

化学反应选择规律导论

辛 厚 文

安徽科学技术出版社

统一书号：13200·83

定 价：3.35 元

化学反应选择规律导论

辛 厚 文

安 徽 科 学 技 术 出 版 社

责任编辑：王春阳

化学反应选择规律导论

辛厚文

*

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路1号)

新华书店经销 安徽新华印刷厂印刷

*

开本：850×1168 1/32 印张：10.5 字数：260,000

1987年7月第1版 1987年7月第1次印刷

印数：00,001—1,500

统一书号：13200·83 定价：3.35元

前 言

化学反应过程是有选择性的，也就是说，在一定的条件下，给定的反应体系只能沿着某种途径进行反应，并产生特定立体结构的产物。研究化学反应的选择规律，无论在指导生产实践，还是在发展科学上，都有着非常重要的意义。本书以量子理论和群论为基础，着重总结了由反应体系对称性所控制的反应过程的选择规律，比较系统地阐述化学反应对称性选律的内容、物理本质和应用。

全书共分七章，大致可分为两个方面：其一是从反应体系的对称性出发，利用群论方法，确定与反应过程本质密切相关的分子轨道和核振动状态的对称性；其二是利用轨道及状态相关图方法，化学反应微扰理论方法和量子碰撞理论方法，确定反应过程的对称性选择规律。具体地说，在第一章中，结合分子的对称性，介绍了群论的基本内容，并给出确定分子所属对称群的方法；在第二章中，阐述了简单分子轨道理论，波函数与群不可约表示的关系，给出了确定分子轨道对称性的投影算符方法；在第三章中，利用轨道及状态相关图方法，具体地阐述了分子轨道对称守恒原理的内容和应用；在第四章中，介绍了分子振动的量子理论和确定分子振动状态对称性的方法；在第五章中，利用微扰理论方法，深入分析反应过程的对称性选择规律，确定在反应过程中电子运动状态和核振动状态之间必须满足的关系；在第六章中，系统地阐述了处理反应体系的量子碰撞理论基础；在第七章中，利用量子碰撞理论和群论，进一步分析了化学反应对称性选律的物理本质，确定了协同反应和非协同反应过程的选择规律，并指出了对

称性选律的局限性。

中国科学技术大学方志兴同志为本书绘制了全部插图，陈晓剑同志为本书的出版作了不少工作，在此一并致谢。

由于作者水平所限，定有不少不足之处，请批评指正。

辛厚文

1986年6月于合肥

目 录

第一章 分子对称群	1
1.1 分子对称性	1
1.2 群	5
1.3 子群和类	8
1.4 确定分子所属对称群的方法	10
1.5 群表示	19
1.6 群的可约表示与不可约表示	23
1.7 群不可约表示的性质	28
1.8 确定群所含不可约表示的方法	33
1.9 群的特征标表	35
1.10 可约表示约化为不可约表示的方法	38
1.11 直积表示	40
1.12 直积表示的应用	44
第二章 分子轨道及其对称性	48
2.1 Born-Oppenheimer近似	48
2.2 分子轨道	50
2.3 LCAO-MO近似方法	53
2.4 Huckel分子轨道	57
2.5 波函数与不可约表示的关系	61
2.6 分子轨道的对称性	65
2.7 投影算符方法	68
2.8 特征标投影算符	73
2.9 利用子群的投影算符方法	77

2.10	久期方程的对称性分解	82
2.11	有机共轭分子的分子轨道及其对称性	90
2.12	AB_n 型分子的分子轨道及其对称性	98
第三章	分子轨道对称守恒原理	102
3.1	建立分子轨道相关图的方法	102
3.2	分子轨道相关图与对称性选律	106
3.3	电环反应的普遍选律	110
3.4	环加成反应的分子轨道相关图及选律	114
3.5	$[\pi m_s + \pi n_s]$ 环加成反应普遍选律	120
3.6	局部对称性与 $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ 反应的选律	122
3.7	$[\pi m_s + \pi n_a]$ 环加成反应的普遍选律	125
3.8	分子轨道相关图与过渡金属的催化作用	127
3.9	状态能级相关图与对称性选律	131
第四章	分子振动状态及其对称性	138
4.1	分子的简正振动	138
4.2	分子振动薛定谔方程的求解	144
4.3	分子振动能级和波函数	147
4.4	分子简正振动的对称性	152
4.5	振动基态波函数的对称性	158
4.6	振动激发态波函数的对称性	162
4.7	应用举例	171
第五章	化学反应的微扰理论与对称性选律	175
5.1	势能面与反应坐标	175
5.2	状态对称性选律	183
5.3	轨道对称性选律	185
5.4	反应物和产物轨道对称性与核运动方式的关系	190
5.5	化学反应的二级微扰理论与对称性选律	195
5.6	单分子反应的对称性选律	199

5.7	双分子反应的对称性选律	203
5.8	前沿轨道的对称性与反应途径	206
第六章	量子碰撞理论	216
6.1	碰撞截面	216
6.2	碰撞体系的薛定谔方程	221
6.3	分波法	226
6.4	Lippmann-Schwinger方程	236
6.5	玻恩近似方法	245
6.6	相互作用势与时间相关的碰撞体系	249
6.7	碰撞理论中的算符与L-S方程的普遍形式	259
6.8	碰撞矩阵与碰撞截面的关系	272
第七章	反应碰撞与对称性选律	286
7.1	Feshbach投影算符理论	286
7.2	协同反应的 T 矩阵的基本形式	291
7.3	协同反应 T 矩阵基本形式的分解	299
7.4	协同反应的对称性选律	303
7.5	非协同反应的 T 矩阵	307
7.6	非协同反应的对称性选律	310
7.7	化学反应对称性选律的局限性	314
附录		
	主要对称点群的特征标表	318
	参考资料	326

第一章 分子对称群

1.1 分子对称性

如果分子相应于某一几何元素(点、线、面)完成某种运动后,所有原子在空间中的构型与运动前的构型是不可区分时,或者说处于等价构型时,我们就称此分子具有某种对称性。如图1-1所示,在 PCl_3 分子中,绕 OO' 直线转动 120° 角以后,全部原子在空间中的构型与转动前的原始构型是不可区分的,我们就称此分子具有绕 OO' 轴转动的对称性。

能够使分子处于等价构型的某种运动,叫做对称操作。在 PCl_3 分子中的上述转动,就是一种对称操作。完成对称操作所关联的几何元素,叫做对称元素。在 PCl_3 分子中的 OO' 直线,就是一个对称元素。对称元素和对称操作两者是不同的事物,前者指的是几何元素,后者指的是运动。但是,两者又是不可分割的,相互依存的。对称操作只有与对称元素相关联才能被定义;一个对称元素的存在,也只有通过相应的对称操作的存在才能表现出来。因此,在分子对称性的定义中,对称元素和对称操作是两个基本要素。

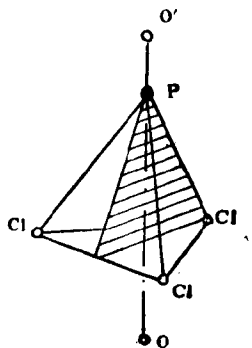


图1-1 对称元素
和对称操作

分子中的对称元素和对称操作,有如下四种基本类型:

1. 对称中心和反演操作 若取分子中某一点为直角坐标系的

原点,那么,在此坐标系中,每个原子的位置就可用坐标 (x, y, z) 来表示。如果把分子中所有坐标为 (x, y, z) 和 $(-x, -y, -z)$ 的原子相互交换后,分子处于等价构型时,坐标系原点所在的点叫做对称中心,与此点相关联的上述变换叫做反演操作,简称反演。例如,在正八面体 AB_6 型分子中,可取 A 原子的体心位置为坐标原点;在平面型的苯分子中,可取分子平面上的中心点为坐标原点。对称中心和反演都用符号 i 表示。

一个对称中心只生成一个对称操作。完成 n 次反演的效果,可用 i^n 表示。通常把分子保持原状不动叫做恒等操作,用符号 I 表示。当 n 为偶数时, $i^n = I$;当 n 为奇数时, $i^n = i$ 。

2. 对称面和反映操作 在分子中取某一个平面,如图 1-1 所示,通过一个 P 原子与 Cl 原子的连线和另外两个 Cl 原子连线的中点所形成的平面,然后从每个原子向此平面作垂直线,把这条线向平面的反面延长相等的距离,并把原子移动到此线的另一端。若对分子中所有原子都完成了这种变换以后,得到了一个等价构型时,所用的平面叫做对称面,与此平面相关联的上述变换叫做反映操作,简称反映。对称面与反映都用符号 σ 表示。

一个对称面只生成一个反映。当 n 为偶数时 $\sigma^n = I$,当 n 为奇数时 $\sigma^n = \sigma$ 。

3. 真轴与真转动 在分子中取某一直线,当所有原子绕此直线转过某一角度后,得到一个等价构型时,所用的直线叫做真轴,绕此轴所完成的转动叫做真转动。

真轴用符号 C_n 表示,下标 n 表示此轴的阶数。在 PCl_3 分子中,得到等价构型所转过的角度可以是 120° 、 240° 和 360° ,其中得到等价构型的最小转角 $\theta = 120^\circ$ 。显然,连续实现 $\theta = 120^\circ$ 的转动三次以后,分子回到了原始构型。一个真轴阶数的物理意义是:为了得到原始构型所必须重复的最小转角 θ 的转动次数,也就是说,阶数 n 与最小转角 θ 之间有如下的关系:

$$n = \frac{2\pi}{\theta} \quad (1.1)$$

因此, PCl_3 分子中 OO' 真轴的阶数 $n=3$, 可用符号 C_3 表示, 叫做三重轴。

一般地说, 一个 n 阶真轴 C_n , 可生成 n 个对称操作, 它们可分别用 C_n 、 C_n^2 、 $C_n^3 \dots C_n^{n-1}$ 表示, 其中 C_n 表示转角 $\theta = \frac{2\pi}{n}$ 的转动操作, C_n^m 表示连续完成 m 次这样转动的对称操作, 显然 $C_n^n = I$ 。

4. 非真轴与非真转动 在分子中取某一直线和垂直于此直线的一个平面, 这个直线和平面本身可以是分子的对称元素, 更重要的也可以不是分子的对称元素。当分子首先绕此直线转动, 然后再相对垂直于此轴的平面反映, 完成这两个操作后可以得到一个等价构型时, 我们就称这种转动和反映的总的操作为 **非真转动**, 实现这种操作所用的转动轴叫做 **非真轴**。例如, 在 AB_4 正四面体分子中, 如图1-2所示, OO' 轴线和 σ_h 平面都不是对称元素, 也就是说, 绕 OO' 轴转动 90° 角以后所得到的构型 **I'** 与构型 **I** 不是等价的构型, 再相对平面 σ_h 反映所得到的构型 **II** 与构型 **I'** 也不

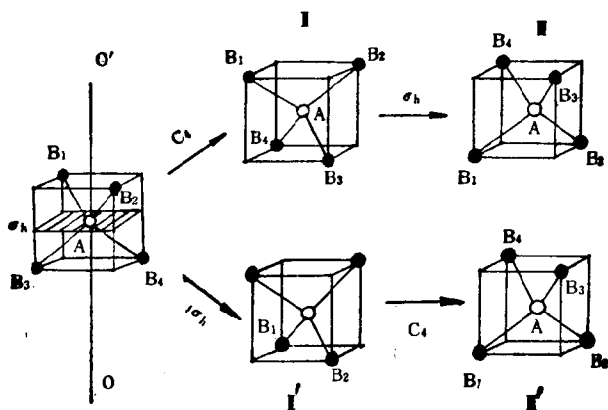


图1-2 AB_4 分子的 S_4 对称操作

是等价的构型，但是构型 II 与构型 I 却是等价的构型，表明这种转动和反映整个过程的总的效果是一个对称操作，则 OO' 轴可叫做非真轴。

非真轴用 S_n 符号表示， n 是非真轴的阶数。非真转动用符号 S_n^m 表示。在 AB_4 型分子的非真轴是 S_4 。

实际上，非真转动与转动和反映作用的先后次序无关。例如在 AB_4 型分子中 (图1-2)，我们也可以先相对于平面 σ_h 进行反映，得到构型 II' ，然后再绕 OO' 轴转动 90° ，得到构型 III' ，显然构型 III' 与构型 I 是完全等价的，或者说构型 II 与构型 III' 是完全相同的。

当 n 为偶数时， S_n 轴可生成 n 个对称操作，分别用 $S_n, S_n^2, \dots, S_n^n$ 表示。当 n 为奇数时， S_n 轴可生成 $2n$ 个对称操作，分别用 $S_n, S_n^2, \dots, S_n^{2n}$ 表示。当 n 为奇数时为什么有 $2n$ 个而不是 n 个不对称操作呢？按照定义，非真转动 S_n 是连续完成 C_n 和 σ_h 两个操作的总的效果，可把它写为乘积的形式 $S_n = C_n \sigma_h$ 。对 S_3 非真轴而言，它可生成的非真转动可分别写为

$$\begin{aligned} S_3 \\ S_3^2 &= C_3^2 \sigma_h^2 = C_3^2 \\ S_3^3 &= C_3^3 \sigma_h^3 = \sigma_h \\ S_3^4 &= C_3^4 \sigma_h^4 = C_3 \\ S_3^5 & \\ S_3^6 &= C_3^6 \sigma_h^6 = I \\ S_3^7 &= S_3 \\ S_3^8 &= S_3^2 \\ &\dots \end{aligned}$$

这说明，在 n 为奇数时，只有 $S_3, S_3^2, S_3^3, S_3^4, S_3^5, S_3^6$ 是六个完全不同的对称操作，从 S_3^7 所生成的操作与此六个操作重复，不构成新的操作。

1.2 群

按照一定运算规律,相互联系着的一些元素的集合叫做群。在这个定义中的“元素”,可以是数、对称操作、矩阵等不同的事物。在此集合中元素的数目,可以是有限个,也可以是无限个。包含有限个元素的群叫做有限群,包含无限个元素的群叫做无限群。有限群中元素的数目称为群的阶,用符号 b 表示。

若使一组元素的集合成为群,这些元素之间必须满足如下的运算规律:

(1)群中任意两个元素的乘积也是群的一个元素,或者说,组成群的元素的集合具有封闭性,即

$$AB=C \quad (1.2)$$

所谓群中元素的“乘积”,并不一定是初等代数或算术中乘法的含义,它是代表两个元素的一组组合过程,组成群的元素的具体性质不同,这种组合过程的具体含义也就不同。例如,组成群的元素是对称操作,那么“乘积”所代表的运算是连续操作过程。如果取所有整数,包含零在内作为一个集合,可以证明这个集合是一个群。在这个群中的“乘积”,实际上是相加的组合过程,因为从此集合中任取两个元素,比如2和3,它们相加 $2+3=5$ 仍然是一个整数,仍属于这个集合。

在群中,元素的乘法不一定服从交换律,即

$$AB \neq BA \quad (1.3)$$

若在某群中,元素相乘服从交换律时,即

$$AB=BA \quad (1.4)$$

这种群叫做阿贝尔群。

(2)群中元素的乘法服从结合律,即

$$(AB)C=A(BC) \quad (1.5)$$

也就是说，群中任意个元素的连乘具有唯一确定的值，与按照什么方式进行组合无关。必须指出，ABC的先后作用的次序是不能改变的，因为不一定满足乘法的交换律。

(3)群中必须含有一个恒等元素I。若R是群中的任意一个元素，恒等元素I的意义是：它作用到R上以后不使R发生变化，即

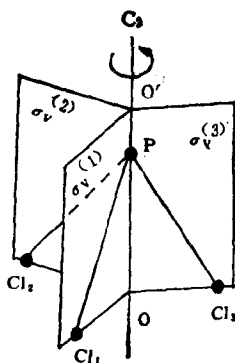
$$IR=R \text{ 或 } RI=R \quad (1.6)$$

(4)群中每个元素R，都有一个逆元素 R^{-1} 存在，使之满足

$$RR^{-1}=R^{-1}R=I \quad (1.7)$$

总之，群的本质不在于构成群的元素是什么，而在于它们必须服从上述的四项运算规则。这些运算规则反映了群中各元素间的内在联系。

例如，所有整数的集合，已如上述，对于加法组合过程，它满足群的规则(1)；可取恒等元素为零，因为 $0+n=n+0=n$ ，满足群的规则(3)，此处n代表任何整数；结合律(1.5)也是成立的，例如 $2+3+5=(2+3)+5=2+(3+5)$ ；任意整数n的逆元素是 $-n$ ，因为 $n+(-n)=0$ ，满足群的规则(4)。因此，所有整数构成了一个群。



再如，一个分子所具有的全部不重复的对称操作，可作成集合，在这个集合中所有对称操作之间，也满足群的四项运算规则，因此也构成一个群，通常把它称做分子对称群。现以 PCl_3 分子为例，说明分子全部不重复的对称操作的集合构成一个群。如图1-3所示，这个分子有一个 C_3 真轴和三个对称面，分别用 $\sigma_v^{(1)}$ 、 $\sigma_v^{(2)}$ 和 $\sigma_v^{(3)}$ 来表示，下标“v”表示这三个对称面

图1-3 PCl_3 的对称操作 都与 C_3 轴相平行，上标(1)、(2)和(3)表

明它们所处的不同位置。这四个对称元素所生成全部不重复的对称操作有六个： I 、 C_3 、 C_3^2 、 $\sigma_v^{(1)}$ 、 $\sigma_v^{(2)}$ 和 $\sigma_v^{(3)}$ 。在这六个对称操作的集合中，任意两个对称操作的乘积，可由表 1-1 得出，这种类型

表 1-1 PCl_3 分子对称群的乘法表

C A \ B	I	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
I	I	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^2	I	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
C_3^2	C_3^2	I	C_3	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	I	C_3	C_3^2
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	C_3^2	I	C_3
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	C_3	C_3^2	I

的表叫做乘法表。所谓分子对称操作的“乘积”，它的含义是对分子先后实行 A 和 B 两个对称操作的总效果，与单独实行一个对称操作 C 的效果相同时，就可写为 $BA=C$ 。在使用乘法表时，把列上的对称操作取为 A，把行上的对称操作取为 B。在相应列和行的交差点位置上的对称操作，就是它们的乘积 C。由此表不难证明，在此六个元素的集合中任取两个元素，它们的乘积一定也属于此集合，例如

$$C_3\sigma_v^{(1)}=\sigma_v^{(2)}$$

也可验证其符合结合律

$$(C_3\sigma_v^{(1)})C_3^2=\sigma_v^{(2)}C_3^2=\sigma_v^{(3)}$$

$$C_3(\sigma_v^{(1)}C_3^2)=C_3\sigma_v^{(2)}=\sigma_v^{(3)}$$

群的规则 (3) 和 (4) 也很容易验证，例如

$$C_3^2C_3=I$$

表明 C_2 和 C_3 是互为逆元素, I即为此集合的恒等元素。

1.3 子群和类

若在 h 阶群中, 包含阶数为 g 的群, 而且 $g < h$, 那么 g 阶群叫做 h 阶群的子群。例如, 由 PCl_3 分子全部对称操作构成的对称群是一个6阶群, 此群的乘法表由表1-1给出。可以看到, 由 I 、 C_2 和 C_3 三个对称操作所构成的集合, 也是一个群。它的乘法表由表

表1-2 $g=3$ 子群乘法表

	I	C_2	C_3
I	I	C_2	C_3
C_2	C_2	C_3	I
C_3	C_3	I	C_2

1-2给出, 这个群的阶数是3, 因此它是上述6阶群的一个子群。除此之外, 不难得到, 在这个6阶群中, 还包含有三个2阶子群, 它们分别由二个对称操作 $(I, \sigma^{(1)})$, $(I, \sigma^{(2)})$ 和 $(I, \sigma^{(3)})$ 所构成。当然, 在这个6阶群中, 还包含有一个1阶子群, 这个子群只有一个元素I。如果在 h 阶

群中, 存在有阶数为 g 的子群, 可以证明, 子群的阶数都是主群阶的因子, 也就是说 g 和 h 之间满足下式

$$\frac{h}{g} = k \quad (1.8)$$

其中, k 是某个整数。

若 A 和 X 是群的两个元素, 乘积 $X^{-1}AX$ 也是此群中的某一个元素, 例如 B , 或者写为

$$B = X^{-1}AX \quad (1.9)$$

我们把满足这种变换关系的群中的元素 A 和 B , 叫做相互共轭的元素。例如, 在 PCl_3 分子的6阶群中, 由表1-1可知, 若取 $X = \sigma^{(1)}$, 则 $X^{-1} = \sigma^{(1)}$, 另取 $A = C_2$, 则有

$$X^{-1}AX = \sigma^{(1)}C_2\sigma^{(1)} = C_3$$