

分子光谱与分子结构

第二卷

多原子分子的红外光谱与喇曼光谱

[加] G. 赫兹堡 著

科学出版社

分子光谱与分子结构

第二卷

多原子分子的红外光谱与喇曼光谱

[加] G. 赫兹堡 著

王鼎昌 译

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书论述多原子分子的红外光谱与喇曼光谱以及分子结构。全书共分五章，分别阐述各种类型的多原子分子的转动与转动光谱；振动、振动能级与振动本征函数；振动红外光谱与振动喇曼光谱；转动与振动的相互作用和转振光谱；多原子分子红外光谱与喇曼光谱的各种应用。

本书和第一卷有相同特点，理论与实验密切结合，着重阐明基本原理和理论结果的物理意义和重要性，尽量避免复杂而困难的数学推导。书中收入了大量插图与实例，有些是以前文献中未发表过的。

本书可作为综合性大学、师范院校物理系、化学系、天文系有关专业高年级学生、研究生和教师的教材或教学参考书，也可供有关科研人员、工程技术人员参考。

G. HERZBERG
MOLECULAR SPECTRA AND MOLECULAR STRUCTURE
II. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*
D. Van Nostrand, 1951

分子光谱与分子结构

第 二 卷

多原子分子的红外光谱与喇曼光谱

〔加〕G. 赫兹堡 著

王鼎昌 译

责任编辑 陈菊华

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年2月第一版 开本：787×1092 1/16
1986年2月第一次印刷 印张：33 1/2
印数：精1—1,550 插页：精3 平2
平1—1,500 字数：777,000

统一书号：13031·3067

本社书号：4047·13—3

定价：布脊精装 8.90 元
平 装 7.90 元

序 言

本书是我在几年前着手写的论述分子光谱与分子结构的一套专著的继续，开头一卷讲述双原子分子，本书是其续篇。本书原来还打算包括多原子分子的红外光谱与喇曼光谱，以及可见光谱与紫外光谱，但是初稿完成后，看来有必要分为两卷，其中第一部分讲述红外光谱与喇曼光谱的就是本书。这套专著最后一卷讲述多原子分子的电子光谱与电子结构，正在准备中。

在写作本书时，我经常注意兼顾本学科的初学者和程度较高的大学生与科研工作者的需要。为了照顾前者，我已经不遗余力地使讲解着重于基本原理，并使之明白易懂。虽然阅读本书要求具备基础波动力学的有限知识，但书中已尽可能地避免困难的数学推导。当不可能避免时，则尽可能地以直截了当的简单方式给出，而不太讲究数学推导的严格性。特别是，阅读本书不要求具备群论知识。虽然如此，遇有必要时，对文献资料中经常见到的群论的许多名词，诸如征数 (characters)、表象 (representations) 等等，仍然随处加以讲解与使用。

贯串本书的一个主要思想，是使读者清楚地理解理论结果的重要性及其物理意义。为此目的，书中包括了大量插图，有些是文献资料中以前未发表过的。

为了使本书对程度较高的大学生与科研工作者易于理解和使用，书中增加了许多专题性讨论，都用小号字排印。这些材料对于理解后面用普通铅字排印的正文并不是必要的。此外，为了照顾在红外光谱与喇曼光谱领域或其他有关领域做研究工作的人员，书中搜集了大量数表，它们概括了相应的理论和实验数据。这些表列出了目前条件下能够收集到的最新数据。对于光谱的所有解释与分析，都已重新审核过，必要时有所改动。所有数据都根据一套统一的基本物理常数算出(参看附录)，遇有必要，对某些不是按照这套统一基本物理常数算出的数据，已重新计算过。在这些表的许多脚注中，还指出了文献资料中存在的分歧意见、不同数据和对光谱的不同解释。

可惜，和双原子分子光谱不同，多原子分子光谱目前还没有国际上通用的标记符号。我使用的标记符号已尽可能地接近于双原子分子光谱的。

G. 赫兹堡

1944年11月于撒斯凯契温大学

目 录

绪论	1
概述	1
对称素与对称操作	1
点群	4
第一章 转动与转动光谱	12
第一节 线形分子	12
能级	12
对称性	13
统计权重和核自旋与统计法的影响	14
转动能级的热分布	16
红外转动光谱	17
转动喇曼光谱	18
第二节 对称陀螺分子	20
经典运动(矢量图)	21
能级	21
对称性与统计权重	24
转动能级的热分布	26
红外光谱	27
转动喇曼光谱	31
第三节 球陀螺分子	34
经典运动	35
能级	35
统计权重与对称性	35
转动能级的热分布	37
红外光谱	38
转动喇曼光谱	38
第四节 不对称陀螺分子	39
经典运动	39
能级	40
非刚性的影响	46
对称性与统计权重	47
红外转动光谱	51
喇曼光谱	55
第二章 振动、振动能级与振动本征函数	56
第一节 简正振动的性质, 经典理论	56
振动自由度	56
悬挂在弹性棒上的物体的振动	57

分子模型中的各个原子核的振动	57
振动的数学描述	60
简正坐标, 简正振动的正交性	62
势能与动能	65
简并振动, 简正振动的定义的推广	67
第二节 振动能级与振动本征函数	68
概述	68
能级	69
本征函数	71
简并振动	72
第三节 简正振动与振动本征函数的对称性	74
(1) 对称操作对非简并的简正振动的影响	75
(2) 对称操作对简并的简正振动的影响	75
两个简单的例子	75
平面的二度简并振动	79
更普遍的二度简并振动	84
复数简正坐标	89
三度简并振动	89
(3) 对称操作对振动本征函数的影响	91
只有非简并振动的分子	91
具有简并振动的分子	92
小结	93
(4) 简正振动与本征函数的对称型	94
点群 C_1, C_2, C_i 与 C_i	94
点群 C_{2v}, C_{2h} 与 $D_2 \equiv V$	95
点群 $V_h \equiv D_{2h}$	96
简并的对称型	97
点群 C_{3v} 与 D_3	98
点群 C_{3v}	100
点群 $C_{\infty v}$	100
点群 C_{4v}, D_4 与 $D_{2d} \equiv V_d$	101
点群 C_{6v} 与 D_6	103
点群 $D_{3d} (\equiv S_{6v})$ 与 $D_{4d} (\equiv S_{8v})$	103
点群 D_{3h} 与 D_{2h}	105
点群 D_{4h} 与 D_{6h}	105
点群 $D_{\infty h}$	107
点群 C_p	108
点群 S_n 与 S_{∞}	109
点群 C_{ph}	110
点群 T_d 与 O	110
点群 O_h	111
点群 T	111
(5) 较高的振动能级的对称型	112

非简并振动	112
一个非简并振动与一个简并振动的二元组合	113
一个简并振动的多次激发	116
两个不同的简并振动的二元组合	118
若干更普遍的情形	119
第四节 简正振动模式的确定	120
(1) 属于给定对称型的简正振动的数目	120
等效原子核组	120
非简并振动	121
简并振动	124
(2) 求久期方程通解的几种方法	129
用直角坐标的解法	129
用“内”坐标的解法	131
用对称性坐标的解法	134
应用于非线性分子 XY_2	136
应用于对称的平面分子 X_2Y_4	138
应用于线形对称分子 XY_2	141
应用于棱锥体分子 XY_3	142
用力学模型的解法	145
(3) 有心力的假设	146
概述	146
应用于非线性形的对称分子 XY_2	147
线形三原子分子与三原子以上的平面分子	149
应用于棱锥体 XY_3 分子	149
应用于四面体 XY_4 分子	152
(4) 价力假设	155
应用于非线性形的对称分子 XY_2	155
应用于线形 XY_2 分子	159
应用于线形 XYZ 分子	159
应用于非线性形 XYZ 分子	161
应用于棱锥体 XY_3 分子	161
应用于平面 XY_3 分子	163
应用于平面 XYZ_2 分子	164
应用于线形对称 X_2Y_2 分子	166
应用于四面体 XY_4 分子	167
应用于平面 X_2Y_4 分子 (点群 V_h)	168
其他分子	172
(5) 更普遍的力场的假设	172
XY_2 分子	172
棱锥体 XY_3 分子	173
线形 X_2Y_2 分子	174
四面体 XY_4 分子	175
平面的 X_2Y_4 分子 (苏塞兰与邓尼松的方法)	175

其他分子	177
(6) 不同分子的力常数的比较、特征键频率、伸长振动与弯曲振动、以及其他有关问题	177
各种不同分子中力常数的不变性	178
特征键(原子团)频率	179
第五节 振动的非谐性和振动的相互作用; 简正振动这一概念的应用范围	186
(1) 非谐性对非简并振动的影响	186
简单的势面	186
经典的非简谐运动	188
能级	190
振动本征函数	193
(2) 非谐性对(非偶然)简并振动的影响	194
二度简并振动情形中普遍的能量公式	195
应用于线形分子	196
应用于某些非线形分子	198
(3) 偶然简并性, 费密共振	198
定性的讨论	198
数学表达	200
应用于 CO_2 分子和其他类似情形	201
应用于 H_2O 分子	203
I_2 简并性的分裂	203
(4) 有几个势能极小值的情形	204
概述	204
NH_3 与类似分子中的反演双重分裂	205
光学异构体	208
扭转振动	209
第六节 同位素效应	211
引言	211
三原子分子	212
泰勒尔-莱德利希乘积定则	215
把一个点群的对称型分解为对称性较低的另一群群的对称型	219
应用于 XY_2 分子的被不对称代替的各种同位素分子	221
第三章 振动红外光谱与喇曼光谱	223
第一节 经典理论	223
(1) 红外振动光谱	223
激活的与不激活的基频振动	223
泛频与组合频率振动	224
(2) 振动喇曼光谱	225
基频的初步研究	225
数学描述: 极化率椭球	226
泛频与组合频率振动	229
瑞利散射与喇曼散射的偏振	230
第二节 量子力学理论	232

(1) 基频的初步研究	233
(2) 严格的振动选择定则	234
红外光谱	234
喇曼光谱	236
相互排斥定则	239
反演双重分裂	239
(3) 基频的更细致的研究	240
普遍定则	240
若干例子	241
选择定则的另一导出方法; 强度	242
(4) 泛频与组合频率谱带	244
概述	244
泛频谱带	245
和频谱带	247
费密共振的影响	248
差频谱带	248
(5) 喇曼线的偏振	251
第三节 个别分子	253
(1) 三原子分子	254
二氧化碳, CO_2	254
二硫化碳, CS_2	258
一氧化二氮, N_2O	259
氰化氢, HCN	261
水, H_2O	262
重水, HDO 与 D_2O	264
硫化氢, H_2S , HDS , D_2S	264
二氧化氮, NO_2	265
二氧化硫, SO_2	266
臭氧, O_3	268
其他三原子分子	268
(2) 四原子分子	269
乙炔, C_2H_2	269
重乙炔, C_2HD 与 C_2D_2	271
氰, C_2N_2	274
氨, NH_3 与 ND_3	276
三卤化硫、三卤化砷、三卤化锑与三卤化铋	277
三氟化硼, BF_3	279
磷, P_4	280
甲醛, H_2CO 与 D_2CO	281
过氧化氢, H_2O_2	282
其他四原子分子	283
(3) 五原子分子	285
二氧化三碳, C_3O_2	285

甲烷, CH_4 与 CD_4	288
CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3	291
四氯化碳, CCl_4	291
甲基氯, CH_3Cl	293
CH_3F , CH_3Br , CH_3I , CD_3Cl , CD_3Br	296
氯仿, CHCl_3	296
二氯甲烷, CH_2Cl_2	299
CHCl_2Br 与 CHClBr_2	301
甲酸, HCOOH 与 HCOOD	302
其他五原子分子	304
(4) 六原子分子	304
联乙炔, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	304
乙烯, C_2H_4 与 C_2D_4	306
四氯乙烯, C_2Cl_4	309
顺式与反式 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	310
CH_3CN 与 CH_3NC	313
甲醇, CH_3OH 与 CH_3OD	315
其他六原子分子	317
(5) 七原子分子	317
六氟化硫, SF_6	317
甲基乙炔, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	318
丙二烯, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	320
乙烯化氧, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	321
其他七原子分子	323
(6) 八原子分子	323
乙烷, C_2H_6 与 C_2D_6	323
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 和转动异构问题	327
其他八原子分子	331
(7) 九原子分子	333
环丙烷, C_3H_6	333
二甲醚, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	333
丙烯, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	336
其他九原子分子	336
(8) 十原子分子	336
二甲基乙炔, $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	336
偶氮甲烷, $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$	339
其他十原子分子	341
(9) 十一原子分子	341
丙烷, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	341
其他十一原子分子	344
(10) 十二原子分子	344
苯, C_6H_6 与 C_6D_6	344
其他十二原子分子	350

(11) 结束语	350
第四章 转动与振动的相互作用, 转动-振动光谱	351
第一节 线形分子	351
(1) 能级	351
初等理论	351
转动能级的对称性	352
转动常数 α_i 的更详细的理论; 科里奥利相互作用	353
l 型双重分裂	357
微扰	358
(2) 红外光谱	360
选择定则	360
红外谱带的三种类型	360
$\Sigma-\Sigma$ 谱带 [属于类型(1)]	361
$\Pi-\Sigma$ 谱带 [属于类型(2)]	364
$\Pi-\Pi$ 谱带 [属于类型(3)]	368
并合差, 转动常数的计算	369
几个例子	370
核间距的确定: 同位素效应	374
(3) 喇曼光谱	377
选择定则	377
喇曼谱带的类型	377
观察到的喇曼谱带	378
第二节 对称陀螺分子	378
(1) 能级	378
非简并的振动态	378
简并的振动态	379
转动能级的对称性	384
反演双重分裂	389
微扰	391
(2) 红外光谱	391
选择定则	391
转动光谱与反演光谱	393
非简并振动能级之间的跃迁: 平行谱带	393
非简并振动能级之间的跃迁: 垂直谱带与混合谱带	399
非简并振动能级与简并振动能级之间的跃迁: 垂直谱带	403
两个简并振动能级之间的跃迁	407
对称陀螺分子的红外谱带的分析及其转动惯量与核间距	408
(3) 喇曼光谱	415
选择定则	415
完全对称的喇曼谱带	416
非完全对称的非简并的喇曼谱带	417
简并的喇曼谱带	417
未能分辨的喇曼谱带	419

第三节 球陀螺分子	420
(1) 能级	420
非简并的振动态	420
简并的振动态	420
转动能级的对称性	422
反演双重分裂	424
转动能级的科里奥利分裂	425
(2) 红外光谱	426
选择定则	426
F_2-A_1 跃迁	427
禁戒的振动跃迁	431
(3) 喇曼光谱	431
选择定则	431
A_1-A_1 跃迁	431
$E-A_1$ 跃迁	432
F_2-A_1 跃迁	432
第四节 不对称陀螺分子	433
(1) 能级	433
未受扰的能级	433
对称性	435
微扰	439
(2) 红外光谱	441
选择定则	441
A型谱带	442
B型谱带	448
C型谱带	452
结构未能分辨的红外谱带	454
不对称陀螺分子的红外谱带的分析	455
几个例子, 转动惯量与核间距	458
(3) 喇曼光谱	460
选择定则	460
未能分辨的喇曼谱带	461
第五节 具有自由内转动或受阻内转动的分子	462
(1) 能级	462
自由转动	462
受阻转动	465
(2) 红外光谱	467
对称分子	467
稍微不对称的分子, CH_3OH	468
(3) 喇曼光谱	470
第五章 若干应用	471
第一节 热力学物理量的计算	471
配分函数(态和)	471

振动配分函数·····	473
转动配分函数·····	474
具有内转动的分子的配分函数·····	479
焓与热容量·····	481
熵与自由能·····	488
化学平衡·····	495
第二节 液态与固态的本性：分子间力·····	499
液体与固体中的分子转动·····	499
液体与固体中的分子振动·····	502
附录 物理常数与换算因子·····	506
参考文献·····	507

绪 论

概述 研究双原子分子光谱，能够得到双原子分子转动能级、振动能级及电子能级的精确知识，而知道了这些能级，就能精确地定出核间距、振动频率、力常数、离解能与其他有关双原子分子结构的数据（请参看拙著《分子光谱与分子结构》，第一卷《双原子分子光谱》¹⁾）。关于多原子分子结构的类似知识，也可以从多原子分子光谱得到。这一卷所研究的是可从红外光谱与喇曼光谱得到的知识。下一卷计划研究从可见带光谱与紫外(电子)带光谱得到的知识。在多原子分子的情形中，由于有几个核间距、几个力常数、几个离解能，等等，它们通常必须同时加以确定，所以情况往往大为复杂化。和这种结构的复杂性相应，一般说来，多原子分子光谱比双原子分子光谱更要复杂得多。因此，在多原子分子的情形中，从经验规律讲起是不行的，尽管在双原子分子情形中可以这样作。我们得换一种讲法，必须先讲理论，然后用这种理论为指导来解释观察到的光谱。如在《分子光谱与分子结构》第一卷中那样，我们基本上只限于研究气体与蒸气的光谱。

虽然精确地定出多原子分子的所有核间距是我们的最终目的之一，但是在具体情形中，如果能定性地确定分子的形状，即分子中各个原子的排列(确定该分子是否为线形的，等等)就算是前进了一大步。特别是，如果分子具有某种对称性，往往根据光谱的定性特点就足以作出这些结论。一般地说，对称性不同的分子，具有不同性质的光谱。这一点对多原子分子来说，比对双原子分子更重要得多，因为多原子分子可能有多得多的不同对称型(点群)，而双原子分子可能只有同核与异核这两种类型。所以，在我们开始讨论光谱以前，必须先研究多原子分子的对称性。

对称素与对称操作 我们说分子的对称性是指其原子核位形的对称性，换句话说，是指其原子核框架的对称性。分子的各个原子核的位置与类型决定这一对称性。

正如任何其他几何图形或物体一样，分子可以有一个或几个对称素，例如：对称平面、对称中心、对称轴。每个对称素都对应有一种对称操作，即一种坐标变换(反射或转动)，它能使分子经过变换后产生的原子核位形与原来的位形无法区别。让我们更详细地考察各种可能的对称素。

(1) **对称平面**，通常记作 σ 。如果分子有一个对称平面，则施行相应的对称操作(它也称为 σ)，即在该平面上反射，这个分子就变换为一个跟原来那个分子无法区别的分子，因为只是相同的原子互相交换。简言之，通过反射，分子变换为它自身(或变到它自身)。在这种具有一个对称平面的分子中，除开那些位于对称平面上的原子以外，所有的原子都是成对出现的，这就是说，对位于对称平面一侧的每个原子来说，在该对称平面另一侧的相应的位置上，都有一个相同的原子。作为一个例子，我们来考察(非线形的) XY_2 分子，其中两个X—Y核间距是相等的(图1a)。垂直于分子平面并平分角 YXY 的平面是一个

1) 往后在引用此书时(参看参考文献[9])，为简便起见，将把此书称为《分子光谱与分子结构》第一卷。

对称平面；但平面 YXY 也是一个对称平面。 H_2O 分子就是一个例子(参看第三章第三节)。 XY_3 分子可以有三个对称平面，它们都垂直于 Y_3 所构成的平面(参看图 1b)，而且，如果它是一个平面分子，则分子平面也是一个对称平面。 BF_3 分子就是这种情形(参看第三章第三节)。

(2) **对称中心**，通常记作 i 。施行相应的对称操作(它也称为 i)，即在对称中心反射(反演)，则具有这种对称中心的分子就变换为它自身。换句话说，如果从一个原子作一条直线穿过对称中心，把它延长，则它必将在对侧离对称中心距离相等的地方遇到一个相同的原子(如果以对称中心为原点，一个原子的坐标是 x, y 与 z ，则另一个相同原子的坐标就是 $-x, -y, -z$)。具有如图 1c、d 与 e 所示结构的 X_2Y_4 、 $X_2Y_2Z_2$ 、 XY_2Z_2 分子就是一些例子。分子只能有一个对称中心。在对称中心上，可以有一个原子，也可以没有原子(参看 XY_2Z_2 分子与 $X_2Y_2Z_2$ 分子这两个例子)。所有其他的原子都是成对出现的。

(3) **p 重对称轴**，通常记作 C_p ，其中 $p=1, 2, 3, \dots$ ，而 C 代表 cyclic(旋转的)，是这个词的第一个字母。施行相应的对称操作，即绕此轴转动一个角度 $360^\circ/p$ ，得到的位形和原来的位形无法区别。当然，如果把这种操作连续施行两次、三次、等等，即如果令该系统转动 $n(360/p)$ 度(其中 $n=1, 2, 3, \dots, p-1$)，结果也是一样。这些操作分别称为 C_p ， $(C_p)^2$ ， $(C_p)^3$ ， \dots 。如果 $n=p$ ，就得到原来的位形。由此可见，对于每个不在对称轴上的原子来说，还有 $p-1$ 个其他的相同原子与之相应，它们到对称轴的距离相等，都位于同一平面内，并且绕对称轴以相等的角距离分布着。当然，一重轴意味着根本没有对称性。如果有一个二重轴 C_2 ，则将分子绕此轴转动 180° ，该分子将变换为它自身。在 XY_2 分子中(图 1a)， YXY 角的平分线是一个二重轴。在 X_2Y_4 分子中(图 1c)，有三个互相垂直的二重轴。在 XY_3 分子中，如果这个分子是平面分子(图 1b)，则有三个二重轴分别通过每条连线 XY 。 $X_2Y_2Z_2$ 分子(图 1d)与 XY_2Z_2 分子(图 1e)，各有一个垂直于分子平面的二重轴，并且 XY_2Z_2 分子除此之外还有两个位于分子平面内的二重轴。在三重轴 C_3 的情形中，转动 120° 将使分子变换为它自身。这里必须至少有一套三个相同的原子。 XY_3 分子是一个例子(图 1b)，即使 X 不在 Y_3 这三个原子所构成的平面内，也是这样。 NH_3 就是这种情形(参看第三章第三节)。当然，三重轴垂直于三个 Y 原子所构成的平面，并且通过 X 。 X_2Y_6 分子是另一个例子(参看图 1f)，只要六个 Y 原子排列成相对于 $X-X$ 轴对称的两组就行(乙烷 C_2H_6 ，参看第三章第三节)。具有四重、五重和六重对称轴的分子的例子，如图 1g、h 和 i 所示。这些对称轴都是垂直于纸面的。将分子分别转动 90° 、 72° 与 60° ，将使图中所示的那些位形变换为它们自身。 C_6H_6 分子(参看第三章第三节)是具有图 1i 所示结构的分子的一种实际情形。原则上，任何更高重轴都是可能的；但是实际上，除开 ∞ 重轴 (C_∞) 之外，这种轴不大重要； ∞ 重轴也叫无穷重对称轴。对于有一个无穷重轴的分子来说，将分子转动 $360^\circ/\infty$ ，即转过无限小的一个角度，因而也即转过任何角，都将把分子位形变换为一个无法区别的相同位形。这种分子是线形分子，它的所有原子都位于一条直线上，即位于 ∞ 重轴上。图 1k 给出一个例子。 HCN 是一种实际情形(参看第三章第三节)。所有的双原子分子都有一个这样的 ∞ 重轴。

(4) **p 重转动-反射轴**，通常记作 S_p 。在具有这种轴的分子中，绕该轴转动 $360^\circ/p$ ，接着在垂直于该轴的平面上反射，将使该分子变换为它自身。例如， $X_2Y_2Z_2$ 分子(图 1d)在 $X-X$ 线上有一个二重转动-反射轴 (S_2)，在分子平面内还有与该线垂直的另一个轴。绕

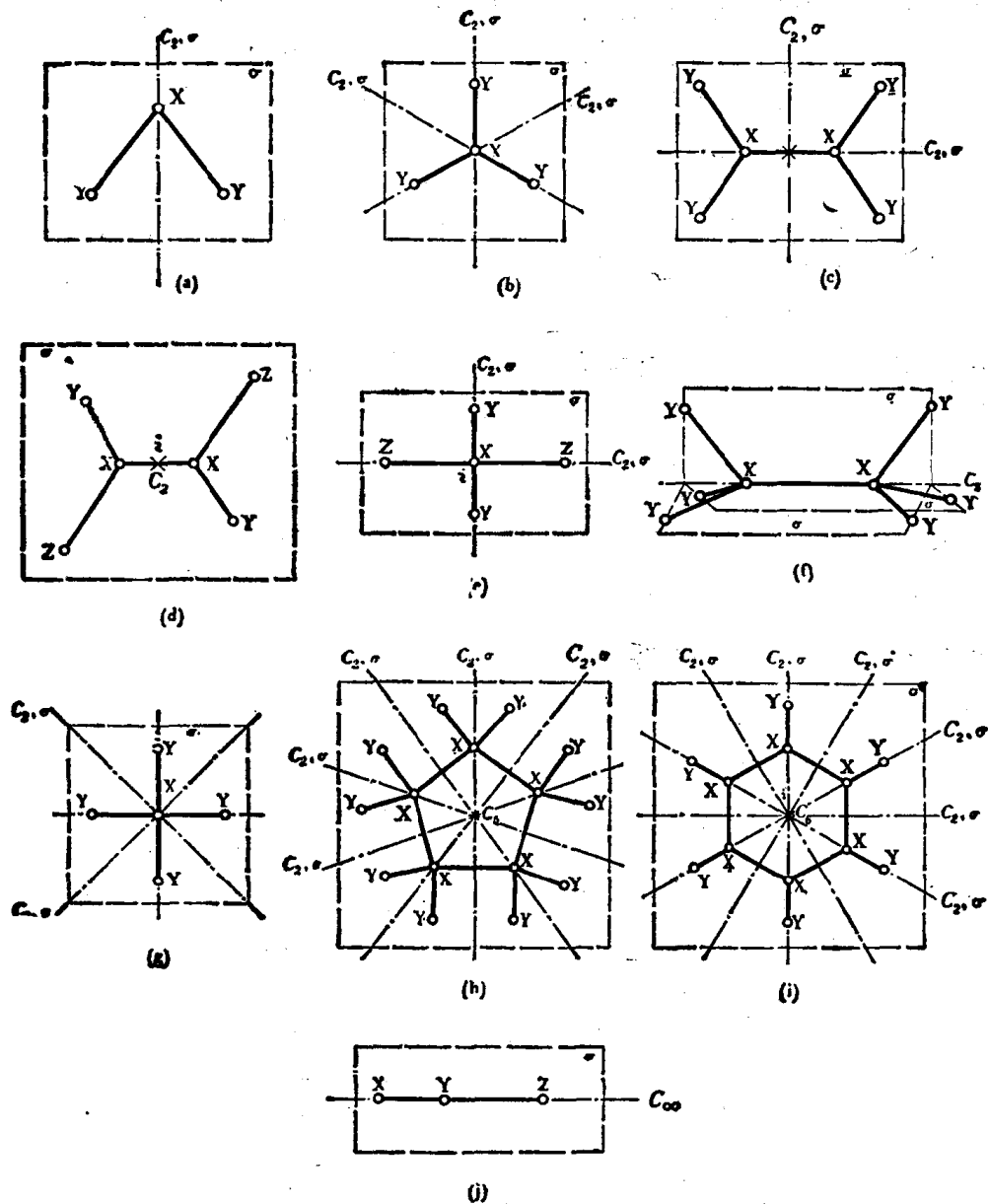


图1 多原子分子的对称素的若干例子
对称平面用虚线(长划线)指出,对称轴用点划线指出。

这两个轴中的一个轴转动 180° , 并不能把分子变换为它自身, 而在转动之后, 再在垂直于该轴的平面上反射, 却能把分子变换为它自身。但是可以看出, 一个二重转动-反射轴, 总是和一个对称中心相同 ($S_2 = i$), 因为在这两种操作中, 有相同的各对原子互相交换。有一个 p 重轴 (C_p) 和一个垂直于该轴的对称平面 σ_h 的任何分子, 当然也有一个 p 重转动-反射轴 S_p 。但是仅当 p 是奇数时, S_p 的存在才必然意味着 C_p 与 σ_h 的存在。例如, 图 1b 中的平面分子 XY_3 , 具有对称素 S_6 以及 C_3 与 σ_h 。类似地, 图 1g, h 与 i 中的平面分子 XY_4 , X_2Y_{10} 与 X_6Y_6 , 分别具有对称素 S_4, C_4, σ_h ; S_5, C_5, σ_h 与 S_6, C_6, σ_h 。但是如果在 XY_4 与 X_6Y_6 分子中, 各个 Y 原子交替在纸面之上与在纸面之下, 则它们仍将分别具有一个四重与一个六重转动-反射轴 S_4 与 S_6 , 但不复具有 C_4, C_6 与 σ_h , 因为无论是分别转动 $360^\circ/4 =$

90° 与 $360^\circ/6 = 60^\circ$, 或是在纸平面上反射, 都不能使分子变换为它们自身。

(5) 恒等对称素, 这里记作 I ¹⁾。这是所有分子都具有的一种无关紧要的对称素, 不管它们是多么地不对称。相应的对称操作是使分子保持不变。于是, “新的”位形自然是和原来的位形无法区别的。引入这一对称素的原因是出于数学上的考虑。如果引入了这一对称素, 那么就能一般地说, 如果对分子相继施行两种对称操作, 其结果和施行该分子的另一可能的对称操作相同。例如, 如果在图 1b 的 XY_3 分子中, 我们用 $Y_{(a)}$ 、 $Y_{(b)}$ 与 $Y_{(c)}$ 标示各个 Y 原子, 并且首先在 $\sigma_{(b)}$ 平面上反射, 然后绕 C_3 轴作顺时针方向转动, 则所得的结果和仅在 $\sigma_{(a)}$ 平面上反射相同。如果我们在 $\sigma_{(a)}$ 上相继施行两次反射, 我们得到原来的位形: 这就是说, 在同一平面上的两次反射, 和恒等操作 I 等效。类似地, 绕 C_3 轴沿顺时针方向相继转动两次, 和沿反时针方向转动一次等效, 而相继转动三次, 就和恒等操作等效。这些例子也可以写成方程的形式:

$$\sigma_{(b)} \times C_3 = \sigma_{(a)}, (\sigma_{(a)})^2 = I, (C_3)^2 = (C_3)^{-1}, (C_3)^3 = I.$$

(任何种类的)一集对称素, 如果任何两个对称素的积仍是该集的一个对称素, 在数学上称为群。

所有上述的对称操作, 都至少使一个点保持不变。在晶体中, 平动与螺旋运动也必须加以考虑, 在这两种运动中是没有一点能保持不变的。

点群 一般说来, 一个分子具有上述那些对称素中的若干种对称素(参看图 1 的各个例子)。组合越来越多的对称素, 就得到对称性越来越高的系统。但并非对称素的一切组合都是可能的, 而只有某些组合才是可能的。例如, 一个分子不能在同一方向上有一个三重轴和一个四重轴。另一方面, 某些对称素的存在常常意味着某些其他对称素的存在: 如果分子具有两个互成直角的对称平面(XY_2 , 图 1a), 则它必定有一个二重轴, 即这两个平面的交线。如果分子有一个二重轴(C_2)与一个垂直于该轴的对称平面, 则它必定也有一个对称中心(参看图 1d 中的 $X_2Y_2Z_2$ 分子)。其理由是, 例如绕 z 轴(C_2)转动 180° , 会使 x 变为 $-x$ 和 y 变为 $-y$, 而接着的反射又使 z 变为 $-z$, 结果 x 、 y 与 z 就被变为 $-x$ 、 $-y$ 、 $-z$, 这正是反演。

至少使一点保持不变的对称操作的可能的组合, 叫做点群 (point group)。点群的特征是上面提及的性质: 即任何两个对称操作之“积”, 跟也属于同一组合的一个对称操作等效。这就是说, 点群是数学意义上的群。数学群论表明, 只存在为数有限的这种点群。任何分子都必定属于这些点群之一。在下一节中, 我们将简短地讨论大多数可能的点群。分子结构理论中所用的点群的标记符号, 跟熊夫利 (Schoenflies) 在晶体结构理论中引入的标记符号相同。

点群 C_p 如果分子只有一个 p 重对称轴, 并且除了恒等对称素之外没有其他的对称素, 则该分子就称为属于点群 C_p (所用的符号跟对称素 p 重轴所用的符号相同, 但是用黑体字母)。 C_1 是没有对称性的点群。唯一的“对称”素是恒等对称素 I 。具有不在同一平面内的四个不同原子的分子, 是 C_1 的一个例子。如果假定分子具有图 2a 所示的非平

1) 在文献中, 它通常记作 E 。但是由于 E 通常用来表示简并对称型(参看第二章第三节), 并由于代表恒等对称素的符号与代表简并对称型的符号常常出现在同一个表内(参看第二章第三节, 表 15), 我们宁可用 I 来表示恒等对称素。