

中 级 无 机 化 学

项斯芬 姚光庆 编著

北 京 大 学 出 版 社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

中级无机化学/项斯芬,姚光庆编著. —北京:北京大学出版社,2003. 11
ISBN 7-301-06513-2

. 中... . 项... 姚... . 无机化学—高等学校—教材 . 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 089521 号

书 名: 中级无机化学
著作责任者: 项斯芬 姚光庆 编著
责 任 编 辑: 赵学范
标 准 书 号: ISBN 7-301-06513-2/O · 0576
出 版 者: 北京大学出版社
地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871
网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>
电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021
电 子 信 箱: zpup@pup.pku.edu.cn
排 版 者: 兴盛达打字社 82715400
印 刷 者:
发 行 者: 北京大学出版社
经 销 者: 新华书店
787 毫米× 1098 毫米 16 开本 21.375 印张 550 千字
2003 年 11 月第 1 版 2003 年 11 月第 1 次印刷
印 数: 0001 ~ 3000 册
定 价: 32.00 元

内 容 简 介

本书是为大学化学专业高年级《无机化学》课程编写的教材, 共分为 11 章. 之所以称为《中级无机化学》, 是因为本书的内容适于化学专业的学生在学习了普通化学(或普通无机化学)、分析化学、有机化学和物理化学的基础上, 进一步学习较深入的无机化学时使用. 该书除了强调无机化学的基本理论和概念外, 还涉及现代无机化学的研究前沿, 以及无机化学与理论化学、材料、生命等学科的交叉领域.

本书的具体内容分别是: 对称性和群论初步; 配合物基础和配位立体化学; 配位场理论和配合物的电子光谱; 配合物反应机理和动力学; 非金属原子簇; 有机金属化学; 配位催化反应; 金属原子簇和金属-金属键; 无机固体化学和生物无机化学. 本书在编写过程中参考了较多国内外近年来出版的无机化学教材、专著及文献. 例如在相关章节中补充了如超分子、纳米化学等内容. 本书在各章后给出了习题、参考书目和文献.

本书是一本简明中级无机化学教程, 可作为大学化学专业高年级学生和研究生学习无机化学的教材.

前 言

当今的无机化学进入了一个蓬勃发展的新时期, 一个重要的标志就是无机化学和有机化学、固体化学等相关的化学分支以及生命科学、材料科学等相邻学科间的交叉领域成为新的生长点. 加上实验手段的不断更新, 使无机化学无论在广度还是深度上都是前所未有的.

为适应无机化学学科发展的现状, 我校化学系自 1982 年开始, 增设了“ 中级无机化学 ”课程. 1998 年经课程调整, 在全院高年级本科生中开设了“ 无机化学 ”必修课. 目的是使学生在修完有机化学、物理化学、结构化学等课程的基础上, 在更高的层次上掌握无机化学的基本理论和基本概念, 及重要无机化合物的性质和表征方法, 并对现代无机化学的前沿交叉领域有概括的了解, 从而扩大知识面, 提高分析问题和查阅文献的能力. 本书即为“ 无机化学 ”课程编写的教材.

本教材是在多年“ 中级无机化学 ”和“ 无机化学 ”教学以及项斯芬编写的《无机化学新兴领域导论》(北京大学出版社, 1988)、姚光庆编写的《无机化学》讲义的基础上编写而成. 全书共 11 章, 分两部分. 第一部分包括 1~4 章, 为基本理论和基本概念, 尤以配位化学基础为主; 第二部分包括 5~11 章, 主要概述当今无机化学中非常活跃的前沿领域. 其中第 1、4、5、6、7、9、11 章由项斯芬执笔, 第 2、3、8、10 章由姚光庆执笔编写.

“ 无机化学 ”课程及本教材的编写受到我院常文保、高盘良和段连运等教授的关怀和支持. 本书的出版得到北京大学出版社赵学范编审的热情帮助和严谨细致的编辑加工. 叶宪曾教授仔细审阅了本书, 并提出了宝贵的意见和建议. 参与本课程教学的杨展澜、田曙坚副教授以及历届上过此课程的学生都曾提出过许多有益的意见. 在此, 我们一并表示衷心的感谢.

由于编者水平所限, 本书错误缺点在所难免, 恳请读者批评指正.

项斯芬 姚光庆

北京大学化学与分子工程学院

2003 年 7 月

目 录

第 1 章 分子的对称性和群论初步	(1)
1. 1 对称操作和对称元素	(1)
1. 1. 1 对称操作和对称元素	(1)
1. 1. 2 对称操作的表示矩阵	(4)
1. 2 群	(6)
1. 2. 1 群的含义和基本性质	(6)
1. 2. 2 化学中重要的点群	(10)
1. 3 特征标表	(15)
1. 3. 1 群的表示	(15)
1. 3. 2 特征标表	(17)
1. 4 群论在无机化学中的应用数例	(20)
1. 4. 1 AB_n 型分子的 σ 键	(20)
1. 4. 2 分子的振动	(22)
1. 4. 3 分子的结构	(27)
习题	(29)
参考书目	(30)
第 2 章 配位化学基础和配位立体化学	(31)
2. 1 配体的基本类型	(32)
2. 1. 1 按照配体的原子数或齿合度分类	(32)
2. 1. 2 按照成键特点分类	(35)
2. 2 配合物的几何构型	(35)
2. 2. 1 低配位数的配合物	(36)
2. 2. 2 配位数 4	(37)
2. 2. 3 配位数 5	(39)
2. 2. 4 配位数 6	(41)
2. 2. 5 其他高配位数	(42)
2. 3 配合物的异构现象	(45)
2. 3. 1 几何异构	(46)
2. 3. 2 旋光异构	(48)
2. 3. 3 键合异构	(49)
2. 3. 4 其他异构现象	(52)
2. 4 合成配合物的一般方法	(53)
2. 4. 1 水溶液中的取代反应	(54)
2. 4. 2 非水溶剂中的取代反应	(54)

2.4.3 模板合成	(55)
2.5 超分子化学	(56)
2.5.1 分子识别	(57)
2.5.2 超分子自组装	(59)
习题	(64)
参考文献	(64)
参考书目	(65)
第3章 配位场理论和配合物的电子光谱	(66)
3.1 配位场理论和 d 轨道在配位场中的能级分裂	(66)
3.1.1 八面体场(ML_6)	(66)
3.1.2 其他配位场的 d 轨道能级分裂	(68)
3.1.3 影响分裂能大小的因素	(69)
3.1.4 配位场对配合物自旋和磁性的影响	(72)
3.1.5 配位场对配合物热力学性质的影响	(75)
3.1.6 Jahn-Teller 效应	(75)
3.2 过渡金属配合物的电子光谱	(77)
3.2.1 微状态和自由离子光谱项	(78)
3.2.2 配位场中的 d^n 组态离子谱项及其分裂	(82)
3.2.3 d—d 跃迁光谱	(87)
3.3 电荷迁移光谱 (CT 光谱)	(90)
3.3.1 LMCT 跃迁	(90)
3.3.2 MLCT 跃迁	(91)
习题	(92)
参考文献	(93)
参考书目	(93)
第4章 配位化合物的反应机理和动力学	(94)
4.1 配体取代反应	(94)
4.1.1 八面体配合物	(94)
4.1.2 平面正方形配合物	(104)
4.2 电子转移反应	(111)
4.2.1 外界机理	(111)
4.2.2 内界机理	(113)
习题	(118)
参考文献	(118)
参考书目	(119)
第5章 非金属原子簇	(120)
5.1 硼烷	(120)
5.1.1 硼烷的制备	(120)
5.1.2 硼烷的性质和命名	(121)

5.1.3	硼烷的结构.....	(123)
5.1.4	硼烷的化学键.....	(127)
5.2	硼烷的衍生物	(130)
5.2.1	碳硼烷.....	(130)
5.2.2	金属碳硼烷和金属硼烷.....	(132)
5.3	富勒烯及其化合物	(135)
5.3.1	富勒烯.....	(135)
5.3.2	富勒烯化合物.....	(136)
5.4	碳纳米管	(140)
5.4.1	碳纳米管的结构和合成.....	(140)
5.4.2	碳纳米管的性质和应用前景.....	(143)
5.5	其他非金属原子簇	(144)
	习题.....	(145)
	参考文献.....	(145)
第 6 章	有机金属化学(一)	(147)
6.1	金属烷基化合物	(148)
6.1.1	合成.....	(148)
6.1.2	性质和结构.....	(149)
6.1.3	应用.....	(150)
6.2	金属羰基化合物	(151)
6.2.1	概述.....	(151)
6.2.2	制备.....	(153)
6.2.3	结构和化学键.....	(155)
6.2.4	谱学性质.....	(161)
6.3	类金属羰基化合物	(165)
6.3.1	双氮配合物.....	(165)
6.3.2	亚硝酰配合物.....	(167)
6.3.3	氰基配合物.....	(168)
6.3.4	异氰配合物.....	(171)
	习题.....	(171)
	参考文献.....	(173)
	参考书目.....	(173)
第 7 章	有机金属化学(二)	(174)
7.1	金属—不饱和烃化合物	(174)
7.1.1	金属—烯烃配合物.....	(174)
7.1.2	金属—炔烃配合物.....	(178)
7.2	金属—环多烯化合物	(179)
7.2.1	环戊二烯配合物的制备.....	(180)
7.2.2	环戊二烯配合物的立体结构.....	(181)

7.2.3	环戊二烯配合物的电子结构和化学键.....	(184)
7.3	金属—卡宾和卡拜化合物	(185)
7.3.1	金属—卡宾配合物.....	(186)
7.3.2	金属—卡拜配合物.....	(190)
7.4	等瓣相似模型	(191)
7.4.1	分子片.....	(191)
7.4.2	等瓣相似模型.....	(193)
7.4.3	等瓣相似模型的意义.....	(196)
7.5	超分子有机金属化合物	(198)
7.5.1	有机金属化合物的超分子自组装.....	(198)
7.5.2	有机金属化合物的主体—客体超分子体系.....	(203)
	习题.....	(206)
	参考文献.....	(207)
第 8 章	有机金属化合物的配位催化反应	(209)
8.1	有机金属化合物的化学计量反应	(209)
8.1.1	配体的解离和取代.....	(210)
8.1.2	氧化加成和还原消除反应.....	(212)
8.1.3	插入反应和迁移反应.....	(216)
8.1.4	配位体的修饰反应.....	(218)
8.2	催化反应	(220)
8.2.1	异构化作用.....	(220)
8.2.2	氢化反应.....	(222)
8.2.3	烯烃的其他催化加成.....	(223)
8.2.4	加氢甲酰化.....	(224)
8.2.5	Ziegler-Natta 聚合反应	(225)
8.2.6	烯烃氧化的 Wacker 过程	(226)
8.2.7	羰基化反应.....	(227)
	习题.....	(228)
	参考文献.....	(229)
	参考书目	(229)
第 9 章	金属原子簇和金属—金属键	(230)
9.1	金属原子簇的主要类型	(230)
9.1.1	金属—羰基原子簇.....	(230)
9.1.2	金属—卤素原子簇.....	(235)
9.1.3	金属—硫原子簇.....	(237)
9.1.4	无配体金属原子簇.....	(239)
9.2	金属原子簇的结构规则	(241)
9.2.1	一般介绍.....	(241)
9.2.2	多面体骨架电子对理论.....	(242)

9.3	金属—金属多重键	(246)
9.3.1	金属—金属四重键	(246)
9.3.2	金属—金属三重键	(252)
9.3.3	金属—金属二重键	(255)
	习题	(257)
	参考文献	(258)
第 10 章	无机固体化学	(260)
10.1	无限排列固体中的化学键	(260)
10.1.1	晶体中的分子轨道和能带	(260)
10.1.2	实际能带: 态密度和带隙	(262)
10.1.3	金属、非金属和半导体	(263)
10.2	固体中的缺陷	(265)
10.2.1	缺陷的分类	(265)
10.2.2	固体中的扩散	(267)
10.2.3	非化学整比性	(268)
10.3	一些重要的固体结构	(268)
10.3.1	三维结构的固体	(268)
10.3.2	层状结构和嵌入反应	(268)
10.3.3	[M ₆ X ₈] 原子簇和 Chevrel 相	(269)
10.3.4	一维固体	(270)
10.3.5	无定形固体: 陶瓷和玻璃	(272)
10.4	无机固体的功能性质	(273)
10.4.1	无机固体的导电性和超离子导体	(273)
10.4.2	超导性	(274)
10.4.3	协同磁性质	(276)
10.4.4	无机固体发光性质	(277)
10.5	无机固体的制备	(279)
10.5.1	高温固相反应法	(279)
10.5.2	助熔剂法	(280)
10.5.3	水热法	(280)
10.5.4	化学气相沉积法	(281)
10.5.5	溶胶-凝胶法	(283)
	习题	(284)
	参考文献	(284)
	参考书目	(284)
第 11 章	生物无机化学	(286)
11.1	概述	(286)
11.2	载氧金属蛋白	(288)
11.2.1	血红蛋白和肌红蛋白的组成和结构	(289)

11.2.2	血红蛋白和肌红蛋白的输氧和贮氧功能.....	(292)
11.2.3	氧合血红蛋白和氧合肌红蛋白中 FeO_2 部分的结构	(294)
11.2.4	人工合成载氧体.....	(295)
11.3	金属酶和金属辅酶.....	(296)
11.3.1	碳酸酐酶和羧肽酶 A	(297)
11.3.2	血浆铜蓝蛋白和酪氨酸酶.....	(299)
11.3.3	维生素 B_{12}	(300)
11.3.4	固氮酶.....	(302)
11.4	医药中的无机元素.....	(305)
11.4.1	补充缺乏元素.....	(306)
11.4.2	排除金属中毒.....	(307)
11.4.3	药物或探针	(308)
11.5	生命现象中的超分子化学.....	(310)
11.5.1	DNA 的双螺旋结构	(311)
11.5.2	酶—底物的相互识别.....	(313)
11.5.3	生物模拟体系的组装.....	(316)
	习题.....	(320)
	参考文献.....	(320)
	参考书目	(321)

附 录

附录	略语表	(322)
.1	化合物和基团	(322)
.2	实验技术和理论	(324)
附录	化学中若干重要点群的特征标表	(326)
.1	C_s 点群	(326)
.2	C_n 点群	(326)
.3	C_{nv} 点群	(326)
.4	C_{nh} 点群	(327)
.5	D_n 点群	(327)
.6	D_{nh} 点群.....	(327)
.7	D_{nd} 点群	(328)
.8	T_d 点群.....	(329)
.9	O_h 点群	(329)
.10	I 和 I_h 点群	(330)

第 1 章 分子的对称性和群论初步

群论是数学的一个分支, 然而, 把它的基本理论和方法跟物质结构的对称性结合起来, 就能成为研究化学的一种有力工具.

群论在化学中的应用是多方面的. 例如, 从对称性的角度, 能简便系统地描述分子的立体构型及分子轨道, 并对它们进行分类; 从理论上定性推断组成杂化轨道的原子轨道; 预示电子能态在不同晶体场中的分裂情况, 它们之间可能发生的相互作用以及电子跃迁的选律……. 不仅如此, 用群论的方法处理任何具有一定对称性的分子, 便可判断它们的简正振动在红外(Infrared, 简称 IR) 或 Raman 光谱中的活性、预言可能出现的谱带数目, 从而通过测定振动光谱来探讨物质的结构等等.

群论在化学中的应用不仅十分广泛和普遍, 而且业已为广大化学工作者所接受和熟悉. 因此, 对称性或群论符号已成为一种特殊的化学语言, 经常出现在现代无机化学文献及教科书中, 用以简洁地表达一系列含义. 尽管群论本身涉及到很多数学问题, 大大超越了本书的范围, 但为了明了和熟悉群论的符号或语言, 并运用群论的方法来处理一些和无机化学密切相关的问题, 不妨在本章粗略地引入某些群论的初步概念, 尤其着重说明特征标表的含义及其在化学中的应用.

1.1 对称操作和对称元素

1.1.1 对称操作和对称元素

当我们说一个分子具有某种对称性, 就是指存在一定的操作, 它在保持任意两点间距离不变的条件下, 使分子内部各部分变换位置, 而且变换后的分子整体又恢复原状, 这种操作称为对称操作(symmetry operation). 以水分子为例, 它具有弯曲形的几何构型, 两根 H—O 键等同. 经过什么样的操作能使这两根 H—O 键互相交换位置, 而所得到的分子仍和原来的分子位置相同、取向相同, 不可区分? 对于水分子, 这样的操作包括: 将水分子绕一根通过氧原子且垂直平分 2 个氢原子连线的轴旋转 180 或 360°; 通过包括氧原子核且垂直平分 2 个氢原子连线的镜面进行反映, 或通过含氢、氧原子核的镜面进行反映, 如图 1.1 所示. 上述旋转或反映的操作, 能使水分子在变换后复原, 因此, 它们都是对称操作. 旋转轴和镜面, 使对称操作可据以进行, 称为对称元素(symmetry element).

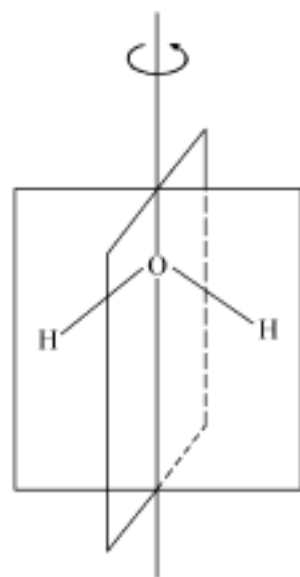


图 1.1 水分子的对称操作和对称元素

讨论有限分子的对称性, 考虑(i) 旋转、(ii) 反映、(iii) 反演、(iv) 旋转-反映、(v) 恒等操作共 5 种类型的对称操作就足够了.

1. 旋转

围绕通过分子的某一根轴转动 $2\pi n$ 能使分子复原的操作称为旋转 (proper rotation) 对称操作, 简称旋转, 用符号 C_n 表示. 显然, 旋转对称操作重复 n 次, 分子中各点的位置依旧回到原来的地方, 相当于没有进行任何操作. 旋转轴 (rotation axis) 即为对称元素. 分子中常出现的旋转轴有 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 和 C_∞ 等. 图 1.2 列举了若干实例.

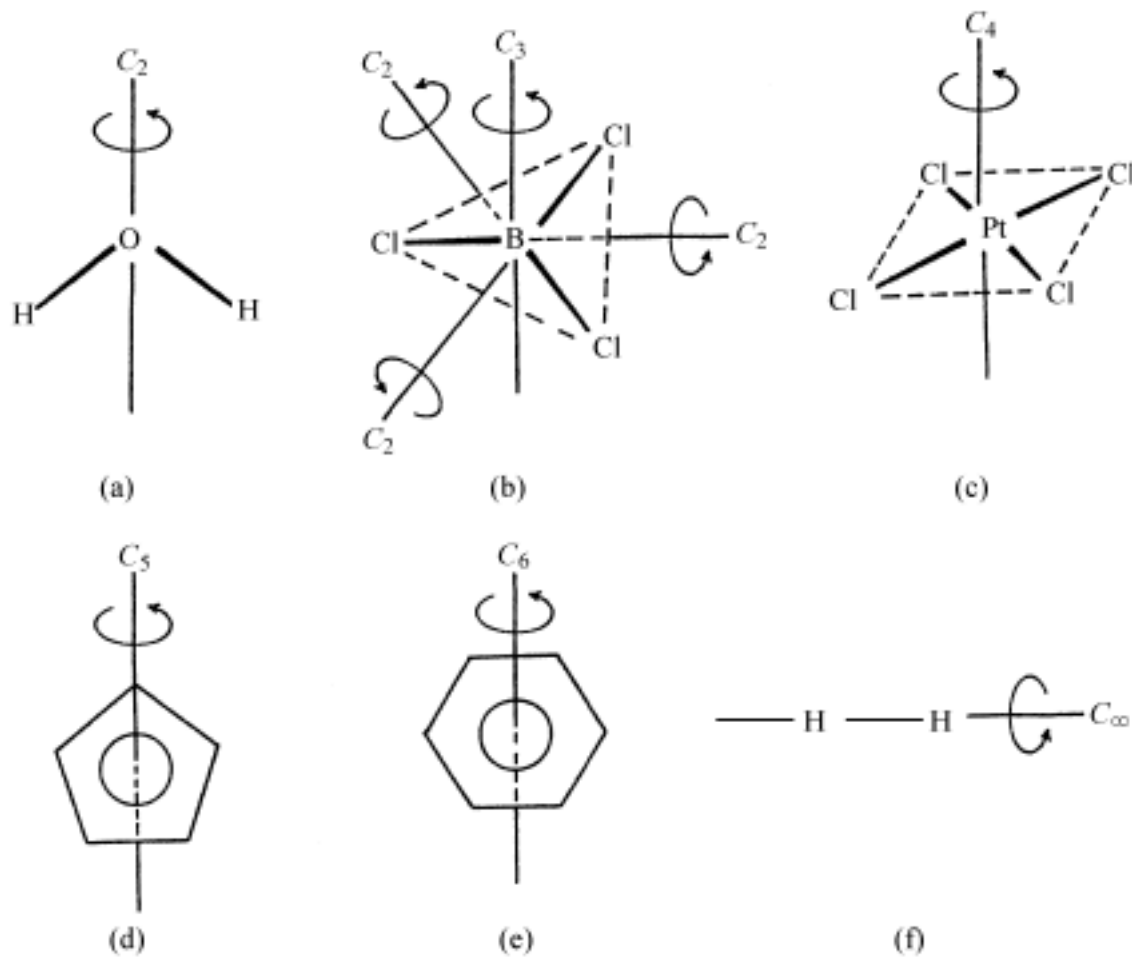


图 1.2 若干分子或离子中的 C_n 或 C_∞ 旋转轴

(a) H_2O (b) BCl_3 (c) $PtCl_4^{2-}$ (d) C_5H_5 (e) C_6H_6 (f) H_2

倘若分子中有一种以上的旋转轴, 则轴次最高的称主轴. 例如, 在 BCl_3 分子中, 除了有 1 根三重轴 C_3 以外, 在 C_3 轴的垂直方向上还有 3 根二重轴 C_2 [图 1.2(b)]. 因此, BCl_3 分子的主轴是 C_3 , C_2 是副轴. 类似地, $PtCl_4^{2-}$ 在 C_4 轴的垂直方向上有 4 根二重轴, 它的主轴为四重轴 C_4 . C_6H_6 分子也有类似之处, 不必重复.

2. 反映

通过某一镜面将分子的各点反映到镜面另一侧位置相当处, 结果使分子又恢复原状的操作称为反映 (reflection) 对称操作, 简称反映, 用符号 σ 表示. 镜面 (mirror plane) 即为对称元素. 习惯上把通过主轴的镜面, 如图 1.1 中水分子的镜面用 σ 表示; 和主轴垂直的水平镜面用 σ_h 表示; 通过主轴并平分两根副轴间夹角的镜面用 σ_d 表示. 图 1.3 表示了 $PtCl_4^{2-}$ 离子中的 σ 、 σ_h 和 σ_d 镜

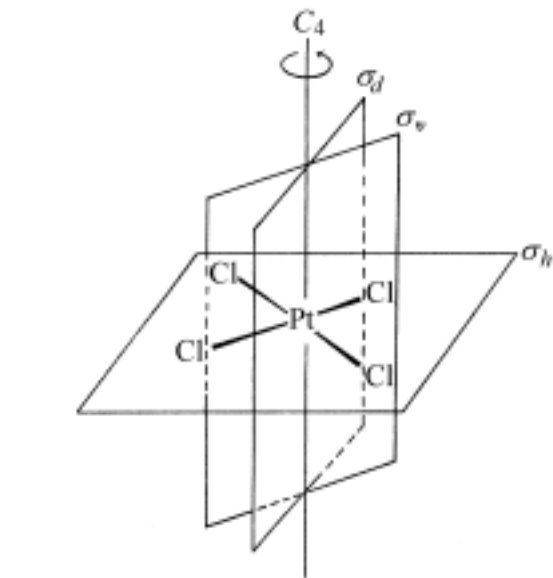


图 1.3 $PtCl_4^{2-}$ 离子的 σ 、 σ_h 和 σ_d 镜面 (图中仅示出两个 σ_v 和两个 σ_d 中的一个)

面.

3. 反演

通过分子中的一个点进行反演,即将分子的各点移到和反演中心连线的延长线上,且两边的距离相等,若分子能恢复原状,它就是一种反演(inversion)对称操作,简称反演,用符号 i 表示.反演中心即为相应的对称元素,称为对称中心(center of symmetry).例如,平面四方形的 PtCl_4^{2-} 或八面体的 PtCl_6^{2-} 离子中,铂原子核的位置即为相应离子的对称中心.

4. 旋转-反映

旋转-反映(rotation-reflection)对称操作是旋转和反映的联合操作,即先绕一根轴旋转 $2\pi/n$,接着按垂直该轴的镜面进行反映,分子能够复原,用符号 S_n 表示.相应的对称元素称旋转-反映轴(rotation-reflection axis)或简称映轴.例如, PtCl_4^{2-} 中的四重旋转轴 C_4 就同时又是四重映轴 S_4 .四面体形的 CH_4 分子则含 3 根 S_4 映轴(图 1.4).

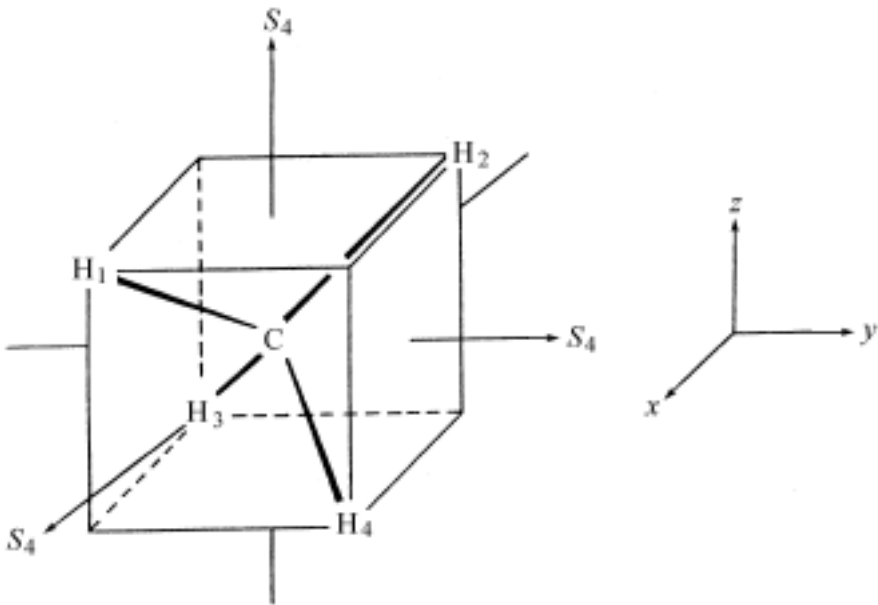


图 1.4 CH_4 分子中的 S_4 映轴

若将 CH_4 分子绕 z 轴方向上的 S_4 映轴旋转 $2\pi/4$,即 90° ;再按 xy 平面进行反映,氢原子就发生如下的变换:

$$\begin{aligned} H_1 &\rightarrow H_3 & H_2 &\rightarrow H_4 \\ H_3 &\rightarrow H_2 & H_4 &\rightarrow H_1 \end{aligned}$$

结果, CH_4 分子的取向并没有发生任何变化,分子的整体又恢复原状.顺便提一句, CH_4 分子中的 S_4 映轴同时又是该分子的 C_2 旋转轴.

5. 恒等操作

恒等操作(identity operation)保持分子中任意点的位置不变,用符号 E 表示.例如,将水分子绕 C_2 轴旋转 360° ;也就是进行 C_2^2 操作即为恒等操作.恒等操作没有净的作用效果,但由于数学上的原因仍把它列为一种对称操作.

综上所述,对称操作是指反演、旋转或反映等能使分子复原的动作,对称元素是指赖以进行对称操作的点、线、面(分别称为对称中心、旋转轴和镜面).对称操作和对称元素不可分割地联系在一起,但又有区别,不可混淆.

对称操作和对称元素之间的关系和符号总结归纳在表 1.1 中.

表 1.1 对称元素和对称操作

符 号	对称元素	对称操作
E		恒等操作
C _n	旋转轴	绕 n 重轴旋转(2 π n), n= 1, 2, 3...8 及 ∞
C ₂ (C ₂ '')	旋转轴	绕垂直于主轴的二重轴旋转 180 °
σ	镜面	按镜面进行反映
σ	镜面	按含主轴的镜面进行反映
σ	镜面	按垂直于主轴的镜面进行反映
σ	镜面	按含主轴并平分两相邻 C ₂ '轴间夹角的镜面进行反映
S _n	映轴	绕轴旋转(2 π n), 再通过垂直于该轴的镜面进行反映 (S _n = C _n σ= σ C _n)
i	对称中心	通过对称中心反演(i= S ₂)

1. 1. 2 对称操作的表示矩阵

若在空间取一笛卡儿坐标系, 物体上的任一点在该坐标系中的坐标为 x、y、z, 经过各种对称操作的作用, 该点的坐标将发生相应的变换. 因此, 各种对称操作的作用结果相当于不同的坐标变换, 而坐标变换可用矩阵表示. 换句话说, 对称操作可用矩阵来表示. 若存在一组坐标的函数, 当坐标变换时, 其中的任一函数变为这组函数的一个线性组合, 故由对称操作导致的这组函数的变化也可用矩阵来表示. 描述各种对称操作作用结果的矩阵称为表示矩阵. 表示矩阵既可以从对称操作作用下任意点的坐标的变换得到, 也可以从一组适当的函数得到, 这组函数称为相应表示矩阵的基函数. 选择不同的基函数, 同一对称操作的表示矩阵不同.

在各种对称操作的作用下, 任意点的坐标 x、y、z 的变换情况如下:

1. 恒等操作
- 当坐标为 x、y、z 的点在恒等操作的作用下, 它的新坐标和原始坐标相同, 仍为 x、y、z. 因此, 恒等操作可用矩阵方程描述为:

$$E \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

(1. 1)

式中用方括号“ [] ”表示矩阵. 因此, 对于坐标 x、y、z, 恒等操作 E 的表示矩阵为:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

2. 反映
- 若选择 xy、xz 和 yz 平面为镜面, 则通过反映的对称操作, 垂直于平面的坐标改变符号, 而由平面定义的两个坐标符号不变. 因此, 对于上述三个平面的反映对称操作可分别写出如下的矩阵方程, 相应的表示矩阵是不言而喻的.

$$\alpha_{xy} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix}$$

(1. 2)

$$\sigma_{xz} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

$$\sigma_{yz} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

3. 反演

通过对称中心反演的对称操作改变所有坐标的符号, 显然, 相应的矩阵方程为:

$$i \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

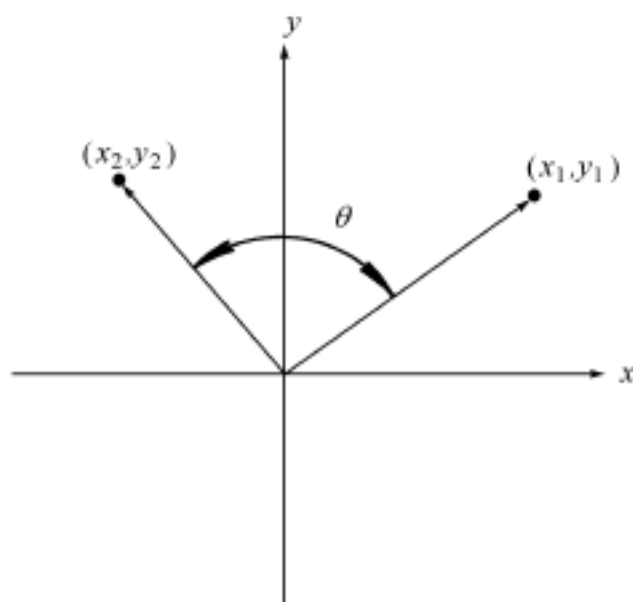
4. 旋转

若定义 z 轴为旋转轴, 则绕 z 轴的任何旋转都不改变 z 坐标的符号. 因此, 表示旋转对称操作的矩阵中必定有一部分是:

$$\begin{bmatrix} & & 0 \\ & & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

于是, 为完成上述矩阵, 找出短缺的矩阵元素就简化成一个 xy 平面的二维问题了.

若在 xy 平面上有一坐标为 x_1, y_1 的点, 它和原点间构成一向量. 当这个向量按逆时针方向转动 θ 角, 产生一末端在点 x_2, y_2 的新向量, 如下图所示:



按照坐标的变换, 可得出下列关系式:

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 \cos \theta - y_1 \sin \theta \\ y_2 &= x_1 \sin \theta + y_1 \cos \theta \end{aligned} \quad (1.6)$$

由式 1.6 所表示的变换, 可写成下列矩阵形式:

$$C(z, \theta) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

若按顺时针方向转动 θ 角, 相应的矩阵为:

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

因此, 对于绕 z 轴按逆时针方向转动 θ 角总的矩阵方程是:

$$C(z, \theta) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \tag{1.8}$$

5. 旋转-反映

由于绕 z 轴转动 θ 角的旋转, 得到的结果和旋转相同, 然后, 再按 xy 平面进行反映, z 坐标改变符号, 因此, 相应的矩阵方程为:

$$S(z, \theta) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \tag{1.9}$$

选用一定函数, 例如选用转动向量 R_x 、 R_y 、 R_z 作为基函数, 则可得出和上述各对称操作对应的一组表示矩阵.

1.2 群

1.2.1 群的含义和基本性质

在数学上, 群(group)是由一定结合规则(称为乘法)联系起来的元素的集合. 群中元素数目若为无限的, 称为无限群; 若为有限的, 称为有限群. 构成群的元素可以是数、矩阵或对称操作等.

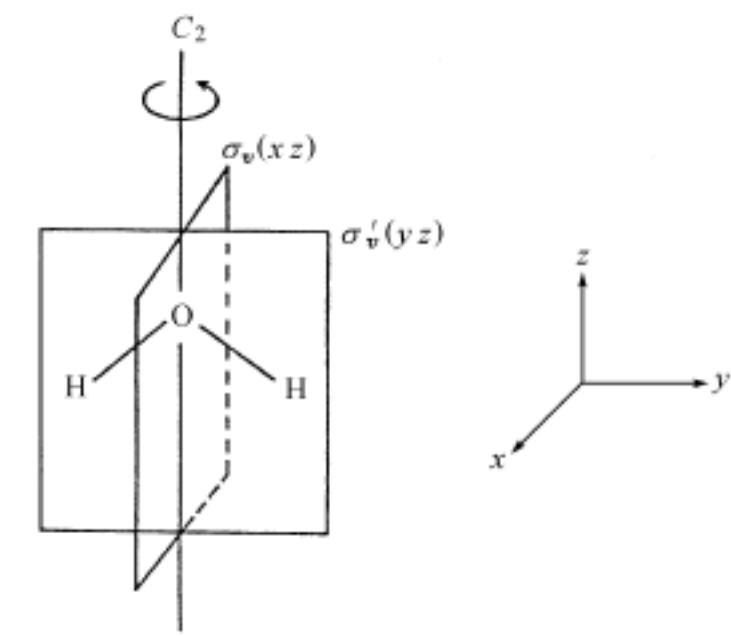


图 1.5 H₂O 分子的对称元素

从化学的角度, 我们感兴趣的群, 首先是由分子中全部对称操作的集合所构成的对称操作群. 例如, 上一节曾提到过的水分子, 它的对称元素包括: 一根二重轴 C_2 和两个通过二重轴的镜面 $\sigma(xz)$ 和 $\sigma'(yz)$ (图 1.5).

依据这些对称元素, 可进行一系列对称操作, 包括恒等操作 E , 而全部对称操作的集合就构成了对称操作群. 对称操作群通常用符号简洁地加以表示, 如由水分子的对称操作构成的群可用“ C_{2v} ”表示. 当然, C_{2v} 对称操作群不仅表示了水分子的对称性, 还表示了其他所有具有 C_2 、 σ 、 σ' 和 E 对称操作的分子, 像 SO_2 、顺- MA_4B_2 等的对称性. 可见, 符号“ C_{2v} ”代表了一类分子的对称性, 尽管它们的几何构型可能很不相同.

除了 C_{2v} , 分子的对称操作群还有许多其他的类型, 将在下一节中进行介绍.

我们所关心的对称操作群大多数是有限的, 只有线型分子的对称操作群是无限的. 有限物体的所有对称元素至少通过一个公共点, 该点在进行对称操作时保持不动, 所以有限物体的对称操作群又称点群.

在数学上, 凡是群都具备以下 4 条基本性质:

(i) 封闭性 群中任何两个元素的乘积或某一元素的平方, 必定也是该群的一个元素. 例如, A 和 B 是群的两个元素, 则 $AB = C$, $BA = D$, C 和 D 也必定是该群的元素.

(ii) 恒等元素 群中必含一恒等元素 E, 它和群中任一元素的乘积即为该元素本身. 例如, $AE = EA = A$.

(iii) 结合律 乘法的结合律适用于群. 例如, A、B、C 为群的三个元素, 则它们相乘时遵循结合律, 即 $(AB)C = A(BC)$.

(iv) 逆元素 群中任一元素 A 必有一逆元素 A^{-1} , 它也是群的一个元素, 具有以下性质: $AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

有限群的概念和性质集中体现在乘法表中. 在有限群中, 群元素的数目称为群的阶, 通常用符号 h 表示, 而乘法表由 h 行和 h 列组成. 例如, 由群元素 E 和 A 构成的二阶群 G_2 , 具有如下形式的乘法表:

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

由群元素 E、A 和 B 构成的三阶群 G_3 , 则具有如下形式的乘法表:

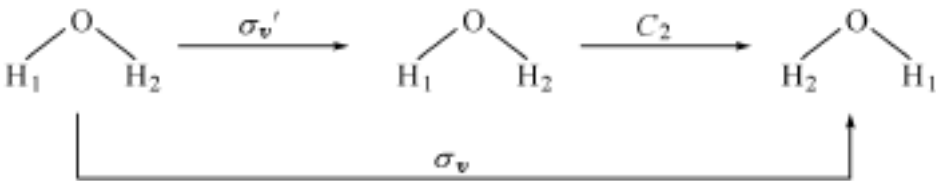
G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

在乘法表中, 各行和各列均用群元素标明. 每一个群元素在各行或各列都出现一次, 而且仅仅出现一次. 由此可见, 不可能有两行或两列是相同的.

对称操作群既然是一种群, 因此, 也必须具备数学上群的 4 条基本性质. 下面仍以水分子为例, 进行具体的剖析.

1. 封闭性

对称操作群的元素是对称操作. 按照封闭性, 任何两个对称操作的乘积必定也是该群的一个对称操作. 所谓两个对称操作的乘积, 就是指两个对称操作相继进行. 对于水分子, 若先对 σ' 镜面进行反映, 然后, 再进行 C_2 的旋转对称操作, 所得到的结果相当于直接对 σ 镜面进行反映, 而 σ 显然也是 C_{2v} 点群的一个对称操作:



以上对称操作的相继进行, 可用式 1. 10 表示:

$C_2 \sigma' = \sigma$ (1. 10)

注意: 在式 1. 10 中, 先进行的对称操作 σ' 写在右边, 后进行的对称操作 C_2 写在左边.

类似地, 任何其他两个对称操作的乘积, 也必定是 C_{2v} 点群中的一个对称操作, 如:

