始终，占有较多篇幅。用许多有针对性的实例来强调各部分的重点，以便于读者在熟悉理论的同时，也掌握方法。这是值得一试的。

李吕辉教授审阅了书稿全文，提出了许多很好的修改意见。李伯骥同志为本书绘制了插图。特此致谢！

由于编者水平所限，错误和不当之处在所难免，切望读者给予指正。

编 者

1992 年

目 录

第一章 绪论	1
1-1 对称现象的普遍性	1
1-2 对称性与化学	3
1-3 怎样理解“对称性”	3
第二章 分子的对称操作·群	7
2-1 对称操作和对称元素	7
2-2 对称操作的种类	8
2-3 对称操作集合的性质·群的定义	15
测验题目	33
答案	36
本章小结	36
第三章 分子对称性的简单应用	38
3-1 分子的偶极矩	38
3-2 分子的旋光性	39
3-3 一些晶体性质的预测	40
3-4 化学等同原子与分子的核磁共振波谱	42
3-5 分子的对称数 σ	44
测验题目	47
答案	47
本章小结	49
第四章 原子轨道和分子轨道的对称性	50
4-1 原子轨道的对称性·一维的表示	50
4-2 二维和三维的表示	60
4-3 可约表示和它的分解	67
4-4 分子轨道的对称性	72
测验题目	73
答案	74

本章小结	75
第五章 群论在化学上的应用	76
5-1 群轨道和分子轨道	76
5-2 原子轨道的杂化方案	100
5-3 分子轨道能级图	112
5-4 过渡金属络合物的结构和性质	123
5-5 直线形分子的分子轨道能级图	133
5-6 分子轨道的对称性守恒原理	142
测验题目	151
答案	152
本章小结	156
第六章 群论对分子振动的应用	159
6-1 分子平移和分子转动的对称性	159
6-2 正则振动的对称性	161
6-3 原子坐标对特征标的贡献	166
6-4 分子的振动光谱	169
6-5 拉曼光谱	171
测验题目	174
答案	176
本章小结	176
附录 I 化学上常用的对称群的特征标表	178
附录 II 旋转—反映球群	194
附录 III 矩阵和向量变换	196
附录 IV 慕利肯符号	201
附录 V 对特征标数值的说明	202
附录 VI 休克尔分子轨道理论	204
附录 VII 分子中的电子谱项	208
参考书目	211

第一章 绪 论

1-1 对称现象的普遍性

物体和图象的对称现象是极为常见的客观事实。在自然界有无数这样的例子：飞禽、游鱼、走兽是对称的，一些植物的叶子、花朵和果实是对称的，雪花和岩盐晶体也是对称的(见图 1-1)。

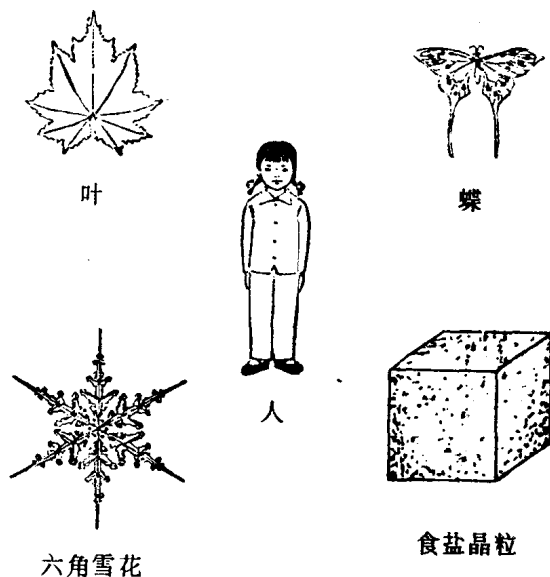


图1-1 一些有对称性的天然物体

自远古时代起，人类就认识了动植物和无机物的这种普遍特性，并开始从对称的观点去理解和认识客观世界。古希腊哲学家柏拉图认为组成整个世界的土、火、水、气和天穹最初都具有一定的几何形状，它们依次为立方体形、正四面体形、正二十面体

形、正八面体形和正十二面体形(见图1-2)。这些多面体都有一定的对称性,由它们按种种比例形成的全部周围世界也广泛存在对称性。迄今,学术界仍将上述五种正多面体称为柏拉图体。

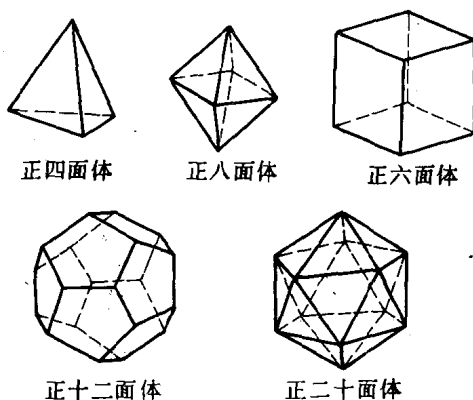


图1-2 柏拉图体

实际上,对称性作为一种美的象征伴随着社会发展,早已深深扎根于人类生活的土壤之中。古老的庙宇和佛塔,雄伟的天安门城楼和著名的埃及金字塔,无一不体现对称概念在建筑艺术中的绝妙应用。难以想像,如果车、船,特别是人类的现代杰作——飞机和火箭缺乏对称性,会带来多么大的危险!本世纪以来,原子、分子和晶胞的对称性的发现证明:对称现象在微观世界像在宏观领域中一样具有普遍性。物质的宏观对称性是微观对称性的反映,而微观对称性是宏观对称性的基础(见图1-3)。

在现代数学、物理学基础上建立起来的关于对称性的概念和理论,更能科学地反映事物的本质。掌握这种理论有助于理解原子、分子、晶体的结构和性质之间的关系,有助于在化学和结晶学领域开展探

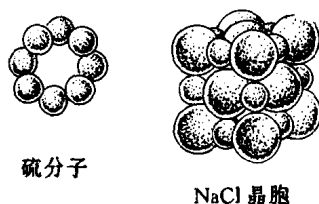


图1-3 硫分子和NaCl晶胞

索。因此，关于对称性的理论受到有关领域的普遍重视。

1-2 对称性与化学

人类单纯由实验探索物质结构和性质关系的时代早已结束。量子化学为正确理解和深入以致定量地研究物质的结构与性质开辟了新途径。目前已没有人认为量子化学无用，然而由于种种原因对量子化学敬而远之者大有人在。因此，如果知道分子的空间构型，利用本书介绍的方法，直观地从分子的几何图像出发，能够避开量子化学的繁琐的数学运算，较简便地获得关于分子结构和性质方面的许多知识，它们与量子化学理论结果以及实验结果相一致。这是令人欣慰的。例如，由实验总结得到，又由量子化学理论证明的红外光谱选择定则，也能够对称性基础上得到。

关于分子对称性的数学理论称为群论。对称性知识在化学上的应用主要是群论在量子化学上的应用，这是本书的主要内容。

1-3 怎样理解“对称性”

我们常说“某物体是对称的”，是有确定的几何含义的。例如，信鸽和庙堂是左右对称的，五角形佛塔和正三角形图案有较高的对称性。决定物体对称性高低的因素不在外部而在事物本身。关于事物的左右对称性，可通过所设想的在此事物正中位置上平分该事物的平面来描述。相对于此平面、事物左右两半部的相应部分——对应且等同，如人体的左右手足耳目。该平面犹如镜面，其所联系的两对应部分互为镜像。这种平面是一种“对称面”，于是，习惯上就称这类物体或图象中存在对称面。据此，正三角形图案有三个平分三个角的对称面，五星图案有五个这类平面。

对称面是有左右对称性的物体的共同特征。图1-1至图1-3中各物体都具有对称面。对称面是关于物体对称性的一种对称元

素，物体还可能有别的对称元素。

实验证明，络离子 $[\text{PaF}_8]^{3-}$ 具有立方体构型，8个F原子（分别以数字1, 2, ..., 8代表）分布在立方体各顶点，金属原子Pa位于立方体中心*i*点。以*i*

为原点建立的直角坐标系见图1-4。显然，平面*xy*、*xz*、*yz*都是此络离子的对称面，1278、1375等也是对称面。因为，通过这些镜面的反映可使平面两侧的对应该原子互易位置而图象复原。例如，以镜面*xy*可

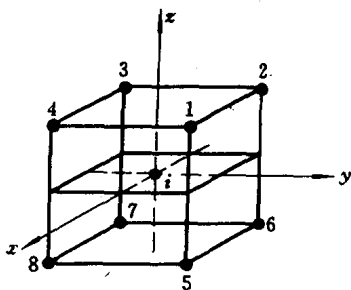


图1-4 Na_3PaF_8 阴离子的几何构型

互为镜像的“F原子对”有1-5, 2-6, 3-7, 4-8。通过此对称面反映一次，它们均互易位置，所得图象一如反映之前的，使人无从判定是否经历了这样的反映。真实分子的F原子无标号，因此，这个络离子在反映之后与其初始状态不可区别。

若将络离子绕*z*轴转动 90° ，F原子将按照1→2, 2→3, 3→4, 4→1及5→6, 6→7, 7→8, 8→5的顺序移位，此外观察不到别的变化。因此，转动 90° ，即进行了一次转动操作后，像在对称面上反映一次那样，络离子也恢复了原始状态。能据此完成这种转动的轴也是一种对称元素，叫作真转动轴或真轴。对于上述络离子，*x*轴、*y*轴同*z*轴一样也是真轴。

由图1-4可见，1. *i*和7三点共线，2. *i*和8, 3. *i*和5, 4. *i*和6也都共线。这些线上的两个F原子等距离分布在*i*点两侧，它们的坐标是1(*x*, *y*, *z*)与7(-*x*, -*y*, -*z*)，2(-*x*, *y*, *z*)与8(*x*, -*y*, -*z*)，3(-*x*, -*y*, *z*)与5(*x*, *y*, -*z*)，4(*x*, -*y*, *z*)与6(-*x*, *y*, -*z*)，即共线的F原子坐标存在简单改变符号的关系。在群论上，*i*点叫作对称中心。相对于对称中心，存在坐标变号关系的两点的位置是对称的。对称中心是第三种对称元素。

立方体是对称性高的几何体。由图 1-4 能直观地看到上述三种对称元素。此外，络离子 $[\text{PaF}_8]^{3-}$ 还有一种对称元素，称为非真轴，又叫像转轴。这种轴不像前三种对称元素那样一目了然。依据像转轴对络离子进行操作的效果，实际上是通过某平面的反映和通过轴的转动两种操作的一种复合操作。这就是称为“像转轴”的原因。例如，与 z 轴重合存在一个像转轴。按这像转轴操作一次可使分子中各 F 原子发生这样的移位： $1 \rightarrow 6, 2 \rightarrow 7, 3 \rightarrow 8, 4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 2, 6 \rightarrow 3, 7 \rightarrow 4, 8 \rightarrow 1$ 。在此复合操作中，反映与转动的先后次序是无关紧要的。例如， $1 \rightarrow 6$ 可以是，先转动使 1 至 2，然后经反映使之移到位置 6；也可以是，先反映使 1 移至 5，再经转动，使之移到 6。殊途同归，都是一个像转轴的操作。其它 F 原子的移动结果可以类推。实际上，这络离子有三个分别与 z, x, y 轴重合的像转轴。

易于发现，此络离子中的对称中心 i ，位于所有对称元素的交点上。因此，位于 i 点的 Pa 原子，在任何对称操作中永不发生位移。

成千上万种分子，不论由什么原子组成，也不论其空间几何构型如何千差万别，它们可能具有的对称元素只有上述四种，即对称面、真轴、对称中心和像转轴。显然，对称元素就是几何学中的点、直线和平面。一分子可具有全部四种对称元素，如 $[\text{PaF}_8]^{3-}$ ，也可只具有其中几种或全没有。通常，分子中可不含对称中心，或只含有一个对称中心，但对于其它对称元素，分子中可具有多个，甚至无限多个。对称元素数目越多，分子的对称性越高。一般而言，圆球或单原子分子对称性最高，它有一个对称中心，无限多个对称面和无限多个真轴与像转轴。普通分子的对称元素数目大多有限。例如，不规则四面体型分子 CFCIBrI 和三棱锥型分子 SOCIF ，都没有对称元素；平面分子 ONCl 有一个对称面（分子平面），平面分子 H_2O 有两个对称面和一个真轴（图 1-5）； $[\text{PaF}_8]^{3-}$ 则有各种轴 23 个、对称面 9 个和一个

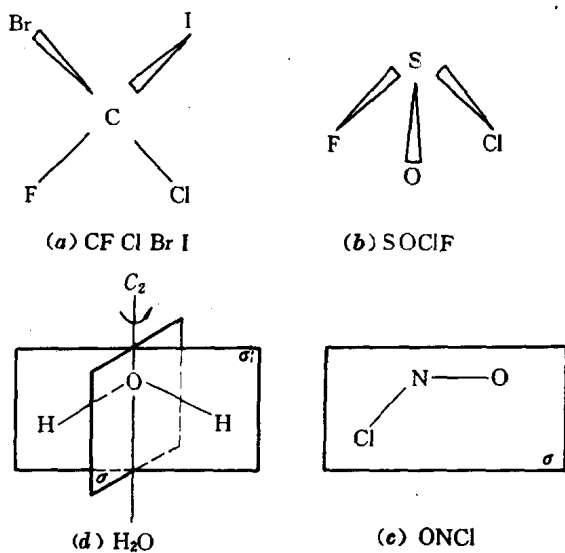


图 1-5 几个分子的空间构型

对称中心。

分子几何构型中能够构成对称元素的那些平面、直线和点是本书全部理论建筑的基石；通过这些对称元素所定义的对称操作及它们所形成的集合的结构与性质，是我们用以建立概念，并抽象成理论的依据。

第二章 分子的对称操作·群

在绪论里，我们从感性出发说明了图形和物体的对称性和对称元素的概念。欲建立关于分子对称性的理论，须制定一套有关对称性的严格的数学标准，并引用一系列概念，如对称操作、对称操作的集合、群等。为了便于掌握这些内容，应该指出，在学习如何识别和揣摩对称元素与对称操作时，利用立体模型总是有益的。

2-1 对称操作和对称元素

一个图形或物体(简称为形体)受外界作用时可改变其空间位置、方向；可发生形变；在某些情况下也可经某种过程而恢复原状，看起来未发生任何变化。在所有这些情况下，我们说，都是对形体施行了一个“操作”。此术语的含意是：

- ① 操作包含外界的作用，即对形体施加了某种影响。
- ② 操作必有作用对象，即作用所涉及的形体。
- ③ 操作作用于形体所产生的效果，如位移、变形、改变方向、恢复原状都是效果的具体表现。

为了研究分子的对称性，各式各样的分子骨架是操作对象；操作效果是我们建立对称性概念的根据；至于外界作用的主体和性质则无须论及。

由第一章已经看到，一个对称元素是一个几何体，如一条直线，一个平面或一个点，与它们相关联，可以完成一个或几个对称操作。反过来我们说，定义对称操作的前提是形体上必须存在该对称操作能够赖以施行的几何要素——对称元素。例如，有对称面才能定义反映操作，有真轴才能定义转动操作。然而，当存

在这些几何要素时，也不是任意操作都可称为“对称操作”的。数学上对于对称操作的客观效果提出了严格限制，即操作前后：

- ① 形体在空间的位置和方向未变；
- ② 形体的形状未变，即其任何两点间距离未变；
- ③ 形体的所有物理性质未变，如分子的偶极矩、旋光性、电子的状态等都未变。

在络离子 $[\text{PaF}_8]^{3-}$ 上有真轴 z ，将整个离子绕此轴转动 90° 180° 270° 都是对称操作。但是，绕此轴转动 30° 120° 却不是。因为前者的效果是把离子引入一个与原始构型不能辨别的等价构型；后者的效果显然改变了离子的方向。绕 z 轴转动 360° ，能将分子引入与原始构型完全一样的状态（这时 F 原子的标号也复原），称为恒等构型。这一转动也是一对称操作。综上所述，对称操作的效果是把形体引入与原始状态不可区别的等价构型或恒等构型。这种操作对分子的所有物理性质不产生任何影响。分子和晶体对称性的全部应用概基于此。

对称操作只有与对称元素相关联才能被定义；同时，一个对称元素的存在，只有通过证明相应对称操作的存在，才能被表现出来。没有不能定义对称操作的对称元素。

实验证明，每一稳定分子中的原子，都按一定排列方式分布于空间。由相同种类和相同数目的原子组成的分子，其原子空间排布方式不同，分子的性质就不同，这就是同分异构现象。例如， $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ 有七种异构体，其中只有一种表现出杀虫作用而成为六六六农药。异构体是不同的分子。分子中所有原子核均处于平衡位置时的空间排列形成了分子骨架，它决定了分子的几何形状，即分子的空间几何构型，从而也决定了分子可能具有的对称元素的数目和种类，因而也决定了根据这些对称元素所定义的对称操作。

2-2 对称操作的种类

对称元素有四种，对称操作有五种类型，它们各有专用符

号。

1. 真轴 C_n 和对称操作 C_n^k

实验证明, BF_3 的分子骨架为平面正三角形(图 2-1)。通过原子 B 且垂直于分子平面的直线是 BF_3 的真转动轴。绕此轴逆

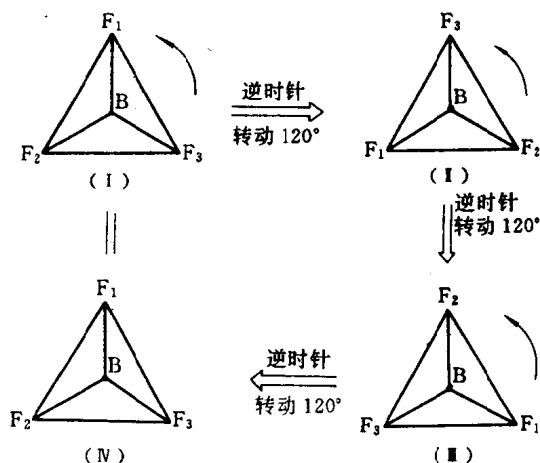


图 2-1 BF_3 的骨架在转动时的变换

时针相继转动 120° 三次, 依次得到构型 (II)、(III) 和 (IV)。如不考虑 F 原子的标号, 这些构型在物理上和 (I) 都是不可区分的。因此, 这些转动操作都是对称操作, 它们将分子引入与 (I) 等价的构型 (II)、(III) 或恒等的构型 (IV)。绕这一真轴转动 240° 和 360° , 也是对称操作, 它们也将分子引入等价构型和恒等构型。上述各对称操作可分别表示为 $C(120^\circ)$ 、 $C(240^\circ)$ 和 $C(360^\circ)$, 其中最小转角 $\varphi = 120^\circ$, 叫作基转角。显然, 获得恒等构型的最小转角为 360° 。二角度的商 $360^\circ/\varphi = n$ 必是一整数。常常以 C_n 表示真轴。n 称为轴的阶, 它表明按基转角最少要转动 n 次方可获得恒等构型。与图 2-1 各操作效果相应的真轴是 C_3 轴。依赖 C_3 轴定义的对称操作, 其符号为 C_3^1 (即转动 120° 的对称操作) 和 C_3^2 (转动 240°)。实际上, 连续转动 120° 两

次和一次转动 240° ，其效果是完全等价的，因此，可写作 $C_3^1 C_3^1 = C_3^2$ 。这样我们就说， C_3^1 与 C_3^1 的“乘积”等于 C_3^2 。类似地， C_3^1 与 C_3^2 的乘积， $C_3^1 C_3^2 = C_3^3$ ，得到恒等构型。一般， C_n^n 叫恒等操作，并以符号 E 表示这个对称操作。故有， $C_3^1 C_3^2 = C_3^2 C_3^1 = E$ 。恒等操作 E 的结果总是获得恒等构型。没有任何对称元素的分子也可施行这一对称操作。它相当于形体未动，故又叫不动操作。因此，由 C_3 轴可定义两个对称操作 C_3^1 和 C_3^2 。

由图 2-1 可见，与分子 BF_3 的每个化学键 $\text{B}-\text{F}$ 重合的直线也是对称轴。例如，绕 $\text{B}-\text{F}_1$ 键轴转动 180° 得到等价构型。这三个轴的基转角都是 $\varphi = 180^\circ$ ，故都是 C_2 轴。由这个轴定义的对称操作是 C_2^1 。绕某一 C_2 轴连续转动 180° 两次，得到恒等构型，写成 $C_2^1 C_2^1 = E$ 。

绕真轴施行的转动操作 C_n^1 的上角标“1”一般不写出，如 $C_2 C_2 = E$ ， $C_3 C_3 C_3 = C_3 C_3^2 = E$ ， $C_n C_n^{n-1} = C_n^n = E$ 。注意，勿将对称轴 C_n 与对称操作 C_n 混淆。

若分子具有一个以上的真轴，其中 n 值最大者称为分子主轴。 BF_3 的主轴为 C_3 。

2. 对称面 σ 和反映操作 σ

由 BF_3 的各化学键与 C_3 轴决定了三个平面 σ_v 、 σ_v' 和 σ_v'' 都是此分子的对称元素(图 2-2)。由对称面定义的对称操作叫反映。由图可见，将构型 (I) 通过 σ_v 反映一次得到 (II)，它是 (I) 的等价构型；通过 σ_v 连续反映两次得到 (III)，它是 (I) 的恒等构型。因此，由对称面 σ_v 可定义一个对称操作 σ_v ，而连续反映两次， $\sigma_v \sigma_v = \sigma_v^2 = E$ 。关于对称面 σ_v' 和 σ_v'' 有同样结果。

一般而言，垂直于主轴的对称面，如 BF_3 的分子平面，记作 σ_h (水平面)，包含主轴的对称面记作 σ_v 或 σ_d ，它们的区别在后面有关部分讨论。

3. 对称中心 i 和反演操作 i

依赖对称中心 i 定义的对称操作称为反演或倒反。通过对称