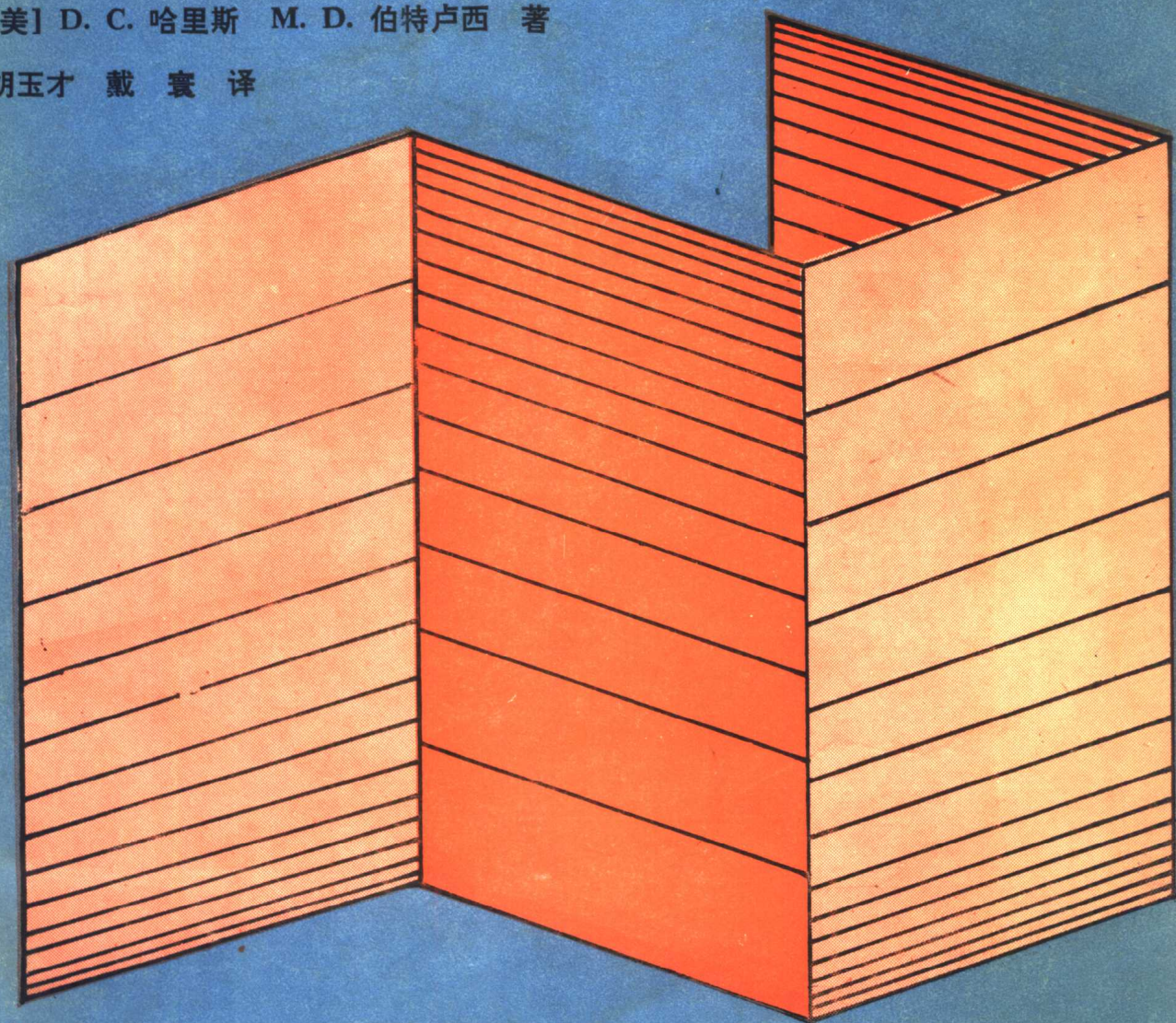


对称性 与 光谱学

振动和电子光谱学导论

[美] D. C. 哈里斯 M. D. 伯特卢西 著

胡玉才 戴 寰 译



高等教育出版社

76
5

对称性与光谱学

振动和电子光谱学导论

[美] D. C. 哈里斯 著
M. D. 伯特卢西

胡玉才 戴寰 译

高等教育出版社

内 容 简 介

原书是分子光谱学的教科书。内容主要包括分子光谱的理论基础——量子力学和群论基础，以及分子光谱学两大部分，共五章。理论基础部分注重于物理概念，阐述严格且清楚。分子光谱学主要介绍分子振动光谱和电子光谱，取材较新，有足够的深广度。书中包括大量习题，并附以详细解答。本书可用作化学各专业分子光谱学的教材，也可供从事分子光谱实际工作的专业人员学习参考。

D. C. Harris, M. D. Bertolucci
Symmetry and Spectroscopy
An Introduction to Vibrational
and Electronic Spectroscopy
Oxford University Press 1978

对称性与光谱学

振动和电子光谱学导论

[美] D. C. 哈里森 著
M. D. 伯特鲁西

胡玉才、戴志坚译

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

*

开本787×1092 1/16 印张 24.5 字数 560 000

1988年9月第1版 1988年9月第1次印刷

印数 60 001—1,370

ISBN7-04-000524-7/O·168

定价7.70元

译者的话

本书原著是一本学习对称性原理和分子光谱学的较好的教科书。作者用不大的篇幅简明扼要地讨论了群论原理和量子力学基础,阐述时注重于物理概念的解释,而避开较困难的数学证明和推导。然后,将所得的一般性结论直接应用于分子轨道理论和分子光谱学,从现代理论水平上进行阐述和讨论。书中系统地介绍了分子的振动光谱和电子光谱,深入浅出,概念清晰,易于阅读。本书取材较新,引用了大量具有代表性的化合物的光谱图,大多选自近期有关光谱学的文献。书中还包括有200多道习题,不少光谱习题也取材于有关光谱文献,具有相当的深度和广度,有些习题还颇饶兴趣。书末附有较详细的答案。显然,习题是构成本书的重要组成部分,对于深入理解掌握课程内容,无疑有极好的作用。

本书承蒙南京大学戴安邦教授热忱推荐而译出,译者借此在此谨致谢忱。

译文根据本书1978年版本译出,由胡玉才*(内蒙古大学)和戴寰(南京大学)合译。戴寰翻译第四、第五两章,经胡玉才校订,其余部分由胡玉才译出。在本译本正式脱稿前,曾以油印讲义形式作为内蒙古大学有关专业高年级学生专门化选课教材,共使用过三次。结果表明本书内容确实很适合于初学者的学习,效果良好。由于译者才疏学浅,译文中难免有误,敬希不吝批评指正。

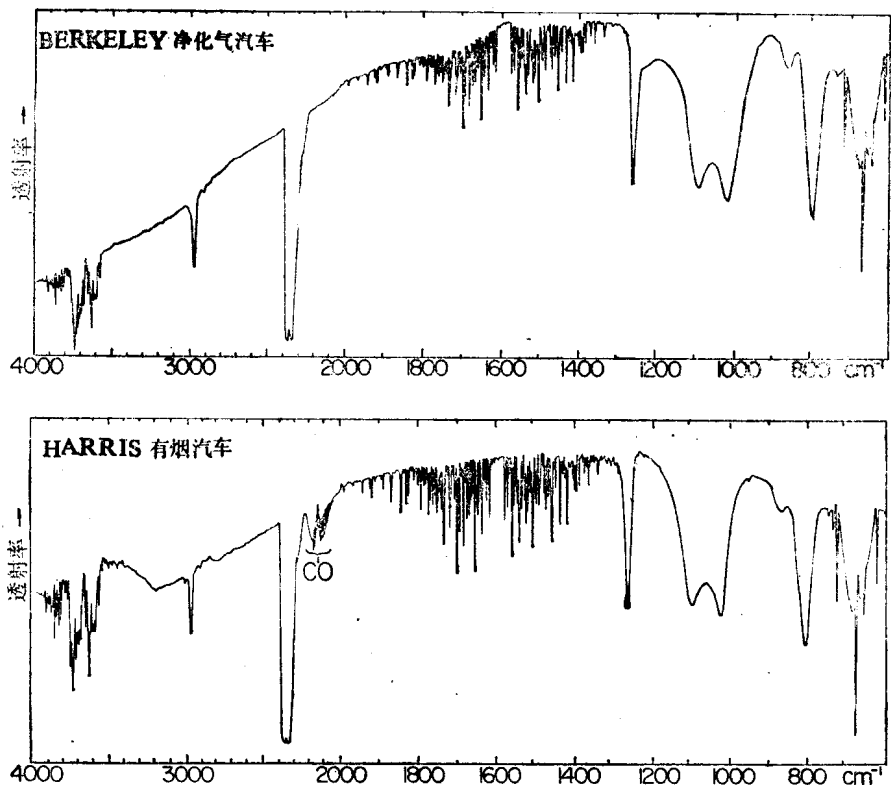
译者 1984.9.

* 现在苏州城建环保学院。

DAG 48/01

作者序

在1970年的一个炎热的烟雾迷濛的洛杉矶九月天的傍晚，一场广为宣扬的争夺全国最无污染机动车辆的竞赛行将结束。这是第二届从麻省理工学院到 Caltech 的净化气汽车长跑赛。那天，拥挤在 Greasy 街终点线的显要人物和观众中，有两个研究生，George Rossman 和我。我们想收集净化气汽车废气样品装到抽空了的玻璃瓶里。我用几层破布卷着瓶子，小心翼翼地不受浪潮般人群的挤压。当第三辆汽车到来，围在第二辆车（从加利福尼亚大学伯克利分校来的车）周围的人群开始散开之际，我抱着那个完全抽空的瓶子挤到伯克利司机的窗口。我向司机说明我想要一点他的废气试样，并且请求他是否愿意当我爬到尾部排气管下面时启动他的汽车。他果然不仅为我启动了他的车，而且正当我爬在下面将瓶咀按进废气管时，他却开车走了。当我第二次抓住那个从伯克利来的家伙时，我才装上了他的废气。我们速跑回到实验室，George 测得了下面所示的气相红外光谱。将净化气汽车的光谱与 Harris 的有烟汽车的光谱



比较，表明在净化气汽车废气里是不存在我的汽车废气中的一氧化碳发射谱线（靠近 2150 cm^{-1} 处的小峰）的。这一小插曲说明了本书中讨论一氧化碳转动-振动光谱的章节的缘

由。虽然并非本书的每一部分都有如此生动的故事，但是，大部分内容在相仿程度上获益于当本书原稿在 Caltech 用作大学光谱学课程教材的三年期间里有关我自己和我的学生方面的事情。

写作本书的目的是给学生介绍振动光谱学和电子光谱学，并且使他们在某些方面达到颇为熟悉的(虽然是定性的)程度。我们已竭力设法写成一本最适合于低于一年级研究生水平的教科书。本书采用近代光谱学实践不可缺少的群论处理方法，在第一章里专门介绍群论原理，并贯穿全书加以广泛应用。由于这一原因，相信本书可以用作对称性应用于化学课程的，以及应用于光谱学课程的基础教材。本书包括了 Cotton 的优秀著作“群论在化学中的应用”中的大部分课题。不过，这是在讲授振动光谱学、电子光谱学以及分子轨道理论的过程中进行的。

本书主要是一本教科书。我们设想读者并不具有许多基础知识，为此，我们费尽心机极力使讲解清楚和有意义，每个新概念尽快地予以应用或者用实验结果来进行说明。课文大约包括 200 个习题，并在附录 G 中给出了解答。我们认为这些习题是构成本书整体的必要部分，而且有时还在习题中引进了新的材料。我极力主张在时间允许的情况下多多加以演习。

(余略)

Dan Harris
Davis, California

关于单位制和惯例的说明

虽然国际单位制(SI 单位制)是本书中主要使用的单位制,但也要用到一些其它的标准单位制。建议学生熟悉我们要使用的各种单位制,因为在实践中全都会碰到。除非另有说明,这里所有的计算和所有的方程式都是用 SI 单位。当我们想把一个答案转换为 SI 单位之外的单位制,那么,换算是最后的计算步骤。

在 SI 体系中,质量、长度、时间和电荷的单位分别是千克(kg)、米(m)、秒(s)和库仑(C),力以牛顿($1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$)表示,能量以焦耳($1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$)表示。库仑定律通常写作

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

式中 F 是力, q 是电荷, r 是距离,而 k 是常数。在厘米-克-秒(cgs)体系中,电荷的单位——静电单位(esu)——是使常数 k 为无因次,且大小为 1。在 SI 单位中, k 写作 $1/4 \pi \epsilon_0$, 这里 $\epsilon_0 (= 8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2})$ 称为自由空间的介电常数(或称电容率)。因子 $4 \pi \epsilon_0$ 在本书的几个方程式中出现,且应提醒你注意:在这些方程式中是使用库仑、米和千克。

在能量的度量中,我们采用好多种单位。熟悉卡的化学家将感到应用焦耳是不太困难的,因为其换算是简单的:

$$1 \text{ 卡} = 4.184 \text{ 焦耳}$$

在 cgs 制中,1 尔格 = 10^{-7} 焦耳。电子伏特(eV)是 1 个电子受 1 伏特加速的动能: 1 电子伏特 = 1.602×10^{-19} 焦耳。相应的摩尔能量是 $1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 96.49 \text{ kJ mol}^{-1} = 23.06 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

我们经常使用波数表示“能量”。波数和能量间的关系,用 cgs 制时为

$$\bar{\nu} = \frac{E}{hc}$$

式中 $\bar{\nu}$ 是波数(cm^{-1}), E 是能量(erg), h 是 Planck 常数(erg s), 而 c 是光速(cm s^{-1})。SI 单位则分别是 $\bar{\nu}(\text{m}^{-1})$, $E(\text{J})$, $h(\text{J s})$ 和 $c(\text{m s}^{-1})$ 。要将以 m^{-1} 表示的波数转换为以 cm^{-1} 表示的波数,除以 100 即可,

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\bar{\nu}(\text{m}^{-1})}{100(\text{cm m}^{-1})} = \frac{E(\text{J})}{100(\text{cm m}^{-1})h(\text{J s})c(\text{m s}^{-1})}$$

因为“波数”普遍地以 cm^{-1} 表示,同时因为本书中任何能量方程式是以焦耳表示的,除非另有说明,必须使用换算 $\bar{\nu} = E/100 hc$ 方可得到以 cm^{-1} 表示的波数。当要强调一个数量是以 cm^{-1}

†. 关于 SI 单位的讨论, 请见 A. C. Norris, *J. Chem. Ed.*, **48**, 797(1971); G. Socrates, *Ibid.*, **46**, 711(1969); T. I. Quickenden 和 R. C. Marshall, *Ibid.*, **49**, 114(1972); J. I. Hoppeé, *Ibid.*, **49**, 505(1972); 以及 G. Pass 和 H. Sutcliffe, *Ibid.*, **48**, 180(1971)。

单位表示时在该符号上加一横线(例如, \bar{E} 和 $\bar{\omega}$)。 cm^{-1} 单位的使用在第三章中要进一步讨论。 1000 cm^{-1} 的单位是千凯塞(kK)。

常用的长度单位是厘米和埃($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)。毫微米($\text{m}\mu$)已大多被纳米(nanometer, 符号为nm)($1 \text{ m}\mu = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)代替。温度通常以开尔文(Kelvins), 写作K(而不是 $^{\circ}\text{K}$)表示。浓度总是以摩尔每升($1 \text{ mol L}^{-1} \equiv 1 \text{ M}$)表示。但是, 读者应知对于精确的研究工作, 正确的浓度SI单位是摩尔每立方分米。之所以如此, 因为1升并不精确地等于1千立方厘米($1 \text{ L} = 1000.028 \text{ cm}^3$)。光谱中使用的摩尔消光系数(ϵ)普遍地以 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 单位表示, 我们不敢改动它们。

坐标系和对称要素的选定可能是文献中的一个主要难题。我们建议在研究论文、家庭作业习题、黑板例题或者任何别的什么的开始时, 首先总是确定坐标系和对称要素。我们信守这一方针。关于坐标系和对称要素的惯例已由国际天文学协会和国际纯粹与应用物理学协会的光谱学联合委员会介绍过 [*J. Chem. Phys.*, **23**, 1997(1955)]。我们通常遵守这些约定, 并有若干特别的例外。我们偶然地对乙烯采用与常用体系不同的坐标系。我们为此而感到抱歉, 但不准备改变我们的坐标系以免在改变过程中使课文引进错误。对于 XeF_4 (D_{4h} 对称性) 我们无意于讨论书中采用的对称要素的选择。但是对于苯(D_{6h})则需予以说明。我们建议 C_2' 总是和 σ_v 共线, 而 C_2'' 总是和 σ_d 共线, 而且 C_2' 和 σ_v 穿过尽量多的原子, C_2'' 和 σ_d 穿过尽量少的原子。我们还建议对于所有的点群采用我们的惯例, 而不要采用对每个点群各不相同的惯例。

关于特征标表中对称操作的命名(例如 C_2 , C_2' 和 C_2'') 以及其它惯例, 我们采用广泛应用的 Cotton 的表 [*F. A. Cotton, 群论在化学中的应用*, John Wiley & Sons, N.Y. 1971]; 我们希望这组表能成为标准。

目 录

第0章 绪论	1	4-1 引言	155
第一章 群论基础	3	4-2 原子	155
1-1 引言	3	4-3 光电子能谱学	167
1-2 对称操作和分子	3	4-4 LCAO 分子轨道法	169
1-3 群	7	4-5 双原子分子	174
1-4 点群	9	4-6 多原子分子	182
1-5 确定分子所属的点群	19	4-7 Hückel 方法.....	198
1-6 对称操作的矩阵表示	24	4-8 过渡金属络合物	205
1-7 特征标和特征标表	33	附加题	207
1-8 可约表示的分解和直积	39	参考读物	210
附加题	42	第五章 电子光谱学	211
参考读物	44	5-1 引言	211
第二章 量子力学简介	46	5-2 分子振动的再考察	211
2-1 引言	46	5-3 基本概念	213
2-2 光	46	5-4 选律	226
2-3 量子力学的假设	50	5-5 若干双原子分子的电子光谱	235
2-4 量子力学的几个简单例子	57	5-6 吸收能的去向	243
参考读物	65	5-7 单键、双键和孤对电子	250
第三章 振动光谱学	66	5-8 电子振动分析	257
3-1 引言	66	5-9 过渡金属络合物	267
3-2 红外光谱和 Raman 光谱	66	5-10 结束语	273
3-3 双原子分子	70	附加题	273
3-4 定态间的跃迁	89	参考读物	283
3-5 多原子分子振动的简正模式	93	附录	285
3-6 选律和偏振作用	103	A 特征标表	285
3-7 对称坐标和简正模式	116	B 直积	315
3-8 伸缩模式分析	126	C 简并振动的倍频	323
3-9 实际光谱的指认	129	D 原子轨道的形状	326
3-10 共振 Raman 效应	135	E 物理常数	327
3-11 功能团分析	137	F 能量转换因子	328
附加题	148	G 习题解答	329
参考读物	153	中英名词对照	371
第四章 分子轨道理论	155		

第0章 绪 论

光谱学研究电磁辐射(光、无线电波、X-射线等)与物质的相互作用。本书将涉及电磁波谱(图 0-1)的中间部分,包括红外(ir)、可见(vis)和紫外(uv)的波长范围。

由带电的原子核和电子构成的分子可与光的振荡电场和磁场相互作用,并吸收光所传播的能量。分子并非与所有相遇的光都发生相互作用,而仅仅与带有适当能量的光才作用,以使分子从某一分立能级激发到另一能级。例如,双原子分子 $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ 在其最低振动态(基态)以能量 $2.662 \times 10^{-21} \text{ J}$ 振动。而分子适合的次低振动能量为 $7.961 \times 10^{-21} \text{ J}$ 。假设能量为 $(7.961 - 2.662) \times 10^{-21} \text{ J} = 5.299 \times 10^{-21} \text{ J}$ ($= 266.8 \text{ cm}^{-1}$) 的远红外光照射在 $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ 的试样上。这种光能被吸收,基态的分子就能被激发至它的第一振动激发态。当发生这一过程时,我们说分子完成了基态和第一激发态之间的跃迁。刚才讨论的两个能级以及 $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ 在远红外区的吸收光谱示意地示于图 0-2。能量不等于 $5.299 \times 10^{-21} \text{ J}$ 的光不会被试样吸收,因为这种光所带的能量并不恰好跨越该分子的两个能级。

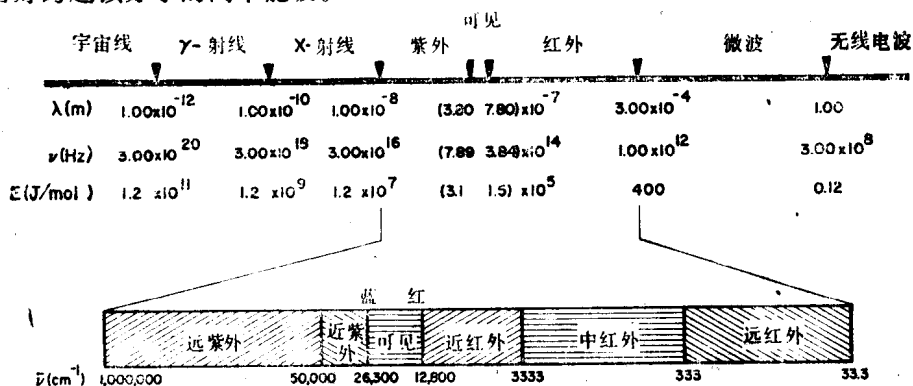


图 0-1 电磁波谱。波长 λ 以米为单位,频率 ν 以赫芝(Hz)为单位(1 Hz 为每秒振动一次),能量 E (是一摩尔光子所带的能量)以焦耳为单位($4.184 \text{ J} = 1 \text{ cal}$)。波数 $\bar{\nu}$ 以 cm^{-1} 为单位。光的所有这些性质在 2-2 节中讨论。

红外频率的光,一般能使分子从一个振动能级激发到另一个振动能级。因此,我们称红外光谱学为振动光谱学。可见光和紫外光的能量强得多,故能使分子中的电子激发而作重新分布,从而改变分子的电子势能。因此,称可见和紫外光谱学为电子光谱学。为了从理论上处理电子光谱,我们必须研究分子轨道理论,并必须具备分子中电子分布的若干知识。

我们的研究将广泛利用对称性。作为例证对称性与能级关系的一个简单方法,请考虑图 0-3 中的三个平行六面体。每个立体图形在地球的重力场中都有六种稳定的放置位置,因为每个均可安放在两个 ab 面上、两个 ac 面上或两个 bc 面上。与每种安放位置相联系的势能 V 可从公式 $V = mgh$ 计算得到, m 是平行六面体的质量, g 是重力加速度,而 h 是质量中心

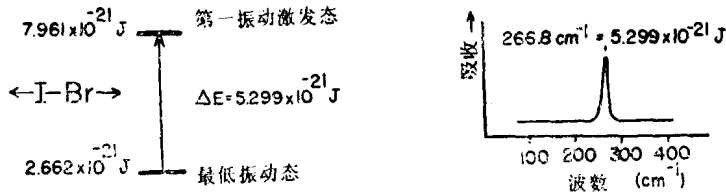


图 0-2 (a) 一个 $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ 分子可从其振动基态被每个带有能量为 $5.299 \times 10^{-21} \text{ J}$ ($=3.191 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$) 的光子激发到该分子的第一振动激发态。(b) $^{127}\text{I}^{79}\text{Br}$ 的示意红外吸收光谱, 表示只有这种能量的光才能被试样吸收。吸收线为何不是无限尖锐的若干原因将在第三章中叙述。

高出该物体安放表面的高度。第 I 个平行六面体的 6 个安放位置的势能随安放面而分成三组。质心最高的其势能最大, 即, 当它安放在它的 ab 面上(图 0-3)。第 II 个平行六面体只有两个能量不同的安放位置, 因为 a 边和 b 边长度相等。第 III 个立方体的全部 6 个面都相等, 因此, 只得到一个势能值, 而与安放在哪个面上无关。在此例中, 随着三个平行六面体的对称性依 $\text{I} < \text{II} < \text{III}$ 的次序提高, 不同的能级数目随之下降。每个能级的简并度(能量相等的状态数目)随对称性的提高而增加。

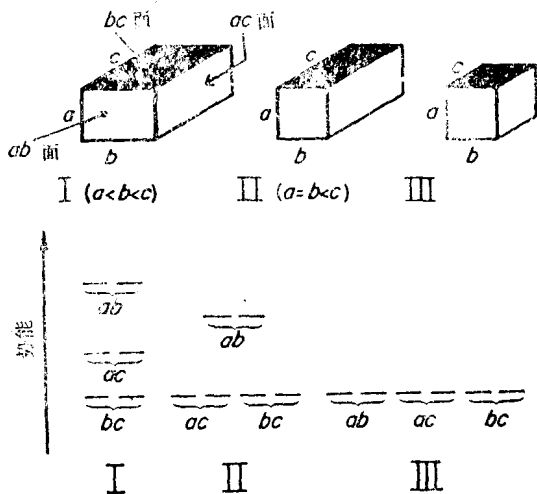


图 0-3 三个平行六面体。所有三个图形的 a 边长度是相等的。每个平行六面体的势能取决于安放在哪个面。质心越高, 势能越大。每个图形的能量相等的安放位置数目是该能级的简并度。例如第 II 个平行六面体的最低能级的简并度为 4。

这种趋向对于分子一般也是成立的。分子越是对称, 它具有的不同能级越少, 而这些能级的简并度就越大。所以, 对称性研究使本应处理的不同能级数目减少, 从而简化对某些问题的讨论。对称性甚至比这些更有威力, 因为它有助于我们决定哪些能级间的跃迁是可能的。也就是说, 即使光的能量正好适合于跨越分子的两个能级, 分子仍可能不吸收它。为使分子可吸收光, 有关状态的对称性必须是“匹配”的(以后将要讨论的方式)。选律(告知我们哪些跃迁是可能的)是对称性最重要的应用之一, 将在以后讨论。因为对称性应用贯穿于整个研究中, 我们要从分子对称性和利用这种对称性的工具——群论的讨论来开始。

第一章 群论基础

1-1 引言

振动光谱、分子轨道理论和电子光谱的处理要广泛应用分子的对称性。人们自然会问：“绝大多数分子是全然没有对称性的，而为什么对称性竟是如此重要？”尽管大多数所研究的分子就它们的整体而言确实不具什么对称性，然而许多分子有局部对称性。考虑图 1-1 中那个象征性大分子。整个分子不仅没有对称性，简直可以说是一团糟。但要是集中注意于被 4 个作近似正方形排列的氮原子所环绕的铁原子，就发现一个有用的局部对称性的区域。多数情况下，要理解该分子在这个区域的光谱性质，只需研究铁原子和它的 4 个最近邻即可。

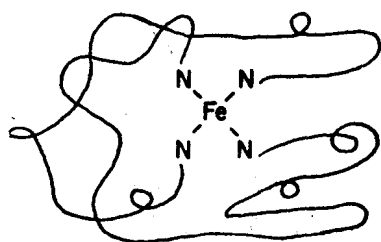


图 1-1 一个象征性大分子。

许多小分子确实具有实际的对称性，在试图了解大分子的性质之前，必须了解这些小分子的性质。比如，苯环不管是自由的苯分子还是结合在大分子中的苯基，它的许多性质差不多是相同的。假若利用苯的对称性，那么对自由苯的性质比较易于了解。这样，有关苯的了解就可转移到苯基取代物。

群论是应用对称性的数学工具。由于我们的目的是应用群论于化学，所以，我们将按此目标来进行讨论，而不强调数学的严格性。

1-2 对称操作和分子

一个算符是一种符号，它告诉你对于在它后面的事物要作什么。例如，“ d/dx ”告诉你对某数学式取 x 的导数。在本书中，我们要处理的是进行诸如“旋转分子 180° ”这些事情的算符。

对称操作是一个动作，分子通过该动作转为等价于原取向的新取向。例如，考虑图 1-2 中的平面形 BF_3 分子的三重旋转。若我们能标明三个氟原子，我们就能说出分子所经历的动作。但因为无法标记它们，所以第二个构型完全等价于第一个构型。

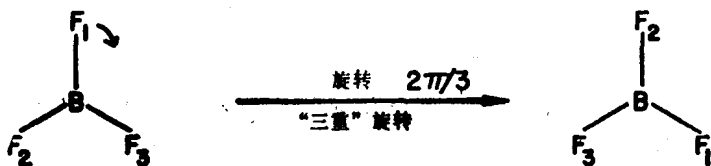


图 1-2 BF_3 的三重旋转。

对称元素是赖以进行对称操作的点、线或面。在 BF_3 的例子中，我们所用的对称元素是垂

直于分子平面的通过 B 原子的轴,绕该轴完成三重旋转。

我们要用的对称操作有 5 种:

1. 最简单的操作是恒等操作,通常用符号“E”表示。这种符号告诉你它对分子什么也没有做。我们需要恒等操作只是为了满足群的数学条件。

2. 通过平面的反映以希腊字母“ σ ”标记。例如,图 1-3 中的锥形分子 F_2SO 有一个 σ 面,也称作“镜面”,它通过氧和硫原子并平分 FSF 角。通过该平面的反映使两个氟原子交换。

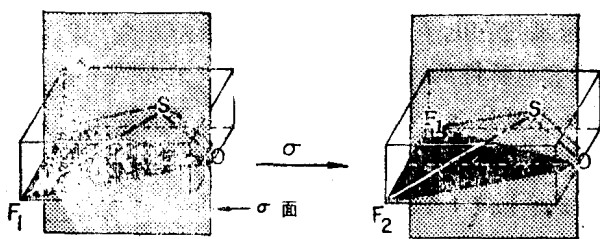


图 1-3 具有一个镜面的 F_2SO 。

要是所得之图形进行第二次 σ 操作,我们又得到原图形,意即两次接连的反映没有净效果。我们用 $\sigma \cdot \sigma$ 或 σ^2 标记这两个连续的操作,并写成算符方程 1-1:

$$\sigma \cdot \sigma = \sigma^2 = E \quad (1-1)$$

当我们写两个操作的乘积时,应理解为先进行右边的操作。在 1-1 式的情况下,因两个操作相同故没有什么区别。但对于两个不同的操作 $X \cdot Y$,则指先进行 Y 操作。乘积 $X \cdot Y$ 不一定等于 $Y \cdot X$ 。若两个操作的乘积与乘法次序无关,(即 $X \cdot Y = Y \cdot X$)则称为对易。若两个操作的乘积等于恒等操作则称互为逆操作。因此, σ 是它本身的逆操作。

3. 绕轴的旋转以 C_n 标记。 C 就是表示包括一个旋转,而下标 n 则告诉我们完成一完全旋转 2π 的分数。图 1-2 中在 BF_3 分子上的旋转 120° ,称为 C_3 旋转。图 1-4 中四方平面分子 $PtCl_4^{2-}$ 的 90° (或 4 重)旋转写作 C_4 。

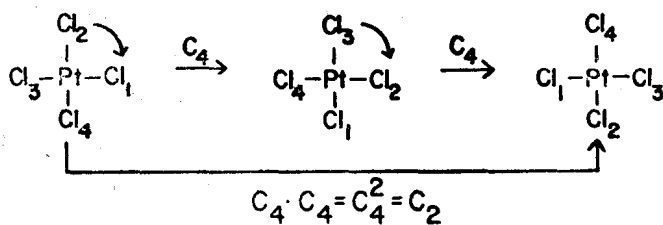


图 1-4 $PtCl_4^{2-}$ 的四重旋转。

只要连续旋转的方向相同,那么绕哪个方向旋转是没有差别的。为求得一致,在本书中为 C_n 选定顺时针旋转方向。连续两个 C_4 操作与 C_2 操作相同(图 1-4)。

$$C_4 \cdot C_4 = C_4^2 = C_2 \quad (1-2)$$

4 个 C_4 操作产生原构型

$$C_4^4 = E \quad (1-3)$$

一般 $C_n^n = E$ 。什么是 C_4 的逆操作? 它必定是 C_4^3 , 因为

$$C_4^3 \cdot C_4 = C_4^4 = E \quad (1-4)$$

C_4^3 的净效果正是 C_4 的反方向旋转(图 1-5)。

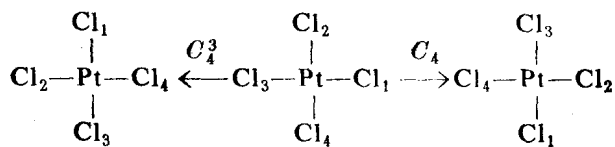


图 1-5 C_4^3 是 C_4 的反向 4-重旋转。

一般, C_n^m 的逆操作是 C_n^{n-m} 。例如,

$$(C_4)^{-1} = C_4^3$$

$$(C_7^2)^{-1} = C_7^5 \quad (1-5)$$

这里, 我们用上角标 -1 表示操作的逆操作。

4. 非真旋转是旋转操作后随即对垂直于旋转轴的平面的反映操作。看图 1-6 中的丙二烯分子 C_3H_4 , 它可内接在一长方体内, 每个 H 原子位于一个顶点上, 而分子的两端互相转过 90° 。在图 1-7 中先绕三个碳原子轴旋转 $2\pi/4$, 然后对通过中心碳原子的垂直于该轴的平面

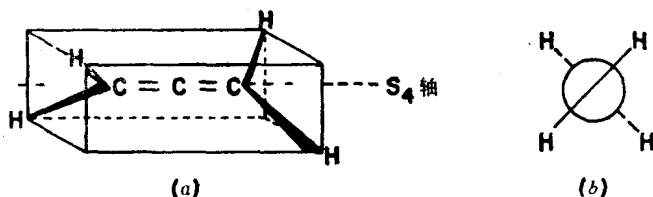


图 1-6 (a) 内接于一四方棱柱的丙二烯分子。
(b) 沿 S_4 轴观察。

作反映。该结果称为 S_4 非真旋转, 得到与该分子等价的构型。若 n 是偶数, S_n^n 的逆为 S_n^{n-m} 若 n 是奇数, 其逆则为 S_n^{2n-m} 。

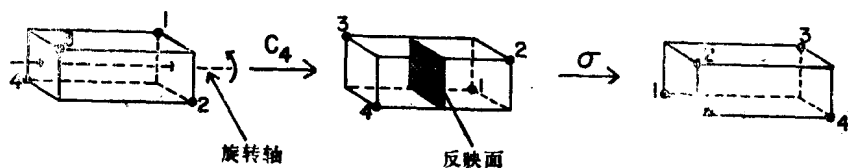


图 1-7 S_4 在丙二烯分子上的作用。每个黑球代表一个氢原子。

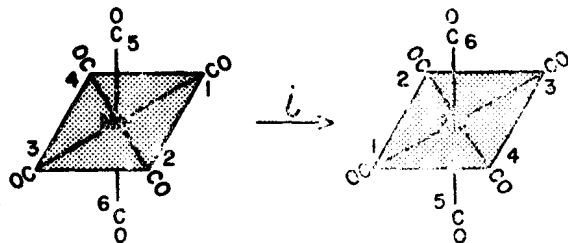


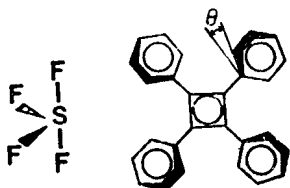
图 1-8 倒反对 $M(CO)_6$ 的作用。

5. 倒反是每个原子经过分子的中心并将它放置在分子的相对的一边。图 1-8 中所示是分子 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 的倒反操作的例子。倒反等价于 S_2 操作,但总是使用另外的符号“ i ”。

习 题

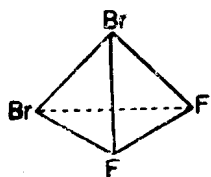
1-1 找出下列物质中的全部对称元素, PtCl_4^{2-} (四方平面形), 乙烯, SF_6 (结构见下图), 环丙烷, *p*-二氟代苯和以下列构象存在的四苯基环二丁烯。

(在本例和以后的例证中, 楔形线代表来自纸面平面以外的键, 而虚线表示来自纸面下面的)

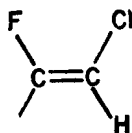


(在此图中, 每个苯基组对于纸面作 θ 角倾斜)

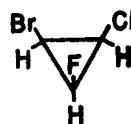
1-2 具有镜面、倒反中心或非真旋转轴分子没有旋光性, 而不具有这些对称元素的则有旋光性。应用



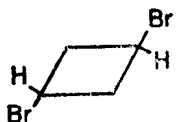
(a)



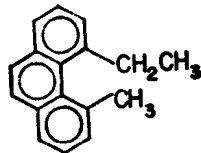
(b)



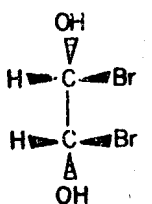
(c)



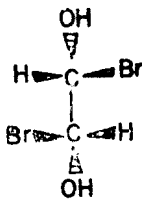
(d)



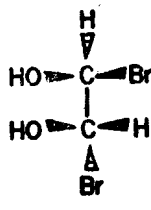
(e)



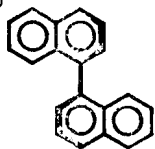
(f)



(g)



(h)



(i)

(溶液中的化合物(i)绕中央 C—C 的旋转约需 10 小时。主要参考资料请见 K. R. Wilson 和 R. E. Pincock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1474 [1975])

这些判据,判断下列分子中哪些是旋光性的? 对于哪些非旋光性的分子,指出分子中存在的使分子无旋光性的对称元素。

1-3 群

应用于任何具体分子的对称操作集合具有数学上群的性质。我们现在定义一个群及它的某些性质,应用抽象符号 Big Bear(B)、Cable(C)、Temecula(T)、Arrowhead(A)、Gorgonio(G)和 Juliet(J)。只要当它们作用于某一事物,它们总是服从数学群的性质。当 G 作用于一个分子,然后 T 再作用于它,其结果与 C 单独作用于该分子相同,我们用 1-6 式表示这一关系。

$$T \cdot G = C \quad (1-6)$$

若 A 作用于一分子,然后再用 J 作用,其结果与用 T 单独作用于该分子相同,则

$$J \cdot A = T \quad (1-7)$$

这一方程表示 A 在 J 之前作用。表 1-1 确定了该群的运算。读该表时先从顶上一行中找出第一个算符,然后在左边一列中找出第二个算符。例如,先由 J 继由 T 的乘积操作等于 A 单独操作。在表上 J 之下方和从 T 横向找得 A 。

表 1-1 群乘法表

	B	C	T	A	G	J
B	B	C	T	A	G	J
C	C	B	J	G	A	T
T	T	G	B	J	C	A
A	A	J	G	B	T	C
G	G	T	A	C	J	B
J	J	A	C	T	B	G

每个群有四项性质:

1. 群必定存在一个恒等算符(E),它与其余算符对易,并使它们保持不变。术语“对易”意即与乘法次序无关。 B 是恒等算符,因为 B 与任何算符的乘积就是那个相乘的算符。例如, $B \cdot C = C$ 。同样地 $C \cdot B = C$ 。虽然 B 没有更多的作用,但它是该群必要的部分。

2. 任何两个算符的乘积必定还是该群的一员。例如, $C \cdot T = J$,而 J 确是该群的一员。还有 $J \cdot J = G$, G 也是该群的成员。

3. 乘法是缩合的,意即只要不颠倒操作的顺序,可以随心所欲地组合那些操作,即 $A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C = J$ 。例如,将第一个乘积运算出来,先计算括号里的乘积:

$$A \cdot (B \cdot C) = A \cdot (C) = J \quad (1-8)$$

你们自己应利用表 1-1 证明第二种组合最后也给出 J 的结果。虽然乘法必定是缩合的,但它不必对易。例如 $A \cdot C \neq C \cdot A$ 。若一个群的乘法总是对易的,那么它称作阿贝尔(Abel)群。

4. 群的每个算符必定存在逆算符(也称倒易算符)。一算符和它的逆算符的乘积是恒等算符。任何算符和它的逆算符必定对易。

$$Z \cdot Z^{-1} = Z^{-1} \cdot Z = E \quad (1-9)$$

在此群中, G 和 J 互为逆算符,

$$G \cdot J = J \cdot G = B \equiv E \quad (1-10)$$

每个算符都有一个逆算符, 恒等算符总是它本身的逆。

子群是群内的群, 例如 B 和 C , 它们的乘法表为: B 和 C 具有定义群的四项性质。 B 和 T

	B	C
B	B	C
C	C	B

也组成一个子群。同样 B 和 A 也是一个子群。这些全都称为 2 阶 (order) 子群, 因为它们有两个成员。 B 、 G 和 J 是一个 3 阶子群。 请注意, 恒等算符 B 是所有子群的一个成员, 正如性质

	B	G	J
B	B	G	J
G	G	J	B
J	J	B	G

(1) 所指明的, 它必须如此。 B 单独构成一个 1 阶子群。 任何子群的阶必定是主群阶的整除数。 我们的 6 阶群可以具有阶为 $6/2=3$, $6/3=2$, 6 或 $6/6=1$ 的子群。 虽然这些是仅有的可能子群的阶, 但并不一定所有 6 阶群都有这些子群。

相似变换定义为连续应用 Z 、 X 和 Z^{-1} 三个算符, 这里 X 和 Z 是任意操作。

$$Z^{-1} \cdot X \cdot Z = Y \quad (1-11)$$

这里称 X 和 Y 通过相似变换相联系。 因此, 它们称为共轭。 G 和 J 是共轭的, 因为

$$C^{-1} \cdot G \cdot C = J \quad (1-12)$$

要看清楚这一点, 首先从表 1-1 注意到 $C^{-1} = C$ 。 于是

$$\begin{aligned} C^{-1} \cdot (G \cdot C) &= C \cdot (G \cdot C) \\ &= C \cdot (T) \\ &= J \end{aligned} \quad (1-13)$$

每当 $Z^{-1} \cdot X \cdot Z = Y$, 我们应能求得另一个算符 W , 可使 $W^{-1} \cdot Y \cdot W = X$ 。 欲求出 W , 只要进行一些代数运算。 首先, 我们用 Z 左乘方程式 1-11 两边:

$$(Z \cdot Z^{-1}) \cdot X \cdot Z = Z \cdot Y \quad (1-14)$$

然后再用 Z^{-1} 右乘方程式 1-14 两边:

$$(Z \cdot Z^{-1}) \cdot X \cdot (Z \cdot Z^{-1}) = Z \cdot Y \cdot Z^{-1} \quad (1-15)$$