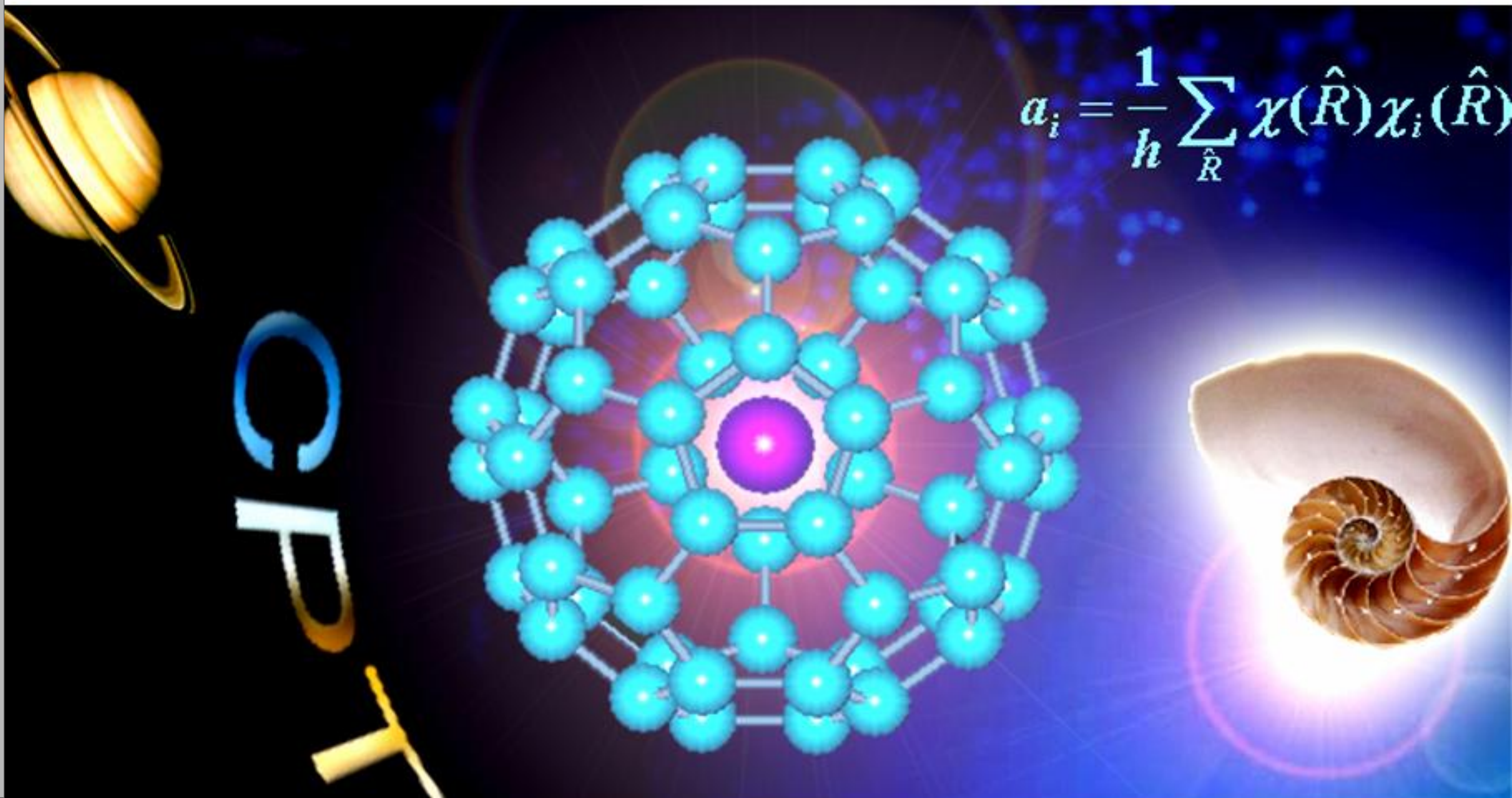
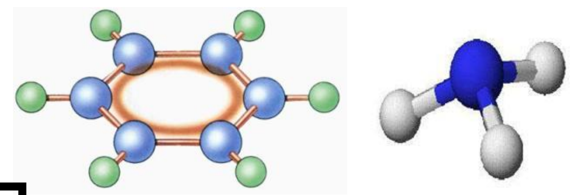
第三章 分子对称性和分子点群

Chapter 3 Molecular Symmetry and Group Theory




生物界的对称性
对称是一种美！



分子的反应性

各原子的空间排布

对称性 / 点群

电子云的对称性

本章

分子

原子间怎么结合？

原子轨道相互作用——成键

后续

由原子通过化学键结合而成

分子轨道理论

杂化轨道理论

配位场理论

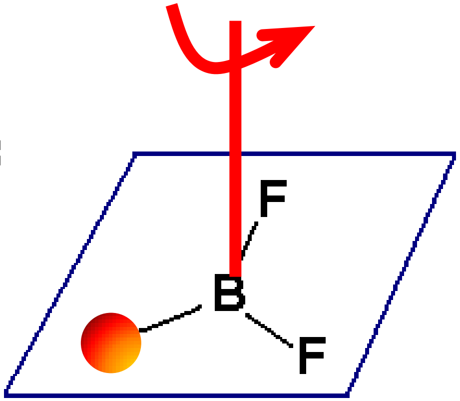
目录

Contents

§ 3.1 分子的对称性

3.1.1 对称操作和对称元素

例:



以B原子为支点在分子平面上转120°、240° ….

分子可以完全复原。

动作 对称操作—操作前后, 分子完全复原。

几何要素 对称元素—实现对称操作所依赖的点、线、面。

3.1.2 分子的对称操作

(1) 恒等元素（E）和恒等操作（$\hat{E}$）⇒ 不动

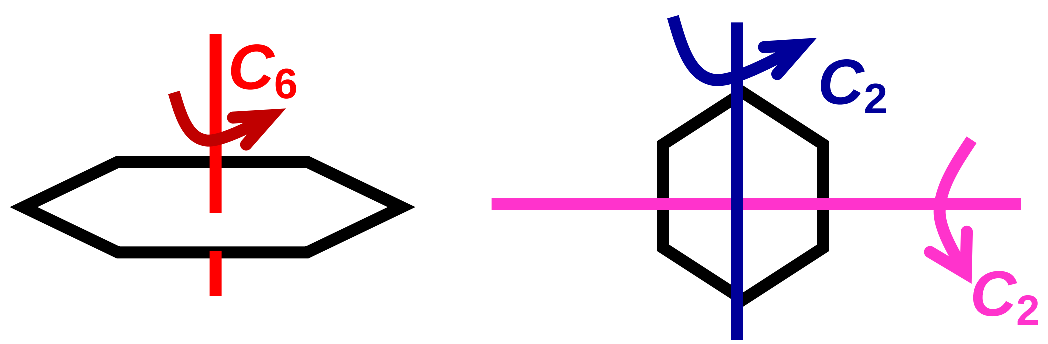
每个分子都有

(2) 旋转轴（C_n）和旋转操作（$\hat{C}_n$）

旋转轴的轴次

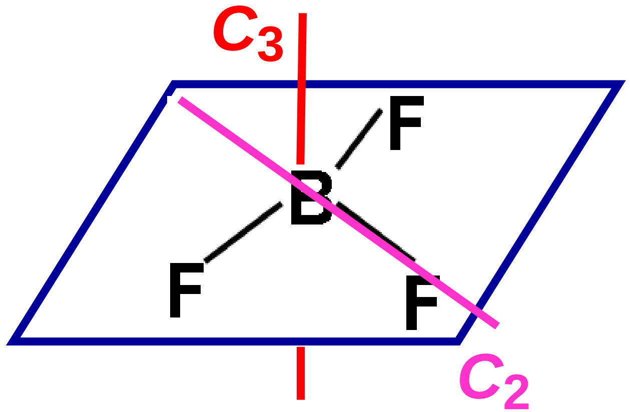
逆时针旋转$2\pi/n$

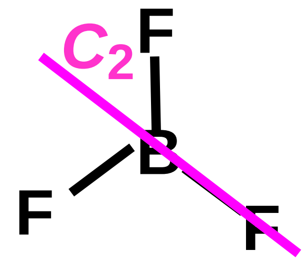
例1：苯

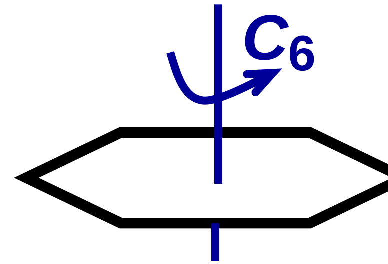


n值最大的轴——主轴

例2：BF_3







主轴

C_3，3个C_2，

$$\hat{C}_6^1,\quad \hat{C}_6^2,\ \cdots,\ \hat{C}_6^6=\hat{E}$$

分析分子对称性时，重点关注 $\begin{cases}\text{主轴}\\ C_2\text{轴}\end{cases}$

$\hat{C}_n^1$ 表示旋转2π/n

$\hat{C}_n^2$ 表示旋转2*2π/n

依次类推

$$\hat{C}_n^n \longleftrightarrow \hat{E}$$

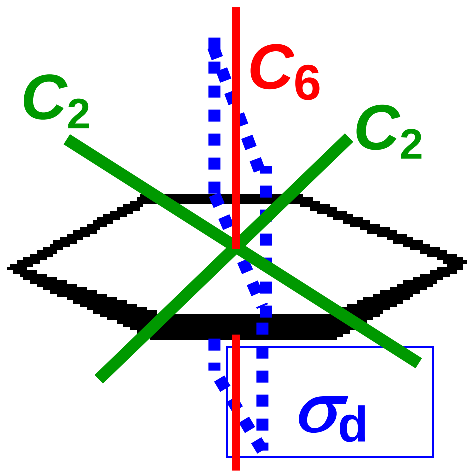
一个C_n轴，可以产生*n*个对称操作

$$\hat{C}_n^1,\ \hat{C}_n^2,\ \hat{C}_n^3,\ \cdots,\hat{C}_n^n$$

(3) 对称面（σ）和反映操作（$\hat{\sigma}$）

（镜面）　　　　　　（照镜子）

例1：苯



→ 分子平面 ⟶ 对称面

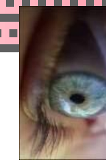
σ_h

对称面分成三类：

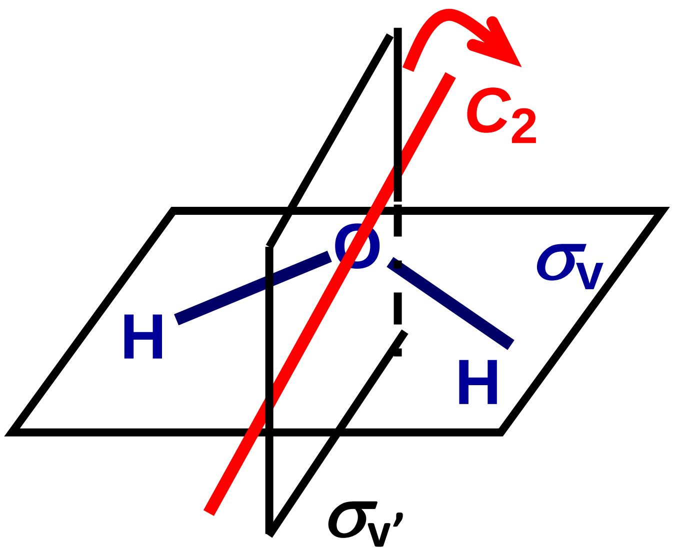
①垂直主轴的对称面：σ_h

②包含主轴的对称面：σ_v

③包含主轴，且平分两个C_2轴夹角：σ_d



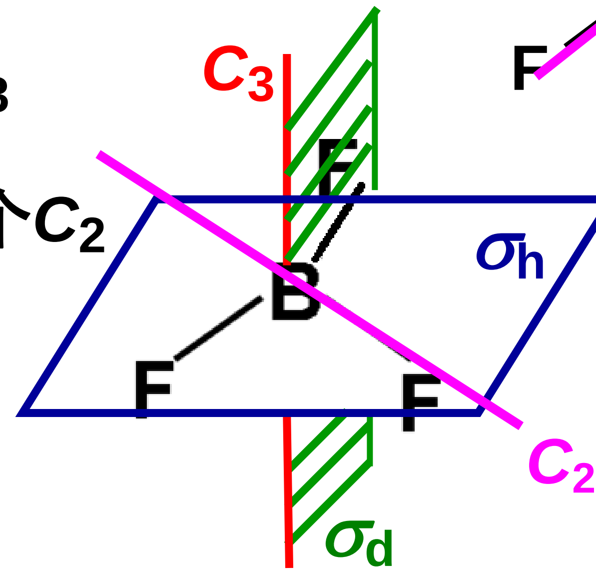
例2：H_2O

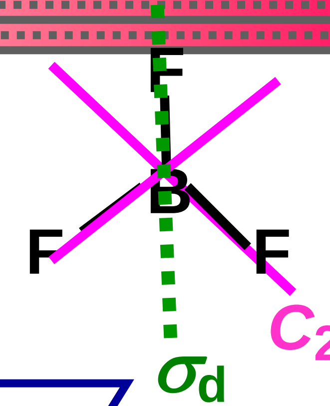


例3：BF_3

主轴： C_3

次轴： 3个C_2





对称面：4个

1个σ_h ⟺ 垂直主轴的分子平面

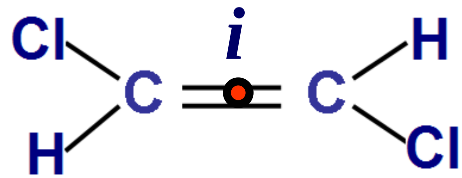
3个σ_d ⟺ 包含主轴、平分2个C_2轴的平面

(4) 对称中心（i）和反演操作（ $\hat{i}$ ）

如果坐标原点设置在对称中心处，

$(x,y,z) \xrightarrow{\hat{i}} (-x,-y,-z)$

例：



映转轴

(5) 象转轴（S_n）和旋转反映操作（ $\hat{S}_n$ ）

旋转$2\pi/n$,
并作垂直此轴的反映操作

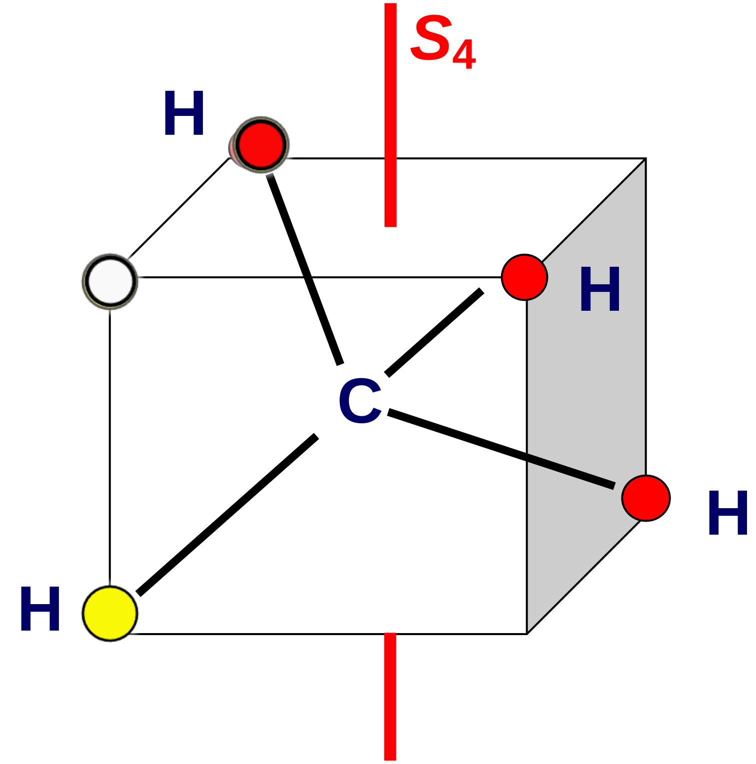
复合操作

$\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h$ 顺序无关

例1：CH_4

本身并不存在C_4和σ_h

但存在 S_4



无C_n和σ_h，S_n可有可无。

通常，有C_n和σ_h，必有S_n 。

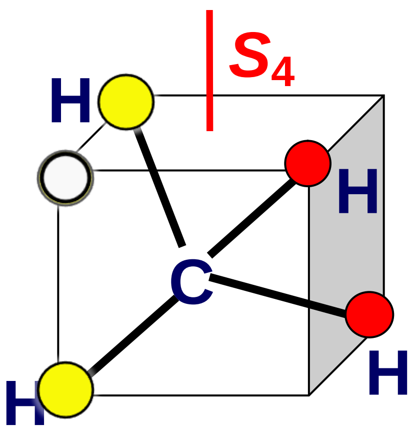
C_n

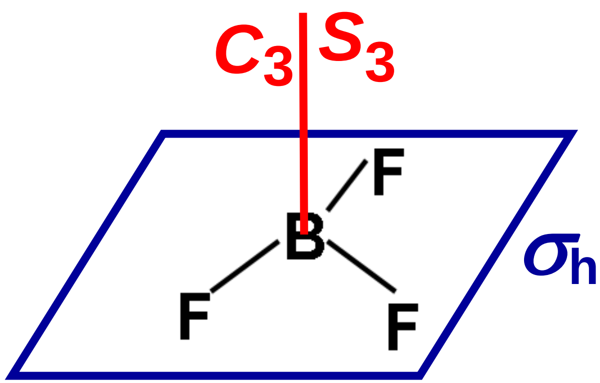
例1：CH_4 例2：BF_3 例3：苯

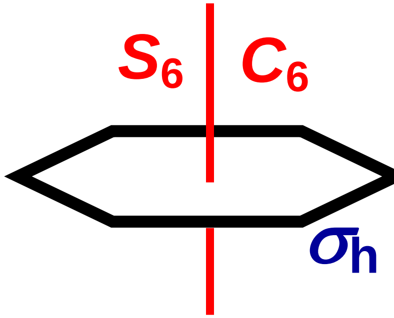
本身并不存在C_4和σ_h

但存在 S_4

$$\hat{S}_3 = \hat{C}_3\,\hat{\sigma}_h = \hat{\sigma}_h\,\hat{C}_3$$

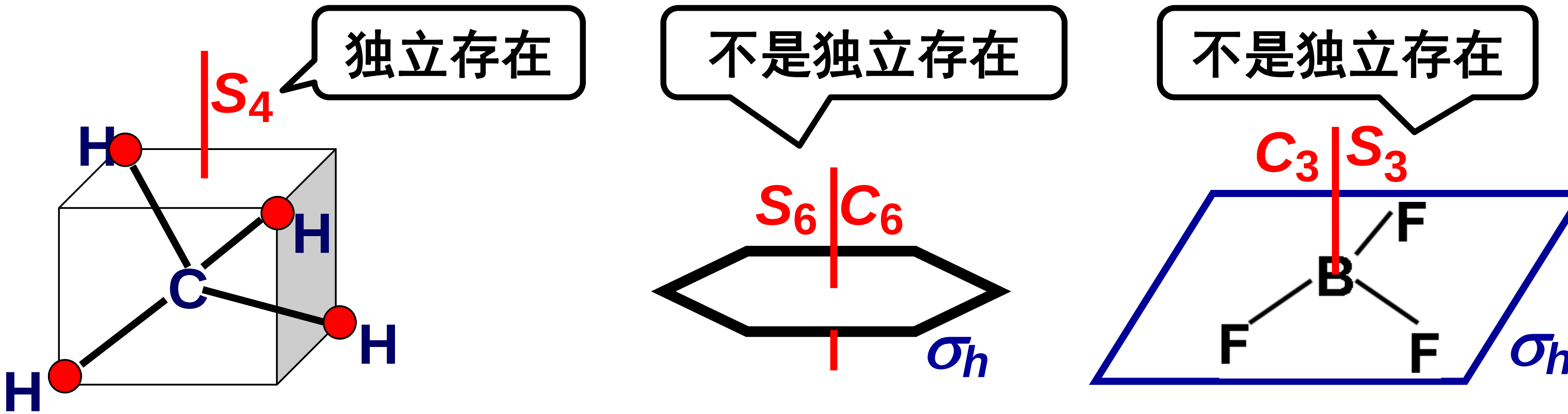






无C_n和σ_h，可能存在S_n。

通常，有C_n和σ_h，必有S_n， S_n与C_n轴重合



甲烷　苯　BF_3

Notes:

1) 无C_n和σ_h，“可能”存在独立的S_n，如CH_4

2) 有C_n和σ_h，必有S_n，此时 S_n与C_n轴重合，如苯、BF_3

3) 奇数次的映轴，不能独立存在，分子中必存在旋转轴 及σ_h

4) 只有偶数次的映轴才有可能是独立的对称元素

5种对称元素

(1) 恒等元素　每个分子都有

(2) 旋转轴　主轴　次轴　C_2轴

(3) 对称面
- ① σ_h：垂直主轴的对称面
- ② σ_v：包含主轴的对称面
- ③ σ_d：包含主轴，且平分两个C_2轴夹角

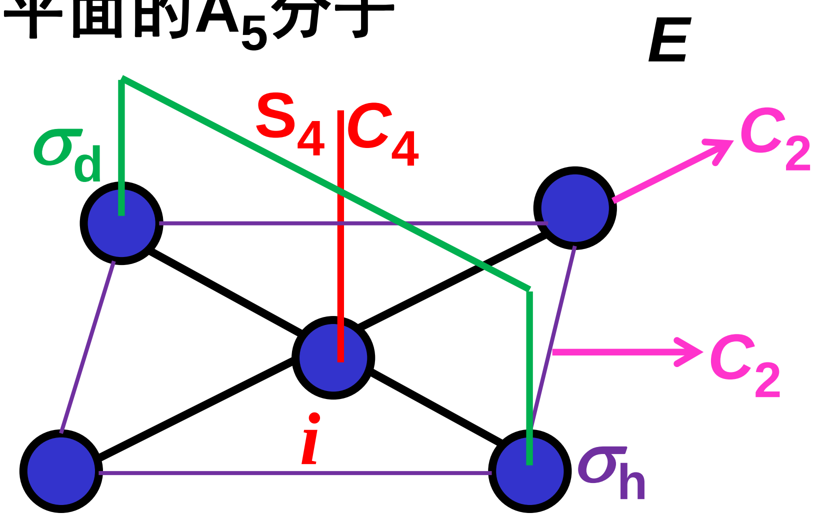
区别

(4) 对称中心

(5) 象转轴（映轴）　旋转+反映

一个分子中可能存在多个对称元素

假设有一个平面的A_5分子



对称操作借助于对称元素来实施。

一个对称元素，可以产生若干个对称操作。

各类对称元素产生的对称操作

1) C_n轴，产生n个对称操作 $\hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \hat{C}_n^3, \cdots, \hat{C}_n^n = \hat{E}$

2) σ对称面，产生2个对称操作 $\hat{\sigma}^1, \hat{\sigma}^2 = \hat{E}$

3) i 对称中心，产生2个对称操作 $\hat{i}^1, \hat{i}^2 = \hat{E}$

4) 象转轴（映轴）S_n

只有偶数次的映轴才有可能是独立的对称元素

当n为偶数时，生成n个操作：$\{\hat{S}_n^1, \hat{S}_n^2, \hat{S}_n^3, \cdots, \hat{S}_n^n = \hat{E}\}$

§ 3.2 分子点群

点群的元素之间的“乘法”，是广义的，表示一个操作后接另一个操作。

3.2.1 群的定义

集合中元素之间定义一种运算（通常称为“乘法”），满足下面四个条件的集合方能称为群。

(1)封闭性：任意两个元素之积还在集合中；

(2)结合律：任意三个元素A,B,C，满足$(AB)C=A(BC)$

(3)有单位元素：如E，对群中任意元素R，有$ER=RE=R$;

(4)有逆元素：任意元素R都有逆元素R^{-1}，满足$RR^{-1}=R^{-1}R=E$.

例：$\hat{C}_3^1\hat{C}_3^2=\hat{E}$

群的特征：具有封闭性、结合律、恒等元素、逆元素

群的阶：群中元素的个数。

群的实例：

1. 全体正、负整数和零对于加法运算构成一个群，
   记为：G={0, ±1, ±2, ±3, …}
   无穷阶群

2. {立定、向右转，向左转，向后转}对于这四个动作的乘积组成一个群。
   4阶群

3. 氨分子对称操作的完全集合对对称操作的乘积构成一个群，
   记为：G={ $\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v', \hat{\sigma}_v'', \hat{\sigma}_v'''$ }
   6阶群

伽罗瓦，E.

伽罗瓦Evariste Galois (1811～1832)

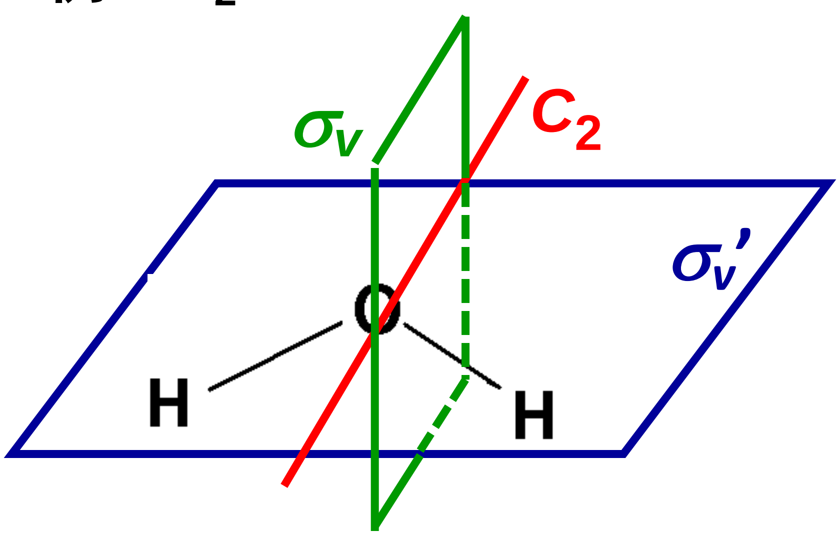
法国数学家。他反对学校的苛刻校规，抨击校长在七月政变中的两面行为,以至于1830年2月被开除之后，他进一步积极参加政治活动，导致1831年两次被捕入狱。出狱不久伽罗瓦即死于一场决斗,年仅21岁。决斗前夜，他写了绝笔信,整理了他的数学手稿，概述了他得到的主要成果。

伽罗瓦的最主要成就是提出了群的概念，用群论彻底解决了根式求解代数方程的问题,而且由此发展了一整套关于群和域的理论,为了纪念他,人们称之为伽罗瓦理论。

分子中所有对称操作的集合 ⟹ 分子点群

分子所有对称操作的集合组成的群成为分子点群，由于在对称操作下，分子中至少有一点保持不动，因此称为分子点群。

例：H_2O

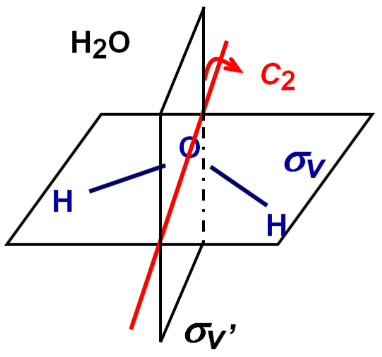


$$\left\{\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}_v'\right\} = C_{2v}$$

熊夫里符号

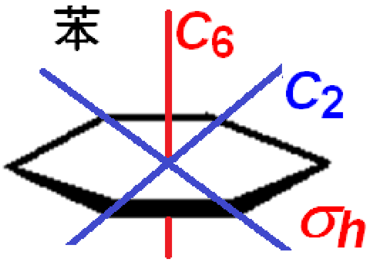
SchÖnflies(熊夫利斯)

熊夫里符号隐含了点群中代表性的对称元素符号



例：水分子的C_{2v}群，

表明水分子中有C_2轴以及σ_v



例：苯分子的D_{6h}群，

表明苯分子中有彼此垂直的C_6和 C_2轴，

以及σ_h

具有高度对称性的分子，找全全部的对称操作是不容易的，但是我们能快速地确定分子所属的点群。

3.2.2 分子的点群

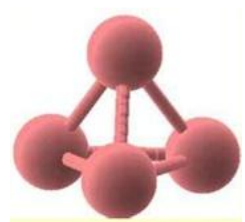
(1) 立方群

这类分子有多个高次旋转轴
具有特殊的对称构型

① T_d 群： 正四面体构型的分子。

如CH_4, CCl_4, SiH_4

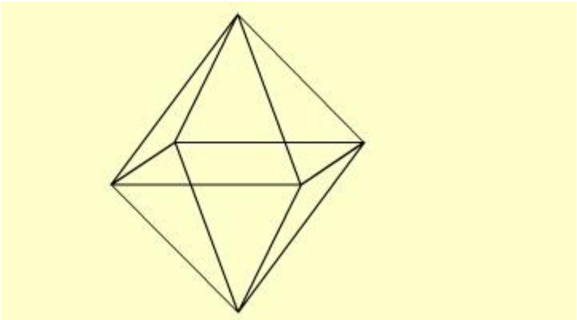

甲烷


P_4

正四面体结构，共有24个对称操作

② O_h 群： 正八面体和立方体构型的分子。

如 SF_6 , $Fe(CN)_6]^{4-}$ ， 立方烷



正八面体型分子属于O_h群

如：SF_6， $[Fe(CN)_6]^{4-}$

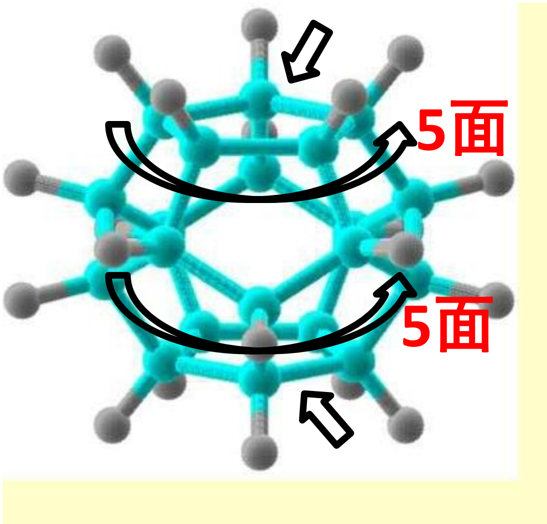
立方烷分子属于O_h群

具有高度对称性、高致密性、高张力能及高稳定性等特点

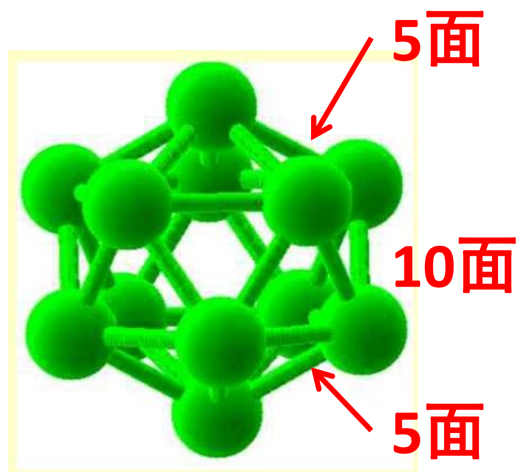
八硝基立方烷——高能材料

（美国华盛顿海军研究实验室，2000

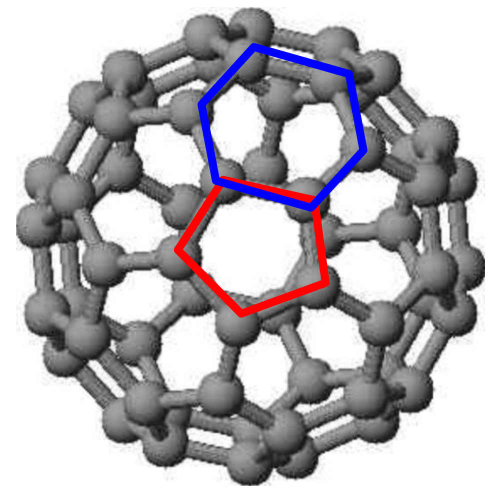
③ I_h群：正十二面体、正二十面体以及C_{60}分子等属于该群。



正十二面体型分子属于I_h群



正二十面体型分子属于I_h群



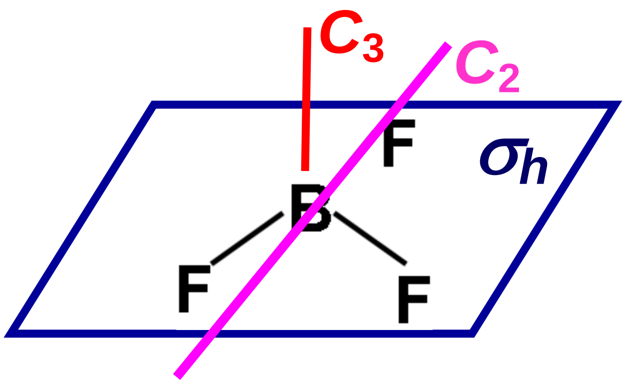
C_{60}分子　32面体

12个五元环
20个六元环 → 32面体

(2) D类群 (二面体群)

有C_n，
n个垂直于该轴的C_2轴

例1：BF_3 D_{3h}群



C_3，3个C_2，σ_h (分子平面)

① D_{nh} 群 ⟸ D类群 + σ_h

② D_{nd} 群 ⟸ D类群 + σ_d 例2

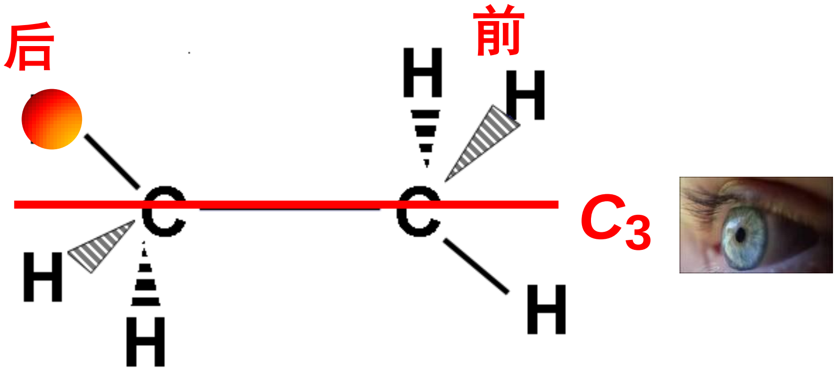
③ D_n 群 ⟸ D类群，无σ 例3

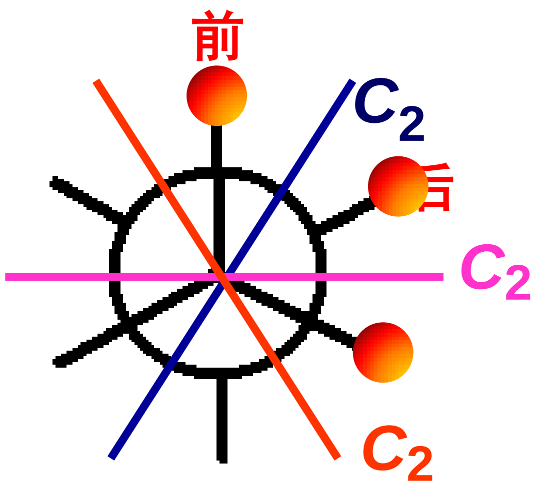
C类群
顺序

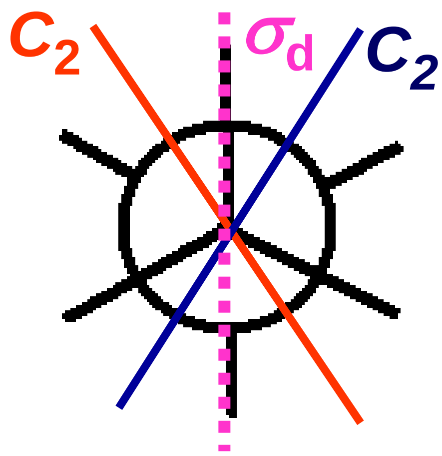
例2：交叉式乙烷

C_3，3个C_2， σ_d

D_{3d}群

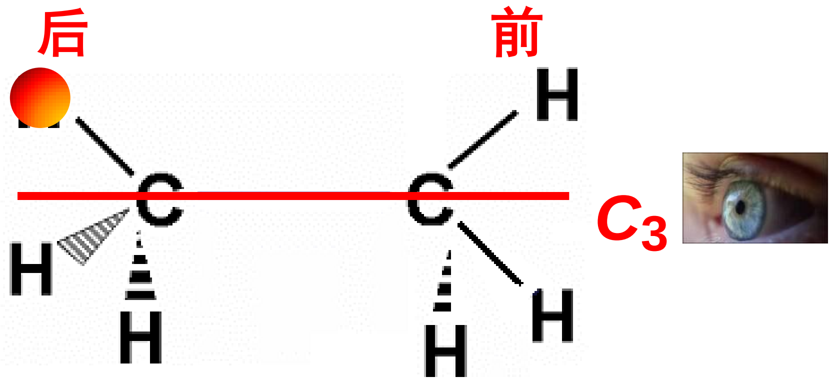


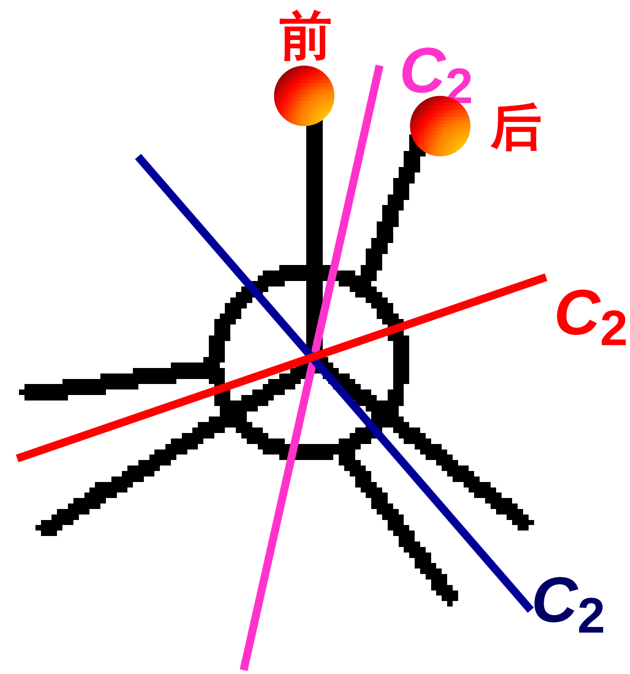


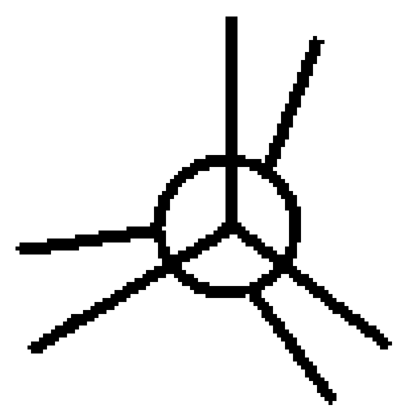


过C—C中点，垂直于C_3

例3：非交叉非重迭式乙烷







$\boxed{C_3,\ 3个C_2,\ 无\sigma}$ → D_3 群

(3) C类群 ← 有C_n，无垂直于该轴的C_2

轴向群

① C_{nh} 群 ← $C_n + \sigma_h$

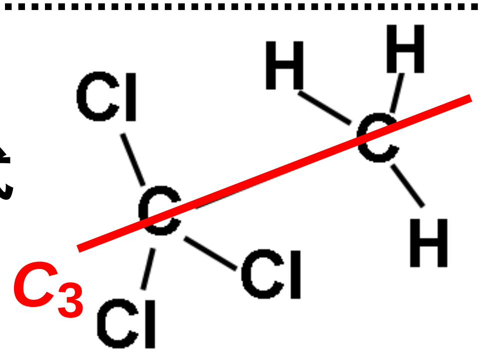
② C_{nv} 群 ← C_n + n个 σ_v

③ C_n 群 ← 仅有C_n，无σ

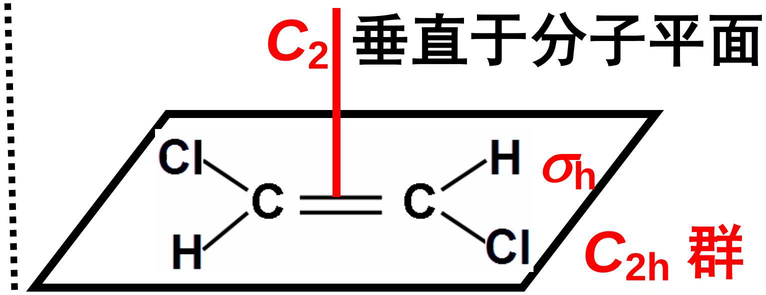
例3：CH_3-CCl_3

非交叉非重迭式

C_3 群

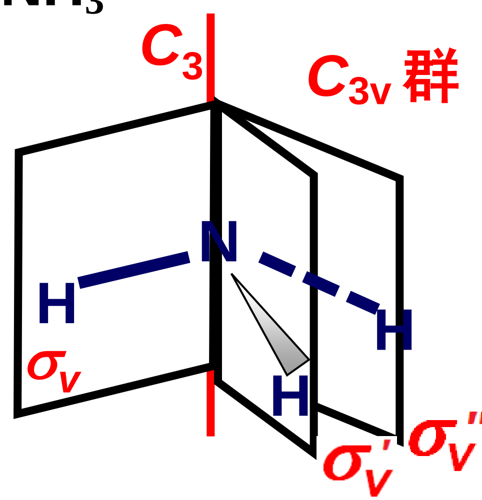


例1：反式 CHCl=CHCl



C_{2h} 群

例2：NH_3



C_{3v} 群

D类群和C类群，常常被称作有轴群。

相对而言，D类群对称性更高。

有C_n，n个垂直于该轴的C_2轴 ⟹ *D*类群

① D_{nh}群 ⟸ *D*类群 + σ_h

② D_{nd}群 ⟸ *D*类群 + σ_d

③ D_n群 ⟸ *D*类群，无σ

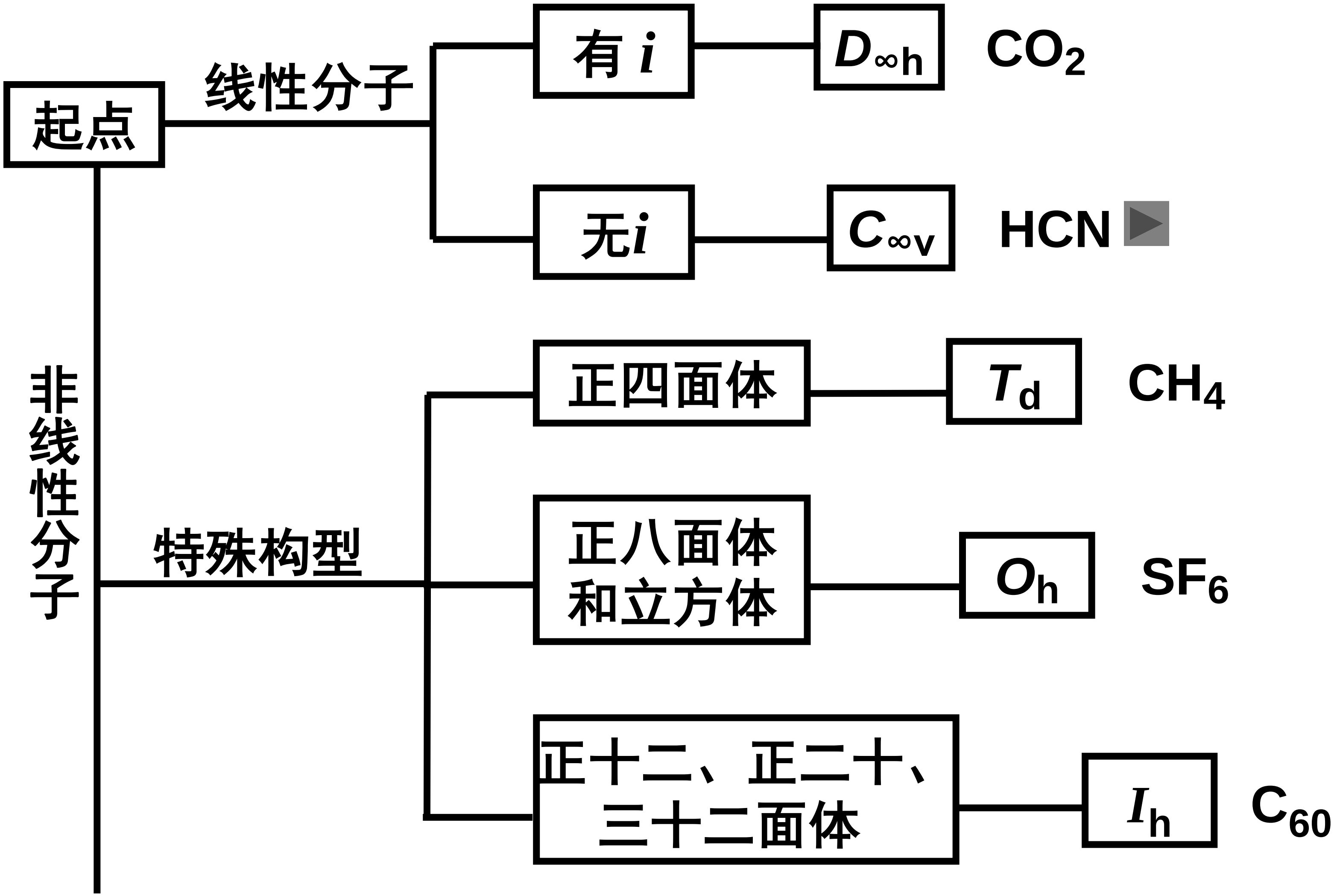
有C_n，无垂直于该轴的C_2 ⟹ C类群

① C_{nh}群 ⟸ C_n + σ_h

② C_{nv}群 ⟸ C_n + n个σ_v

③ C_n群 ⟸ 仅有C_n，无σ

分子点群的确定


起点
线性分子
有 i
$D_{\infty h}$
CO_2
无 i
$C_{\infty v}$
HCN
非线性分子
特殊构型
正四面体
T_d
CH_4
正八面体和立方体
O_h
SF_6
正十二、正二十、三十二面体
I_h
C_{60}

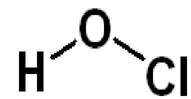
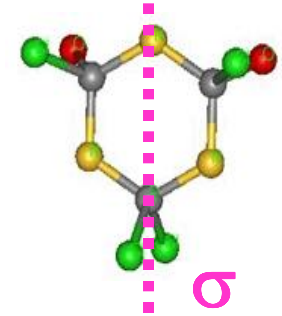
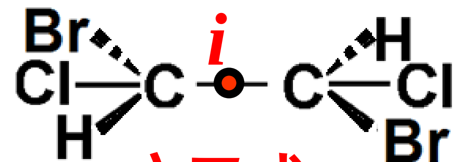
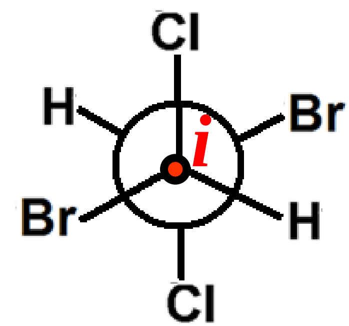
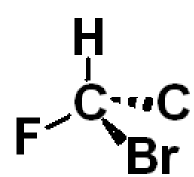
非线性分子

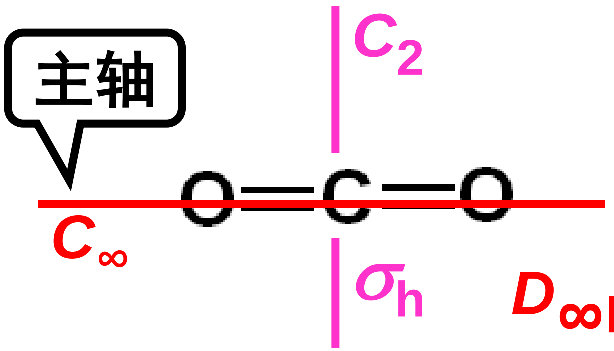
- 有C_n
  - D群（n个垂直于该轴的C_2）
    - σ_h — D_{nh}：BF_3
    - σ_d — D_{nd}：交叉式乙烷
    - 无σ — D_n：非交叉非重迭式乙烷
  - C群（无n个垂直于该轴的C_2）
    - σ_h — C_{nh}：CHCl=CHCl 反式
    - σ_v — C_{nv}：NH_3, H_2O
    - 无σ — C_n：CH_3-CCl_3 非交叉非重迭式
- 无C_n

非线性分子

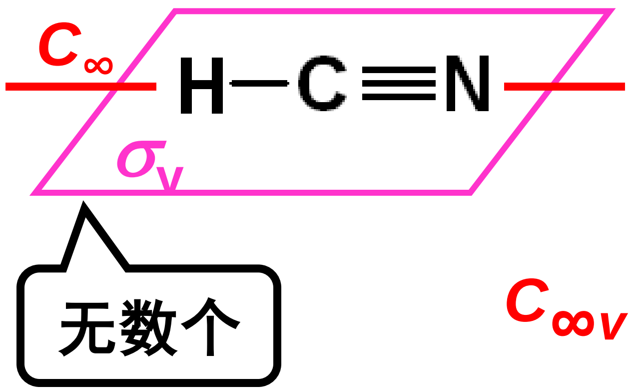
有C_n

无C_n

σ	C_s		$N_3S_2PCl_4O_2$ 
i	C_i	 交叉式	
S_n	S_n	1，3，5，7—四甲基环辛四烯	
反之	C_1		

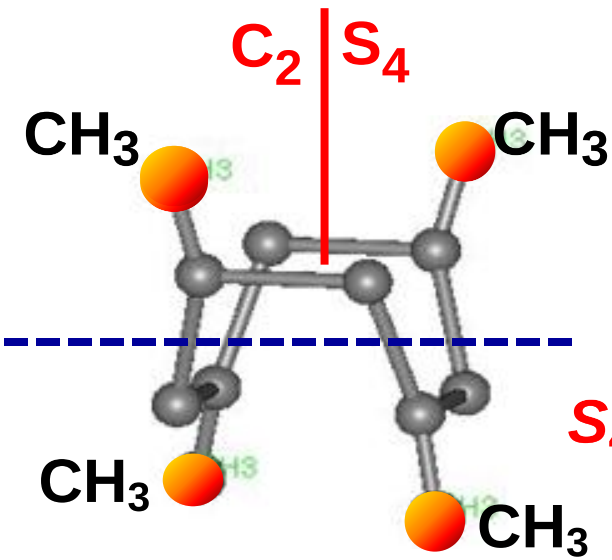


$D_{\infty h}$ 群



$C_{\infty v}$ 群

1,3,5,7—四甲基环辛四烯



S_4群

不能算是C_2群，
按轴次高的算，划入S_4群

分子点群

- 线性分子
  - 左右对称 $D_{\infty h}$
  - 反之 $C_{\infty v}$
- 正四面体 T_d
- 正八面体/立方体 O_h
- 正十二、二十、三十二面体 I_h

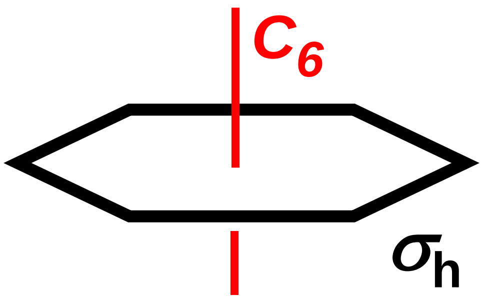
（以上：特殊构型）

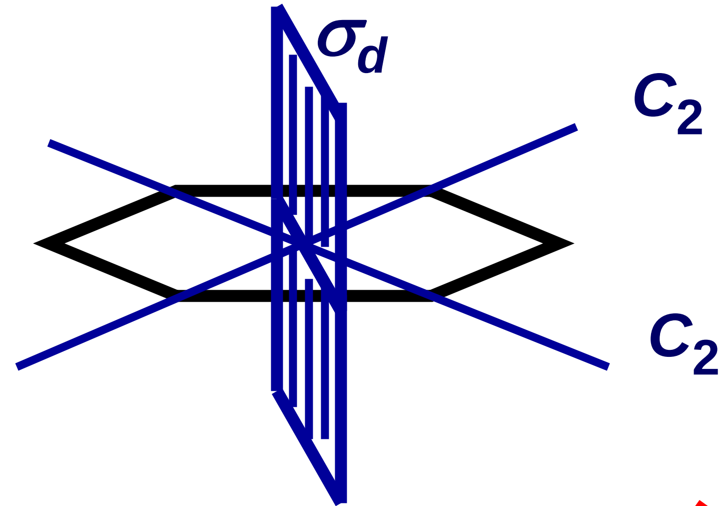
有轴群			
D群	D_{nh}	D_{nd}	D_n
C群	C_{nh}	C_{nv}	C_n

- 其它 C_s C_i S_n C_1

确定点群一定要按着上述顺序

例1：苯





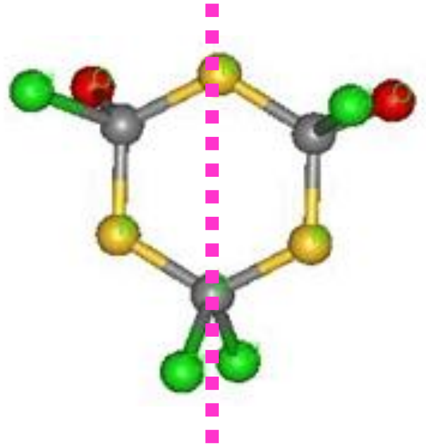
D_{6d} ×

$\boxed{C_6 + 6C_2 + \sigma_h} \longrightarrow D_{6h}$群

D类群

不存在S_1和S_2群

例2：$N_3S_2PCl_4O_2$



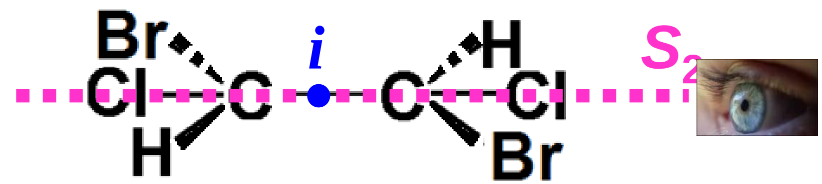
S_1 σ

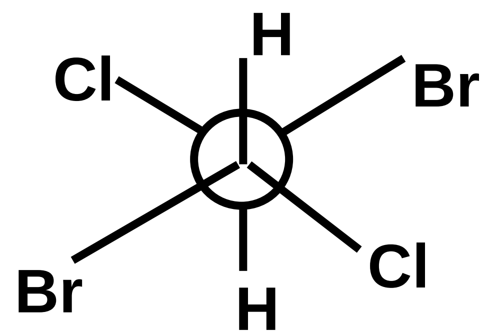
$S_1=\sigma C_1=\sigma$

C_s 群

× S_1群

例3：完全交叉式





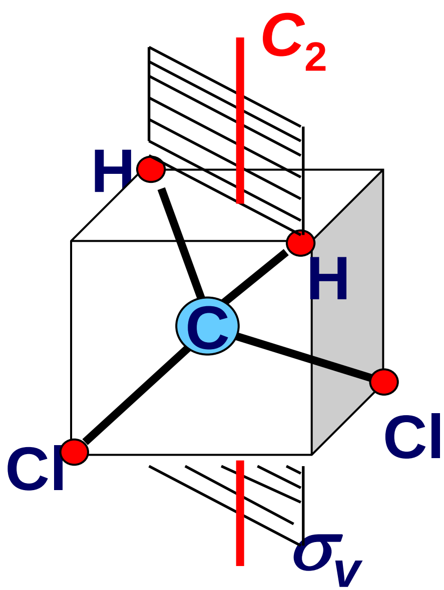
$S_2=\sigma C_2=i$

C_i 群 × S_2群

后

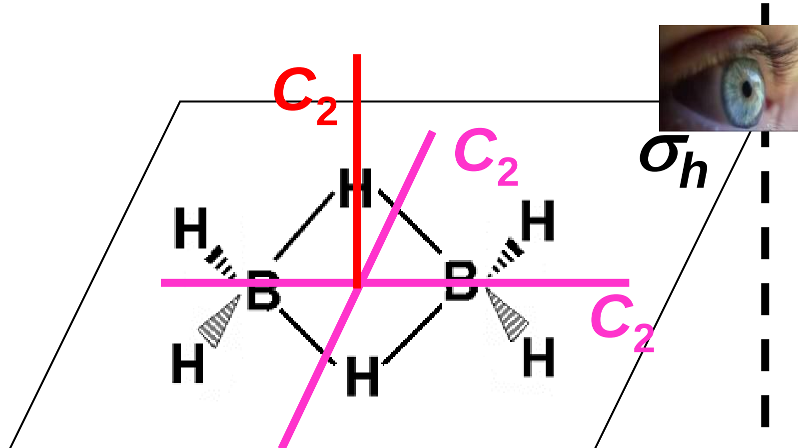
例4：CH_2Cl_2

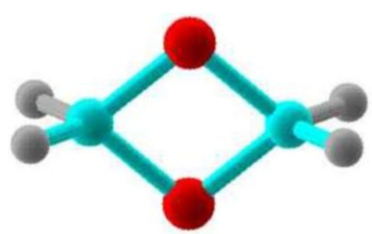
C_{2v} 群



例5：B_2H_6

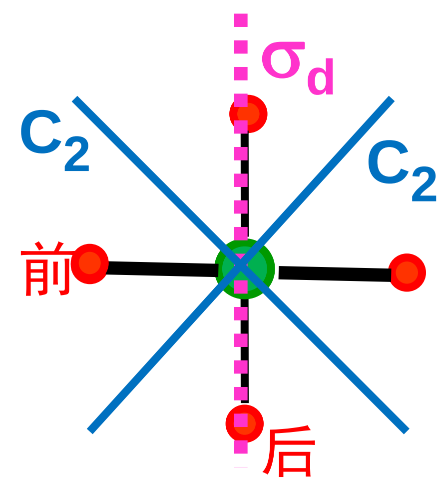
D_{2h}群



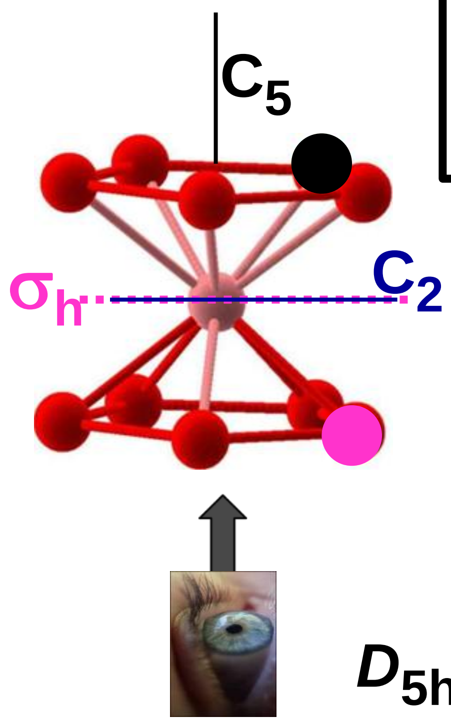


例6：丙二烯

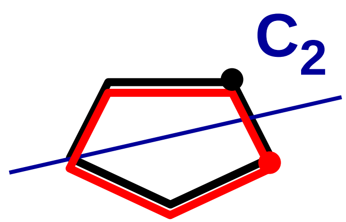
D_{2d}群



例7：二茂铁 重叠式



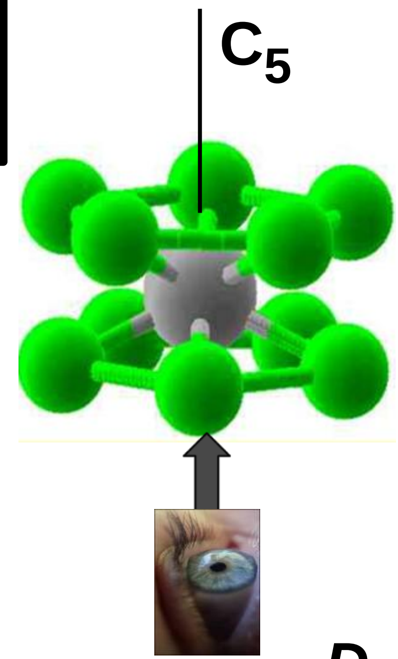
后面五边形角位的黑球 $\xrightarrow{\hat{C}_2}$ 前面五边形角位的红球

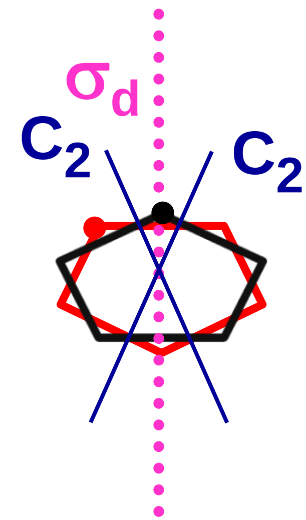


5个C$_2$轴

D_{5h}群

交错式





5个C$_2$轴

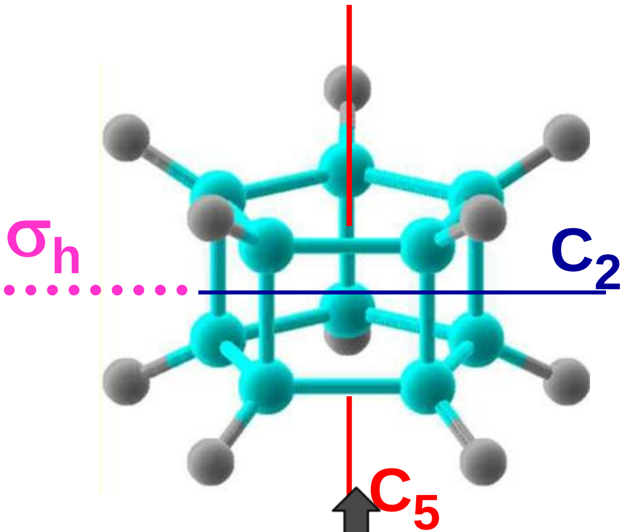
D_{5d}群

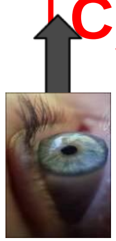
与乙烷类似，

乙烷分子重叠式结构属D_{3h}群，交叉式结构属D_{3d}群。

目录

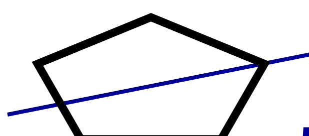
例8：五棱竹烷





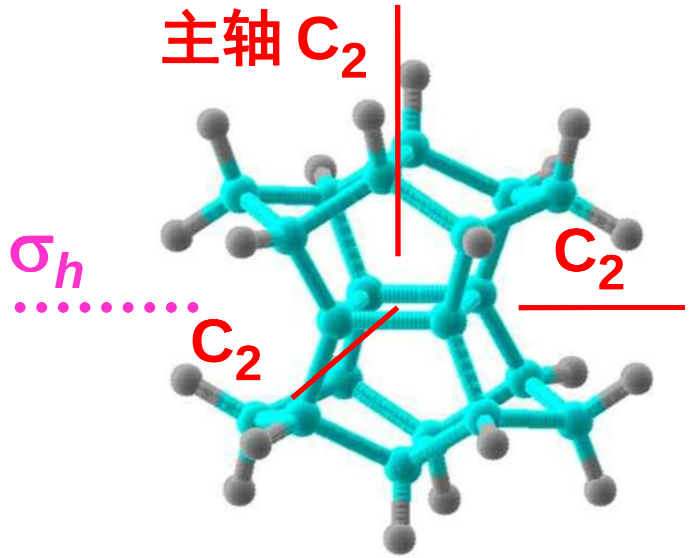
D_{5h}群

C_2



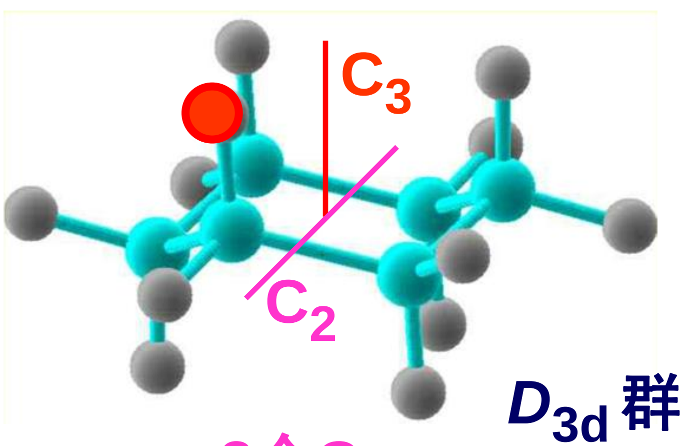
5个C_2轴

例9：宝塔烷

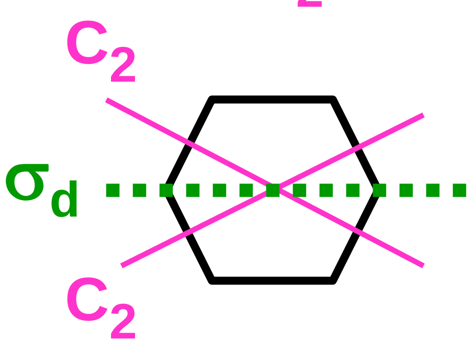


D_{2h}群

例10：椅式环己烷

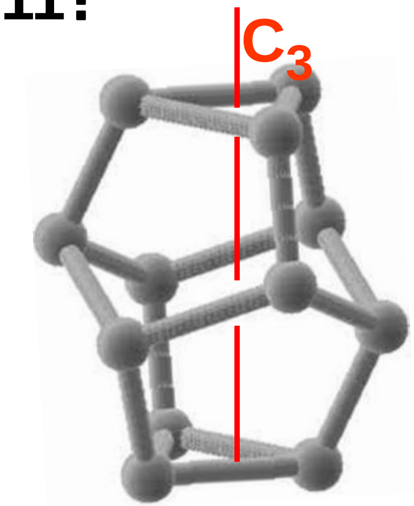


3个C_2



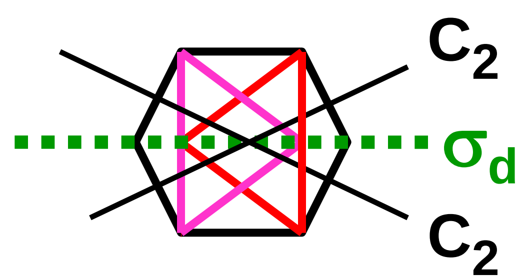
顶视图

例11：



3个C_2轴
类似于左例

D_{3d} 群



顶视图

3.2.3 群的乘法表

群的乘法表是不可约表示理论、特征标表的基础

群的元素之间的**“乘法”即一个操作后接另一个操作。**

群的特征：具有**封闭性、结合律、恒等元素、逆元素**

1) 根据群的封闭性，任意**两个元素之积还在集合中；**

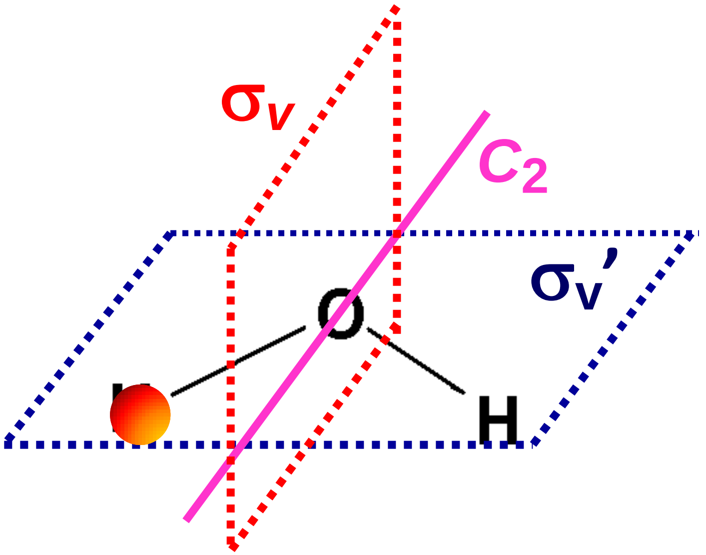
2)任意三个元素*A*,*B*,*C*，满足(*AB*)*C*=*A*(*BC*)

3) 对群中任意元素*R*，有***ER*=*RE*=*R***

4) 逆元素R^{-1}，RR^{-1}=E，如 $\hat{C}_3^1\hat{C}_3^2=\hat{E}$ $\begin{cases}(\hat{C}_3^1)^{-1}=\hat{C}_3^2\\(\hat{C}_3^2)^{-1}=\hat{C}_3^1\end{cases}$

C_{2v}乘法表

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



$$\hat{C}_2\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v'$$

$$\hat{C}_2\hat{\sigma}_v' = \hat{\sigma}_v$$

$$\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v' = \hat{C}_2$$

1) *ER=RE=R* 乘法表中第一行、第一列不变

2) C_2、σ 分别产生2个对称操作。

3)每一行、每一列，每个元素出现一次。

C_{3v}乘法表

$\hat{E}$ 不一定出现在对角线上的

氨分子对称操作的乘积表

C_{3v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$	$\hat{\sigma}_v'''$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$	$\hat{\sigma}'''$
$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_v'''$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$
$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{\sigma}_v''$	$\hat{\sigma}_v'''$	$\hat{\sigma}_v'$
$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$	$\hat{\sigma}'''$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$
$\hat{\sigma}_v''$	$\hat{\sigma}_v''$	$\hat{\sigma}'''$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$
$\hat{\sigma}'''$	$\hat{\sigma}'''$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$

$$\boxed{\hat{C}_3^1\hat{C}_3^2=\hat{E}}$$

沿对角线都是对称的

操作顺序无关

目录

3.2.4 分子偶极矩与旋光性的预测

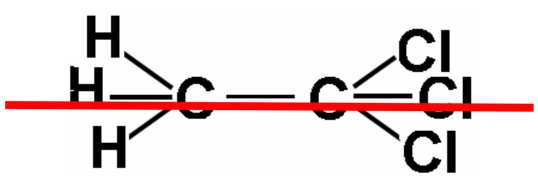
对称性 ⟷ 分子中核与电子的分布 ⟷ 偶极矩 旋光性

3.2.4.1 分子偶极矩的预测

偶极矩是正、负电荷中心间的距离和电荷中心所带电量的乘积，它是一个矢量，方向规定为从正电中心指向负电中心，用符号μ表示，单位为D。偶极矩的数学表达式为$\mu=qd$

①分子中仅有C_n轴时，偶极矩在此轴上.

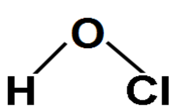
例:



C_3 非交叉非重叠

②分子中仅有一对称面时，偶极矩在此平面上。

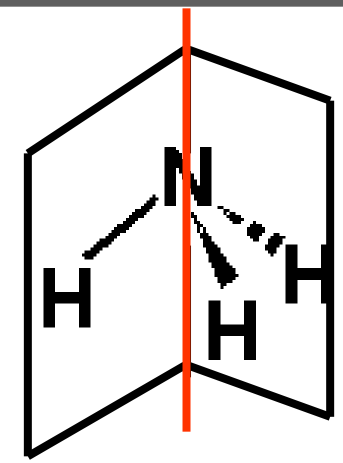
例:



③分子中有多个对称面时，

偶极矩在对称面的交线上.

例：NH_3分子

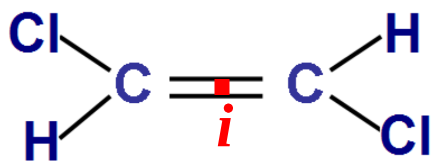


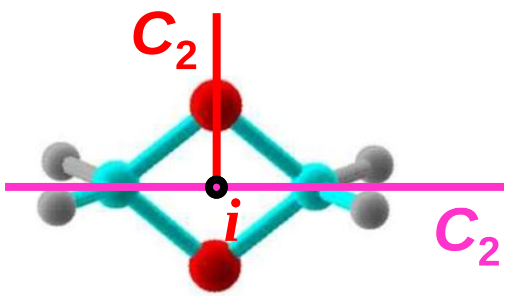
④ 有对称中心

或两个对称元素交于一点

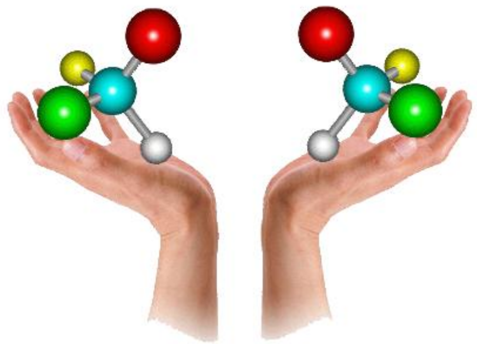
或多个不重合的轴

无偶极矩





3.2.4.2 分子旋光性的预测



分子有无旋光性就看它是否能跟它的镜像重合。如果两者能重合，则该分子没有旋光性；反之，分子具有旋光性。

分子是否能与其镜像重合，与对称性有关。

分子有无旋光性的对称性判据：有象转轴的分子无旋光性；无象转轴的分子有旋光性。

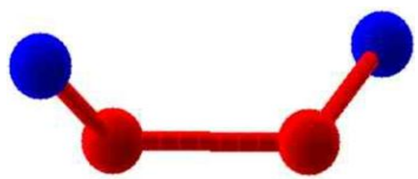
$S_1=\sigma$，$S_2=i$

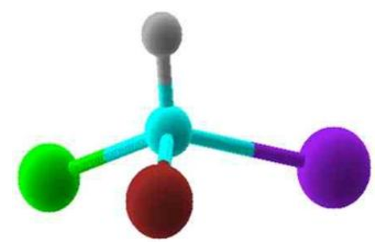
具有
- 对称面 σ
- 对称中心 i
- 象转轴 S_{4n}（n=1,2,…）

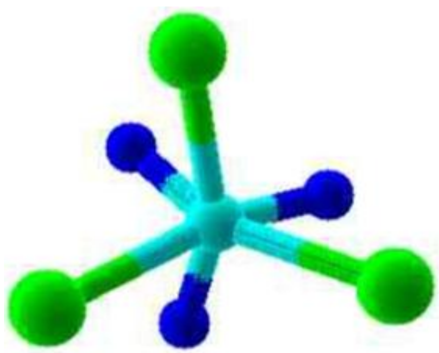
的分子无旋光性；

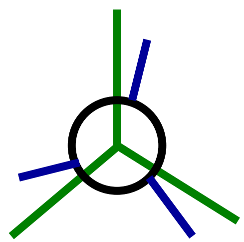
否则有旋光性，如 C_1、C_n、D_n 群的分子

一些具有旋光性的分子

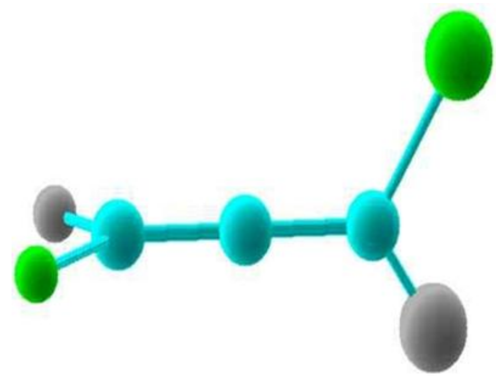


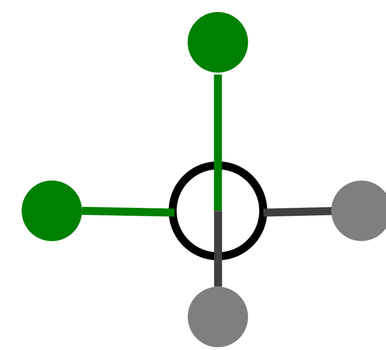






非交错非重叠

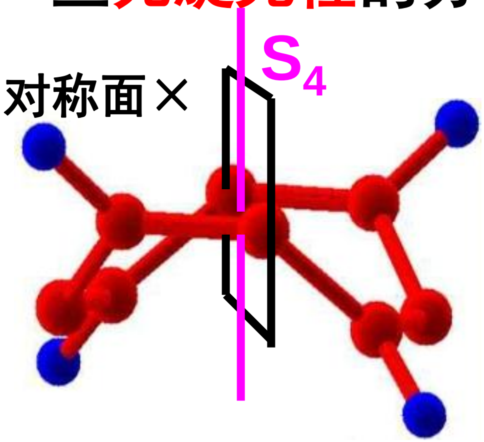




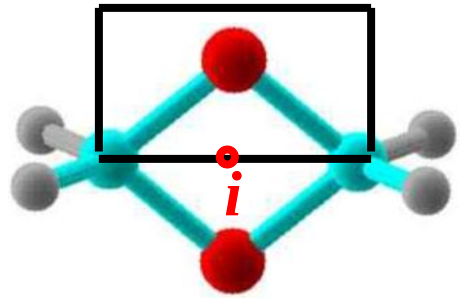
这些分子没有对称面σ、对称中心i、象转轴S_{4n}（n=1,2,…）

一些**无旋光性**的分子

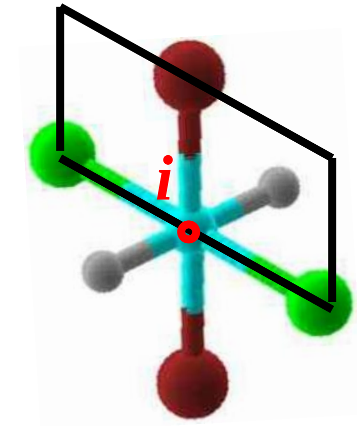
对称面×



象转轴

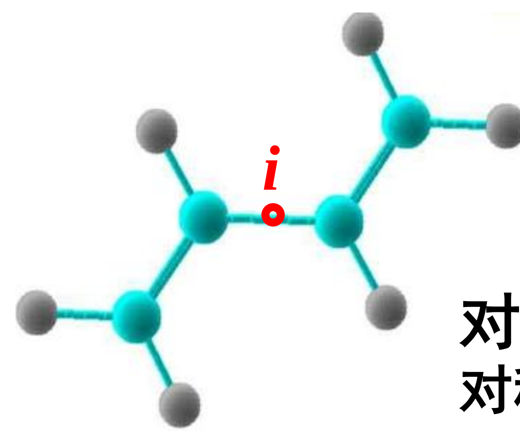


对称面、对称中心



对称面、对称中心

对称面(分子平面)



对称面(分子平面)
对称中心

Thank you for your attentation!