

A photograph of laboratory glassware, including a graduated cylinder with '50ml' markings, an Erlenmeyer flask, and a test tube, positioned in the top left corner.

WUZHI JIEGOU

物质结构 (下册)

主 编 刘 红 白术杰 高洪福

哈尔滨地图出版社

物质结构

WUZHJ JIEGOU

(下册)

刘 红 白术杰 高洪福 主编

哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨 •

图书在版编目 (CIP) 数据

物质结构. 下册/刘红, 白术杰, 高洪福主编. —哈尔滨:
哈尔滨地图出版社, 2009. 6
ISBN 978-7-5465-0079-9

I. 物… II. ①刘…②白…③高… III. 物质结构—高等
学校—教材 IV. 0552. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 101271 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址: 哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮政编码: 150086)

佳木斯大学印刷厂印刷

开本: 787 mm×1 092 mm 1/16 总印张: 28.75 总字数: 718 千字

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5465-0079-9

印数: 1~3 000 总定价: 48.00 元 (共貳册)

前 言

结构化学是一门比较抽象的科学,包含许多重要的概念、原理和规律。由于“物质结构”这门学科发展迅速,化学领域中的很多理论以及更多的新的物理测试方法都要以“物质结构”的基本概念、基本理论及基本方法作为基础。为此,我们对微观世界物质运动的普遍规律——量子力学规律以及应用此规律的方法进行了较为系统的介绍;本书较多地运用与宏观现象作比较的方法来阐明微观现象的特点。在利用量子力学处理化学问题时,借助简单的体系或模型对所用的数学方法进行系统的介绍;着重讨论物理意义,得到的新概念和新规律,再利用这些新的概念和规律去分析复杂体系的化学现象。本书保留了经典结构化学的主要内容,包括量子力学基础、原子结构和性质、原子光谱、多原子分子的结构和性质、配位场理论和配位化合物结构、分子光谱、分子的对称性、晶体的结构和性质等。本书减少了部分烦琐的数学运算过程,增加了对基本概念、基本原理的解释及阐述,目的在于使学生深刻理解结构化学的基本知识,掌握结构化学研究问题的方式和方法,提高灵活运用结构化学知识的能力,培养从事化学科学研究的素质。通过对这些知识的学习和理解,我们能够将物质结构和性能联系起来并指导化学实践。

本书根据1980年教育部颁发的高等师范院校化学专业用书,《物质结构》大纲进行编写,可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化学工程与工艺、材料化学、冶金化学、环境化学、生物化学、药物化学等专业本科生的教学用书。

本书针对高等院校师范专业的特点,在理论阐述方面力求做到深度适当,讲解清楚;注意理论与实践的结合;在部分内容的讲述中,采用大集中、小分散的方法,即将某些集体问题分散在具体问题中讲授,便于学生的理解。此外,为了便于学生自学,我们除了注意图文并茂外,还在每个知识点的后面进行了小结。

本书的内容较多,对于先修课程中涉及的内容在讲授的过程中可酌情进行选讲或学生自习。对于某些物理测试方法的内容也可以作为课外讲座内容,不做基本要求。

本书由佳木斯大学多名具有丰富教学经验的教师编写。各章执笔者为:刘海燕(绪论、第一章和第三章);刘红(第五章和第八章);吴莉莉(第四章);白术杰(第七章);刘凤华(第二章);高洪福(第六章)。本书由吕玉光、周淑晶担任主审。

尽管在本书的编写过程中,各位编者尽最大努力的想把书稿编写得更好,但是由于水平有限,谬误之处在所难免。我们诚恳地希望读者批评指正,不吝赐教。

编 者

2009年4月

目 录

第5章 分子的对称性	221
5.1 分子对称性和分子点群	221
5.1.1 对称元素和对称操作	221
5.1.2 分子点群	227
5.1.3 分子对称性和分子的物理性质	235
5.1.4 对称操作的表示的矩阵方法	239
5.2 群表示理论初步	246
5.2.1 各点群的对称性匹配线性组合 (简称 SALC)、群轨道的分类和名称	246
5.2.2 不可约表示及其命名	249
5.2.3 特征标及特征标表	254
5.2.4 如何用特征标表推求 SALC 投影算符的简单应用	256
思考题与习题	263
第6章 配位场理论和配位化合物结构	265
6.1 晶体场理论(CFT)	265
6.1.1 晶体场理论 (CFT) 要点	265
6.1.2 d 轨道能级的分裂	265
6.1.3 d 轨道中电子排布—高自旋态和低自旋态轨道	271
6.1.4 晶体场稳定化能 (CFSE)	277
6.2 配合物的分子轨道理论	283
6.2.1 分子轨道理论的基本观点	283
6.2.2 标系的选定	283
6.3 晶体场理论和分子轨道理论的比较及配位场理论	295
6.3.1 晶体场理论与分子轨道理论的不同点	295
6.3.2 配位场理论	295
6.4 有机金属配合物	296
6.4.1 不饱和烃配合物— π 配合物的结构	296
6.4.2 夹心化合物—二茂铁的结构	299
6.4.3 几个联系实际的问题	302
6.5 原子簇化合物的结构简介	304
6.5.1 研究原子簇的意义	304
6.5.2 原子簇化合物的分类及金属-金属成键的判据	305
6.5.3 原子簇化合物的成键理论简介	305
6.5.4 原子团簇简介	308

思考题与习题	309
第7章 分子结构的测定方法的原理及应用	311
7.1 分子光谱	311
7.1.1 分子光谱实验简介	311
7.1.2 分子光谱的产生、分类及其所在的波段	312
7.1.3 双原子分子的转动光谱	313
7.2 分子的磁性和磁共振谱	340
7.2.1 分子的磁性	340
7.2.2 磁共振谱	350
思考题与习题	371
第8章 晶体结构	373
8.1 晶体的点阵结构	373
8.1.1 晶体结构的周期性和点阵理论	373
8.1.2 晶胞及晶胞的两个基本要素	378
8.1.3 晶面和晶面指标	380
8.1.4 面间距计算	383
8.1.5 晶体的缺陷	384
8.2 晶体的对称性	386
8.2.1 晶体的宏观对称性	386
8.2.2 晶体的微观对称性	392
8.3 金属晶体和晶体结构的能带理论	394
8.3.1 晶体的密堆积原理	394
8.3.2 空间利用率	400
8.3.3 金属晶体的堆积形式和金属原子半径	403
8.3.4 晶体结构的能带理论	404
8.3.5 合金的性质	407
8.4 离子晶体和离子键	410
8.4.1 离子键及典型的离子化合物	410
8.4.2 离子键理论	414
8.4.3 离子半径与周期表	419
8.4.4 离子堆积规	420
8.4.5 复杂离子化合物及其结构简介	421
思考题与习题	427
附录	428

第5章 分子的对称性

对称性是自然界普遍存在的现象,如树叶、花朵、雪花、蜻蜓、蝴蝶、矿物晶体等的形状都是对称图形。对称性也是人类追求的美学象征,建筑物、宫殿、佛塔等都绝妙地应用了对称性。20世纪以来分子和晶体对称性的发现证明:微观世界的对称性也如宏观世界一样具有普遍性和重要性。可以认为物质的宏观对称性是微观对称性的体现,而微观对称性则是宏观对称性的基础。利用对称概念及有关对称原理和方法解决问题可以使人们对自然现象及其运动发展规律的认识更加深入,这是了解分子结构和性质的重要方法。分子对称性是联系分子结构和分子性质的重要桥梁之一。对称性概念和有关原理可以简明表达分子构型,简化分子构型的测定工作,帮助人们正确地了解分子的性质,指导化学合成工作。本章从分子立体结构出发讨论分子的对称性、对称元素和对称操作,从而引出分子点群概念,着重讨论分子点群及其与分子性质的关系。

5.1 分子对称性和分子点群

对称这个词是从希腊文直译过来的。在百科全书中,它被解释为一个整体中不同部分的和谐放置。日常生活中,对称无所不在,如伞形花的对称,松树叶沿枝干两侧对称。化学中研究的分子、晶体等也有各种对称性,如原子中的杂化轨道,如图5-1。对称有两大类:一类是有实在几何性的对称,如伞形花序、蝴蝶体形;另一类是抽象性质的对称,如男女的对称、正负电荷的对称。本章讨论的是第一类对称。如何表达、衡量各种对称?数学中定义了分子的对称性可由对称元素和对称操作来描述。

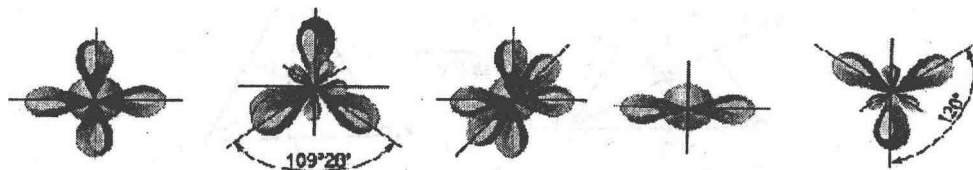


图5-1 微观体系的对称性(原子中的杂化轨道)

5.1.1 对称元素和对称操作

原子在分子中按一定的方式排列,使分子具有一定的对称性。许多分子都是对称图形,对称图形由多个等同部分组成。经过对称操作的作用,对称图形中的等同部分相互交换位置,图形得以复原。分子的对称性通过对称元素和对称操作来加以描述。

5.1.1.1 对称操作

一个操作作用于一个分子上产生新的分子几何图形,作用前的图形如果不借助于标号是无法区分的操作,称对称操作。

5.1.1.2 对称元素

对分子几何图形施行对称操作时,所依赖的几何要素(点、线、面及其组合)被称为对

称元素。通常用几何当中的点（对称心）、线（对称轴——旋转轴）、面（对称面——镜面）来表示对称元素。

5.1.1.3 讨论分子对称性常用的对称元素及相应的对称操作

(1) 恒等元素 (E) 和恒等操作 ($\hat{E}$)

为与其他符号区别，恒等操作可写作 $\hat{E}$ 。恒等元素是所有分子几何图形都具有的元素，其相应的操作是恒等操作。对分子实行恒等操作后，分子保持完全不动，即分子中各原子的位置及其轨道的方位不变。该操作用 $\hat{E}$ 表示，又称主操作，相应的对称元素用 E 来表示。恒等元素和恒等操作是每个分子都有的对称操作和对称元素。这是一个很有意义的操作。严格地说，一个分子若只有 E 能使它复原，这种分子不能称为对称分子，或只能看做是对称分子的一个特例。而在分子的对称操作群中 E 是一个不可缺少的元素。

(2) 对称轴 (C_n) 和旋转操作 ($\hat{C}_n$)

对称轴是分子中的特定的直线，其相应的操作是把分子图形以直线为轴旋转某个角度使图形重复。按照能使分子完全复原时绕轴的最少次数 ($n=1, 2, 3, \dots$) 可将对称轴分为：

① 单重轴 C_1 $\theta=2\pi$

单重轴 C_1 的操作是个恒等操作，又称为主操作 $\hat{E}$ ，因为任何物体在任何一方向上绕 $360^\circ/n$ 均可复原。

② 二重轴 C_2 $\theta=2\pi/2=\pi$

C_2 轴的基转角是 180° ，基本操作是 $\hat{C}_2^1$ ，连续进行两次相当于主操作，即：

$$\hat{C}_2^1 \cdot \hat{C}_2^1 = \hat{C}_2^2 = \hat{E}$$

③ 三重轴 C_3 $\theta=2\pi/3$

以此类推：

④ n 重轴 C_n $\theta=2\pi/n$

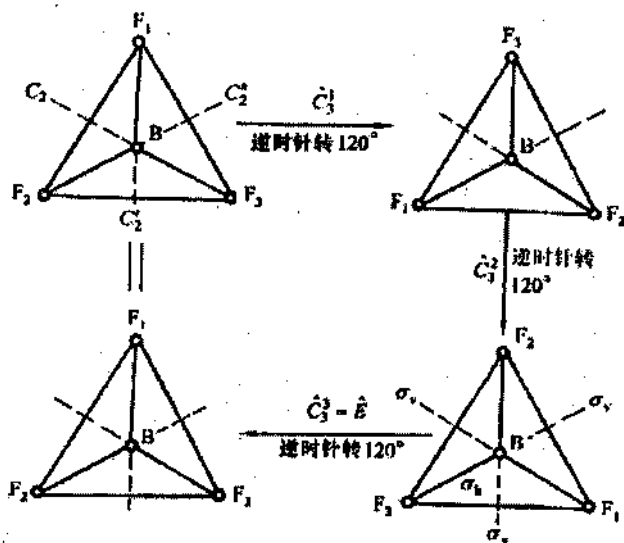


图 5-2 BF_3 旋转对称操作

分子中可能有 n 个对称轴， n 值最大的一个称为主轴，其余的为非主轴，并放在竖直位置。如 C_3 轴的基转角是 120° ， C_4 轴的基转角是 90° ， C_6 轴的基转角是 60° 。如对三氟化硼分

子进行 C_3 轴旋转操作, C_3 轴位于硼原子位置, 并垂直于纸面, 如图 5-2 (俯视图)。

C_n 旋转轴能生成 n 个旋转操作, 记为 $\hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \hat{C}_n^3, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_n^n = \hat{E}$, 表示绕该轴旋转 2π , 相当于不动。若取逆时针方向的旋转正操作, 表示为 $\hat{C}_n^k$, 则顺时针方向的旋转为逆操作, 表示为 $\hat{C}_n^{-k}$ 。

$$\hat{C}_n^k \hat{C}_n^{-k} = \hat{E}$$

像这样先进行某个对称操作, 接着再进行另一个对称操作, 等于完成了恒等操作 $\hat{E}$, 则称这个操作为原操作的逆操作。

(3) 对称面 (σ) 和反映操作 ($\hat{\sigma}$)

将分子中各点移至某一平面另一侧等距离处后能够得到分子等价图形 (构型) 的操作称为反映操作, 用 $\hat{\sigma}$ 表示; 进行反映所借助的平面称为对称面, 记作 σ 。由于反映操作实际上是把分子相对于贯穿分子中的一个平面取镜像, 所有对称面相当于一个镜面, 把分子图形分成两个完全相等的对称部分, 两部分之间互为镜中映像。对称面所相应的对称操作是镜面的一个反映。如水分子中的对称面 (图 5-3) :

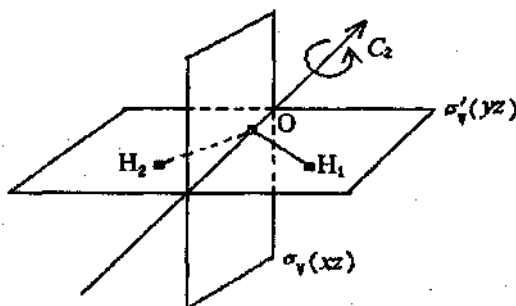


图 5-3 H_2O 分子对称性

如图 5-4, 三氯化硼是平面分子, 它有两种对称面, 即分子平面和通过 B—Cl 键并且平分另外两个 B—Cl 键夹角的垂直平面。可以看出对称面相当于一个镜面, 把分子构型分为两部分, 互为“物”与“像”之间的关系。通过垂直平面进行反映操作使(a)中 Cl(3)与 Cl(2)进行交换得等价图形(b), 再以此对称面继续以反映操作 Cl(2)与 Cl(3) 进行交换得到与(a)全同的图形(c), 即同一对称面进行两次反映操作等于恒等操作。

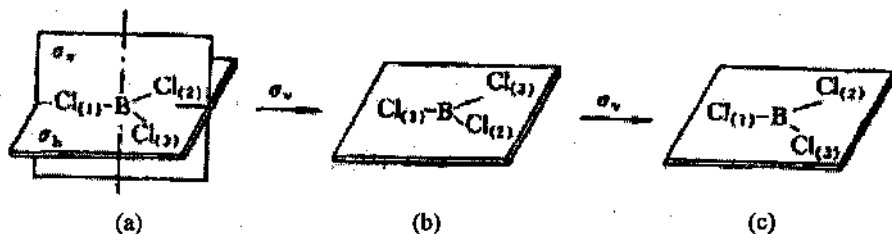


图 5-4 三氯化硼分子的两种对称面 (σ_v, σ_h)

一个对称面能产生两个对称操作: 进行奇数次反映相当于一次反映, 进行偶数次反映相当于恒等操作

$$\hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma} = \hat{E}$$

由于 $\sigma = \sigma^{-1}$ ，反映是对自身的逆过程，即反映操作和它的逆操作相等，所以

$$\hat{\sigma}^n = \begin{cases} \hat{E} & n \text{ 为偶数} \\ \hat{\sigma} & n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

当反映操作的周期为“2”，按和主轴的关系对称面又分为：

- σ_v 面：包含主轴；
- σ_h 面：垂直于主轴；
- σ_d 面：包含主轴，且平分相邻的 C_2 轴夹角。

对称轴与对称面的关系如图 5-5 所示：

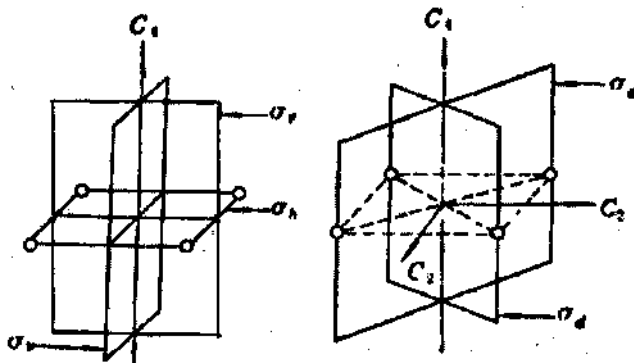


图 5-5 对称轴和对称面的示意图

(4) 对称中心 (i) 和反演操作 ($\hat{i}$)

分子图形若具有一个中心，则对于分子中任意一个原子来说，在中心点的另一侧一定能找到一个同它相对应的同类原子，相对应的两个原子和中心点同在同一条直线上，且到中心点距离相等，这个中心即是对称中心。对称中心的操作是反演，使分子中各相应的原子彼此交换位置。和对称中心相对应的对称操作叫反演操作。反演时，除了对称中心上的原子不动外，其他原子全部两两互换到新的位置，分子保持不变。选取分子的中心为笛卡儿坐标原点，把分子中任何一点 (x, y, z) 换到另一点 $(-x, -y, -z)$ 后能得到分子等价图形的操作称反演，用 $\hat{i}$ 表示。进行反演所凭借的中心点称对称中心或反演中心。如图 5-6，反式-1, 3-二氯环丁烷的碳原子在同一平面上，分子中存在一点 i ，若 $\text{Cl}_{(1)}$ 原子与 i 点连接延长到同样长度是 $\text{Cl}_{(2)}$ 原子， $\text{H}_{(1)}$ 原子与 i 点连接延长到同样长度是 $\text{H}_{(2)}$ ，则称 i 为对称中心。

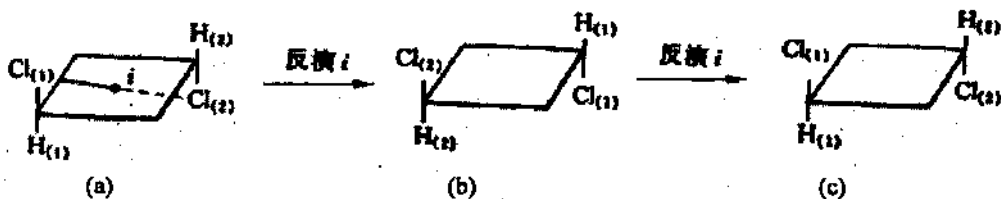


图 5-6 反式-1, 3-二氯环丁烷的对称中心

图(a)以 i 为对称中心进行反演操作得到等价图形(b)，再施以反演操作，得全同图形(c)。所以连续两次反演操作使 $\hat{i} \cdot \hat{i} = \hat{E}$ ，由于 $\hat{i} = \hat{i}^{-1}$ ，即反演操作和它的逆操作相等，所以一个对称中心只能产生两个对称操作：

$$\hat{i}^n = \begin{cases} \hat{E} & n \text{ 为偶数} \\ \hat{i} & n \text{ 为奇数} \end{cases}$$

(5) 象转轴 (S_n) 和旋转反映操作 ($\hat{S}_n$)

象转轴也称为非真轴 (或映轴), 与它联系的对称操作是旋转 n 次后再平面反映, 两个动作组合成一个操作。先将分子绕某轴旋转一定角度后, 再凭借垂直于该轴的平面进行反映, 如能产生分子等价图形, 这样的对称操作称旋转反映, 记作 $\hat{S}_n$ 。则将该轴与镜面组合所得到的对称元素称为象转轴, 用 S_n 表示:

$$S_n^1 = \sigma_h C_n^1$$

象转轴和旋转反映的连续操作相对应, 并且和连续操作的次序无关:

$$\hat{S}_n = \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h = \hat{\sigma}_h \cdot \hat{C}_n$$

如图 5-7, 甲烷分子经过 C 原子的四次象转轴 S_4 先进行旋转操作 $\hat{C}_4$, 由(a)转变成(b); 再经过反映操作 σ_h 由(b)转变成(c), 而(c)与(a)是等价的。

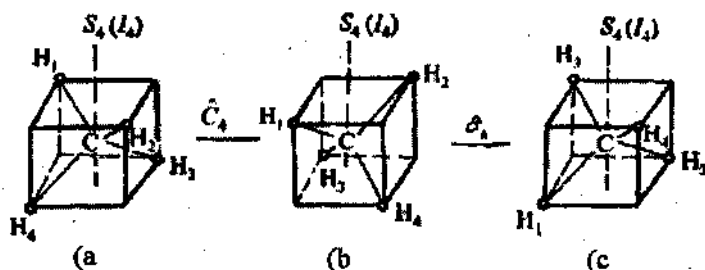


图 5-7 CH_4 分子的 S_4 轴和 I_4 轴及其操作

分子中若独立地存在一个 C_n 轴和一个垂直于它的对称面 σ_h , 则分子必存在 S_n , 且 $S_n^2 = C_n^2$, 但当分子中既不存在 C_n 也不存在垂直于 C_n 的 σ_h , 则 S_n 可能存在, 如图 5-8:

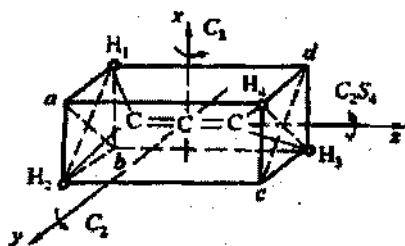


图 5-8 丙二烯分子

当 n 为奇数时, S_n 包含 $2n$ 个对称操作; 当 n 为偶数, 但不是 4 的整数倍时, S_n 可看做由 $C_{n/2}$ 轴与 $\hat{i}$ 组成; 当 n 是 4 的整数倍时, S_n 是一个独立的对称元素, 且 S_n 与 $C_{n/2}$ 同时存在。应该指出的是: 只有偶数次象转轴才是独立的对称元素, 即只有 S_4 是一个独立的对称元素, 其余的 S_n 可化为 i , σ_h 或 $C_n + i$, $C_n + \sigma_h$ 。需要明确的是复合操作中每一步操作相应的对称元素通常并不是独立存在。例如, CH_4 虽然具有平分键角的四重映轴, 但这四重映轴不

是四重旋转轴，在这四重映轴的垂直方向上也没有独立的镜面，如图 5-9。此外，四重映轴必然是二重旋转轴，但二重旋转轴却不一定是四重映轴。

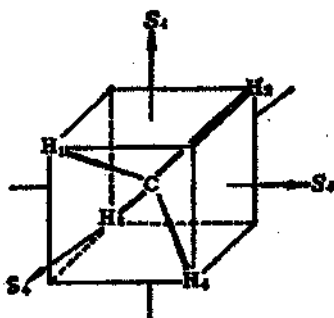


图 5-9 CH_4 分子中与平分 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角的三个 C_2 轴相重合的 S_4 轴

联合操作关系示意可表示为 $C_2 i \sigma_h$ 。两个或多个对称操作的结构等效于某个对称操作，例如先作二重旋转，再对垂直于该轴的镜面作反映，等于对该轴与镜面的交点作反演，如图 5-10：

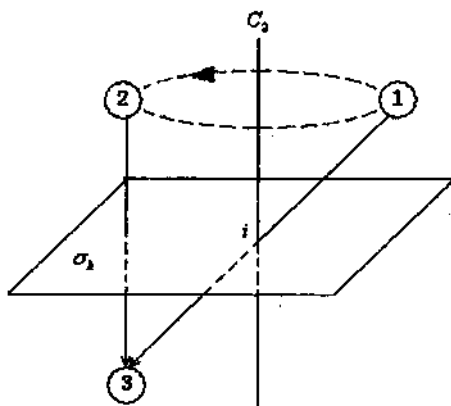


图 5-10 联合操作关系示意图

分子绕某一轴旋转一定角度后，再经轴上某点进行反演使之复原的复合对称操作称为旋转反演，而此种旋转轴称为 n 重反轴，以 I_n 表示，操作为 $\hat{I}_n = \hat{i} \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{i}$ 。不难理解： $I_1 = i$ ， $I_2 = \sigma_h$ ； $I_3 = C_3 + \sigma_h$ （对应于 6 个对称操作： $I_3^1, I_3^2, I_3^3, I_3^4, I_3^5, I_3^6 = E$ ）； I_4 （对应于 4 个对称操作： $I_4^1, I_4^2, I_4^3, I_4^4 = E$ ， I_4 不一定是 $C_4 + i$ ）； $I_5 = C_5 + i$ （对应于 10 个对称操作）； $I_6 = C_3 + \sigma_h$ （对应于 6 个对称操作）。由此可见，对于反轴 I_n ，当 n 为奇数时，包含 $2n$ 个对称操作，可看做是 C_n 轴与对称中心组成；当 n 为偶数但不是 4 的整数倍时，由 $C_{n/2}$ 轴与 σ_h 组成；当 n 是 4 的整数倍时， I_n 是一个独立的对称元素，且 I_n 与 $C_{n/2}$ 同轴存在。反轴 I_n 与象转轴 S_n 之间的关系如下：

$I_1 = S_2 = i$ ， $I_2 = S_1 = \sigma_h$ ， $I_3 = S_6 = C_3 + i$ ， $I_4 = S_4$ ， $I_5 = S_{10} = C_5 + i$ ， $I_6 = S_3 = C_3 + \sigma_h$ ， $I_{10} = S_5 = C_5 + \sigma_h$

现将对称元素和对称操作的种类列于表 5-1：

表 5-1 对称操作元素和对称操作的种类

对称元素符号	对称元素名称	对称操作符号	对称操作
E	单位元素	$\hat{E}$	恒等操作 (不动操作)
C_n	旋转轴	$\hat{C}_n$	绕通过分子中心的定轴逆时针旋转 $2\pi/n$
σ	镜面	$\hat{\sigma}$	通过镜面 (对称面) 反映
i	对称中心	$\hat{i}$	按分子中心点进行反演
S_n	象转轴 (映轴)	$\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n$ (或 $\hat{C}_n \hat{\sigma}_h$)	绕通过分子中心的定轴逆时针旋转 $2\pi/n$ 再通过垂直于定轴的镜面 σ_h 进行反演
I_n	反轴	$\hat{I}_n = \hat{i} \hat{C}_n$ (或 $\hat{C}_n \hat{i}$)	绕通过分子中心的定轴逆时针旋转 $2\pi/n$ 再按分子中心点进行反演

由此可得到旋转、反映与反演的关系如下: 旋转与反映不同, 旋转绕轴进行的转动是实动作, 而反映是指对表面的影响是虚动作, 靠想象完成; 旋转是将分子平面上的点移动到分子平面下, 反映操作将分子平面上的点移动后仍然位于分子平面上; 反映与反演操作只能在想象中或数学变换中实现, 不能实际操作完成。

(6) 对称操作与对称元素的分类

对称操作的分类为两类: 若对称操作能使两个等价图形真正叠加在一起, 则此对称操作称为实操作, 如: 简单的旋转操作属于这一类, 为实操作, 特点是能具体操作直接实现。若对称操作仅能使对称图形与其映象重合, 则此对称操作称为虚操作, 如: 反映、反演、旋转反映等操作属于这一类为虚操作, 特点是只能在想象中或数学变换中实现。

5.1.2 分子点群

群论的研究属于数学范畴, 群论是一些群元素的集合。化学家关心的分子对称群即对称操作的集合。在应用 LCAO 方法求近似能级及波函数的过程中, 会遇到以原子轨道或分子轨道作为函数组分的各种向量, 由它们可衍生出对称操作的矩阵形式, 即“群表示”。这些群表示将给出对波函数与能级的种种制约关系, 使分子的结构与性质的关系得到合理的解释。

5.1.2.1 群的基本概念

要了解群的概念, 必须先清楚描述群性质时经常提到的集合、运算、元素的含义。

① 集合: 按照某一法则规定的研究对象的总体称为集合。它的每一个研究对象称为集合的元素。如一个分子所具有的全部不重复的对称操作可构成一个集合, 这个集合中的所有对称操作有着非常密切的关系。

② 运算: 是指规定集合中元素的关系, 这种关系广义地称为“乘法”。乘法是数学上的某种运算关系, 也可以是某种物理操作次序关系。

③ 元素: 广义的元素可以是对称操作, 也可以是实数、矩阵和算符等。

5.1.2.2 群的定义

一个集合 G 含有 A, B, C, D 等元素, 在这些元素之间定义一种运算, 如果满足下面四个条件, 则称 G 为群。①封闭性: A, B 是 G 中的任意两个元素, 有 $A \cdot B = C$ 及 $A^2 = D$, C 和 D 仍属 G 中的元素; ②结合性: G 中各元素之间的运算满足乘法结合律, 即 $(AB)C = A(BC)$; ③有单位元素: G 中具有单位元素 E , 使集合中任一元素满足 $ER = RE = R$; ④有逆元素: G 中任一元素 R 均有其逆元素 R^{-1} , R^{-1} 也属于 G , 且有 $RR^{-1} = R^{-1}R = E$ 。

5.1.2.3 群的举例

(1) 水分子

水分子的对称元素有 $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$, 相应的对称操作 $\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v$ 的乘积均可交换, 即 $\hat{E}\hat{C}_2 = \hat{C}_2\hat{E} = \hat{C}_2$, $\hat{C}_2\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v\hat{C}_2 = \hat{\sigma}'_v$, $\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}_v = \hat{C}_2$, ...。H₂O 分子所有对称操作的乘积关系列入表 5-2 中。

表 5-2 H₂O 分子所有对称操作的乘积关系

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$

表 5-2 中, 上方横行所列的操作为第一操作, 左方直列中所列的操作为第二操作。H₂O 分子的 C_2 对称轴表示逆时针旋转 180°, 实际还存在着顺时针旋转二重轴, 记为 C_2^{-1} 。称 $\hat{C}_2^{-1}$ 操作为 $\hat{C}_2$ 的逆操作, 二者关系为 $\hat{C}_2\hat{C}_2^{-1} = \hat{E}$ (主操作)。

水分子对称操作的完全集合构成一个 C_{2v} 群, 群的对称元素进行四个对称操作。将群的各对称操作之间的乘积, 即群元素的乘积列成表 5-2。证明 H₂O 的 C_{2v} 群确实满足群的定义: 由群元素乘积表可看出满足群的封闭性:

$$\begin{aligned}\hat{C}_2\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}'_v &= (\hat{C}_2\hat{\sigma}_v)\hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}'_v = \hat{E} \\ \hat{C}_2\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}'_v &= \hat{C}_2(\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}'_v) = \hat{C}_2\hat{C}_2 = \hat{E}\end{aligned}$$

所以, 群的结合性也是满足的: 单位元素是 $\hat{E}$; 从乘积表可以得到每个元素的逆元素, 如 $\hat{C}_2^{-1} = \hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_v^{-1} = \hat{\sigma}_v$, $\hat{\sigma}'_v^{-1} = \hat{\sigma}'_v$ 。

(2) 氨分子

氨分子中对称操作的集合构成 C_{3v} 群, NH₃ 分子中独立的对称操作有六个即 $\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}_v', \hat{\sigma}_v''$, 于是此群可记为 $G = \{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}_v', \hat{\sigma}_v''\}$ 。NH₃ 存在一个通过 N 的 C_3 轴, 旋转 C_3^1, C_3^2 分子都能与原来图像重合。可以说 NH₃ 分子至少能存在一个 C_3 群, 这包含 E, C_3^1, C_3^2 三个群元素。可检验它是否满足条件:

如图 5-11, $C_3^1 \cdot C_3^2 = C_3^3 = E$, $C_3^1 \cdot C_3^1 = C_3^2$, $C_3^2 \cdot C_3^2 = C_3^1$ 。即分子先绕轴旋转 120°, 再转 240°, 共转 360°, 等于恒等元素; 分子绕轴转 240°, 再转 240°, 等于绕轴转动 480°, 去掉 360°, 相当于绕轴转动 120°, 因而满足封闭性。群中存在恒等元素 E 。 $(C_3^1 \cdot C_3^2) \cdot C_3^1 = C_3^1 \cdot (C_3^2 \cdot C_3^1)$, 乘法结合律成立。因为 $C_3^1 \cdot C_3^2 = C_3^3 = E$, 所以 C_3^1 与 C_3^2 互为逆元素, 则四个

条件都满足, 所以 E, C_3^1, C_3^2 三个元素组成一个 C_3 群。另外 NH_3 分子还包含通过 C_3 轴的 3 个对称面 $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$, 因此可构成 C_{3v} 群。

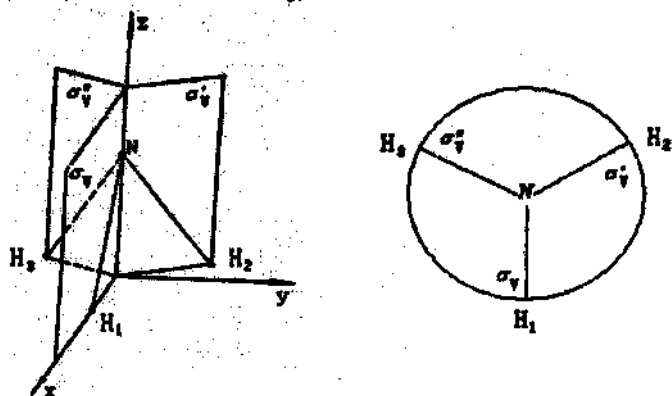


图 5-11 NH_3 分子 C_{3v} 群的对称元素

如果已知一个 h 级有限群的元素及这些元素的所有可能的乘积共 h^2 个, 那么这个群就完全确定了。并可用群的乘法表的形式把它们简明地表达出来。乘法表由 h 行 (每行由左至右) 和 h 列 (每列由上至下) 组成。在行坐标为 x 和列坐标为 y 的交叉点上找到的元素是 xy , 即先操作 x 再操作 y 。因为对称操作的乘法一般是不可交换的, 即交换律不是普遍存在的 ($xy \neq yx$), 所以要注意操作次序。习惯上按照行元素 $\times$ 列元素的次序获取这些因子。在群的乘法表中, 每个元素在每一行和每一列中只出现一次, 不可能有两行或两列完全相同, 每一行和每一列都是元素的重新排列。

如果一个操作产生的结果和两个或多个其他操作连续作用的结果相同, 通常称这一操作为其他操作的乘积。如 $\hat{A}\hat{B} = \hat{C}$, 则称 $\hat{C}$ 为 $\hat{A}\hat{B}$ 的乘积。这里规定实施操作次序先右后左依次进行。如 $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ 称 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 是可交换的。仍以 NH_3 为例: 实际上 NH_3 除了存在 C_3 轴外, 还存在经过 C_3 轴与 NH_1 键形成的 σ_v 平面。通过平面反映可将 NH_2 键反映到 NH_3 键, 同理还有经过 C_3 轴与 NH_2 键的 σ_v' 平面, 经过 C_3 轴与 NH_3 键的 σ_v'' 平面, 共有三个垂直平面相交于 C_3 轴, 现在我们来作它的乘法表。

首先, 根据恒等元素与任何元素相乘等于它本身可写出第一行与第一列, 再根据 C_3 群中的结果可写出乘法表左上角的结果。

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E			
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1			
σ_v	σ_v					
σ_v'	σ_v'					
σ_v''	σ_v''					

$$(C_3^1 \cdot C_3^2 = C_3^3 = E, C_3^1 \cdot C_3^1 = C_3^2, C_3^2 \cdot C_3^2 = C_3^1)$$

第二步, NH_3 分子进行 σ_v 反映, N 和 H_1 保持不变, H_2 与 H_3 互换位置, 再绕 C_3 轴旋转 120° , 则 N 还是不变, C 到 H_1 位置, H_1 到 H_2 位置, H_3 回到原位置, 两个操作的净结果相当于一个 σ_v'' 平面反映, 可写出右上角的九个结果。

同理也可写出左下角的九个结果。旋转操作和反映操作相乘, 得到的是反映操作; 两个旋转操作相乘和两个反映操作相乘得到的是旋转操作。

乘法表中行和列交叉点的元素是由行上的元素与列上的元素组合所得的对称操作。 NH_3 分子 (C_{3v} 群) 乘法表中行的第四个元素 σ_v 和列的第二个元素 C_3^1 相乘得:

$$\sigma_v'' = C_3^1 \sigma_v$$

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3^1	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3^1
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3^1	C_3^2	E

最后 1/4 乘法表是 σ_v 平面相乘, 每个平面与自己相乘的结果是恒等元素, NH_3 分子进行 σ_v' 反映, 则 N、 H_2 原子保持不变, H_3 , H_1 交换位置, 再进行 σ_v 反映, 净结果相当于一个 C_3^1 的旋转。 NH_3 分子先进行 σ_v'' 反映, 再进行 σ_v 反映, 净结果相当于分子旋转 240° (C_3^2)。

同理可得到 σ_v 平面相乘的结果都是旋转 C_3^1 。这样就做出了 C_{3v} 点群的乘法表。

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3^1	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3^1
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3^1	C_3^2	E

C_{3v} 点群共有六个元素, 六个元素相乘所得结果还在这六个元素之中, 既满足封闭性又有恒等元素 E ; C_3^1 与 C_3^2 元素互为逆元素, 三个 σ_v 元素与自身为逆元素, 还满足乘法结合律, 符合群的条件。

由于 NH_3 分子所属群都是它们的对称操作的完全集合, 所以称这种群为分子对称群。在乘法表中, 两个旋转操作相乘和两个反映操作相乘得到的是旋转操作, 是第一类操作。而旋转和反映相乘得到的反映操作是第二类操作。实际上两个第一类对称操作的乘积和两个第二类对称操作的乘积都是第一类对称操作, 而第一类和第二类操作的乘积为第二类对称操作。

通过上面的论证可得如下结论: 由乘法表可以清楚地看出一个分子的全部对称操作符合群的四个条件, 利用群的乘法表的形式就可简明地将群表示出来; 群的乘法满足交换律: 即

$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, 这样的群称为互换群或对易群, 或叫阿贝尔群; 相反, $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ 则为非对易群或非互换群。

H_2O 分子的 C_{2v} 群中, 群的乘法满足于交换律, 而 NH_3 分子的 C_{3v} 群中乘法不满足交换律, 这种群称为非对易群或非互换群。通常群元素相乘不满足乘法交换律。

5.1.2.4 群的阶和子群

(1) 群的阶

群中元素的数目为群的阶。如 H_2O 分子的 C_{2v} 群为四阶群, NH_3 分子的 C_{3v} 群为六阶群。群中元素的数目为有限数目的称有限群, 反之为无限群。

(2) 子群

群中所包含的小群称为子群。例如: C_{3v} 可找到一个更小的三阶群 $\{E, C_3, C_3^2\}$ 、三个二阶群 $\{E, \sigma_v\}$, $\{E, \sigma_v'\}$, $\{E, \sigma_v''\}$ 和一个一阶群 $\{E\}$ 。子群也要满足群的四个要求, 群的阶和子群的阶有下面关系: 大群阶(h)/子群阶(g)=正整数(k)。即 h 阶群的任意子群的阶 g 必为 h 的除数。 C_{3v} 群的阶为 6, 即 $h=6$, 它的几个子群的阶数分别为 3, 2, 1, 即 $h=3, 2, 1$ 则:

$$k = h/g = 2, 3, 6$$

可见子群的阶是主群的因子。

5.1.2.5 共轭元素和群的类

群中所有共轭的元素的集合称作共轭类。共轭元素被定义为: 若 X 和 A 是群 G 中的两个元素, 且有 $X^{-1}AX = B$, 所以 B 也是 G 中的元素, 这时称 A 和 B 为共轭元素, 群中相互共轭的元素的完整集合称作共轭类, 简称类。

群中某些对称元素在相似变换中互为共轭元素的可分为一类。如 C_{3v} 点群中的元素可分为三类, E 元素成一类, C_3^1 与 C_3^2 旋转成一类。三个 σ_v 平面形成另一类。

5.1.2.6 分子点群

对有限大小的分子施行所有的对称操作时, 分子图形中至少有一点不动, 这样的操作称作点操作, 所以分子的对称操作群又称作分子点群。分子点群符号采用 Schöenflies (熊夫利) 记号。下面介绍常见的分子点群。

根据分子中旋转轴的不同, 可将常见的分子点群分成以下几类:

(1) C_n 群

C_n 群的对称元素为 C_n (n 重旋转轴), 共有 n 个旋转操作, 即 $C_n = \{\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}\}$, 为 n 阶。例如: 甲烷中的三个氢原子被 F, Cl, Br 原子取代形成的 CHFCIBr 分子属 C_1 群 (分子无任何对称元素, 只有一个恒等操作), H_2O_2 分子属 C_2 群, 而非交叉非重叠的 CH_3-CH_3 属 C_3 群, 如图 5-12。

(2) C_{nv} 群

有 C_n 轴以及 n 个 σ_v , $C_{nv} = \{\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{\sigma}_v^1, \hat{\sigma}_v^2, \dots, \hat{\sigma}_v^n\}$ 共有 n 个元素为 $2n$ 阶群。例如: H_2O , H_2S , NO_2 均属 C_{2v} 群, 而 NH_3 , C_6H_6 属 C_{3v} 群。