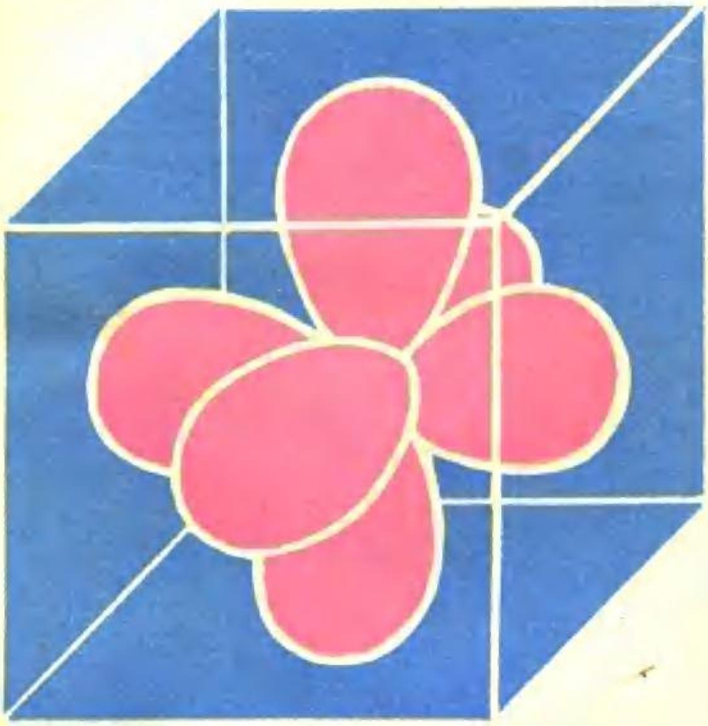
分子世界的对称性

[苏] I. S. 德米特利也夫 著

陈天明 曾国洲 译



福建科学技术出版社

分子世界的对称性

〔苏〕I.S.德米特利也夫著
陈天明 曾国洲 译
周念祖 校

福建科学技术出版社
一九八三年九月·福州

I.S. DMITRIEV

Symmetry in the world of molecules

tranlated from the Russian

by YURI ATAIVOY

Mir Publishers, Moscow, 1979

分子世界的对称性

〔苏〕I.S.德米特利也夫著

陈天明　曾国洲　译

周念祖　校

*

福建科学技术出版社出版

（福州得贵巷27号）

福建省新华书店发行

福建新华印刷厂印刷

开本787×1092毫米　1/32　3.875印张　83千字

1983年9月第1版

1983年9月第1次印刷

印数：1—2,200

书号：13211·15　　定价：0.35元

译者的话

对称性是自然界普遍存在的一种性质，它提供了作为各种化学运动分类的基础，业已成为理论化学的有力工具。近年来，在许多专著、化学教科书和化学文献中，经常出现对称性的概念。越来越多的化学工作者、教师和学生渴望对它有所了解。苏联德米特利也夫编写的英文本《分子世界的对称性》一书，基本上可以满足这一愿望。本书是以通俗易懂为特色的。它简明扼要地介绍了分子对称概念、分子对称点群系统、点群的表示以及对称性在立体化学和化学反应中的应用，给读者展示了一幅分子世界对称性的简图。本书还用相当的篇幅介绍了许多有关的历史故事和科学家考虑问题的思想方法，使人读后回味无穷。对于原书的某些差错，译者作了改正。限于译者水平，缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

译　者

1982年10月于福州大学

前　　言

形成价键理论的基础是严格的对称性论与定性或半定量物理理论的结合。

——R. M. 霍克斯脱拉雪

这本小册子是介绍自然科学中最重要的概念之一——对称性的。对称理论已对基本粒子、结晶学、固态物理、空间和时间理论、分子生物学、量子化学、艺术研究、音乐理论以及许多数学的分支等产生了有益的影响。

有许多内容甚至在大型的专著中都要省略，因此在这样的小册子中自然不能包括太多的东西。我们的叙述并不包括变换对称、固态理论和有关对称理论对有机化学应用的许多问题。这本小册子主要是处理分子的空间对称性。

任何理论的学习，在一定程度上与学习外国语的情形相似。有些人是为了流利书写和会话而学习的，而另一些人则满足于甚至依靠字典来阅读外语教科书。在理论学习中，情况也是如此。有些人为了在这个领域中有效地工作，需要广泛而系统地学习它，而另一些人只要了解该理论的术语和结论的实质就满足了。这本书就是为后一部分人编写的，这些人的人数比前者多得多。这本小册子的具体对象是实验化学家、教师、大学生乃至高中的高年级学生。

当如原子、分子、固体等非代数课题要用代数的方法研究时，对称理论常常要应用到物理和化学的具体问题中。因此有些读者大概要克服一些数学概念上的困难。

这本小册子一般的逻辑计划是：第一章介绍对称的本义并致力于分子对称性大部分类型的叙述。第二章可以认为是第一章的数学模型。接下去的两章专门讲述分子的电子结构和分子的几何性质与组成之间的联系（第三章）和化学反应（第四章）。最后的第五章是介绍有关的历史和方法。

目　　录

第一章　原子核骨架多面体的对称性

对称性虽然没有提供新的情报，但我们若对它认真思考，就会赞叹不已。

——E. 魏格纳

对称元素和对称操作

近代化学处理了许许多多的物质，并产生了种种的几何形状。每种分子不仅在原子的种类和组成上不同，而且它们的原子骨架对称性，即核骨架多面体也不相同。当要了解分子的电子结构时，就必须考虑分子的对称性。

对称性如何定义？　每个人都有对称性的直觉观念。有些人说，对称性就是一个几何体的一部分真正与另一部相同，即“镜面反映”（见图1）所表现的几何性质。另一些人将争辩说，情况未必这样，一个图形通过某一角度（如60°）的旋转而使其与原图形重合的，就具有对称性。这两种人都有他们部分正确的地方。的确，一个物体的对称性是由旋转、反映和两者的联合操作来表征的，这些操作并不改变它的“外貌”，或者更严格地说，操作后的物体和它本身重合。

由此可见，一个几何体对称性的前提就是存在着对称的轴和对称的面（在立方体中的某些对称轴和对称面表示在图2中）。这样的轴和面通称为对称元素。每一对称元素产生了对称变换或对称操作。它们列在表1中。

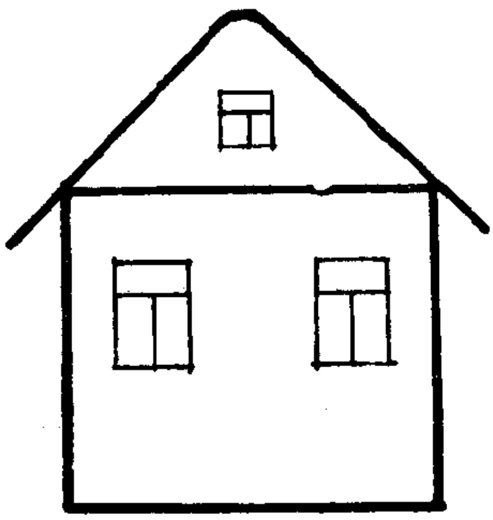


图 1

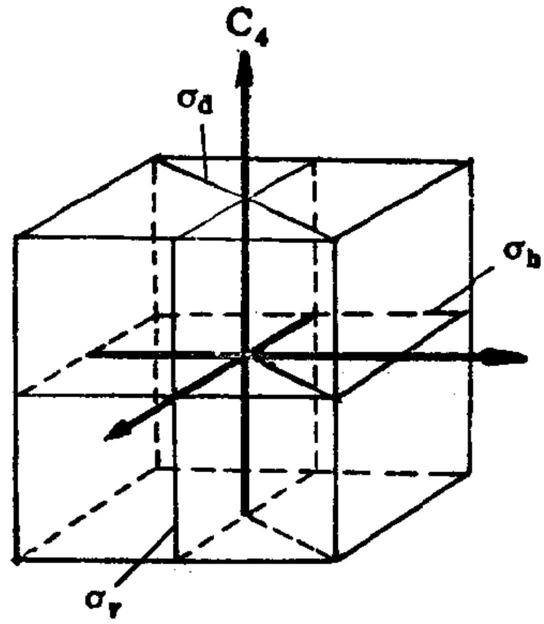


图 2

表 1

对称元素	对称操作
对称面	平面的反映（σ）
对称中心或倒反中心	所有原子通过中心的倒反（i）
n次轴	绕一个轴通过$\frac{2\pi}{n}$角的一次或n次的旋转（C_n）
n次旋转反映轴	通过$\frac{2\pi}{n}$的旋转，而后经垂直于这个旋转轴平面的反映（S_n）

绕轴旋转　如果物体绕一个轴旋转2π（360°）时，旋转的物体和原来的物体重合n次，那末这个轴就称为n次对称轴。它以C_n表示（字母C来自拉丁文circulate）。

显然，使几何体重合的最小旋转角等于$\frac{2\pi}{n}$（或$\frac{360°}{n}$）。对称操作由相同于旋转轴的符号表示，即C_n。有时也使用稍微不同的符号：对称轴用C_n，绕这个轴的对称操作（变换）用$\widehat{C}_n$表示。

如果我们对一个物体施行若干次（如K次）的连续旋转操作，每次转$\frac{2\pi}{n}$角度，即我们真正把一个物体旋转$\frac{2\pi K}{n}$角度，这种操作表示为C_n^K。若进行了n次C_n对称操作，就把物体(多面体）带回到原来的位置。这是等效于恒等变换E，它就是保持多面体全然不动的变换：

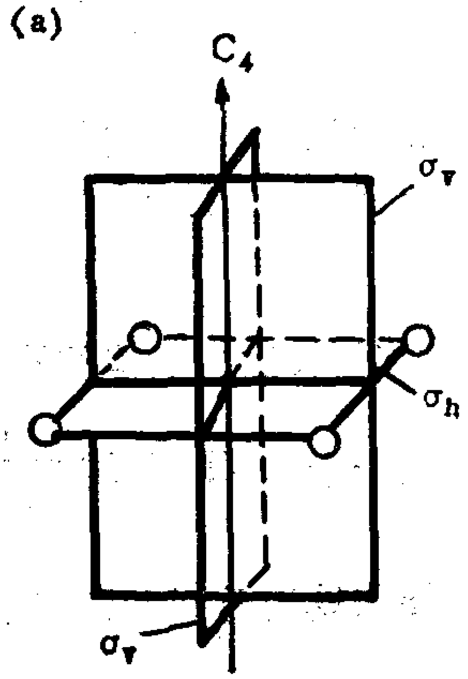
$$C_n^n=E$$

如果物体有几个对称轴，n数值最大的那一个称为主轴。

平面的反映 另一个对称元素是把一个物体分成互为镜象的平面。这种平面叫做对称面，它的平面的反映操作以符号σ指示。显然，同一个平面的两次连续操作等效于恒等变换：

$$\sigma^2=E$$

符号σ的下标用以指明对称面相对于主轴的位置。所以σ_h符号表示垂直于主轴平面的反映操作(h代表horizontal)；σ_v是包含主轴的平面的反映操作（v代表verlical），σ_d是包含主轴并平分两根C_2轴夹角的平面的反映操作（d代表diagonal）（见图3）



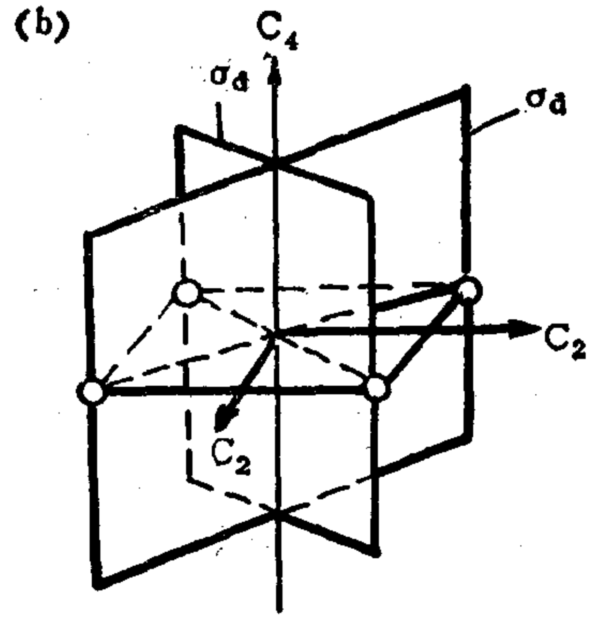


图 3

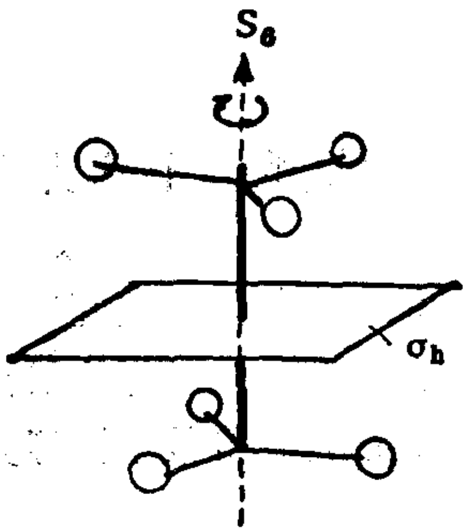


图 4

旋转反映轴　一个物体能够以另一方式使之与它本身重合。这种方式是旋转$\frac{2\pi}{n}$角度之后，再由垂直于这个旋转轴的平面反映。这样的对称操作称为旋转反映，并以符号S_n表示。这种旋转轴称为n次旋转反映轴（图 4）。由于旋转和反映两个操作相结合，所以它能够表示为操作的"乘法"：

$$S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n$$

一般说，对称操作表示为一个操作与另一个操作的乘积，应按这样的方式理解：人们首先施行在"积"的右边那个操作，而后进行第二个。例如在水分子的情况中，对称操作$C_2\sigma_v$的乘积意味着平面的反映必须先进行。结果，氢原子

改变了位置。

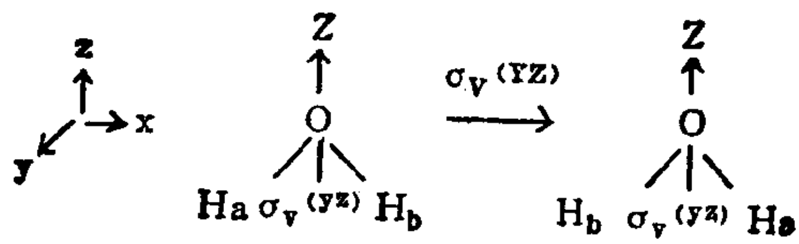


图 5

以后分子绕 C_2 轴旋转，原子又回到它们原来的位置。

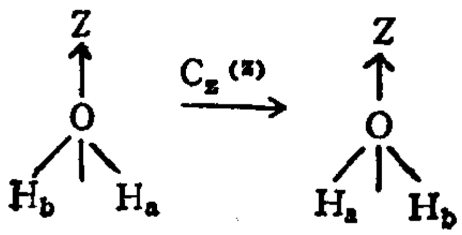


图 6

用 $\sigma_v^{(xz)}$ 平面的反映操作刚好代替了连续施行这两个操作。所以我们可以写出：

$$C_2^{(z)}\ \sigma_v^{(yz)} = \sigma_v^{(xz)}$$

通常施行对称变换的顺序是很重要的。与传统的中学算术不同，对称理论中的“因子”交换可能得到不同的“积”。例如，让我们考虑氨分子。在图7中，原子H_a、H_b和H_c的最后位置与完成操作的顺序有关。

倒反操作 要注意到，一根二次旋转反映轴等效于物体中对称中心的存在。对称中心就在S_2轴和σ_h平面的交点上。倒反操作通常用符号i表示：

$$i \equiv S_2 = C_2\sigma_h$$

顺序是需要的 照例，一个分子的核骨架多面体既可以只有一个对称元素又可以存在多个对称元素。各对称元素之

问的特定关系，能够用近代数学最重要概念之一，即群的概念来确定。

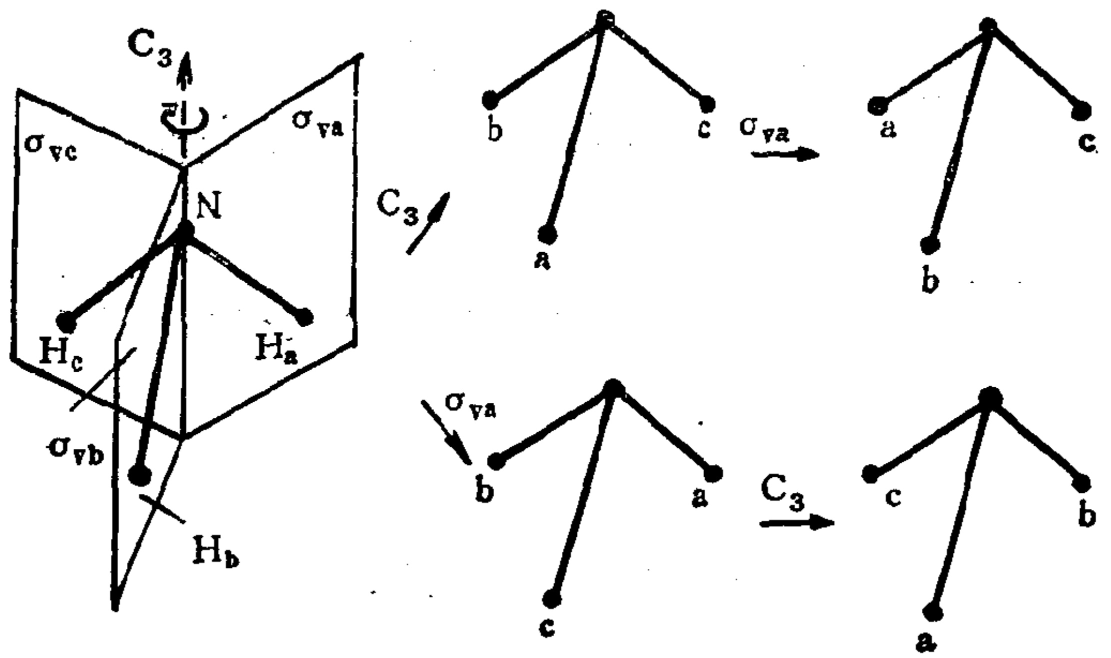


图 7

群的概念

群是什么？ 当谈到群时，人们通常想到实物，观念和人群等集合的概念。数学家把群定义为元素的一个集合，其中存在着规定的元素间的双边关系，即集合中的任何两个元素的结合相当于同一集合中的一个元素。例如，两个整数 4 和 5，可以相当于第三个整数 9，这就是它们的和。9 和加数与被加数都属于同一个整数的集合或群。这里还有另一个例子，在古代，当还不存在货币的时候，人们交换商品，以两只羔羊换取一袋粮食。这也是集合中元素间对应规则的一种方式，在此情况下，这个集合是一个进行交换的物体的集合。象任何其他的类比一样，这种比较是有条件的，货物交换未必是一种二元的操作。的确，一袋粮食还能够交换几把

菜刀……。

照这样说，群的两个元素结合成为第三个元素的规则，应按问题的实质而定。数学家把结合元素的这样的规则称为群的乘法。应当记住（如我们在上面所引用的例子中看到的那样），这种乘法并非通常的那种相乘。要把一个元素的集合转化为一个群，应该把对应的规则说清楚。可以把这种规则写成：

$$a \cdot b = c$$

a，b和 c 是一个群的元素符号。指明某种结合规则，即把 a 元素和 b 元素结合为相应的 c 元素的法则。

一个元素的集合构成一个群时，还要满足第二个条件，即群乘法的结合律：

$$(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$$

这结合律的意思是，a 和 b “积”的元素“乘”以 c，其所产生的元素相同于由 a 元素“乘”以 b 和 c 的“积”而得到的元素。

此外，一个群必须有一个通常以字母E表示，并称为恒等元素的元素，它对群的任何元素 a，能使下面关系式成立：

$$a \cdot E = E \cdot a = a$$

最后一个条件：群的每一个元素 a 必须有一个服从以下关系式的逆元素a^{-1}。

$$a \cdot a^{-1} = a^{-1} \cdot a = E$$

如果这四个条件满足，即群的乘法规则如此加以选择，以便使结合律生效，定出恒等元素，并使每一个元素都存在同属于这个群的一个对应逆元素，那末我们说元素的集合构成一个群。

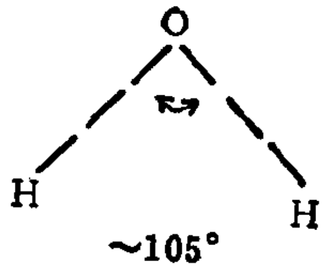


图 8

对称群 现在让我们从数学的抽象过渡到具体的化学例子。试考虑已知为如下几何结构的水分子：

图 8 图解说明了水分子的对称元素 C_2、σ_V、σ_V'。让我们挨个地使水分子的对称操作“相乘”，这种乘法的结果列在表 2 中。我们以σ_V表示yz平面上的反映操作，以 σ_V'（见图 9）表示xz平面的操作，并以C_2表示绕z轴的旋转操作。

表 2 表明，对水分子任何两个对称操作的积，仍然是同一分子的一个对称操作。前一节所讨论的情况就是一个例子。

$$C_2\sigma_V = \sigma_V'$$

表 2

C_{2V}	E	C_2	σ_V	σ'_V
E	E	C_2	σ_V	σ'_V
C_2	C_2	E	σ_V'	σ_V
σ_V	σ_V	σ_V'	E	C_2
σ'_V	σ_V'	σ_V	C_2	E

无论对称操作如何相“乘”，我们从没有得到分子不具有的对称操作。显然水分子的对称操作构成一个群。人们只需查核：

(a) 哪一个操作为恒等操作；

(b) 是否每一个对称操作都有一个逆操作；

(c) 结合律是否成立。

关于第一条，E就是恒等操作（见表2）：

$$C_2E = EC_2 = C_2$$

$$\sigma_V E = E\sigma_V = \sigma_V$$

虽然最初以为恒等操作似乎是“多余”的，现在明白了为什么我们把它引进加入在对称操作的集合中。缺少了它，对称操作的集合就不具备群的性质。

从群的乘法表看出，每个对称操作都存在了对应的逆操作，这也是明显的。例如C_2的逆操作，应当使下面关系式成立：

$$C_2^{-1} \cdot C_2 = C_2 \cdot C_2^{-1} = E$$

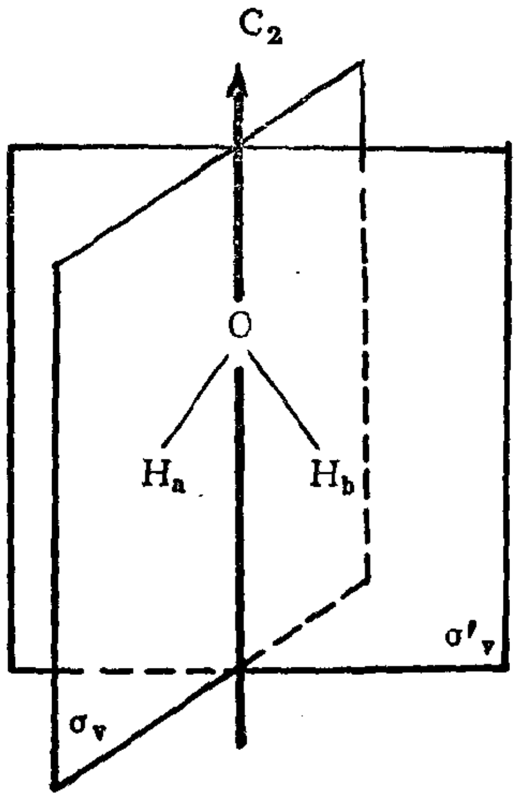


图 9

让我们再查看表2，就能看到什么元素乘以C_2（不管乘法顺序）才能得到E。显然这样的一个操作也是C_2，即C_2对称操作（或我们集合中的其他操作）和逆操作没有什么两样。