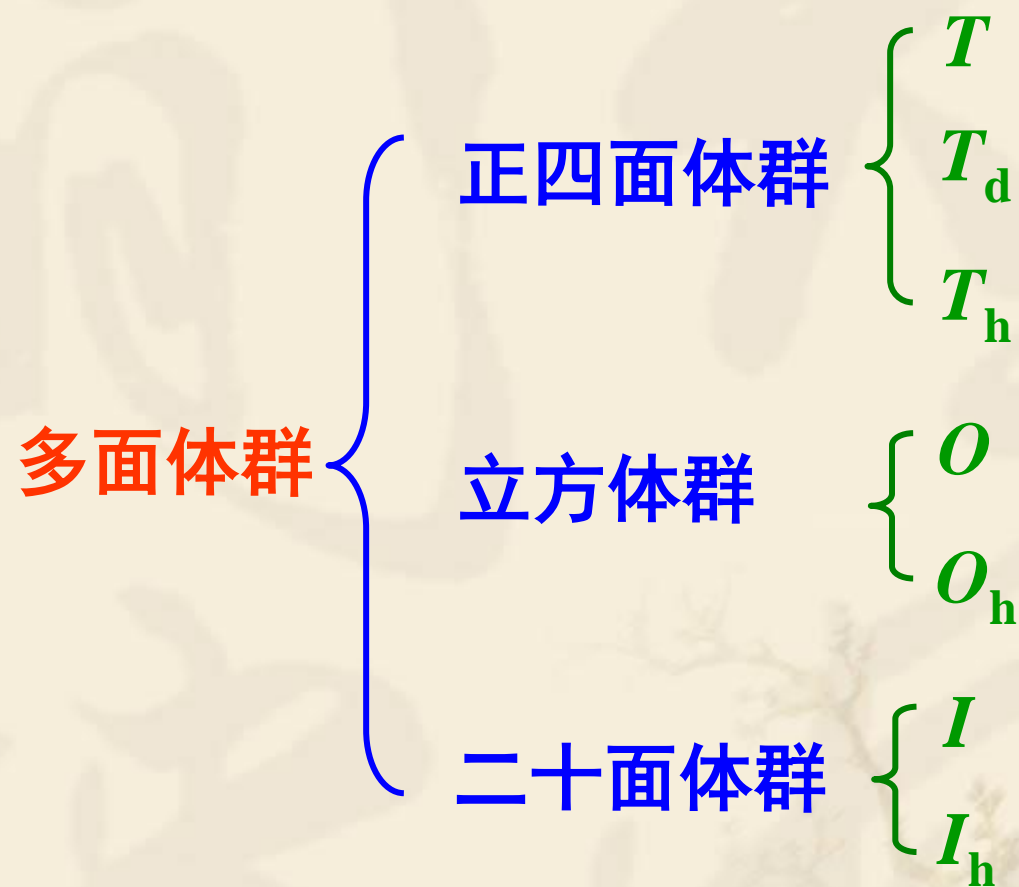


## 4 多面体群

特点是有多多个高次轴（ $n \geq 3$  的轴称为高次轴）。

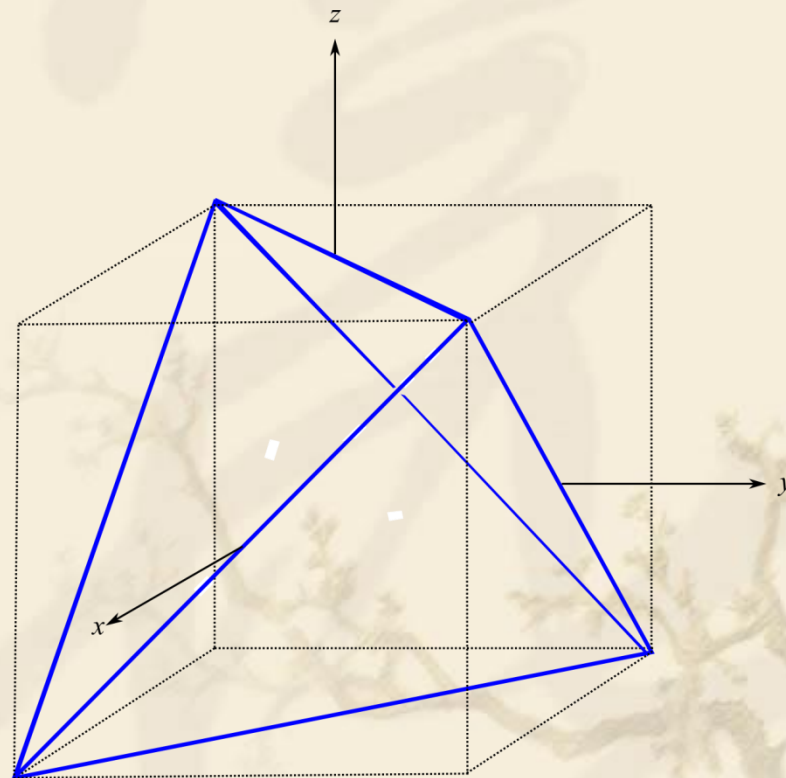
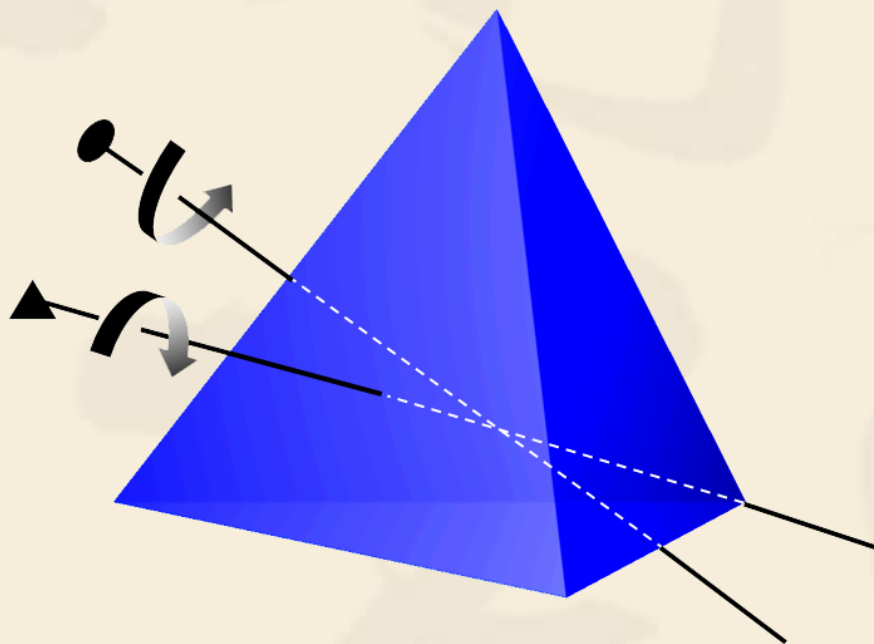
含有多个高次轴的对称元素组合所得的对称元素系和正多面体的对称性相对应。

包括 $T_d$ 、 $T_h$ 、 $O_h$ 、 $I_h$ 等。共同特点是有多条高次（大于2阶）旋转轴相交。高阶群的对称性与正多面体有着密切联系。



## ①正四面体群

含 $T$ 、 $T_d$ 、 $T_h$ 三种点群，共同特点是都具有正四面体的所有旋转轴： $4C_3$ 轴、 $3C_2$ 轴



## $T$ 群

$T$ 群的对称元素：4 $C_3$ 轴、3 $C_2$ 轴

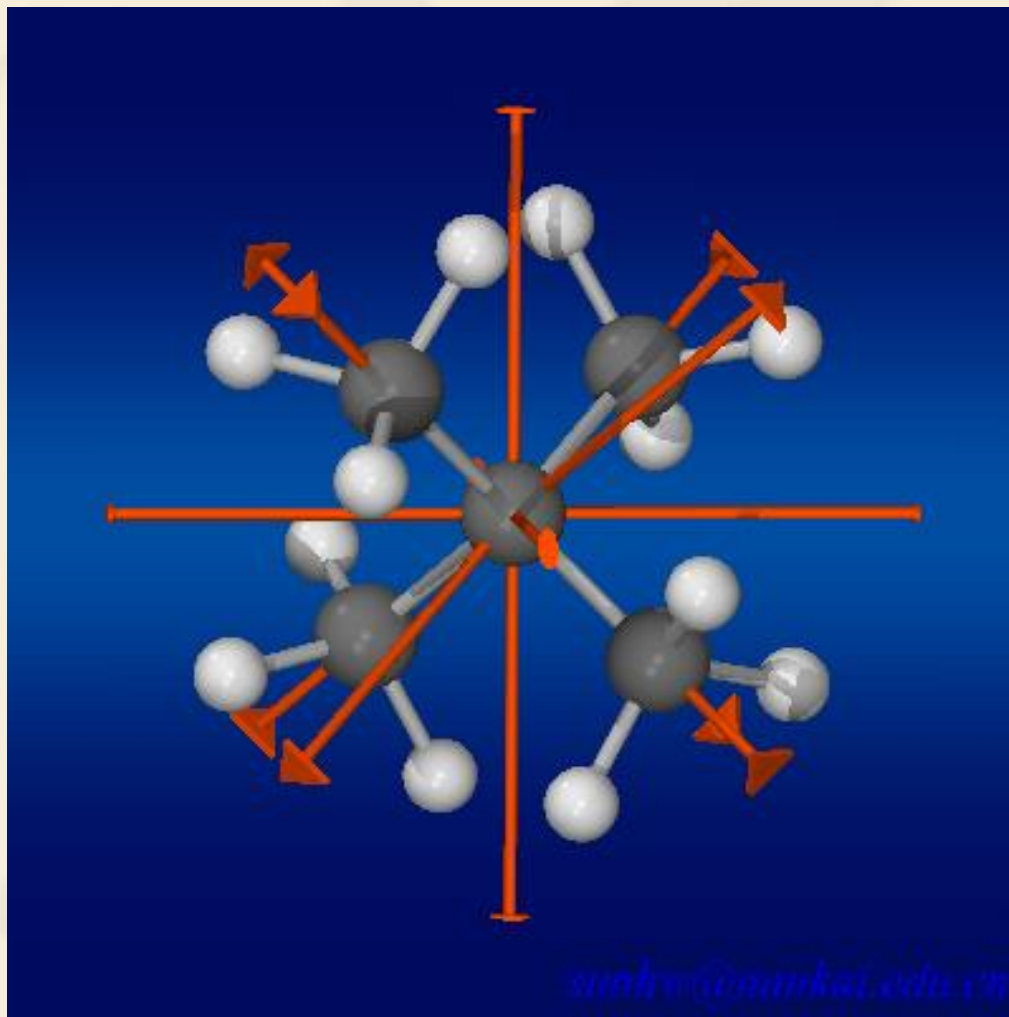
$T$ 群具有正四面体的所有旋转轴，但不包括其他对称元素。  $T$ 群包含了12个对称操作，群的阶为12。  $T$ 群分子非常罕见，一个代表性的例子就是当新戊烷的4个甲基没有处于最高的对称位置，而是沿各自的 $C_3$ 轴旋转相同角度时。

$$T = \{ \hat{E}, 4\hat{C}_3^1, 4\hat{C}_3^2, 3\hat{C}_2^1 \}$$



## **T**群分子

新戊烷（部分交叉，非最高的对称位置）



## $T_h$ 群

$T_h$ 群的对称元素：4 $C_3$ 轴、3 $C_2$ 轴、3 $\sigma_h$ 、 $i$ 、4 $I_3$

$T_h$ 群判据：4 $C_3$ 轴+3 $C_2$ 轴+ $\sigma_h$ (或 $i$ )。

在 $T$ 群基础上，在垂直于每条 $C_2$ 轴的方向还有镜面 $\sigma_h$ ，从而有对称中心 $i$ ( $\hat{i} = \hat{\sigma}_h \hat{C}_2$ )。 $T_h$ 群有24个对称操作，为24阶群。

$$T_h = T \otimes C_i$$

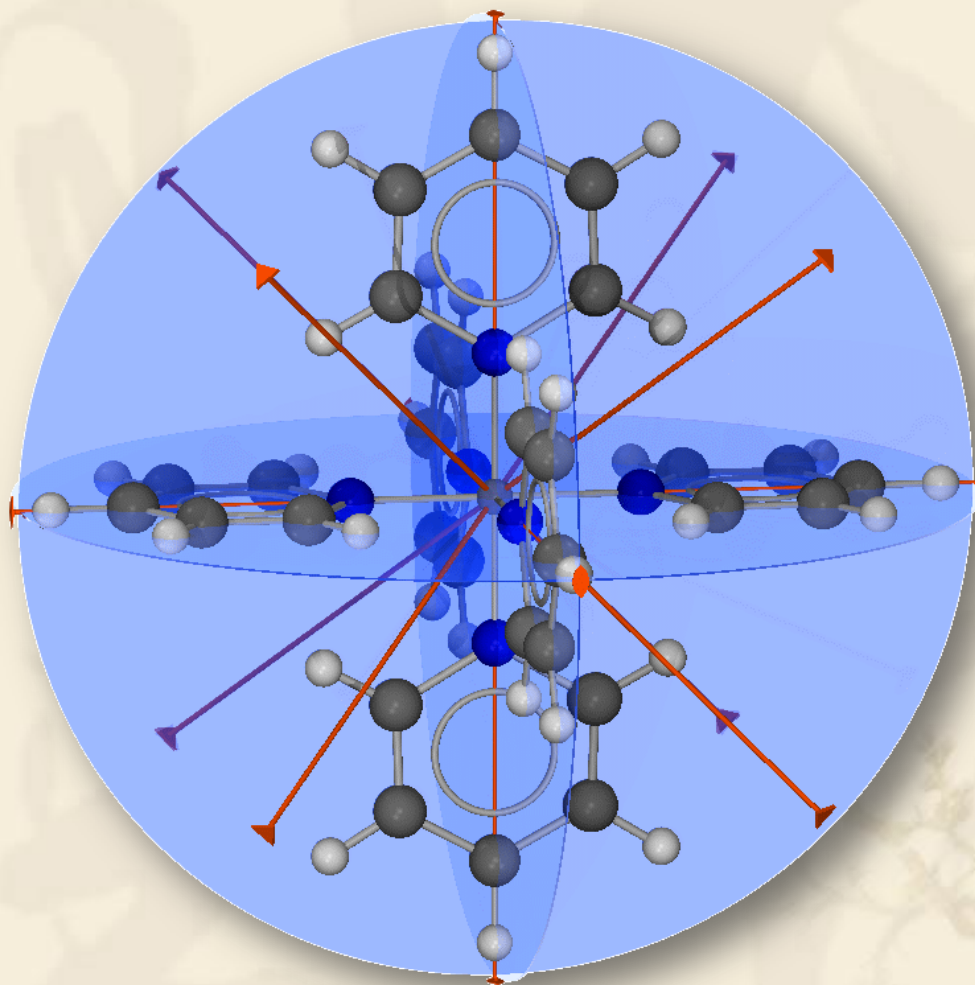
$$= \{ \hat{E}, 4\hat{C}_3^1, 4\hat{C}_3^2, 3\hat{C}_2^1 \} \otimes \{ \hat{E}, \hat{i} \}$$

$$= \{ \hat{E}, 4\hat{C}_3^1, 4\hat{C}_3^2, 3\hat{C}_2^1, \hat{i}, 4\hat{i}\hat{C}_3^1, 4\hat{i}\hat{C}_3^2, 3\hat{i}\hat{C}_2^1 \}$$

**$T_h$ 群分子**

六吡啶合铁离子

$[\text{FePy}_6]^{2+}$



## $T_d$ 群

$T_d$ 群的对称元素：4 $C_3$ 轴, 3 $S_4$  ( $I_4$ )轴, 6 $\sigma_d$

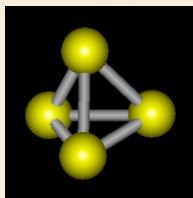
$T_d$ 群判据：4 $C_3$ 轴+ 3 $C_2$ 轴+  $\sigma_d$ (正四面体)

在 $T$ 群基础上，又有通过 $C_2$ 轴且平分2个 $C_3$ 轴夹角的 $\sigma_d$ ，则 $C_2$ 轴就变成了 $S_4$ 轴。 $T_d$ 群有24个对称操作，为24阶群。

$$\begin{aligned} T_d &= \{\hat{E}, 4\hat{C}_3, 4\hat{C}_3^2, 3\hat{S}_4, 3\hat{S}_4^2, 3\hat{S}_4^3, 6\hat{\sigma}_d\} \\ &= \{\hat{E}, 4\hat{C}_3, 4\hat{C}_3^2, 3\hat{S}_4, 3\hat{C}_2, 3\hat{S}_4^3, 6\hat{\sigma}_d\} \end{aligned}$$

属于 $T_d$ 群的分子，其对称性与正四面体的对称性完全相同（但形状不一定相同）。这种点群尽管对称性相当高，但并没有对称中心；此外，每条 $C_2$ 都被包含在 $S_4$ 中。

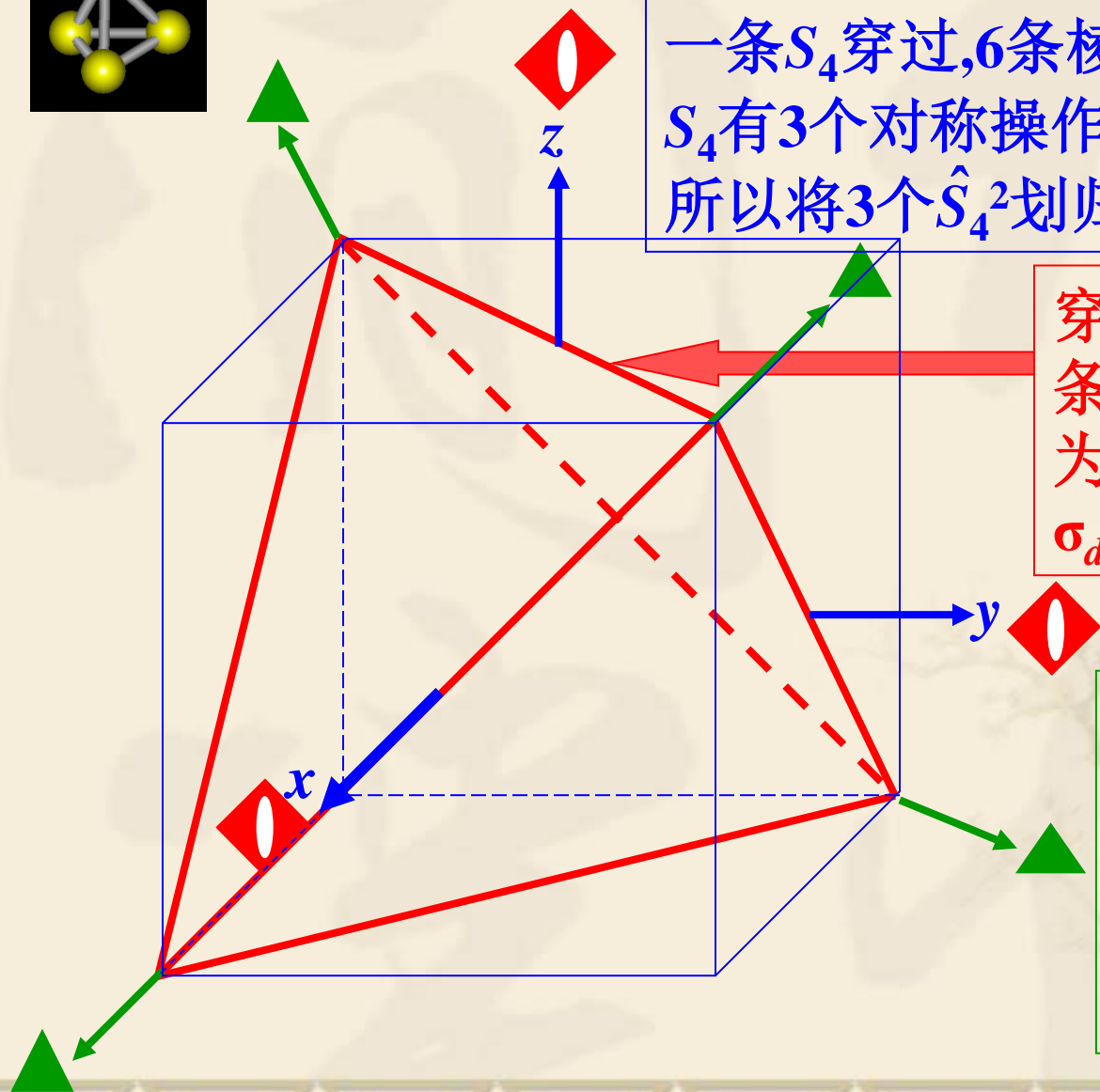




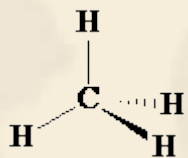
从正四面体的每两条相对的棱中点有一条 $S_4$ 穿过,6条棱上共有3条 $S_4$ 。每个 $S_4$ 有3个对称操作,共9个。但 $\hat{S}_4^2 = \hat{C}_2$ ,所以将3个 $\hat{S}_4^2$ 划归 $C_2$ 。

穿过正四面体每条棱将四面体分为两半的是一个 $\sigma_d$ ,共有6个 $\sigma_d$ 。

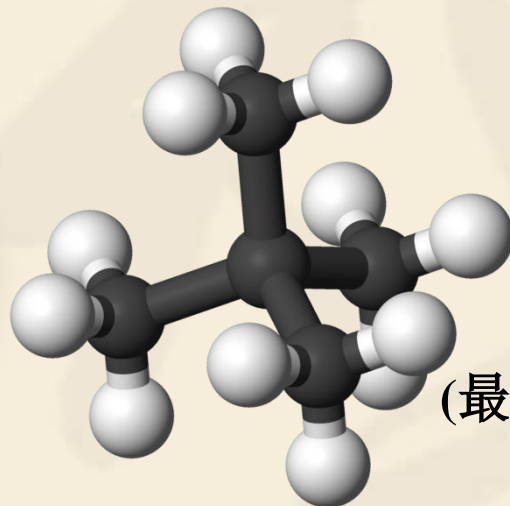
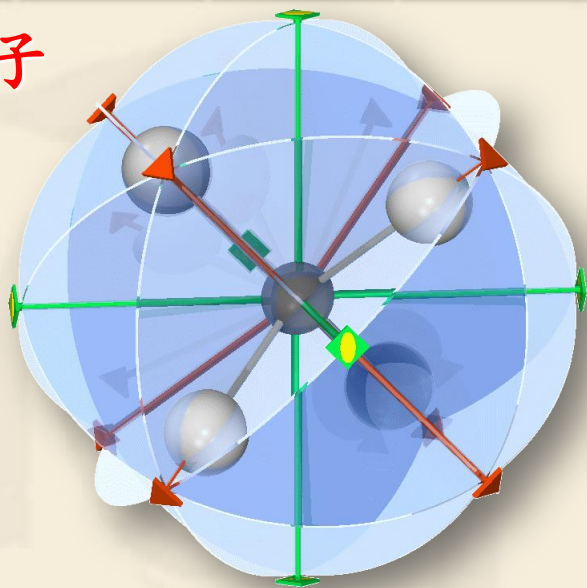
从正四面体的每个顶点到对面的正三角形中点有一条 $C_3$ 穿过,所以 $C_3$ 旋转轴共有4条,共有8个对称操作。



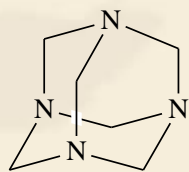
## $T_d$ 群分子



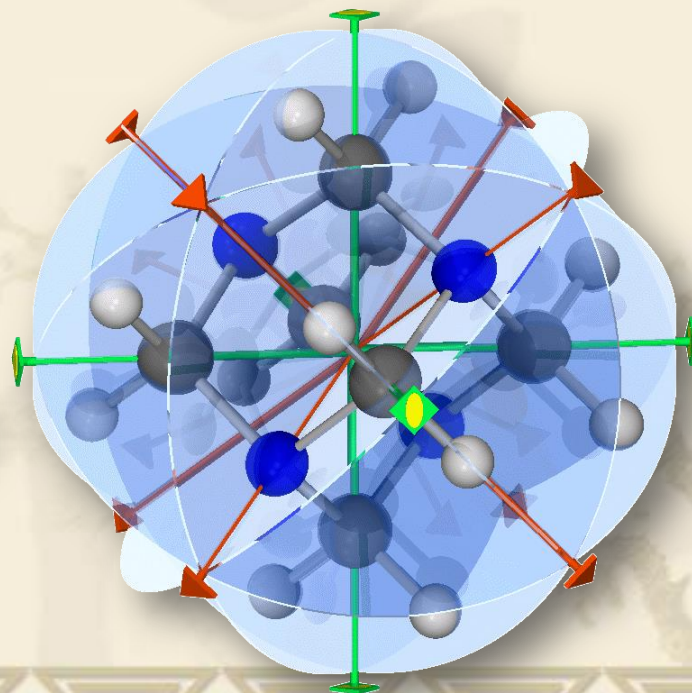
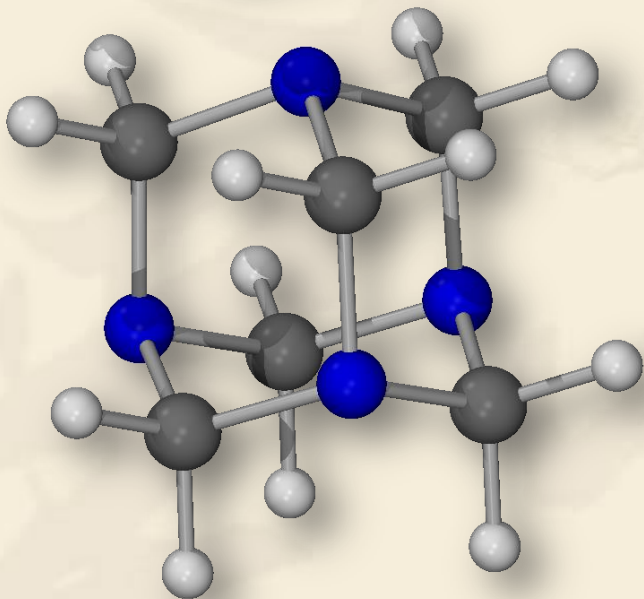
甲烷



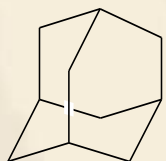
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$   
新戊烷  
(最高的对称位置)



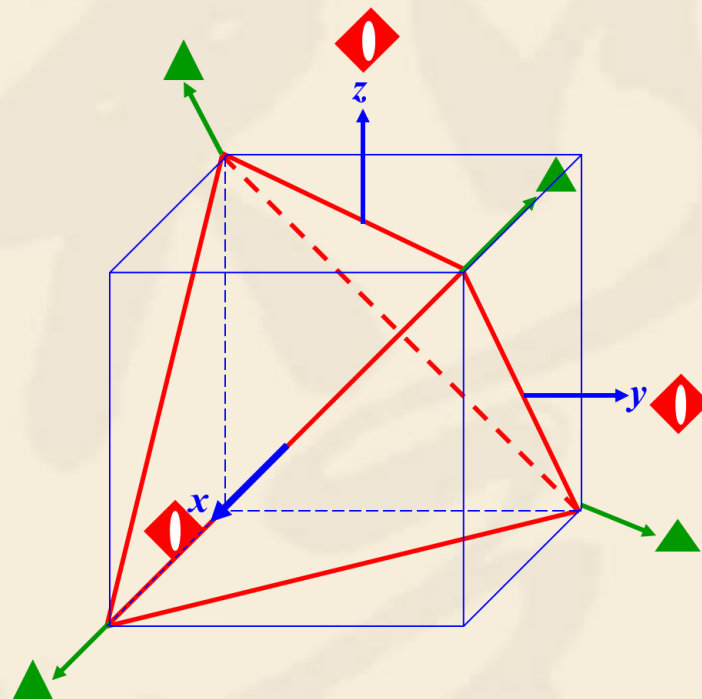
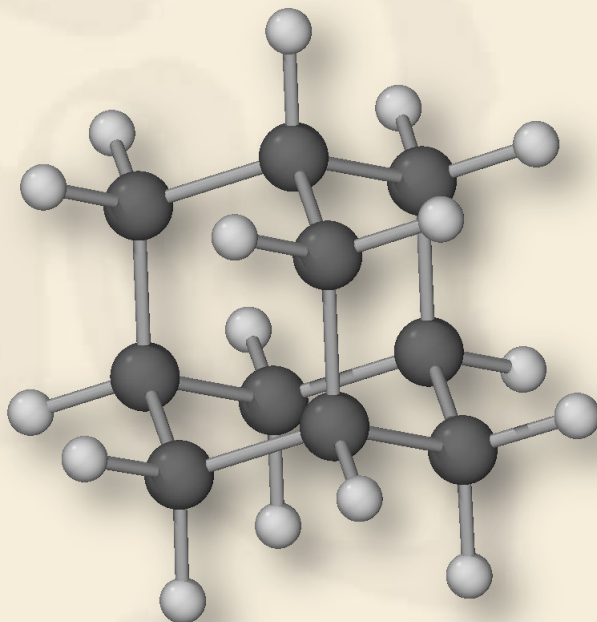
六亚甲基四胺  
 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$



## $T_d$ 群分子



金刚烷

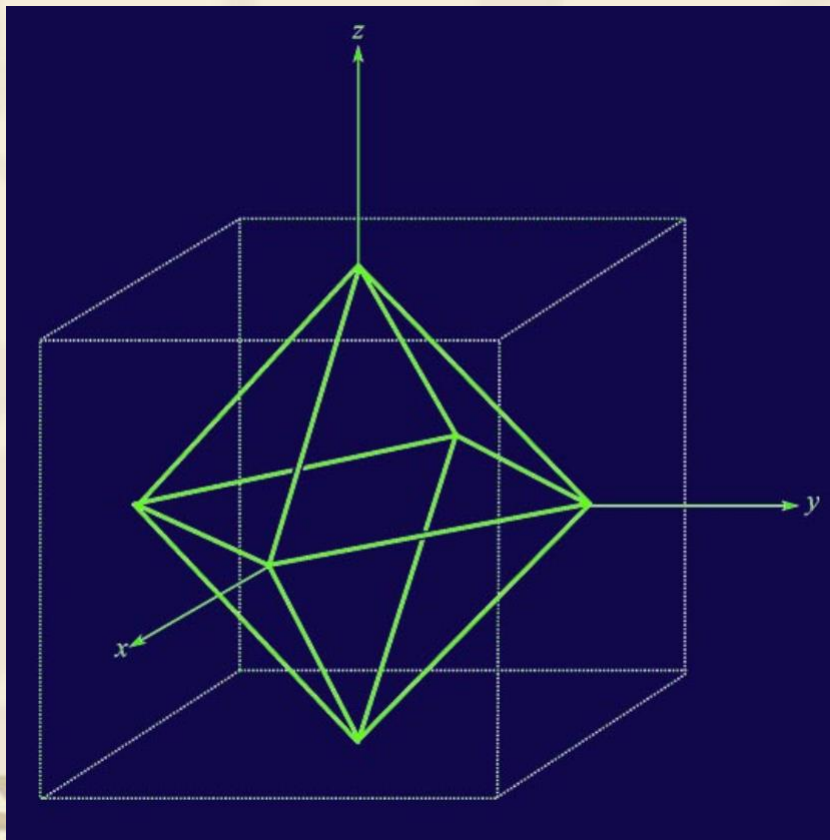


从正四面体上可以清楚地看出 $T_d$  群的对称性. 也可以把它放进一个正方体中去看. 不过要记住: 你要观察的是正四面体的对称性, 而不是正方体的对称性!



## ②立方体群

含 $O$ 和 $O_h$ 点群，共同特点是具有正方体或正八面体的所有旋转轴： $3C_4$ 轴、 $4C_3$ 轴、 $6C_2$ 轴。正方体与正八面体的对称元素完全相同，可从任何一种来观察 $O$ 和 $O_h$ 点群的对称元素。





## *O*群

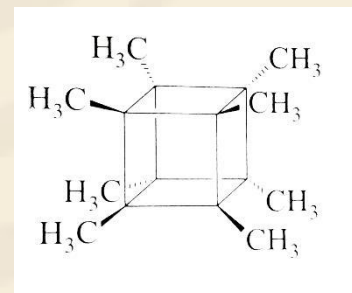
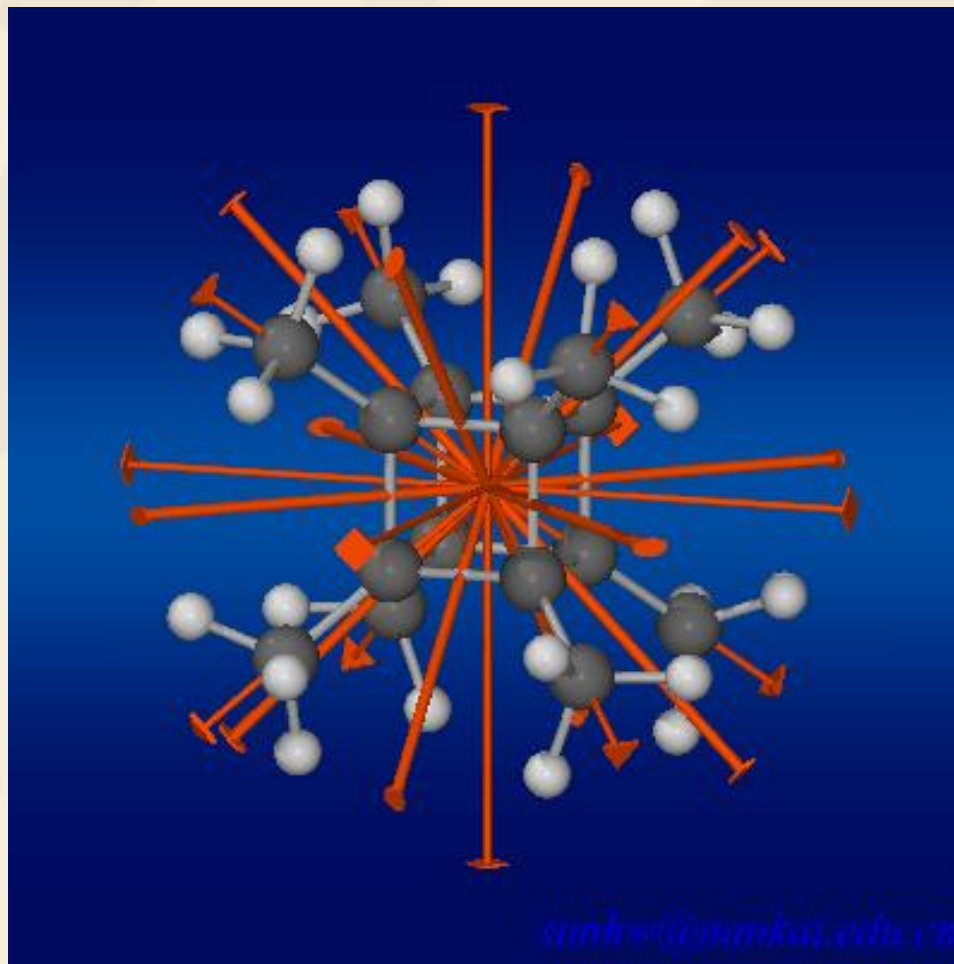
*O*群的对称元素：3*C*<sub>4</sub>轴, 4*C*<sub>3</sub>轴, 6*C*<sub>2</sub>轴

*O*群具有正方体或正八面体的所有旋转轴，但不包括其他对称元素。*O*群包含了24个对称操作，群的阶为24。*O*群分子非常罕见。

$$O = \{\hat{E}, 3\hat{C}_4, 3\hat{C}_4^2, 3\hat{C}_4^3, 6\hat{C}_2, 4\hat{C}_3, 4\hat{C}_3^2\}$$

## **O**群分子

### 八甲基立方烷(非最高的对称位置)



八甲基立方烷中8个甲基没有处于最高的对称位置，而是沿各自的 $C_3$ 轴旋转相同角度。

## $O_h$ 群

在 $O$ 群基础上，在垂直于每条 $C_4$ 轴的方向还有镜面 $\sigma_h$ 。 $O_h$ 群包含48个对称操作，群的阶为48。

$O_h$ 群的对称元素：3 $C_4$ 轴，4 $C_3$ 轴，6 $C_2$ 轴，6 $\sigma_d$ ，3 $\sigma_h$ ， $i$ ，  
3 $S_4$  (3 $I_4$ )，4 $S_6$  (4 $I_3$ )

$O_h$ 群判据：3 $C_4$ 轴 + 4 $C_3$ 轴 + 6 $C_2$ 轴 +  $i$ ( $\sigma_h$ )

属于 $O_h$ 群的分子，其对称性与正八面体的对称性完全相同（但形状不一定相同）。

正八面体或立方体构型分子都属于此点群。

如： $\text{SF}_6$ ，立方烷 $\text{C}_8\text{H}_8$

$O_h$ 群包含48个对称操作：

$$\begin{aligned}
 O_h &= O \otimes C_i \\
 &= \{\hat{E}, 3\hat{C}_4, 3\hat{C}_4^2, 3\hat{C}_4^3, 6\hat{C}_2, 4\hat{C}_3, 4\hat{C}_3^2\} \otimes \{\hat{E}, \hat{i}\} \\
 &= \left\{ \begin{array}{l} \hat{E}, 3\hat{C}_4, 3\hat{C}_4^2, 3\hat{C}_4^3, 6\hat{C}_2, 4\hat{C}_3, 4\hat{C}_3^2, \\ \hat{i}, 3\hat{i}\hat{C}_4, 3\hat{i}\hat{C}_4^2, 3\hat{i}\hat{C}_4^3, 6\hat{i}\hat{C}_2, 4\hat{i}\hat{C}_3, 4\hat{i}\hat{C}_3^2 \end{array} \right\} \\
 &= \left\{ \begin{array}{l} \hat{E}, 3\hat{C}_4, 3\hat{C}_4^2 (= 3\hat{S}_4^2), 3\hat{C}_4^3, 6\hat{C}_2, 4\hat{C}_3 (= 4\hat{S}_6^2), 4\hat{C}_3^2 (= 4\hat{S}_6^4), \\ \hat{i} (= \hat{S}_6^3), 3\hat{i}\hat{C}_4 (= 3\hat{S}_4^3), 3\hat{i}\hat{C}_4^2 (= 3\hat{\sigma}_h), 3\hat{i}\hat{C}_4^3 (= 3\hat{S}_4), \\ 6\hat{i}\hat{C}_2 (= 6\hat{\sigma}_d), 4\hat{i}\hat{C}_3 (= 4\hat{S}_6^5), 4\hat{i}\hat{C}_3^2 (= 4\hat{S}_6) \end{array} \right\}
 \end{aligned}$$

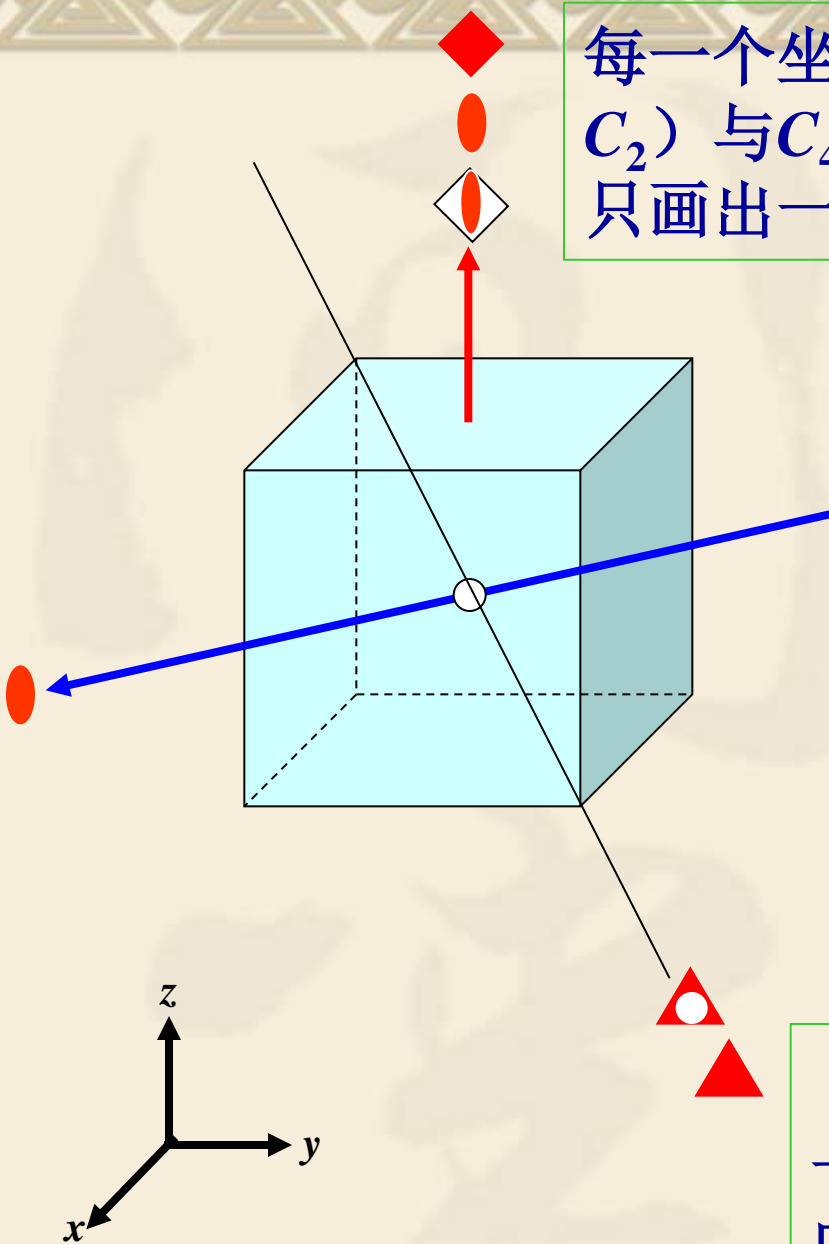


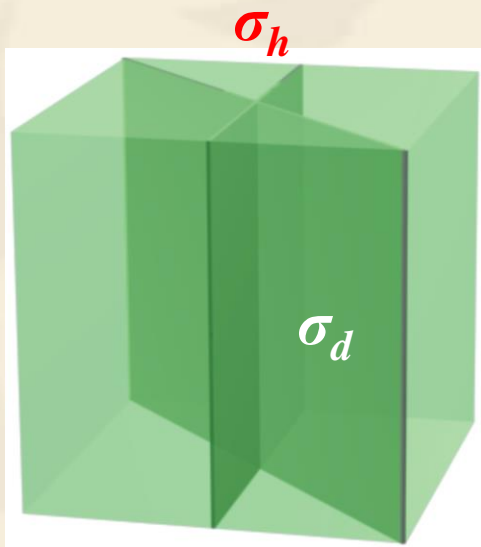
每一个坐标轴方向上都有一条 $S_4$ （其中含 $C_2$ ）与 $C_4$ 共线。这样的方向共有3个(图中只画出一个)。

穿过每两个相对棱心有一条 $C_2$ ；这样的方向共有6个(图中只画出一个)。

此外还有对称中心*i*。

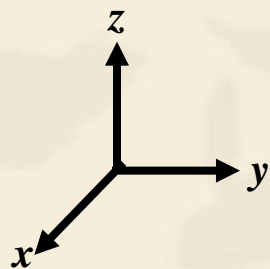
每一条体对角线方向上都有一条 $S_6$ （其中含 $C_3$ ）；这样的方向共有4个(图中只画出一个)。





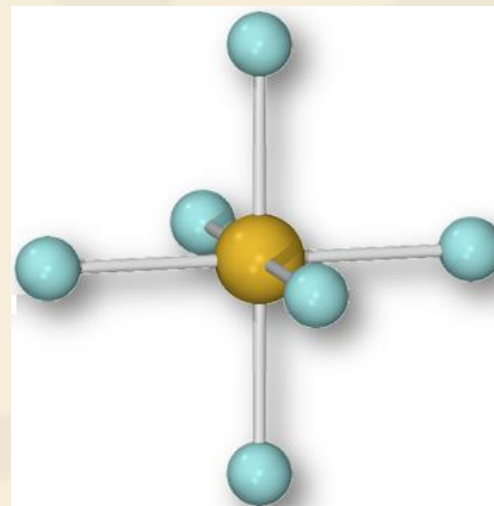
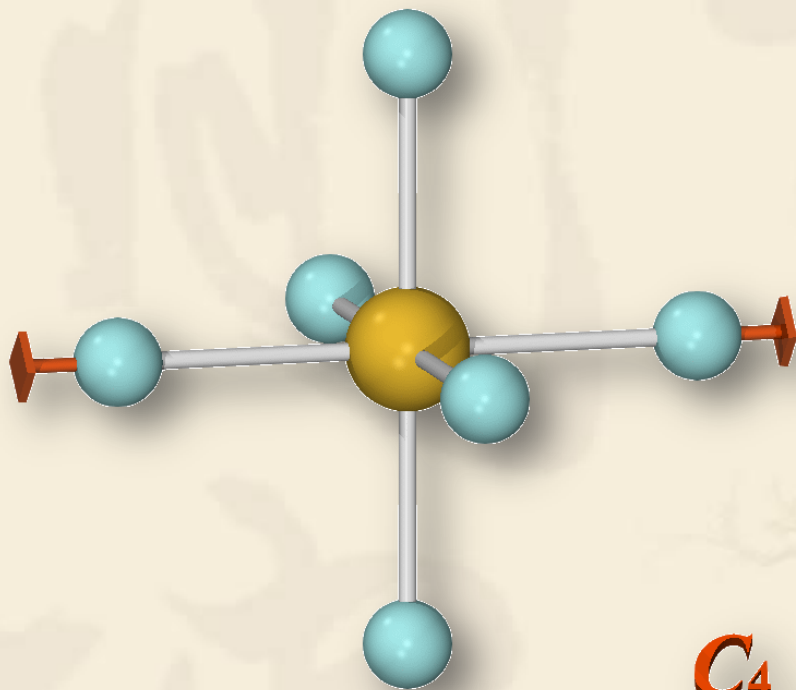
处于坐标平面上的镜面是 $\sigma_h$ ，这样的镜面共有3个(图中只画出一个)；

包含正方体每两条相对棱的镜面是 $\sigma_d$ ，这样的镜面共有6个(图中只画出一个)。

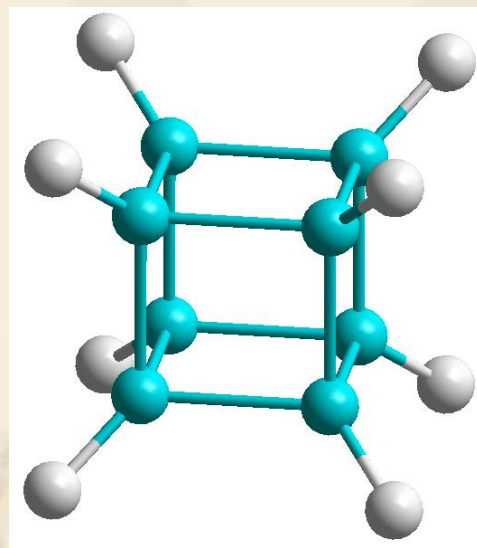
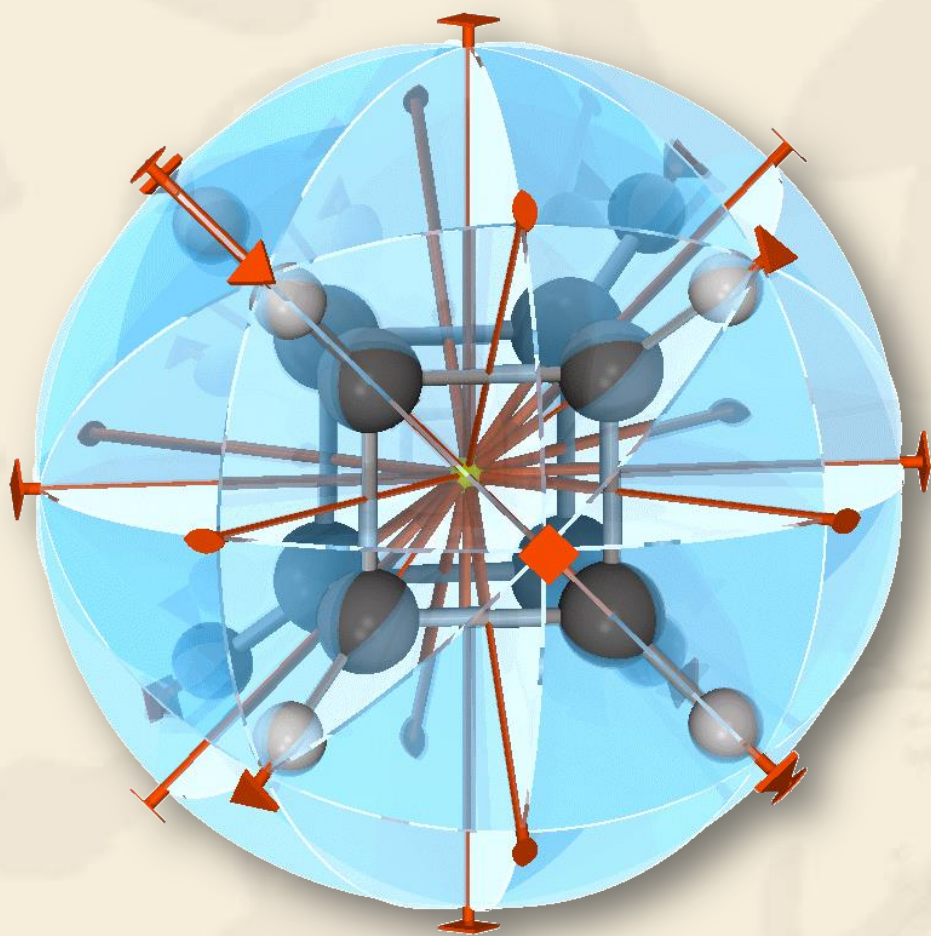


$O_h$  群分子

$\text{SF}_6$



$C_4$



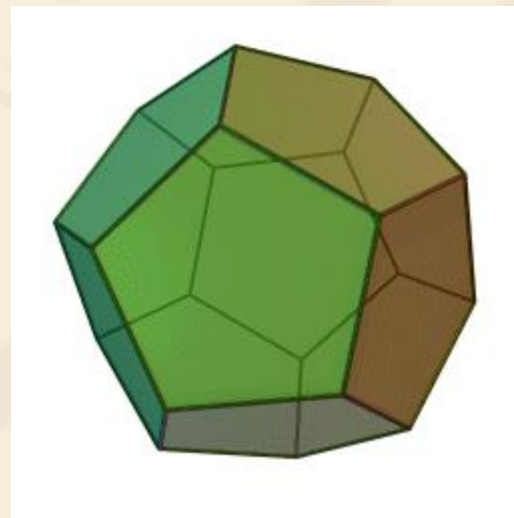
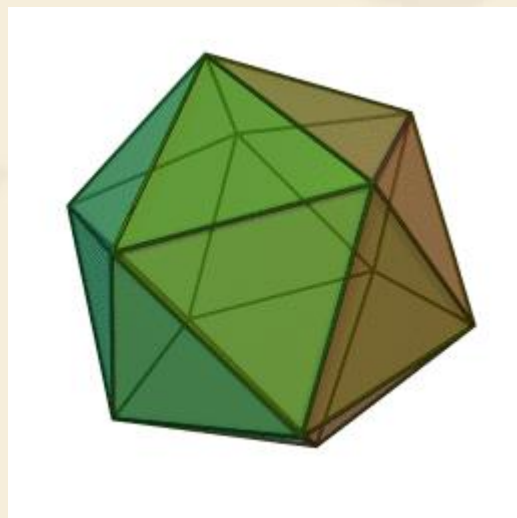
立方烷



### ③二十面体群

包括 $I$ 、 $I_h$ 点群。共同特点是具有正三角二十面体或正五角十二面体的所有旋转轴： $6C_5$ 轴、 $10C_3$ 轴、 $15C_2$ 轴。

正二十面体与正十二面体的对称元素完全相同，前者的角顶对应于后者的面心，反之亦然。从15个 $C_2$ 轴中可找出3条互相垂直的 $C_2$ 轴选为主轴，而不选 $C_5$ 轴。



## $I$ 群

只具有正二十面体或正十二面体的所有旋转轴，但不包括其他对称元素，为60阶群。

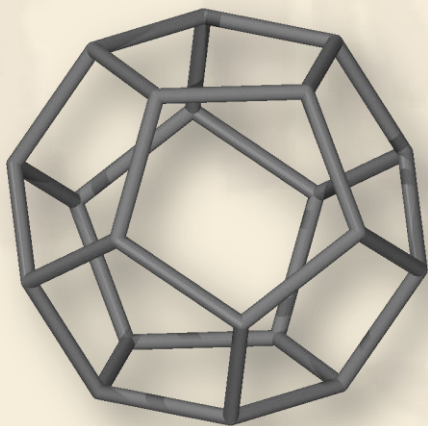
## $I_h$ 群

在 $I$ 群基础上增加了镜面，为120阶群。

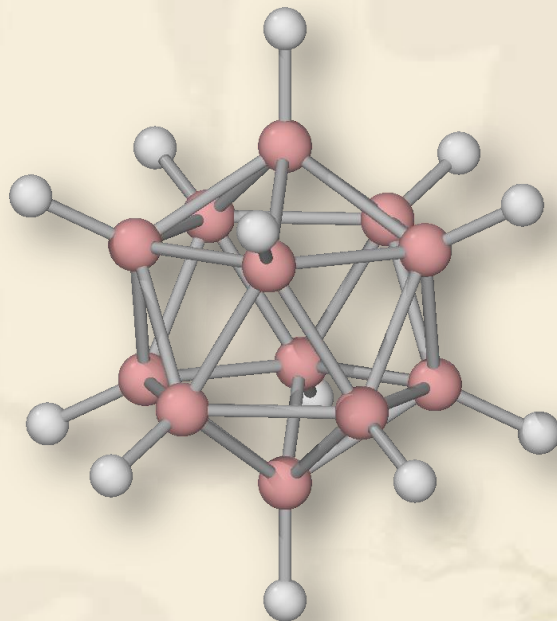
$I_h$ 群的对称元素：6 $C_5$ 轴, 10 $C_3$ 轴, 15 $C_2$ 轴, 15 $\sigma$ ,  $i$

正十二面体或正二十面体构型分子  
都属于此点群。

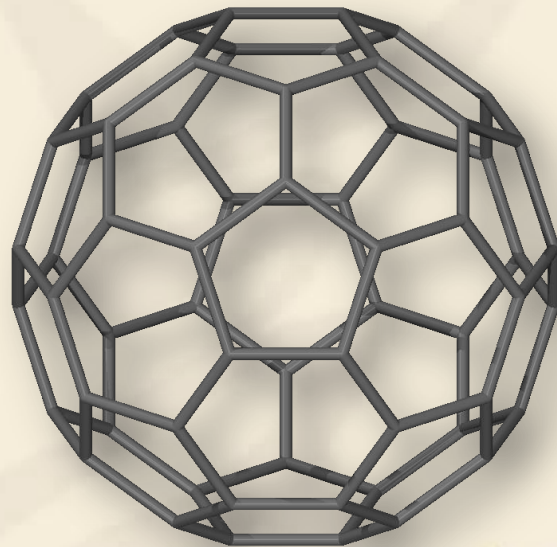
## $I_h$ 群分子



正十二面体烷  
(Dodecahedrane)



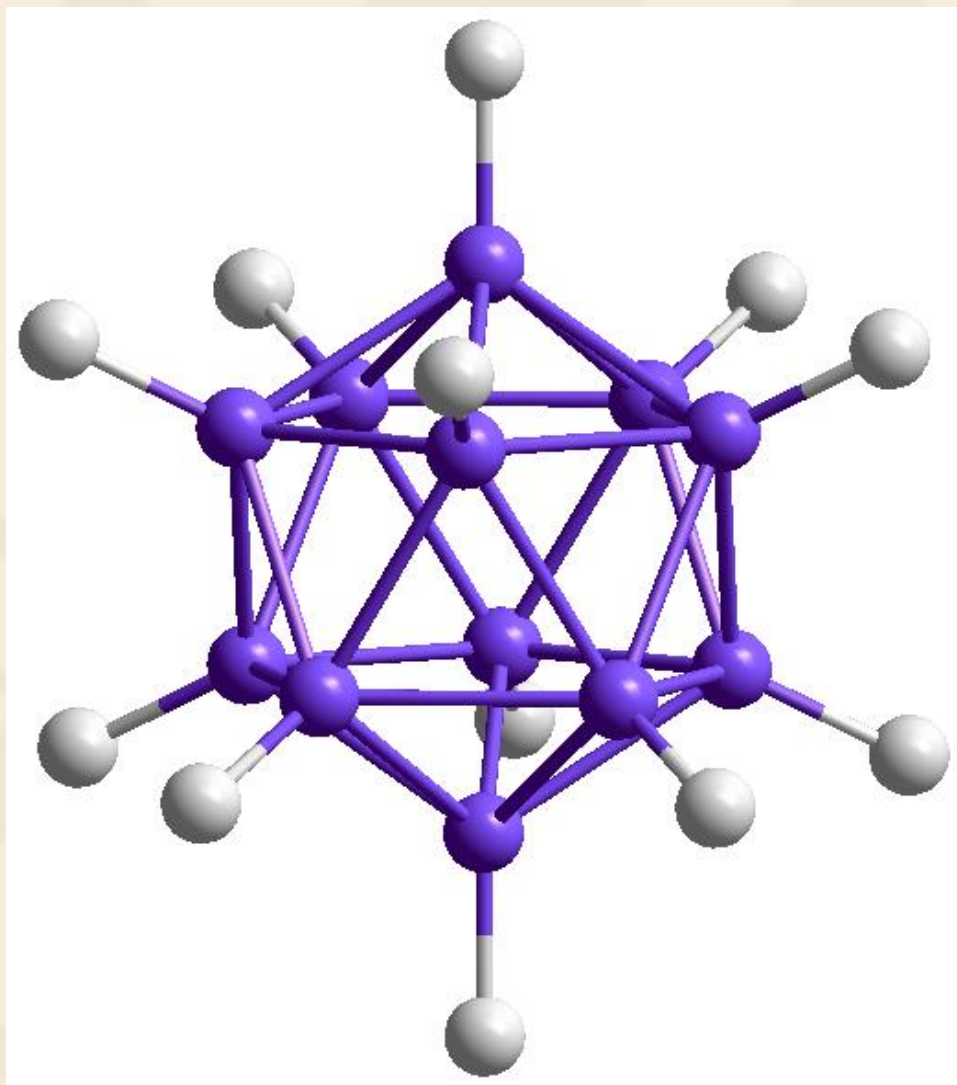
$B_{12}H_{12}^{2-}$



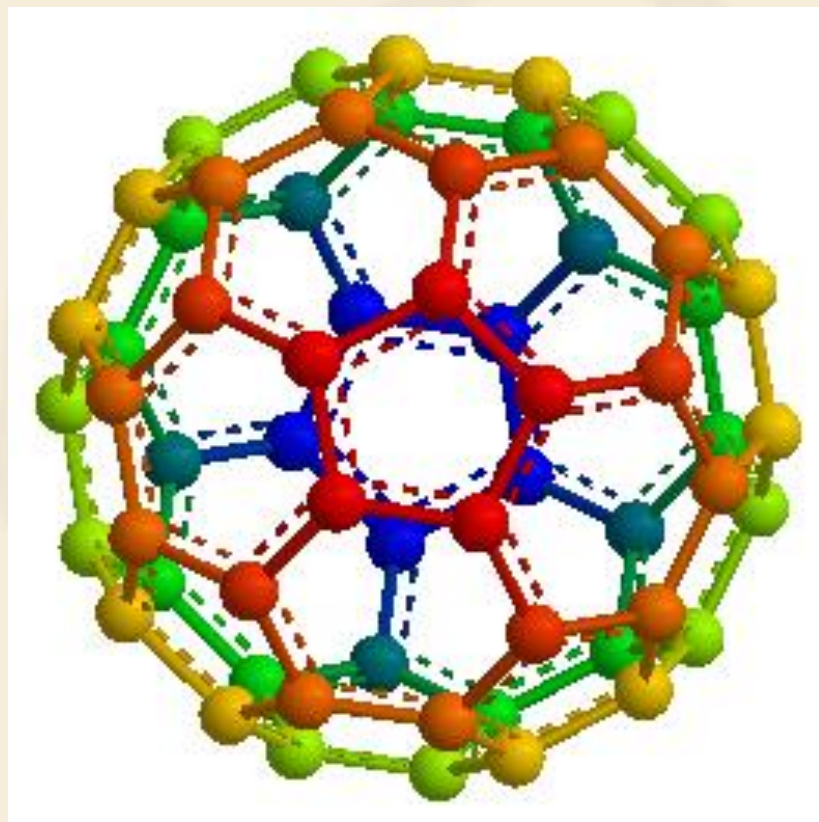
$C_{60}$

闭合式 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$

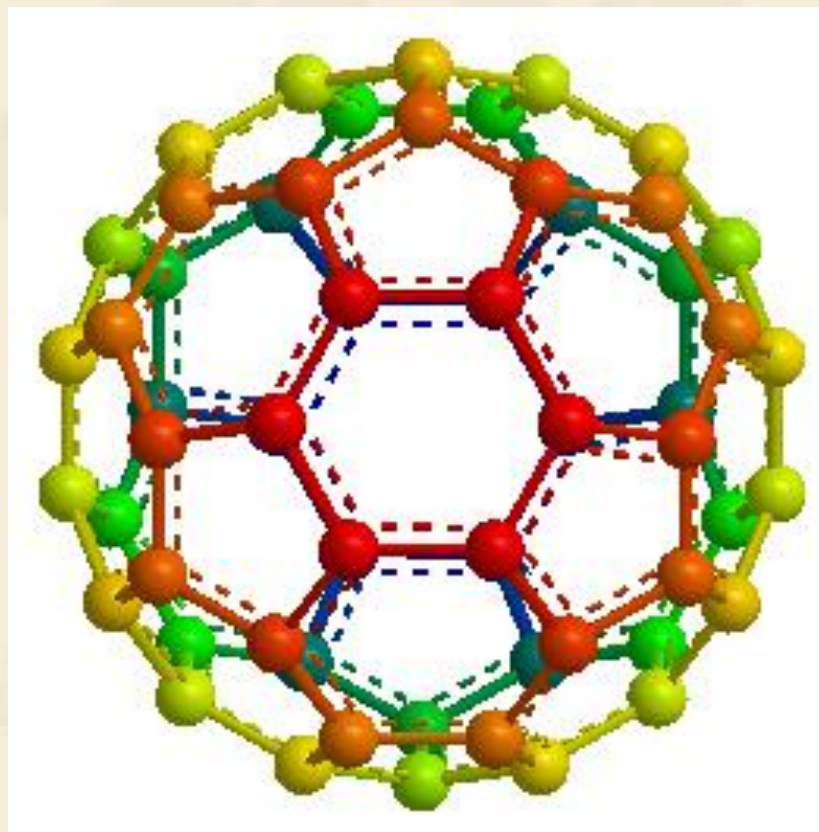
(骨架为 正二十面体)







$C_{60}$  5次轴俯视图

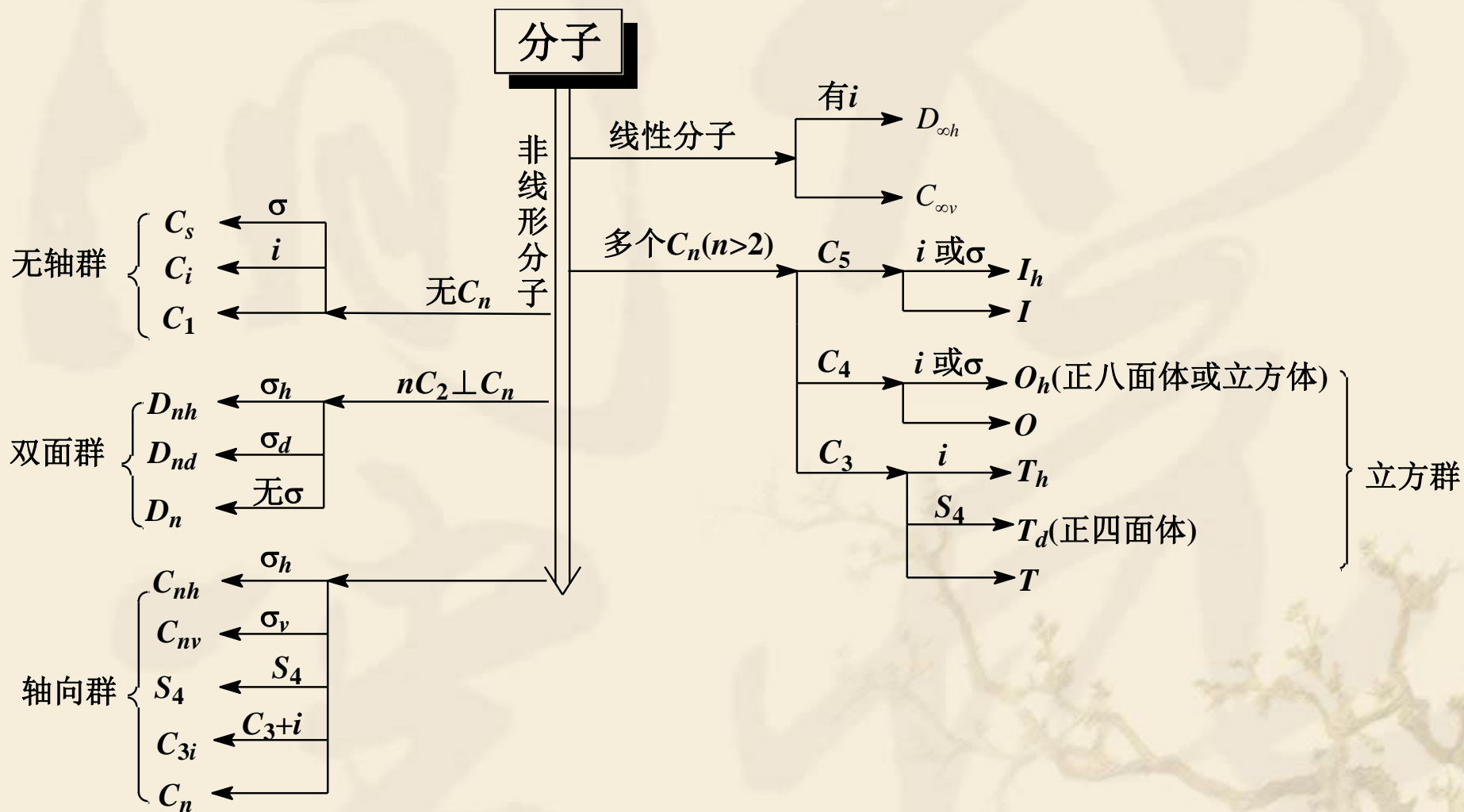


$C_{60}$  3次轴俯视图 (b)

## 4.3.2 分子点群的判别

要确定某一分子所属的点群，可根据分子所具有的对称元素系按如下步骤进行判断,流程图多种多样，教材只是其中的一种，但不一定是最佳方案。

## 4.3.2 分子所属点群的判别



# 确定分子点群的流程简图

分子

线形分子:

$C_{\infty v}, D_{\infty h}$

有多条高阶轴分子 (正四面体、正八面体...)

$T_d, T_h, O_h, I_h \dots$

只有镜面或对称中心, 或无对称性的分子:

$C_1, C_i, C_s$

只有 $S_{4n}$  ( $n$ 为正整数) 分子:

$S_4, S_8, \dots$

$C_n$  轴 (但不是 $S_{4n}$   
的简单结果)

无 $C_2$  副轴:

$C_n, C_{nh}, C_{nv}$

有 $n$  条 $C_2$  副轴垂直于主轴

$D_n, D_{nh}, D_{nd}$