

研究生教学用书

教育部学位管理与研究生教育司推荐

高等无机化学

Advanced Inorganic Chemistry

陈慧兰 主编

高等教育出版社

研究生教学用书

教育部学位管理与研究生教育司推荐

高等无机化学

Advanced Inorganic Chemistry

陈慧兰 主编

高等教育出版社

内容提要

《高等无机化学》是2003年入选教育部研究生用书的教科书之一。为了适应科学技术蓬勃发展的新形势和21世纪培养现代化人才的新要求,本书是在其前身《理论无机化学》(高等教育出版社,1989)的基础上重新编写出版的。

本书是作者多年来从事高等无机化学教学的总结,从现代理论的角度来讨论无机化学的某些重要课题。重点阐明新型无机化合物的结构、成键和反应性;增加了反映当今世界无机化学及相关学科的发展趋势和动态,如无机化学与材料科学和生命科学之间的交叉、渗透;分子间的相互作用以及超分子化学等相关领域的新知识和新内容。本教材包含对称性和群论、无机立体化学、配体场理论和无机物的光谱、磁性;无机反应机理、有机过渡金属化合物、硼烷及碳硼烷衍生物、过渡金属簇合物和无机固体化学,以及生物无机化学等八章内容。

本书可作为综合性大学、师范大学化学专业高年级学生和研究生教材,也可供化学教师和从事无机化学的科研人员等参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等无机化学/陈慧兰主编. —北京:高等教育出版社,2005.6

ISBN 7-04-016766-2

I. 高... II. 陈... III. 无机化学—研究生—教材 IV. O61

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第037807号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 应丽贞 封面设计 李卫青 责任绘图 尹莉
版式设计 史新薇 责任校对 杨雪莲 责任印制 朱学忠

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	北京蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
印 刷	北京鑫海金澳胶印有限公司		http://www.landraco.com.cn
开 本	787×1092 1/16	版 次	2005年6月第1版
印 张	28	印 次	2005年6月第1次印刷
字 数	680 000	定 价	35.30元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 16766-00

序 言

无机化学是研究无机物质的组成、性质、结构和反应的科学。早期的无机化学主要是围绕着周期表,从事各种元素无机化合物的提取、制备、性质、应用和宏观规律的研究。

学科的发展依赖于高新科学技术的需求渗透和学科本身内在的进步创新。从第二次世界大战后,以美国为发展原子能技术而实行的所谓曼哈顿计划及20世纪50年代初金属有机配合物二茂铁的合成及其夹心结构的确定为契机,使得无机化学进入了一个新的“复兴时期”,从而出现了很多新的反应、新的方法、新的结构、新的概念和新的理论。

近代无机化学的发展显示了两个新趋势。一方面,在研究对象上由于无机化学和化学中其他学科的交叉,在广度上形成了金属有机化学、物理无机化学、固体无机化学、生物无机化学,特别是配位化学等新的学科领域;另一方面,在研究方法上由于和物理学、材料科学和生命科学的交叉而更为重视物理的理论工具和近代物理的实验技术,从而在深度上由宏观到微观对分子、簇合物、超分子、纳米、分子聚集体等层次的结构以及与高新技术密切相关的光电和信息材料等进行更深入的研究。

为反映当前学科前沿及发展趋势,以适应培养21世纪创新人才的要求,教育部遴选了一批新的研究生教材。陈慧兰教授主编的《高等无机化学》一书是在本科无机化学教学基础上,进一步反映了当前无机化学的基本趋势,也就理所当然地入选为该计划的优秀化学类教材之一。该书从现代理论的角度讨论无机化学的某些重要课题,重点阐明了几类新型无机化合物的结构、成键和反应性。

为便于教学,本书对于一些现代重要的化学理论,如群论、分子轨道理论、配体场理论等的讨论,主要采取定性的而不是定量的阐述。对本书提及的一些现代物理研究方法也只是侧重于它们在无机化学中的应用,而对它们的理论原理及推导不加赘述,详细地论述则可参考有关专著。本书的特点是选材新颖,陈述条理清楚,深入浅出,便于自学。讨论重要概念时多用具体实例引出,形成概念后再以实例加以说明。每章后均附有习题和参考资料,以启发同学和指导同学自学。颇为符合辩证法理论的教学方法。

本书的前身——《理论无机化学》(高等教育出版社,1989)及其讲义已在教学中使用了十多年;并且得到我国无机化学前辈戴安邦教授的指导和肯定。相信在此基础上修订、补充、重新出版的高等无机化学教材将为广大读者提供有益的帮助。

陈慧兰

南京大学

2005年5月

前 言

当前,各种新型无机化合物的合成以及化学与生命科学、材料科学之间的交叉渗透使无机化学的发展进入了一个新的时期,它要求无机化学家具备坚实的现代理论基础和掌握现代物理研究方法。因此,综合性大学无机化学专业的研究生教材必须适应这种新形势的要求。

本书的前身——《理论无机化学》是国内编写的第一本高等无机化学教材,由高等教育出版社根据国家教委理科教材选题规划出版(1989年)。该书问世以来在多所高校使用并取得了很好的反响,曾在1992年被评为第二届普通高校优秀教材奖。

为了适应科学技术蓬勃发展的新形势和21世纪培养现代化人才的新要求,针对国内高等无机化学类教材匮乏的现状,我们在《理论无机化学》的基础上修订和编写了本书,在南京大学研究生院的大力支持下申报了21世纪教育部研究生用书,于2003年入选为研究生的教科书,现重新由高等教育出版社负责出版。

本书由在科研、教学第一线的教师进行撰写。全书共八章,内容既包含基本概念和理论(1~4章);又反映当前无机化学的发展趋势和最新成果,尤其是在学科交叉方面的(5~8章)。因此,它不是原《理论无机化学》的简单重印,而是在保留其风格特点的基础上内容的更新和拓展。为此,删去了部分内容;重新改写固体化学;新增生物无机化学;充实新型无机化合物——过渡金属有机金属化合物、硼烷及其衍生物、过渡金属簇合物等新的进展;进行了文献的更新;增加了本学科有关的诺贝尔奖获奖者工作的介绍;在各章参考资料内容的组织上也更便利读者。

本书由陈慧兰教授负责全书的修订并撰写第一、二、五、六章;第三、四章采用原《理论无机化学》中余宝源老师编写的相关内容;段春迎教授和孙为银教授分别参加编写第七章和第八章。南京大学配位化学研究所罗勤慧教授和忻新泉教授进行了全面的审阅,提出了宝贵的意见和建议。此外,在本书的编写和出版过程中也得到了各个方面的大力支持,南京大学研究生院提供了本书电子版制作经费;配位化学研究所的郑丽敏、郑和根和无机教研室的王志斌、赵斌老师等也为本书的编写和出版做出了贡献;还有我们的博士和硕士研究生——张欣、张正华、张丙广、高燕、包建华和赵敏等为书稿的制图及文字输入付出了辛勤劳动。在此编者谨向他们表示衷心感谢。

由于时间和作者的水平有限,书中存在的缺点和错误敬请批评指正。

最后,衷心希望本次新编的《高等无机化学》研究生教材能够为读者提供学习高等无机化学有益的参考。

编者于2004年12月

目 录

序言	1	4. 键长	57
前言	1	5. 对该模型的评价	58
第一章 对称性和群论	1	§ 2.2 分子轨道方法(Walsh 方法)	60
§ 1.1 对称操作	1	1. AH_2 分子	60
1. 对称操作	1	2. AX 分子	63
2. 对称操作的乘积	5	§ 2.3 价键方法	66
§ 1.2 群论基本概念	8	1. 基本原理	66
1. 群的定义	8	2. 应用	69
2. 群的例子	10	§ 2.4 角重叠模型	72
3. 子群和类	12	1. 角重叠模型的原理	72
§ 1.3 分子的点群	13	2. 结构稳定化能和配合物的几何 构型	76
1. 含有一个 C_n 轴的分子的点群	13	§ 2.5 振动光谱测定无机分子的结构	80
2. 含有一个以上 C_n 轴的分子的 点群	16	1. 振动的对称性	80
3. 含有 ∞ 次转轴的分子的点群	18	2. 振动光谱推测 SF_4 的结构	83
4. 点群操作分类	18	3. 振动光谱推测 $Fe(CO)_5$ 的结构	85
§ 1.4 群的表示和特征标表	20	4. 振动光谱推测 SO_4^{2-} 的配位方式	85
1. C_{3v} 群对称操作对应的矩阵	21	§ 2.6 分子的流变性	88
2. 可约表示与不可约表示	23	1. 概述	88
3. 特征标表	25	2. 锥形和三角双锥形分子的流变 作用	89
§ 1.5 波函数和对称性	27	3. 高配位数分子的流变作用	90
1. 原子轨道作不可约表示的基	27	4. 有机金属分子的流变作用	91
2. 对称性匹配的线性组合	30	小结	94
3. 投影算符	31	参考资料	95
§ 1.6 群论的应用	35	习题	96
1. 多原子分子的分子轨道	35	第三章 配体场理论和无机物的光谱、 磁性	98
2. 八面体配合物的分子轨道	39	§ 3.1 配体场理论	98
3. 直积和分子的积分	44	1. 在配体场中轨道的分裂	98
小结	48	2. 弱场方法和强场方法	102
参考资料	48	3. 配体场分裂能和电子成对能	105
习题	48	4. 配体场稳定化能	109
第二章 无机立体化学	51	5. Jahn-Teller 效应	112
§ 2.1 价层电子对排斥模型	51	§ 3.2 d-d 光谱	115
1. 基本原理	51	1. Orgel 和 Tanabe-Sugano 能	
2. 对非过渡元素分子形状的预言	51		
3. 键角	55		

级图·····	115	1. 酸碱催化·····	166
2. 分裂能(Δ)和电子排斥参数(B)		2. 金属离子的催化·····	167
的计算·····	119	§ 4.7 在非水溶剂中的反应·····	169
§ 3.3 电荷迁移光谱·····	121	1. 非水溶剂的一般性质·····	170
§ 3.4 镧系和锕系元素的电子光谱·····	123	2. 碱性溶剂——液氨·····	170
§ 3.5 混合价光谱·····	126	3. 酸性溶剂——无水硫酸和氟	
§ 3.6 无机化合物的磁性·····	128	磺酸·····	175
1. 物质磁性的类型·····	128	4. 超酸溶剂体系·····	178
2. 磁化率和分子磁矩·····	128	5. 质子惰性溶剂·····	179
3. 轨道磁矩的贡献·····	131	小结·····	184
4. 自旋-轨道偶合对磁性的影响·····	133	参考资料·····	185
5. 铁磁性和反铁磁性·····	134	习题·····	186
小结·····	136	第五章 有机过渡金属化合物 ·····	188
参考资料·····	137	§ 5.1 有机金属化学基础知识·····	188
习题·····	137	1. 有机金属化学的范畴及其重	
第四章 无机反应机理 ·····	139	要性·····	188
§ 4.1 基本概念·····	139	2. 主族金属和过渡金属有机金属化	
1. 取代反应机理类型·····	139	合物的不同特点·····	189
2. 速率定律·····	140	3. 配体分类和电子数计算·····	191
3. 过渡态理论·····	141	4. 金属的氧化数·····	195
§ 4.2 八面体配合物的取代反应·····	142	§ 5.2 过渡金属羰基化合物·····	195
1. 配位水的取代反应·····	142	1. 概述·····	195
2. 水解反应·····	145	2. 18 电子规则·····	198
3. 异构化和外消旋作用·····	151	3. CO 的分子轨道和配位方式·····	200
§ 4.3 平面正方形配合物的取代反应·····	153	4. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 的键性质及分子轨道	
1. 取代机理·····	153	处理·····	201
2. 进入配体和离去配体的影响·····	154	5. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 的分子轨道·····	204
3. 反位效应·····	155	§ 5.3 类似羰基的有机过渡金属化	
§ 4.4 电子转移反应·····	156	合物·····	204
1. 外层反应·····	157	1. 分子氮配合物·····	204
2. 内层反应·····	158	2. 亚硝酰基配合物·····	212
3. 电子转移的 Marcus 理论·····	159	§ 5.4 不饱和链烃配合物·····	214
4. 双电子转移反应·····	161	1. 不饱和链烃 π 配合物的结构·····	215
5. 非补偿反应·····	162	2. 成键模型·····	219
§ 4.5 主族元素的反应·····	163	§ 5.5 夹心型配合物·····	221
1. 取代反应·····	163	1. 铁茂·····	222
2. 加成-消去反应·····	163	2. 其他金属茂·····	230
3. 交换反应·····	164	3. 二苯铬·····	235
4. 氧化还原反应·····	164	4. 环辛四烯铀·····	237
5. 自由基反应·····	165	§ 5.6 有机金属化合物的催化·····	239
6. 定时反应·····	165	1. 基本反应类型·····	239
§ 4.6 催化反应·····	166	2. 实例·····	240

小结	243
参考资料	244
习题	245

第六章 硼烷及其衍生物和过渡金属

簇合物	247
§ 6.1 硼烷和碳硼烷	247
1. 硼烷的分类和结构	247
2. 硼烷结构的核磁共振研究	250
3. 碳硼烷	251
4. 硼烷的电子结构和分子轨道 处理	254
§ 6.2 多面体骨架电子对理论	258
1. Wade 规则	258
2. $4n-F$ 规则	260
§ 6.3 过渡金属碳硼烷	264
1. 合成	264
2. 与环戊二烯过渡金属配合物的 比较	266
3. 新的研究进展	270
§ 6.4 过渡金属羰基簇	274
1. 概述	274
2. 过渡金属多核羰基簇的结构	275
3. 羰基的流变性	286
4. 18 电子规则及 Wade 规则的 应用	291
5. 簇价分子轨道方法	294
§ 6.5 过渡金属卤素簇	297
1. 双核卤素簇	298
2. 三核卤素簇	300
3. 六核卤素簇	302
§ 6.6 金属簇的反应	305
1. 金属簇骨架不变的反应	306
2. 金属簇骨架改变的反应	307
3. 金属簇的本质不变的反应	308
4. 金属簇的氧化加成反应	308
§ 6.7 金属簇化合物的催化	310
1. 金属簇的均相催化	310
2. 金属簇的多相催化	314
小结	315
参考资料	315
习题	317

第七章 无机固体化学

§ 7.1 无机固体的结构类型	319
1. 离子固体	321
2. 偏离简单离子结构的固体	323
3. 共价固体和混合固体	326
4. 金属	327
§ 7.2 固体的缺陷结构与非整比化 合物	331
1. 基本概念	331
2. 非整比铜酸盐化合物与氧化物 高温超导体	333
3. 钙钛矿锰酸盐的巨磁电阻效应	336
4. 无机固体发光材料	338
§ 7.3 无机固体电解质	340
1. AgI 和 Ag^+ 离子导体	343
2. $\beta-Al_2O_3$	344
3. 稀土固体电解质	345
4. ZrO_2	346
5. 探索新的固体电解质	347
§ 7.4 包含化合物	347
1. 分子包含物	348
2. 夹层化合物	349
3. 一维管道包含物	353
4. 小分子晶格包含物	355
§ 7.5 无机固相反应	360
1. 固相反应的特点	360
2. 低热固相反应	363
3. 化学迁移反应	365
小结	367
参考资料	367
习题	369
第八章 生物无机化学	370
§ 8.1 概述	370
1. 必需元素与有毒元素	370
2. 金属酶和金属蛋白	372
3. 金属药物	374
4. 稀土生物无机化学	376
§ 8.2 碱金属及碱土金属的生物无机 化学	378
1. 离子泵和离子载体	378
2. 叶绿素和光合作用	380

3. 钙调蛋白·····	382	3. 碱性磷酸酯酶·····	400
§ 8.3 天然氧载体·····	382	4. 铜锌超氧化物歧化酶·····	401
1. 血红蛋白、肌红蛋白·····	382	§ 8.7 固氮酶·····	403
2. 蚯蚓血红蛋白·····	386	§ 8.8 辅酶 B ₁₂ ·····	406
3. 血蓝蛋白·····	386	§ 8.9 与生物无机化学相关的 Nobel 奖介绍·····	410
§ 8.4 电子传递蛋白·····	388	小结·····	411
1. 细胞色素 c·····	388	参考资料·····	411
2. 铁硫蛋白·····	389	习题·····	412
3. 质体蓝素——I 型铜蛋白·····	392	附录一 化学上重要点群的特征标表·····	413
§ 8.5 含铁加氧酶·····	393	附录二 Tanabe-Sugano 能级图·····	425
1. 细胞色素 P-450·····	394	附录三 离子半径·····	427
2. 甲烷单加氧酶·····	395	附录四 金属的某些物理常数·····	432
3. 双加氧酶·····	396	附录五 在液氨中的还原电位(25℃)·····	435
§ 8.6 含锌酶·····	396	附录六 本书中常用缩写符号·····	438
1. 碳酸酐酶·····	397		
2. 羧肽酶·····	399		

第一章 对称性和群论

对称性存在于一切事物之中,分子也不例外。

无机化学研究无机分子的电子组态、空间结构、化学键类型,阐明它们的光、电、磁等物理性质以及化学反应性。现代量子理论及现代物理研究方法推动了无机化学的发展,但是目前还不可能得到描述在分子中的电子行为的精确波函数。实验观察到许多分子具有一定的对称性,考虑分子的对称性或许能得到分子波函数的某些信息,事实上,利用对称性能将波函数分类,有助于解决化学键和分子结构的问题。波函数与对称性是通过群论来联系的,本章要介绍对称性和群论的基本概念,如对称操作,对称点群,群的表示理论以及群论应用的实例。

§ 1.1 对称操作

1. 对称操作

对称操作是使物体作一种运动,完成这种运动之后,物体的每一点都与物体原始取向时的等价点(或可能是同样的点)相重合。

例如在两维笛卡儿坐标轴上离原点±1单位有以下4个点[图 1-1 (a)],我们可以通过一定的动作,使这些点的位置改变,如将它们绕着原点逆时针方向转 90° ,这时点1到了点2,点2到了点3,点3到了点4的位置[图 1-1 (b)],它们离开原点都有相同的距离,通过旋转一定的角度可以完全重合,因此这些点称为等价点(equivalent point),这样的动作——绕原点的转动——就称为对称操作(symmetry operation)。

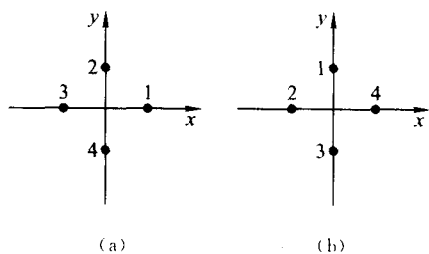


图 1-1 笛卡儿坐标平面内的等价点

通过上面的例子看到,假如我们记下物体在完成一个运动前的位置和取向以及在运动后的位置和取向,如果这两个位置和取向是不可区分的话,这种运动就是对称操作,而与原始构型不可区分的构型就称为等价构型(equivalent configuration)。

对于分子来说,对称操作就是使分子中的原子改变位置的操作。经过这种操作除了交换原子,分子的构型不变。例如将 H_2O 分子放在 yz 平面内, z 轴平分角 HOH 。作绕 z 轴转动 180° 的操作,结果氧原子不动,两个氢原子交换位置,因为氢原子完全是等同的,得到的构型与原来的构型没有区别,所以绕 z 轴转动 180° 的操作使 H_2O 分子达到它的等价构型,该操作即称为对称操作。

在分子中常遇到的对称操作有转动、反映、反演和非真转动。

(1) 转动

转动(rotation)是将分子围绕一个轴转动 $\frac{2\pi}{n}$ 弧度产生它的等价构型,作 n 次这样的转动能与

原来的构型相重合。这个轴称为 n 次转轴。H₂O 分子中绕 z 轴转动 180° 的操作就属于这类对称操作, z 轴为 2 次转动轴。又如图 1-1 的 4 个点绕垂直于 xy 平面的 z 轴先转 $90^\circ \left(\frac{2\pi}{4} \right)$, 第一次得到等价构型, 再转 $90^\circ \left(\frac{2\pi}{4} \right)$, 第二次也得到它的等价构型, 连续转动 4 次, 共 $360^\circ (2\pi)$, 图形完全复原, 因此 z 轴是 4 次(或 4 重)转轴。绕 z 轴转动 360° 的操作相当于恒等操作(identity operation), 常用符号 E 表示。

转动可以逆时针方向进行, 也可以顺时针方向进行。顺时针方向转动 ϕ 角就相当于逆时针方向转动 $2\pi - \phi$ 角。

对于 n 重转轴常用 C_n 表示, 转动 $2\pi/n$ 弧度的动作用 C_n^1 表示, 有的书中也用 C_n 表示, 连续完成 m 次转动 $2\pi/n$ 的动作用符号 C_n^m 表示, 通常 $C_n^n = E$ (不动),

$$C_n^{n+1} = C_n^1, \quad C_n^{n+2} = C_n^2, \dots \quad (1-1)$$

(2) 反映

分子的反映(reflection)操作是将分子中的原子对通过分子的某个平面作垂直线, 将该线向相反方向延长相等的距离, 得到了该原子的等价点。这时原子从平面的一侧到了另一侧, 但刚好与它等价的原子相重合。例如 H₂O 分子就有两个这样的反映操作, 其中一个经分子所在的 yz 平面, 另一个经 xz 平面。前一个反映操作的结果氧和氢原子都不动, 构型与原来完全相同; 后一个反映操作的结果氧原子不动, 两个氢原子交换位置, 得到了等价构型。如图 1-2 所示。

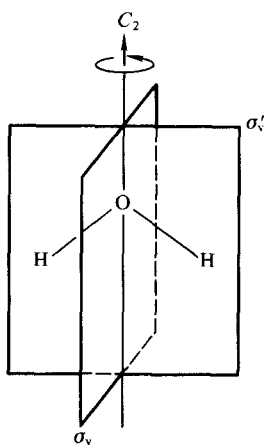


图 1-2 H₂O 分子的对称操作

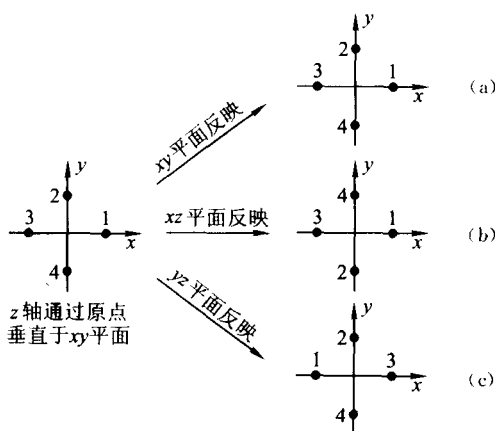


图 1-3 反映操作示意图

图 1-1 中的点 1, 2, 3, 4 经 xy 、 xz 和 yz 平面的反映操作后, 位置的改变如图 1-3 所示。反映操作必定通过反映面(或对称面), 它们用符号 σ 表示, 分子中的反映面有三类: σ_v 、 σ_h 和 σ_d , 通过 C_n 轴的反映面称为 σ_v 反映面(vertical); 与分子的 n 重主轴垂直的反映面称为 σ_h 反映面(horizontal); 包含主轴并平分垂直于主轴的两个二重轴的夹角的平面称为 σ_d 反映面(dihedral)。反映操作也用 σ 表示, 连续应用 n 次 σ 操作的对称动作用 σ^n 表示, 很容易证明:

$$\sigma^n = E \text{ (当 } n \text{ 为偶数时)} \quad (1-2)$$

$$\sigma^n = \sigma \text{ (当 } n \text{ 为奇数时)}$$

直角坐标系中任意一点 (x, y, z) 经过反映操作后有如下结果:

$$\begin{aligned} \text{经 } yz \text{ 平面反映: } \sigma_{yz}(x, y, z) &= (-x, y, z) \\ \text{经 } xz \text{ 平面反映: } \sigma_{xz}(x, y, z) &= (x, -y, z) \\ \text{经 } xy \text{ 平面反映: } \sigma_{xy}(x, y, z) &= (x, y, -z) \end{aligned} \quad (1-3)$$

(3) 反演

分子中所有的原子通过一个点反映的操作称为反演(inversion),该点称为对称中心(center of symmetry)。反演操作将两个等价点连接在一条直线上,它们到对称中心的距离相等。如图 1-1 中的四个点,经原点反演后,点 1,3 交换位置,2,4 也交换位置,互到达等价点。

直角坐标系中任意一点 (x, y, z) 经原点反演后变为 $(-x, -y, -z)$,这时原点为对称中心。原子轨道也有对称中心,s 和 d 轨道是中心对称的;p 和 f 轨道是中心反对称的(图 1-4)。具有对称中心的无机分子如 H_2O_2 (反式平面型), N_2F_2 (反式平面型)以及 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 等,这些分子的形状如图 1-5 所示。

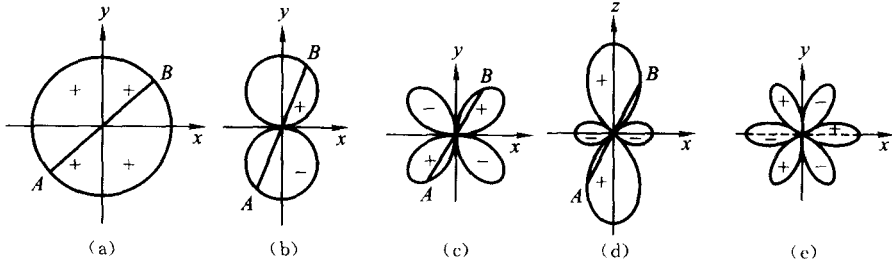


图 1-4 原子轨道角度波函数

(a) s 轨道;(b) p 轨道;(c) d_{xy} 轨道;(d) d_{z^2} 轨道;(e) f_{xyz} 轨道

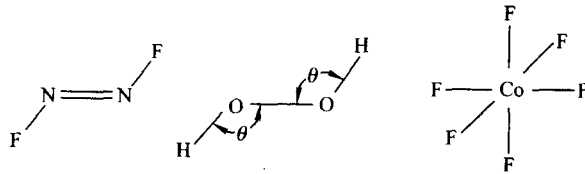


图 1-5 具有对称中心的无机分子

反演操作用符号 i 表示,对称中心也用同样的符号表示。显然经过两次反演操作后图形复原,因此

$$i^2 = E$$

且当 n 为偶数时

$$i^n = E \quad (1-4)$$

当 n 为奇数时

$$i^n = i$$

(4) 非真转动

非真转动 (improper rotation) 是首先转动然后通过垂直于转动轴的平面反映的一种操作, 也可以先对垂直于转动轴的平面反映然后再转动, 该操作是一种复合的对称操作。如果 C_n^1 表示绕 n 重轴的一次转动, σ_h^1 表示垂直于转动轴的平面反映, 则 S_n^1 表示绕 n 次轴的一个非真转动,

$$S_n^1 = C_n^1 \sigma_h^1 = \sigma_h^1 C_n^1 \quad (1-5)$$

S_n 与 C_n 和 σ_h 操作的顺序无关。

显然, 若独立地存在一个 C_n 轴和一个垂直于它的 σ_h 平面, 那么就存在 S_n 轴, 如图 1-1 中的 z 轴既是 C_4 转轴又是 S_4 非真转轴, 又如 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子有一个 C_4 轴和一个 σ_h 平面, 而且还存在一个 S_4 轴(与 C_4 轴重合, 见图 1-6)。

然而更重要的是当分别地既不存在 C_n 轴也不存在垂直的 σ_h 平面时, S_n 也可以存在。例如, 正四面体形状的 SiF_4 分子, Si 在中心, 4 个 F 在四面体的顶点, 这个分子既不存在独立的 C_4 轴, 也不存在独立的 σ_h 平面, 但是对它先进行 C_4^1 转动操作再进行对 σ_h 平面的反映或先进行 σ_h 平面的反映, 再进行 C_4^1 转动操作, 都得到与原来等价的构型(图 1-7), 因此 SiF_4 分子存在一个 S_4 轴, 它与外接立方体的 C_4 轴重合。

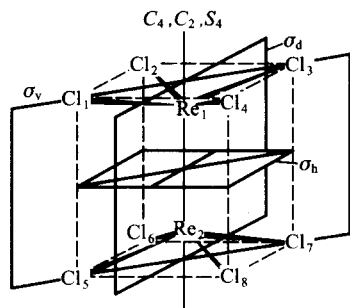


图 1-6 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 的 S_4 轴

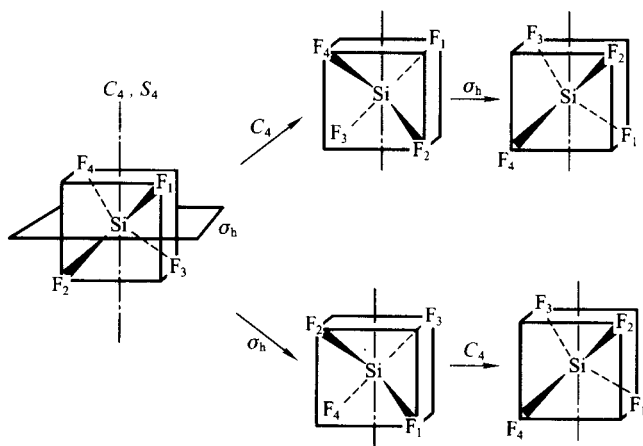


图 1-7 SiF_4 分子中 S_4 操作示意图

由 S_n 轴可产生一组操作 $S_n^1, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^m, \dots, S_n^{n-1}, \dots, S_n^n$ 表示进行 1 次 σ_h 操作和 1 次 C_n 操作; S_n^2 表示进行 2 次 σ_h 操作和 2 次 C_n 操作, S_n^m 表示进行 m 次 σ_h 操作和 m 次 C_n 操作。当 m 为偶数时, 因 $\sigma_h^m = E$, 因此 $S_n^m = C_n^m$, 而 n 为奇数时, 因 $\sigma_h^m = \sigma$, 因此 $S_n^m = C_n^m \sigma$ 。至于 S_n^m 操作是否等

于 E 操作也取决于 n 是奇数还是偶数,我们分别以 $n=4$ 和 $n=5$ 为例进行讨论,当 $n=4$ 时,产生操作如下:

$$\begin{aligned} S_4^1 &= C_4^1 \sigma_h \\ S_4^2 &= C_4^2 \sigma_h^2 = C_2 \\ S_4^3 &= C_4^3 \sigma_h^3 = C_4^3 \sigma_h \\ S_4^4 &= C_4^4 \sigma_h^4 = E \end{aligned}$$

因此 n 为偶数时, $S_n^n = E$, 并且一个偶数阶 S_n 轴的存在,必定亦存在一个 $C_{n/2}$ 轴。当 $n=5$ 时,产生操作如下:

$$\begin{aligned} S_5^1 &= C_5^1 \sigma_h \\ S_5^2 &= C_5^2 \sigma_h^2 = C_5^2 \\ S_5^3 &= C_5^3 \sigma_h^3 = C_5^3 \sigma_h \\ S_5^4 &= C_5^4 \sigma_h^4 = C_5^4 \\ S_5^5 &= C_5^5 \sigma_h^5 = \sigma_h \\ S_5^6 &= C_5^6 \sigma_h^6 = C_5^6 = C_5^1 \\ S_5^7 &= C_5^7 \sigma_h^7 = C_5^7 \sigma_h = C_5^2 \sigma_h \\ S_5^8 &= C_5^8 \sigma_h^8 = C_5^8 = C_5^3 \\ S_5^9 &= C_5^9 \sigma_h^9 = C_5^9 \sigma_h = C_5^4 \sigma_h \\ S_5^{10} &= C_5^{10} \sigma_h^{10} = C_5^{10} = E \end{aligned}$$

因此奇数阶的非真转轴共产生 $2n$ 个操作,并且只有 S_n^{2n} 才相当于 E 操作。

小结:分子存在四种基本的对称操作:转动、反映、反演和非真转动(还存在这四种对称操作的乘积,即复合的对称操作),这些操作是借助于一定的轴、平面或点才能进行的,我们把这些直线、平面或点称为**对称元素**(symmetry element),因此对称元素实质上是与对称操作直接有关的一些几何实体,对称元素和相应的对称操作列于表 1-1。

表 1-1 对称元素和对称操作

对称元素	对称操作	符号
1. 平面	平面中的反映	σ
2. 对称中心	通过对称中心的反演	i
3. 真轴	绕轴的一次或多次转动	C_n
4. 非真轴	非真转动:转动之后在垂直于转动轴的平面中反映或其相反操作	S_n

2. 对称操作的乘积

上节讨论了分子存在的几种对称元素和对称操作,若对分子连续使用多种对称操作会产生什么样的结果呢?已经知道对分子先进行转动操作和接着进行与该轴垂直的平面的反映操作(或先反映后转动),其结果相当于另一种对称操作——非真转动,因此当选用某一种对称操作得到的结果与连续运用其他两种(或多种)对称操作时相同,则该操作称为其他两种(或多种)对称

操作的乘积(products of symmetry operations),对称操作的乘积有以下几种情况:

(1) 绕同一个轴的两个转动操作的乘积

若绕 C_n 轴的两个转动操作 C_n^m 和 $C_n^{m'}$ 相乘,则相当于绕该轴作 $C_n^{m+m'}$ 转动操作,即

$$C_n^{m'} \cdot C_n^m = C_n^{m+m'} \quad (1-6)$$

例如 NH_3 分子的三个氢原子绕通过氮原子的 C_3 轴转动 $2\pi/3$ 弧度的操作和绕该轴转动 $4\pi/3$ 弧度的操作的乘积(即先转动 $2\pi/3$,再转动 $4\pi/3$)相当于绕该轴转动 2π 的操作,即

$$C_3^2 \cdot C_3^1 = C_3^3$$

因此两个转动操作的乘积仍是转动。

(2) 两个反映操作的乘积

NH_3 分子有三个反映面 $\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$,它们分别通过 $C_3(z)$ 轴和三个 N—H 键(图 1-8),其中任意两个 σ_v 操作的乘积相当于一个绕 C_3 轴的转动操作。例如先对通过 H_1 原子的 σ_v 平面反映,结果 H_1 不动而 H_2 和 H_3 交换位置,接着再对 σ'_v 平面进行反映,这时 H_3 不动, H_1 和 H_2 交换位置(如图 1-9 所示),而将 3 个 H 原子绕 $C_3(z)$ 轴逆时针方向转动 $2\pi/3$ 弧度,可以得到同样的结果,因此

$$\sigma'_v \cdot \sigma_v = C_3^1(z) \text{ (逆时针方向转动)}$$

或

$$\sigma'_v \cdot \sigma_v = C_3^2(z) \text{ (顺时针方向转动)}$$

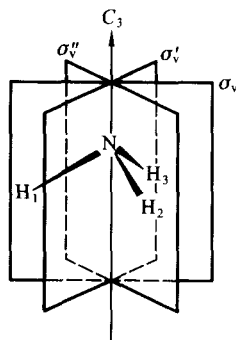


图 1-8 NH_3 分子的对称操作

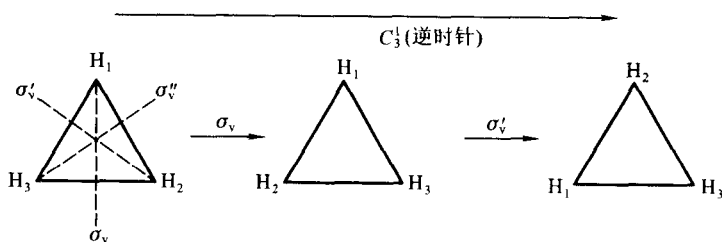


图 1-9 NH_3 分子中 $\sigma'_v \cdot \sigma_v = C_3^1(z)$ 示意图

一般情况下两个夹角为 θ 的反映面的反映操作的乘积是绕平面交线为轴的转动 2θ 的操作(这可以用几何来证明),所以对于 NH_3 分子,两个 σ_v 平面的夹角为 $2\pi/3$,它们的乘积相当于绕 C_3 轴转动的操作,

$$2 \times \frac{2\pi}{3} = \frac{4\pi}{3}$$

H_2O 分子也同样, σ_{xz} 和 σ_{yz} 反映操作的乘积相当于绕 C_2 轴转动的操作,即 C_2 操作,

$$2 \times \frac{\pi}{2} = \pi$$

因此

$$\sigma_{xz} \cdot \sigma_{yz} = C_2(z)$$

(3) 转动操作和反映操作的乘积

对于 NH_3 分子先进行 σ_v 平面的反映, 再进行 C_3 操作, 相当于 σ'_v 平面反映的操作, 结果如图 1-10 所示。

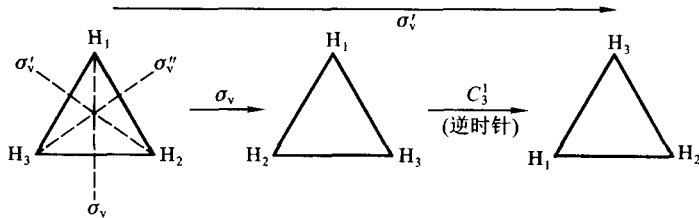


图 1-10 NH_3 分子中 $C_3\sigma_v = \sigma'_v$ 示意图

因此

$$C_3\sigma_v = \sigma'_v \text{ (逆时针方向转动)}$$

同样也有

$$C_3\sigma'_v = \sigma''_v \text{ (逆时针方向转动)}$$

对于其他有 n 重转轴 C_n 和 σ_v 平面的分子, C_n 和 σ_v 两种操作的乘积也相当于另一个 σ_v 平面的反映操作, 因此由一个 C_n 轴和一个 σ_v 平面可以产生 n 个这样的 σ_v 平面, 当 n 为奇数时这些 σ_v 平面之间的夹角等于 $2\pi/n$, 例如 $n=3$ 时, NH_3 分子中由 C_3 轴和 σ_v 平面可产生另外两个 σ_v 平面, 三个 σ_v 平面之间的夹角等于 $2\pi/3$ 。而当 n 为偶数时, 由 C_n 轴和一个 σ_v 平面产生的 n 个 σ_v 平面之间的夹角等于 $2\pi/2n$, 因为将某一个 σ_v 平面绕 C_n 轴转动 n 次 (每次 $2\pi/n$ 弧度) 的过程中有一组 σ_v 平面是重复的。例如 $n=4$ 时, 将 σ_{v_1} 平面转动 $\pi/2, \pi, 3\pi/2$, 产生 $\sigma_{v_2}, \sigma_{v_3}, \sigma_{v_4}$ 平面, 其中 σ_{v_1} 和 σ_{v_3} 重合, σ_{v_2} 和 σ_{v_4} 也重合, 所以 σ_{v_1} 平面绕 C_4 轴转动实际只产生两个互相垂直的 σ_v 平面, 而 C_4 操作与 σ_v 操作的乘积可产生一个新的操作, 该操作是与 σ_v 平面成 45° 夹角的 σ_d 平面的反映 (留作习题, 同学自己证明)。

$$C_4\sigma_v = \sigma_d \quad (1-7)$$

有了一个 σ_d 平面后将它转动 $\pi/4$ 即得到另一个 σ_d 平面。因此 C_4 轴和一个 σ_v 平面共产生四个 σ 平面, 它们之间的夹角等于

$$\frac{2\pi}{2 \times 4} = \frac{\pi}{4}$$

四个平面分两组: 一组 σ_v 平面; 一组 σ_d 平面 (如图 1-11 所示)。

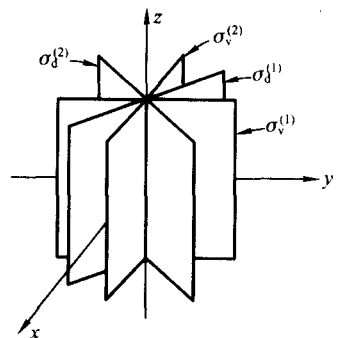


图 1-11 由 C_4 轴和 σ_v 平面产生的其他对称面

以上几种情况说明两种对称操作的乘积等于第三种对称操作。在写这种乘法关系时一般规定先作的操作写在右方,后作的操作写在左方。例如一系列对称操作 A, B, C, D, E, F, \dots 相乘,若先作操作 A ,再作操作 B ,再作操作 $C \dots$ 则它们的乘积应写为 $F \cdot E \cdot D \cdot C \cdot B \cdot A$ 。一般来说,相乘的次序是不能任意交换的,即

$$AB \neq BA$$

分子的四种对称操作的乘积大部分可以交换,例如转动和转动,反映和反映,反演和转动或反演和反映。虽然转动和垂直于它的 σ_h 平面的操作可以交换,即产生非真转动[见(1-5)式],但是转动和任意反映面的反映操作不能够交换,例如:对于 NH_3 分子,若先作 C_3 操作再作 σ_v 的操作,得到的结果与先作 σ_v 操作再作 C_3 操作不同,即 $\sigma_v C_3 \neq C_3 \sigma_v$ 。一般情形 $C_n \sigma_v \neq \sigma_v C_n (n \geq 3)$,但是 H_2O 分子的 C_2 操作与 σ_v 的乘积还是可以交换的,这是一个特例。

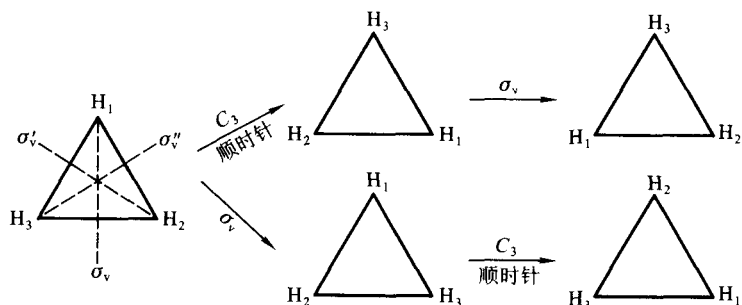


图 1-12 NH_3 分子中 $\sigma_v C_3 \neq C_3 \sigma_v$ 示意图

§ 1.2 群论基本概念

1. 群的定义

水分子存在的对称操作有:绕 C_2 轴转动 180° ,对 σ_{xz} 和 σ_{yz} 平面的反映,以及不动操作 E 四种。它们两两相乘得到另一种对称操作,例如:

$$\begin{aligned} C_2 \sigma_{xz} &= \sigma_{yz} & C_2 \sigma_{yz} &= \sigma_{xz} \\ C_2 \cdot C_2 &= E & \sigma_{xz} \cdot \sigma_{xz} &= E \\ E \cdot C_2 &= C_2 & E \cdot \sigma_{yz} &= \sigma_{yz} \end{aligned}$$

等,若将对称操作所有的乘法关系列成一张表,则组成对称操作的乘法表。水分子对称操作的乘法表如表 1-2 所示,表的第一行和第一列是四种对称操作: E, C_2, σ_{xz} 和 σ_{yz} ,它们的乘积相当于第三种对称操作,写在表中相应的位置(行元素 \times 列元素的交叉点上)。

该乘法表具有以下性质:

- ① 封闭性,即任意两个对称操作的乘积仍属于 $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ 四种对称操作。
- ② 满足乘法结合律,即将任意三个对称操作 A, B, C 相乘,可以按照任意的方式组合,即不