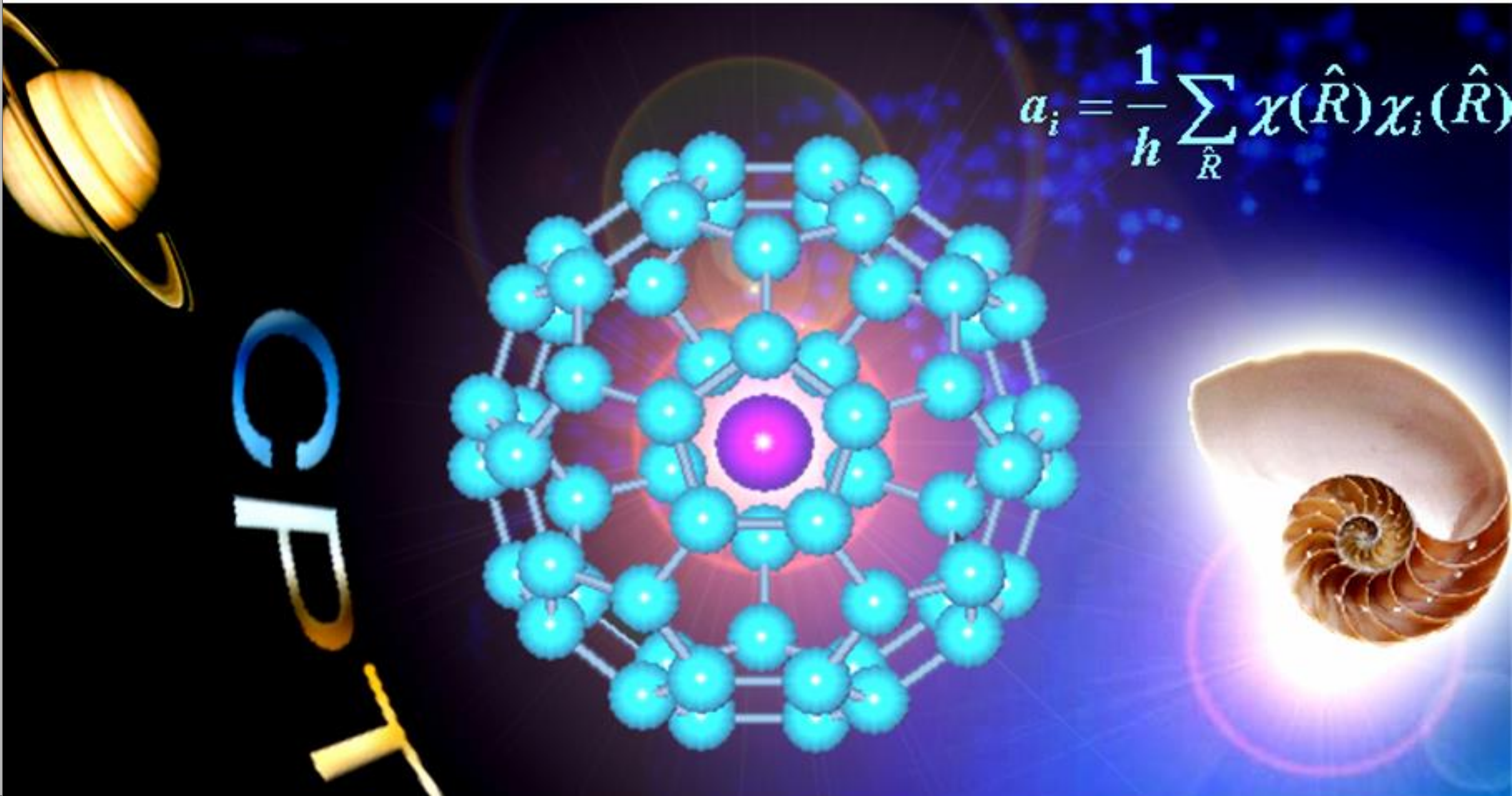
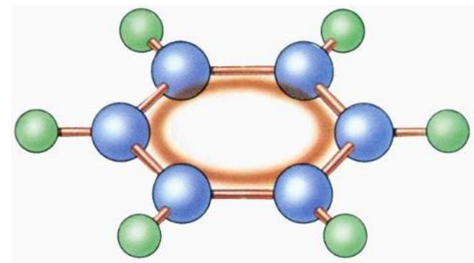
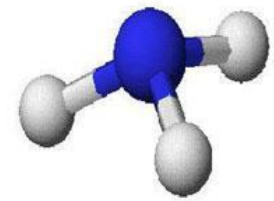
第三章 分子对称性和分子点群

Chapter 3 Molecular Symmetry and Group Theory




生物界的对称性
对称是一种美！





各原子的空间排布 ⟷ 对称性 / 点群　本章

分子

由原子通过化学键结合而成

原子间怎么结合？ ⟷ 原子轨道相互作用——成键　后续

分子轨道理论

杂化轨道理论

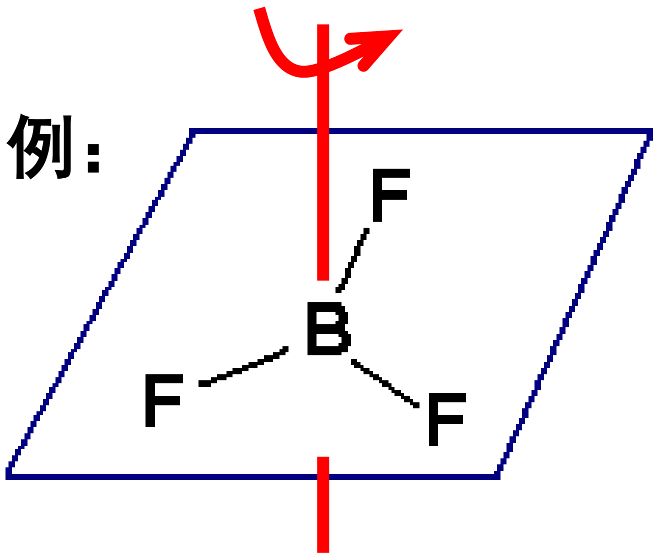
配位场理论

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。**

对称操作—操作前后, 分子完全复原。

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

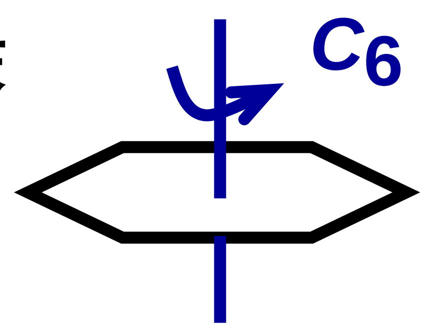
(1) 恒等元素（*E*）和恒等操作（$\hat{E}$）

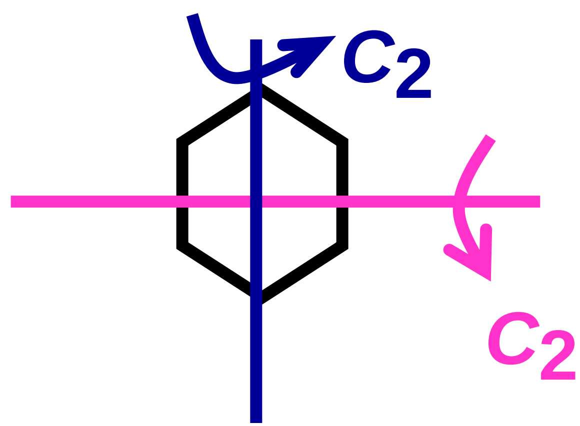
每个分子都有　　　　不动

(2) 旋转轴（C_n）和旋转操作（$\hat{C}_n$）

旋转轴的轴次　　　　旋转2π /*n*

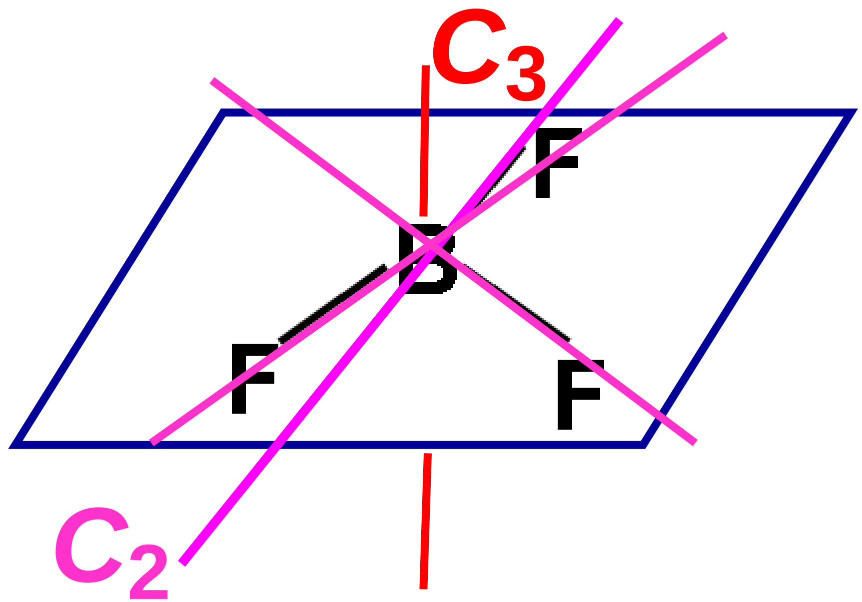
例1：苯





*n*值最大的轴——主轴

例2：BF_3



主轴

C_3，3个C_2，

分析分子对称性时，重点关注 { 主轴
C_2轴

一个C_n轴，可以产生n个对称操作

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

$\hat{C}_n^1$ 表示旋转2π/n

$\hat{C}_n^2$ 表示旋转2*2π/n

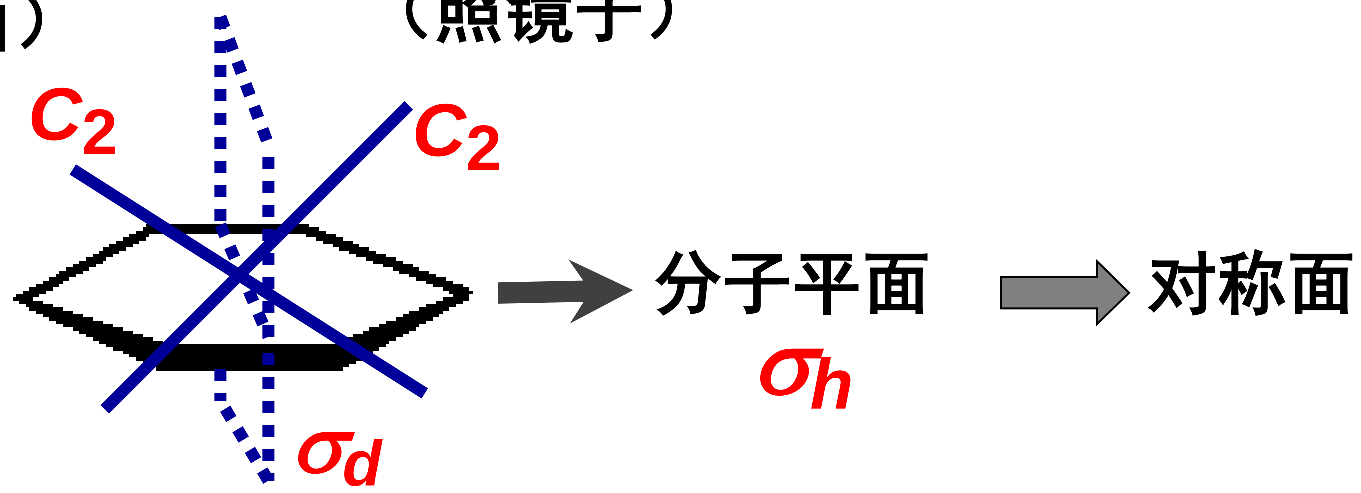
依次类推

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

(3) 对称面（σ）和反映操作（ $\hat{\sigma}$ ）

（镜面）　　（照镜子）

例1：苯



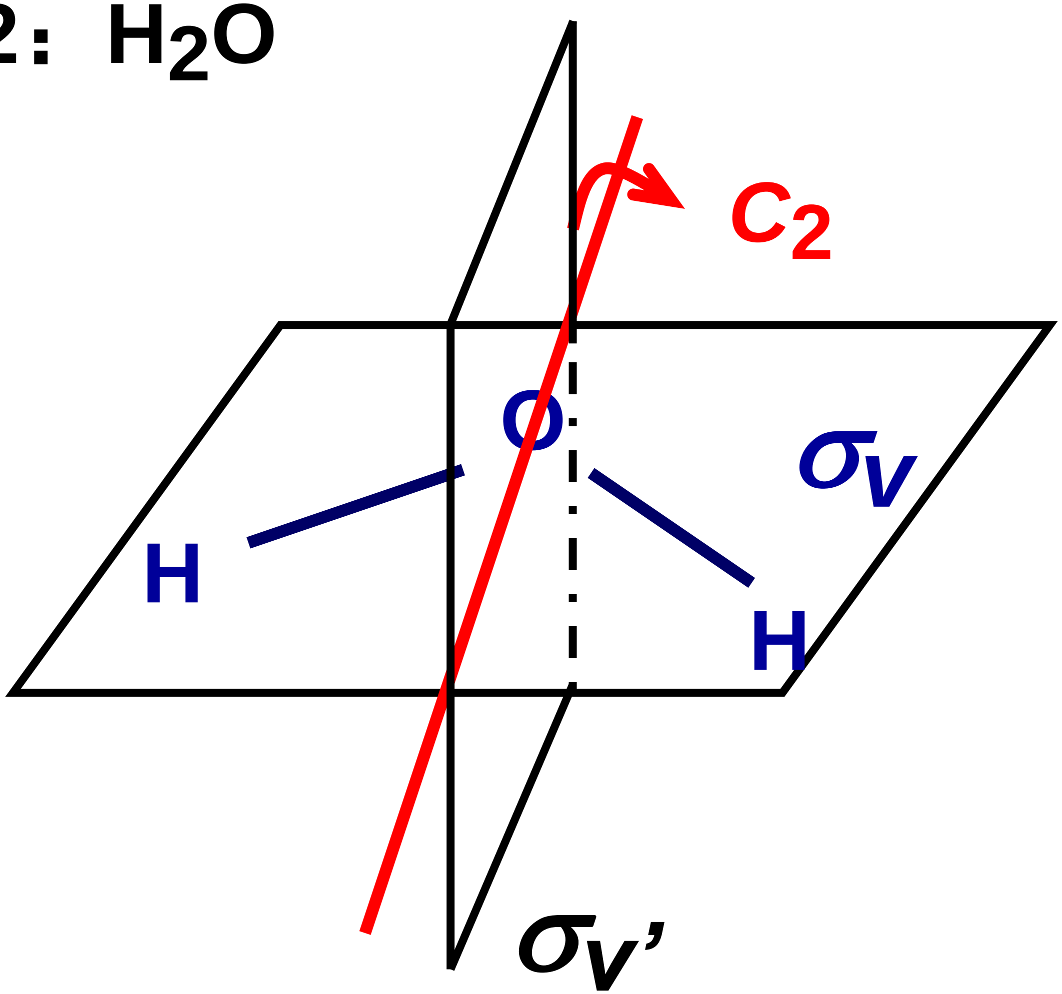
对称面分成三类：

①垂直主轴的对称面：σ_h

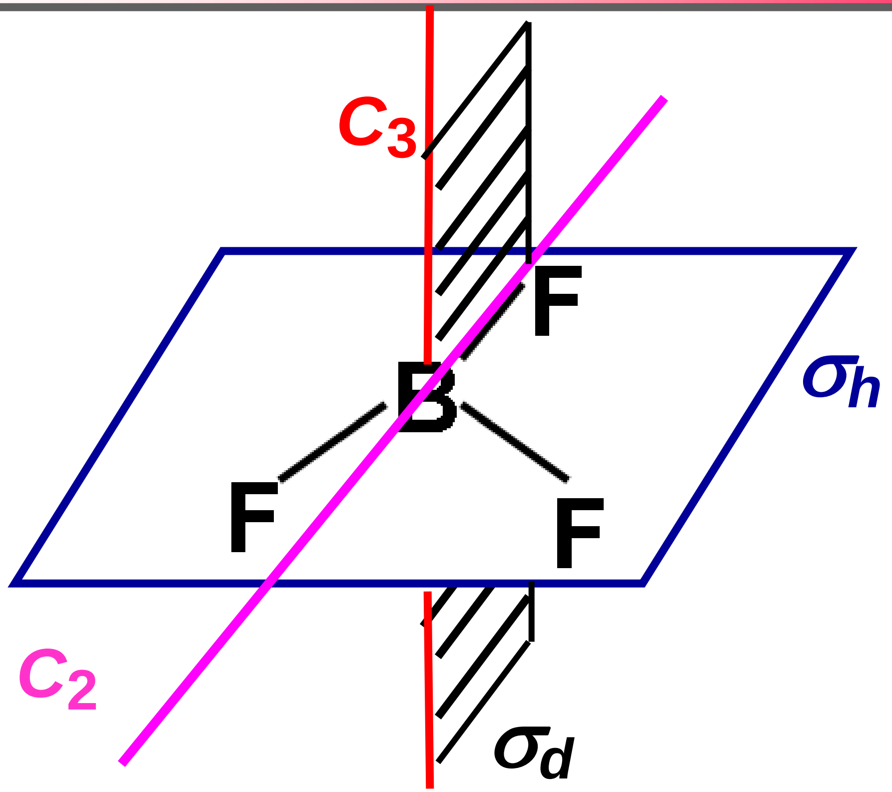
②包含主轴的对称面：σ_v

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

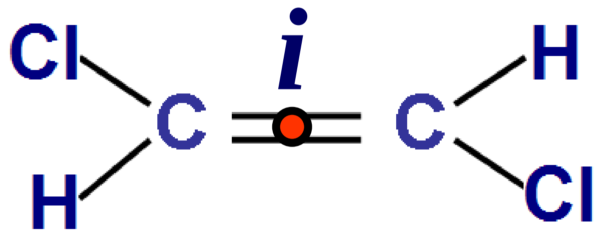
对称面：4个

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（$\hat{i}$）

例：



(5) 象转轴（S_n）和旋转反映操作（$\hat{S}_n$）

旋转2π/*n*,
并作垂直此轴的反映操作

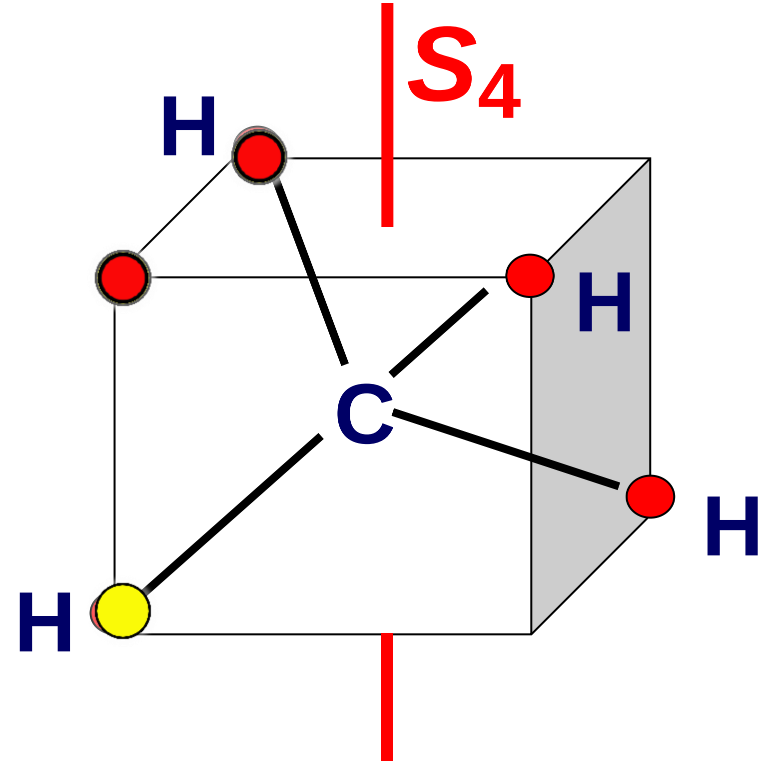
复合操作

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

例1：CH_4

本身并不存在C_4和σ_h

但存在 S_4

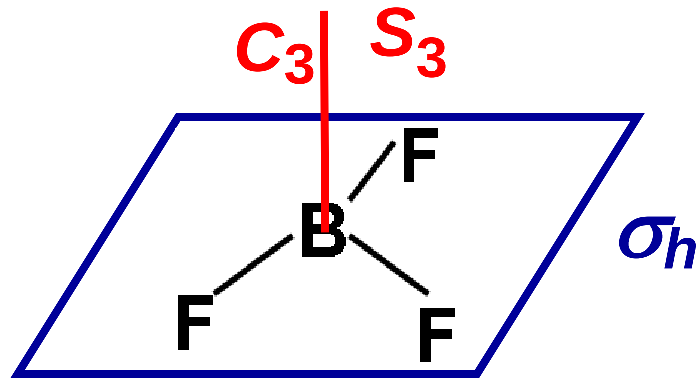


通常，有C_n和σ_h，必有S_n。

无C_n和σ_h，S_n可有可无。

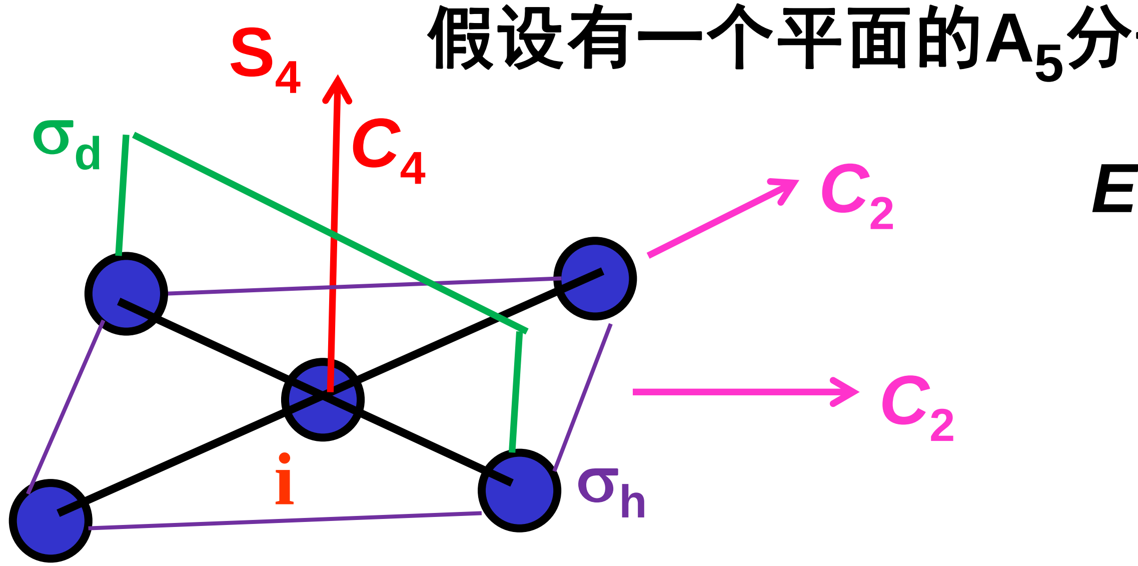
例2：BF_3

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



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



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　旋转+反映

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S_n

当n为偶数时，生成n个操作：

$$\{\hat{S}_n^1, \hat{S}_n^2, \hat{S}_n^3, \cdots, \hat{S}_n^n = \hat{E}\}$$

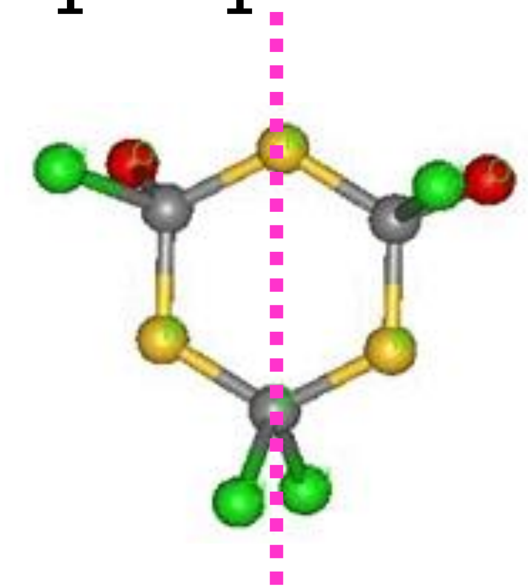
当n为奇数时，生成2 n个操作：

$$\{\hat{S}_n^1, \hat{S}_n^2, \cdots, \hat{S}_n^{2n-1}, \hat{S}_n^{2n} = \hat{E}\}$$

关于S_n群

1) $S_1=C_s$ 群

$S_1=\sigma C_1=\sigma$

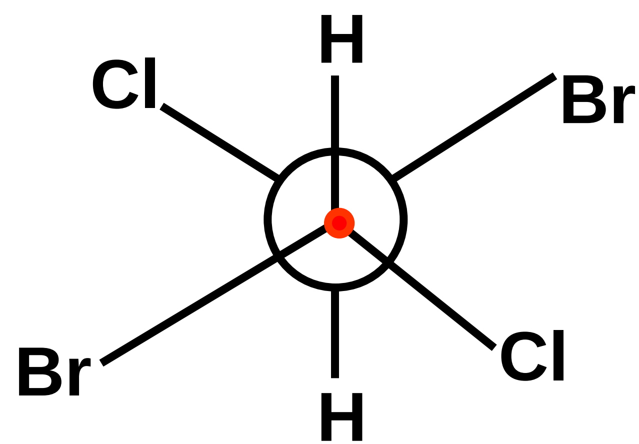


$N_3S_2PCl_4O_2$

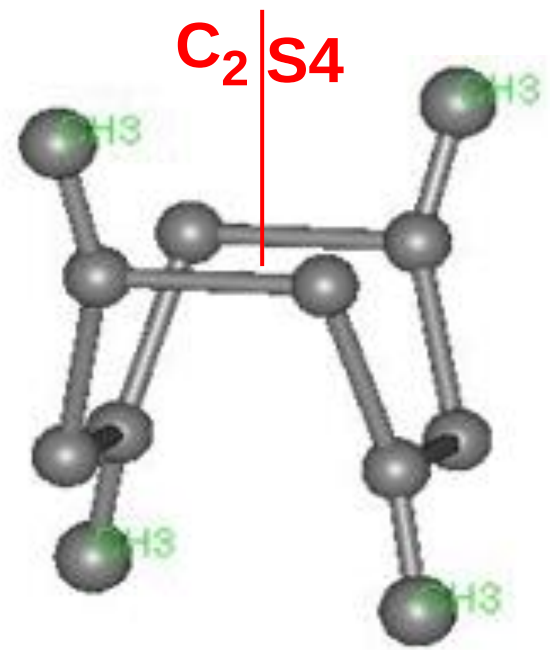
2) $S_2=C_i$ 群

$S_2=\sigma C_2=i$

完全交叉式



3) S_4群　可以独立存在



1,3,5,7—四甲基环辛四烯

$$S_4 = \{\hat{E}, \hat{S}_4^1, \hat{S}_4^2, \hat{S}_4^3\}$$

$$\hat{S}_4^2 \Leftrightarrow \hat{C}_2$$

不能算是C_2群，按轴次高的算，划入S_4群。

分子中所有对称操作的集合 ⟶ 分子点群

§ 3.2 分子点群

3.2.1 群的定义

点群的元素之间的“乘法”即一个操作后接另一个操作。

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$RR^{-1}=R^{-1}R=E$.

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。

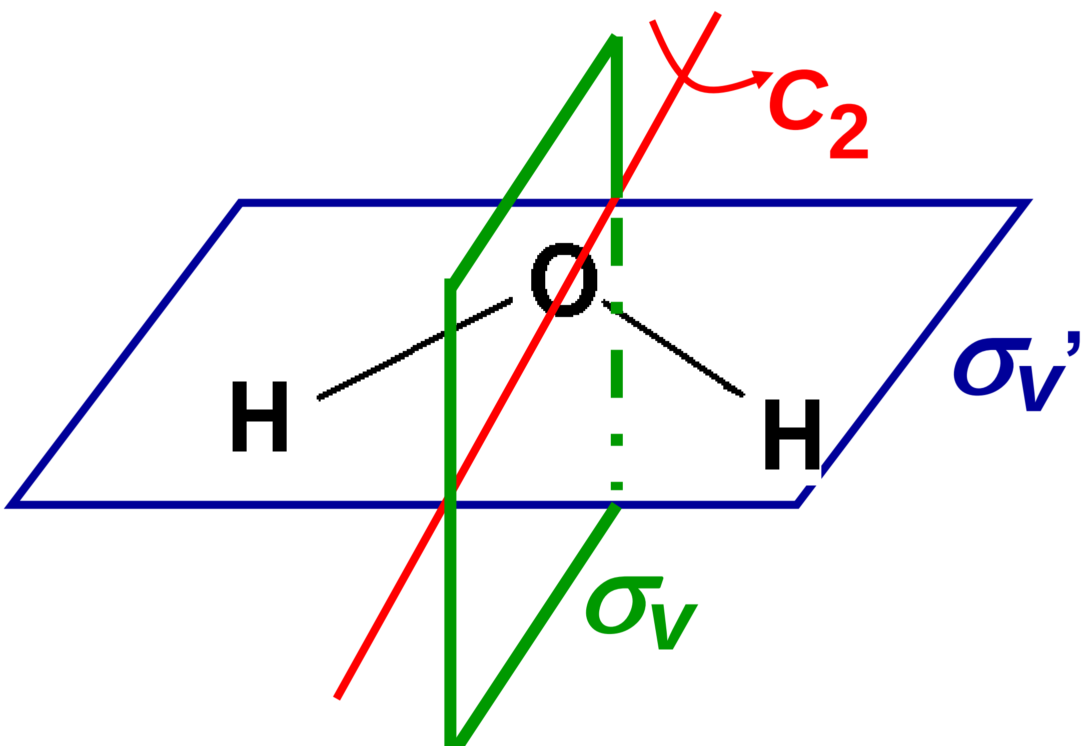
分子中所有对称操作的集合 → 分子点群

例：H_2O

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

熊夫里符号

SchÖnflies(熊夫利斯)



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。

熊夫里符号隐含了点群中代表性的对称元素符号

例如：水分子的C_{2v}群，表明水分子中有C_2轴以及σ_v

例如：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

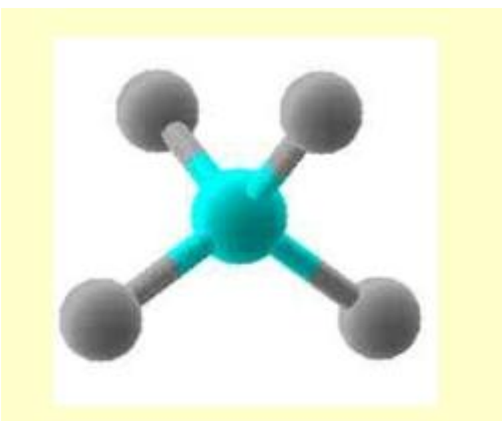
具有高度对称性的分子，找全全部的对称操作是不容易的，但是我们能快速地确定分子所属的点群。

3.2.2 分子的点群

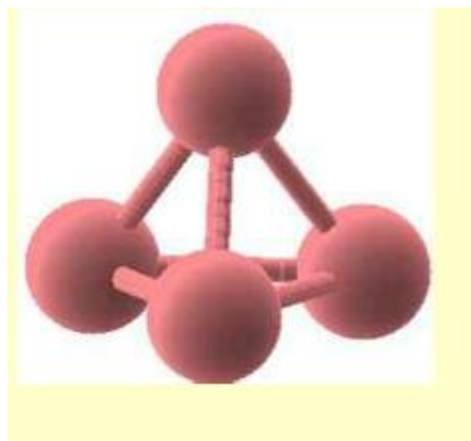
(1) 特殊群

① T_d 群：正四面体构型的分子。

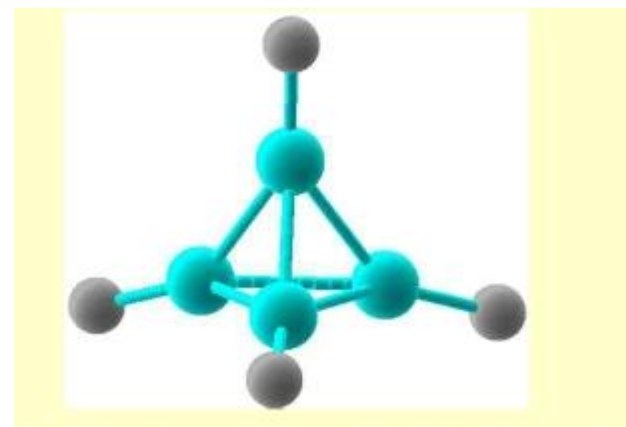
如CH_4, CCl_4, SiH_4



甲烷分子属于T_d群



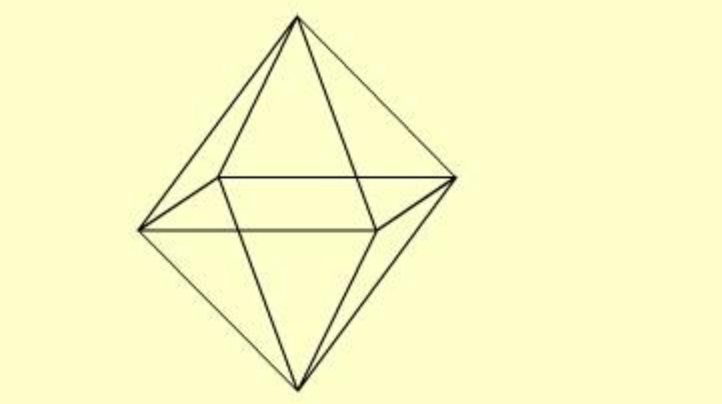
P_4分子属于T_d群



该结构的分子属于T_d群

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

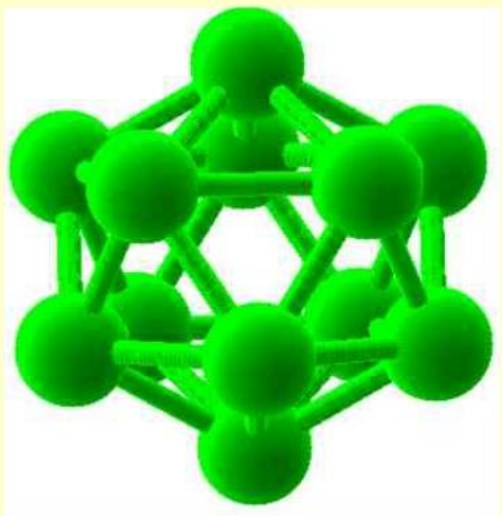


正八面体型分子属于O_h群

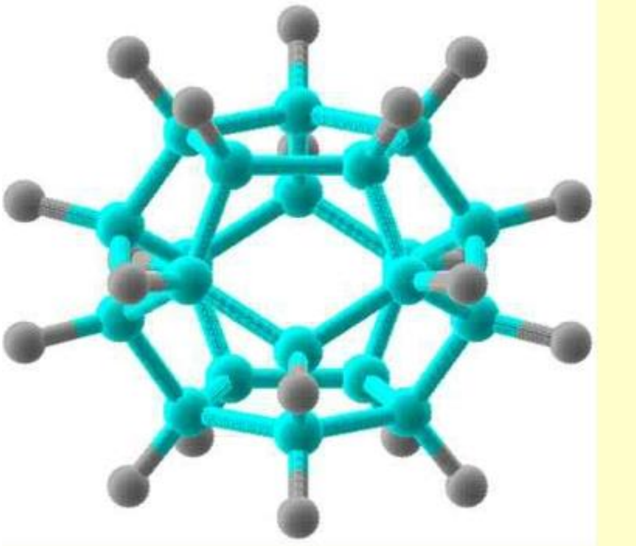
立方烷分子属于O_h群

如：SF_6， $[Fe(CN)_6]^{4-}$

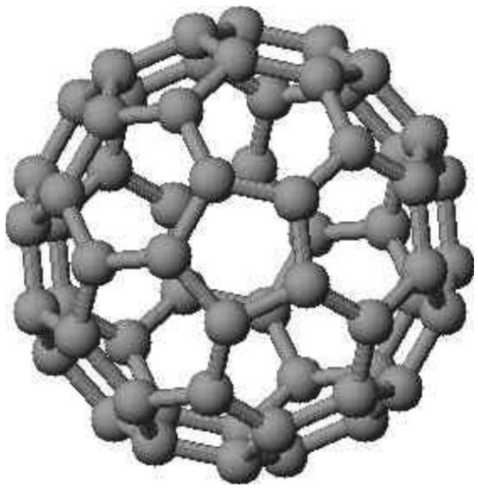
③ I_h群：正十二面体、正二十面体以及C_{60}分子等属于该群。



正二十面体型分子属于I_h群



正十二面体型分子属于I_h群



C_{60}分子

32面体

(2) D类群 ← 有C_n，n个垂直于该轴的C_2轴

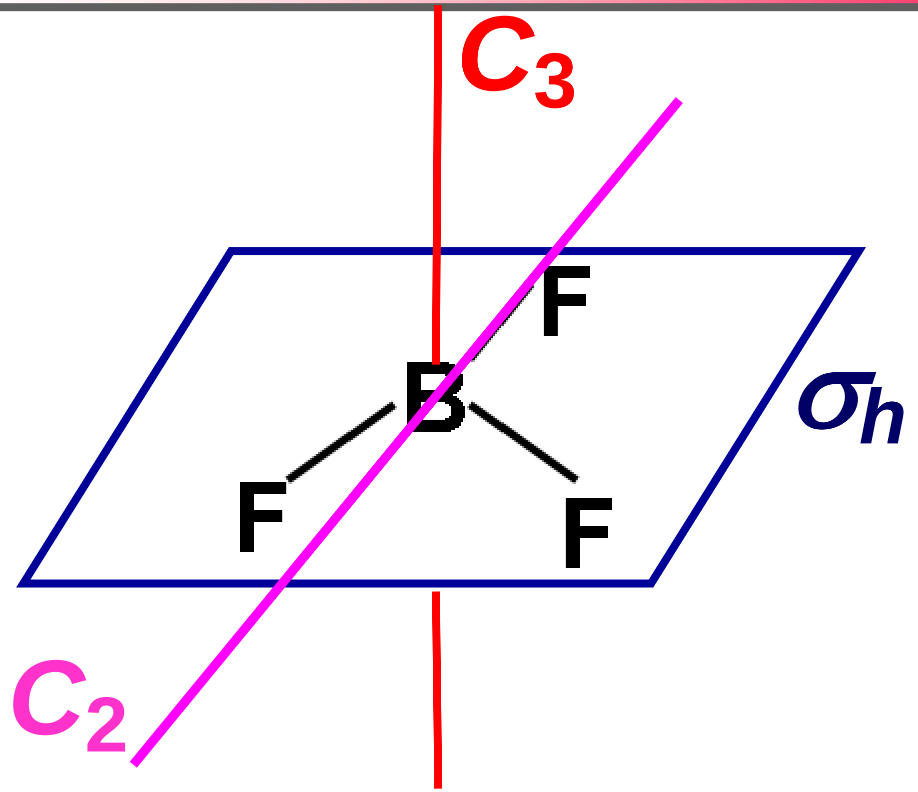
① D_{nh}群 ← D类群 + σ_h ▶例1

② D_{nd}群 ← D类群 + σ_d ▶例2

③ D_n群 ← D类群，无σ ▶例3

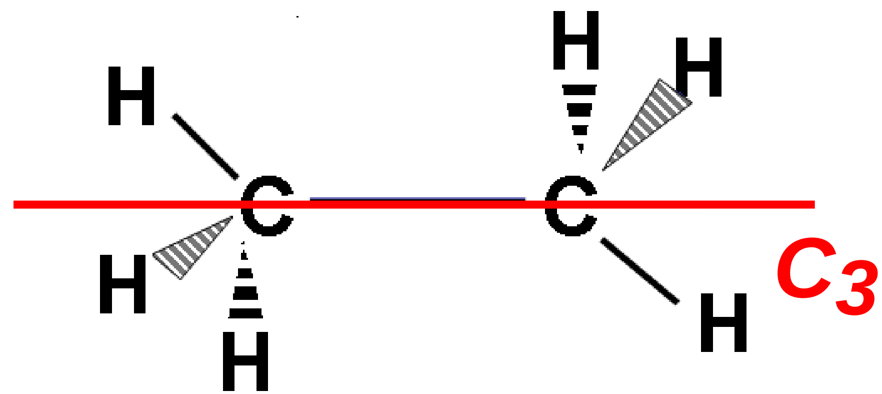
▶C类群
▶顺序

例1：BF_3



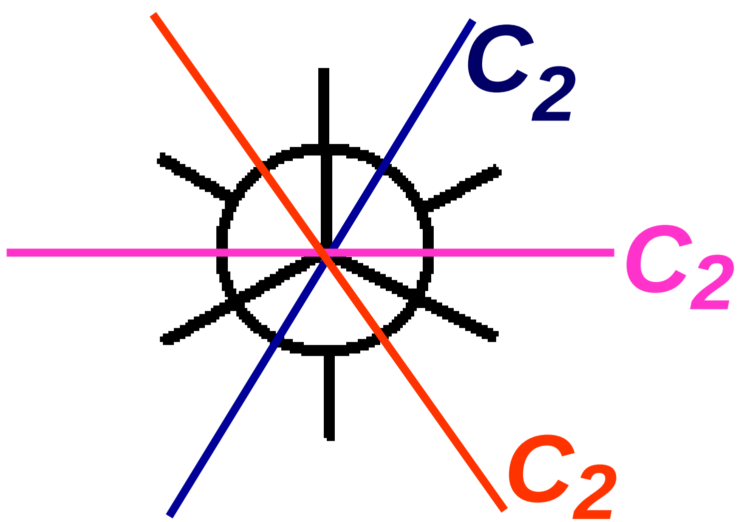
C_3，3个C_2，σ_h (分子平面) ⟶ D_{3h}群

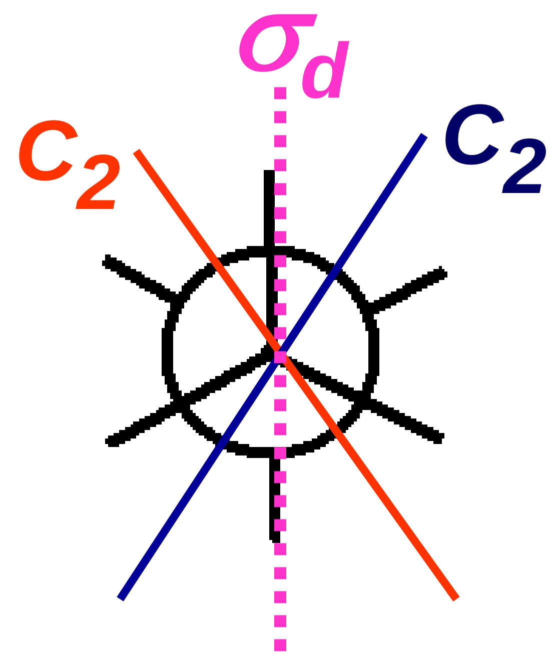
例2：交叉式乙烷



C_3， 3个C_2

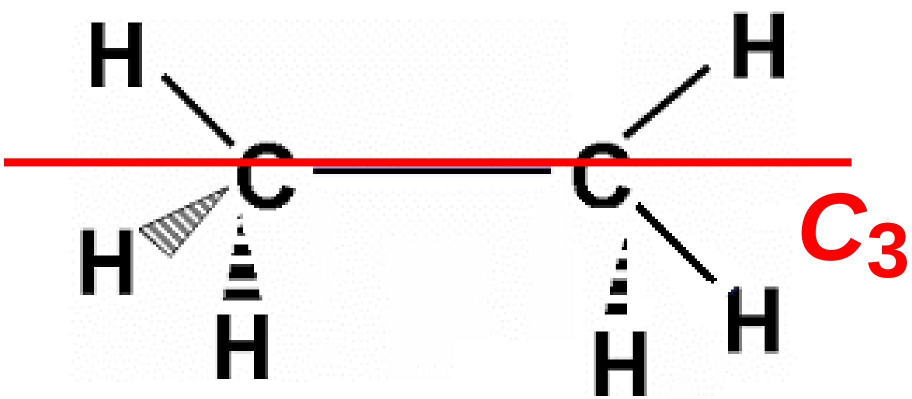
σ_d，D_{3d}群

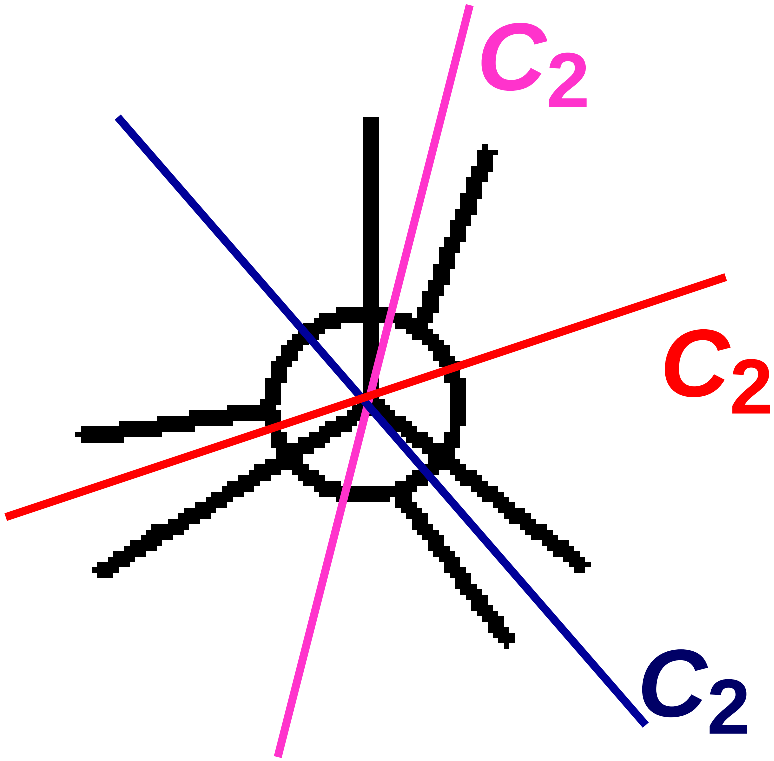




过C—C中点，垂直于C_3

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

① C_{nh}群 ← $C_n + \sigma_h$

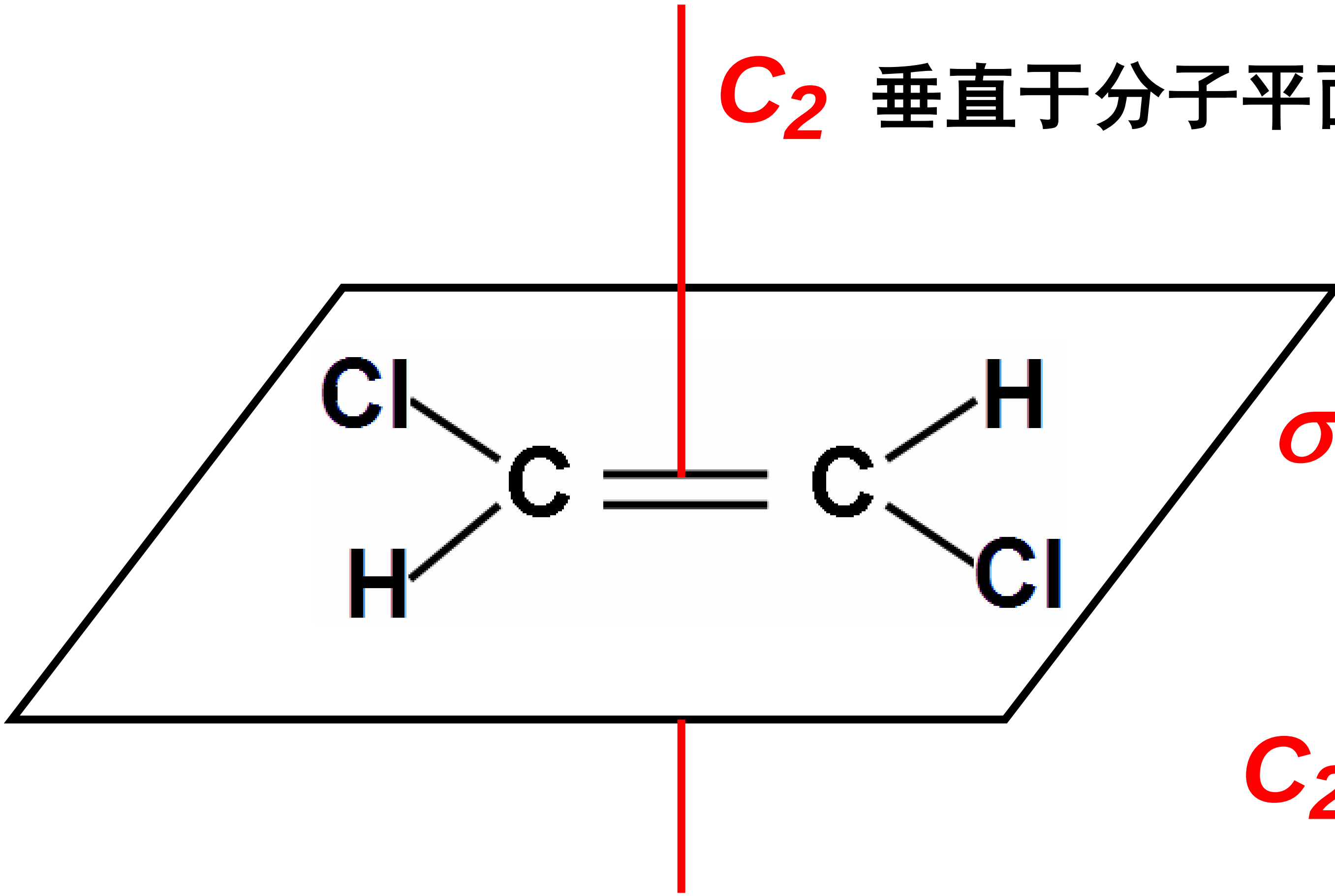
例1

② C_{nv}群 ← C_n + n个 σ_v

例2, 3

③ C_n群 ← 仅有C_n，无σ

例1：反式 CHCl=CHCl



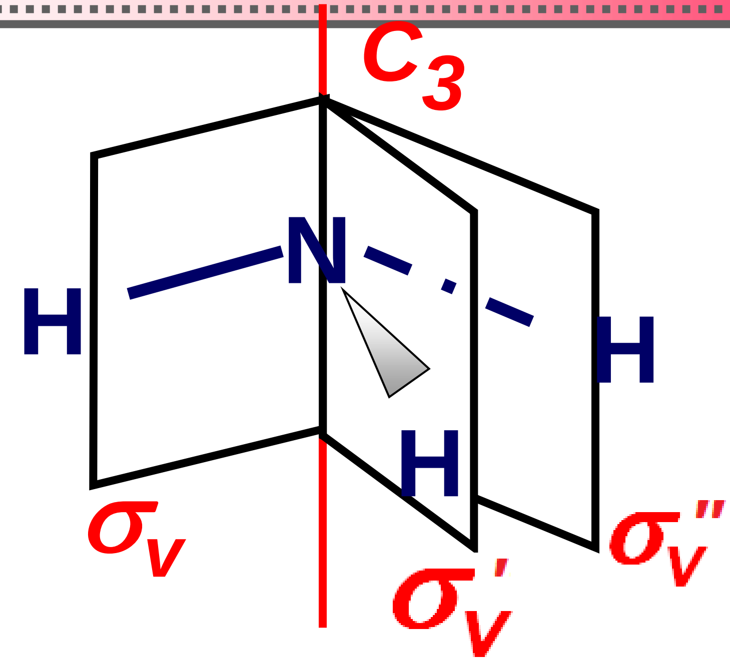
C_2 垂直于分子平面

σ_h 分子平面

C_{2h} 群

例2：NH_3

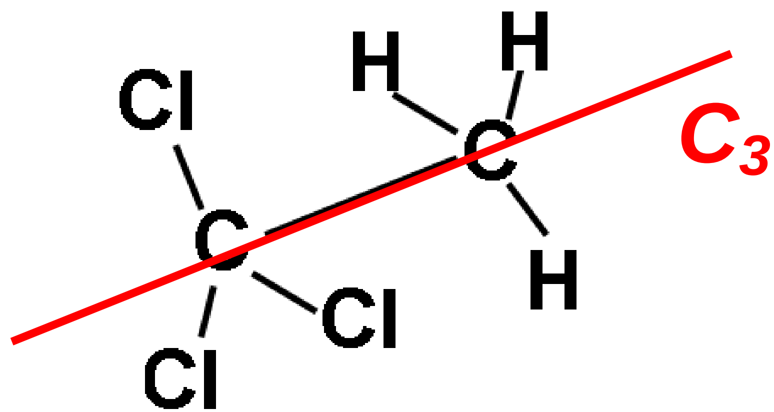
C_{3v} 群



例3：CH_3-CCl_3

非交叉非重迭式

C_3 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

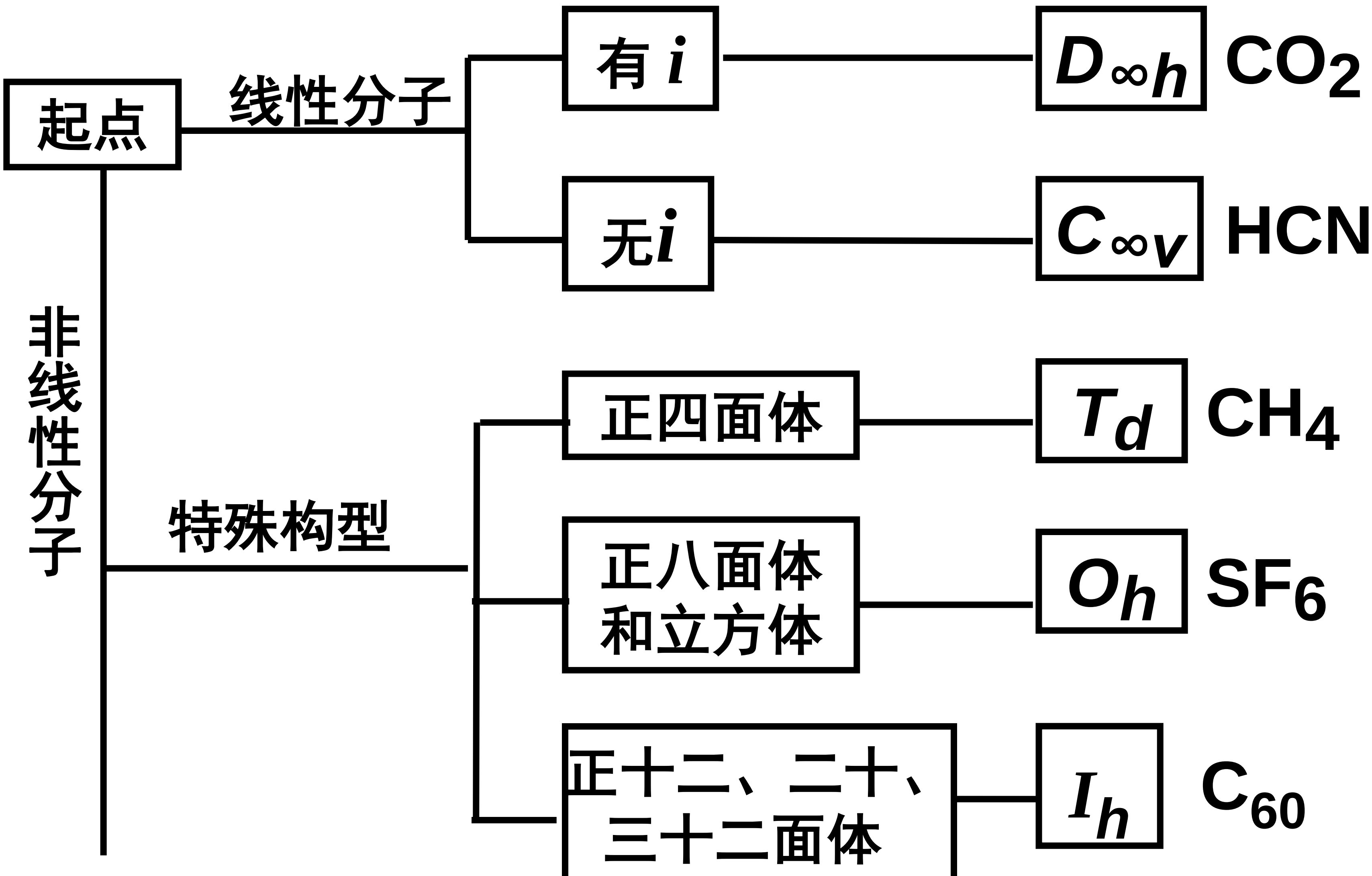
有C_n，无垂直于该轴的C_2 ⟶ C类群

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、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C_n

非线性分子

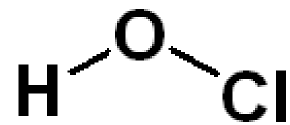
- 有C_n
  - D群
  - C群（无n个垂直于该轴的C_2）
    - σ_h — C_{nh}　CHCl=CHCl 反式
    - σ_v — C_{nv}　NH_3 ,H_2O
    - 无σ — C_n　CH_3-CCl_3 非交叉非重迭式
- 无C_n

非线性分子

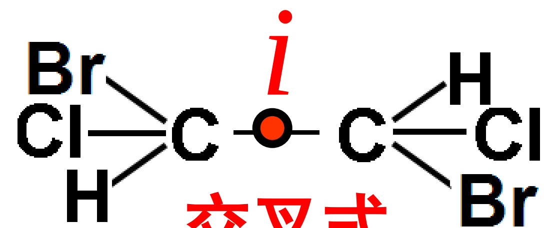
有C_n

无C_n

- σ — C_s



- i — C_i

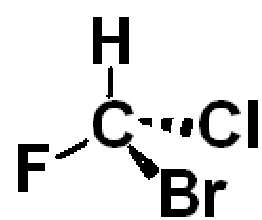


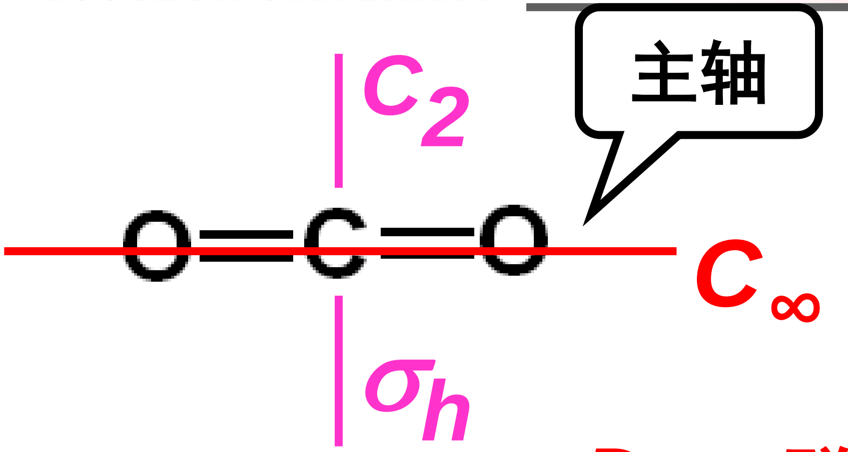
交叉式

- S_n — S_n

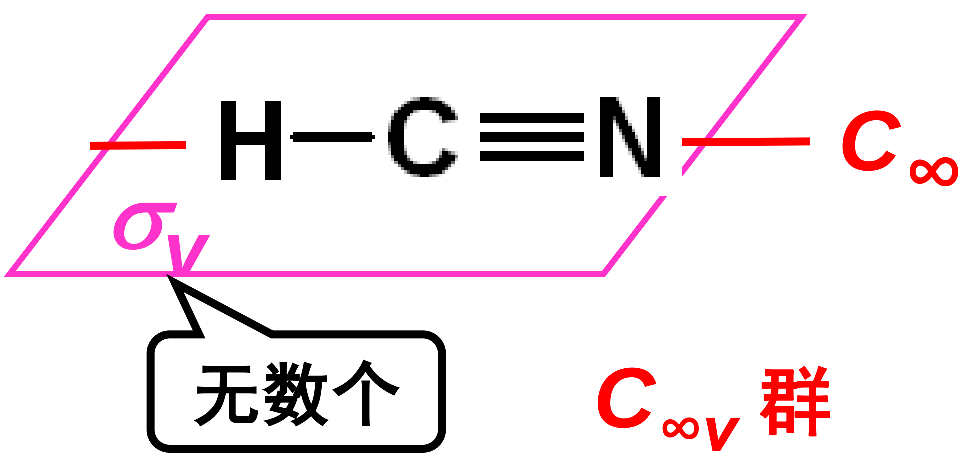
1，3，5，7—四甲基环辛四烯

- 反之 — C_1



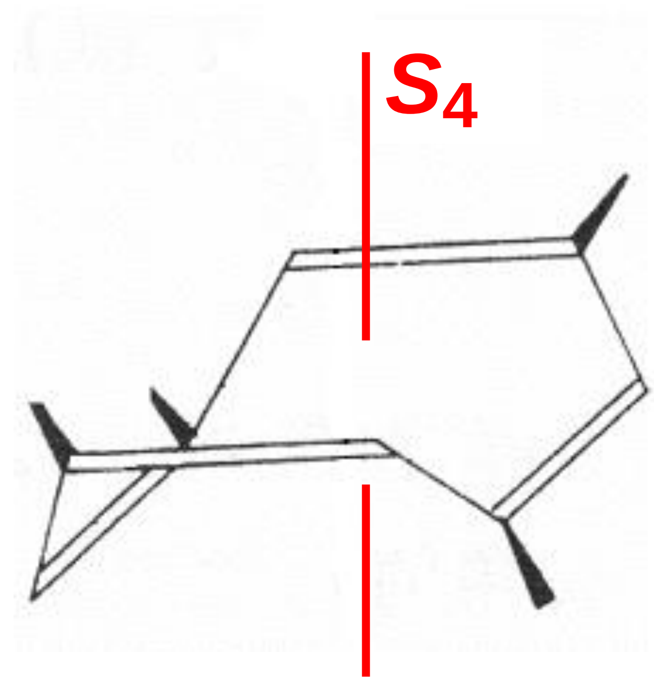


$D_{\infty h}$ 群



$C_{\infty v}$ 群

1，3，5，7—四甲基环辛四烯



S_4群

分子点群

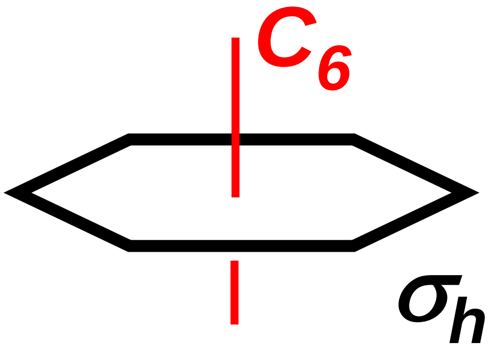
- 线性分子
  - 左右对称 $D_{\infty h}$
  - 反之 $C_{\infty v}$
- 特殊构型
  - 正四面体 T_d
  - 正八面体/立方体 O_h
  - 正十二、二十、三十二面体 I_h
- 有轴群

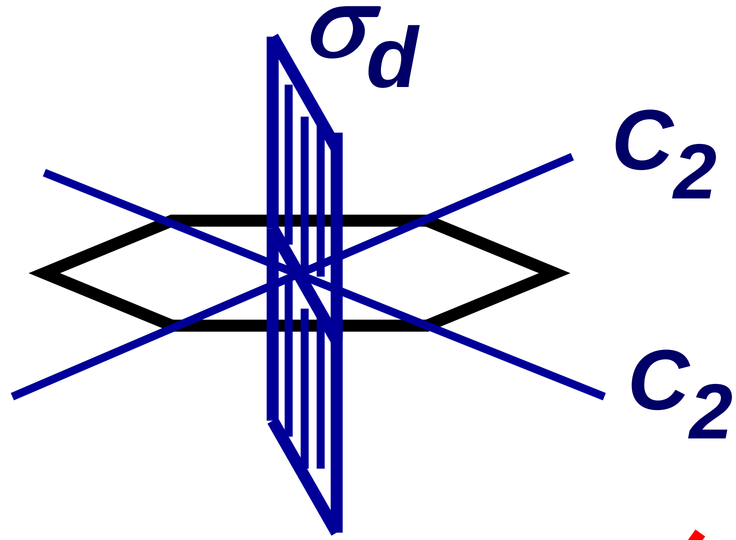
D群	D_{nh}	D_{nd}	D_n
C群	C_{nh}	C_{nv}	C_n

- 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





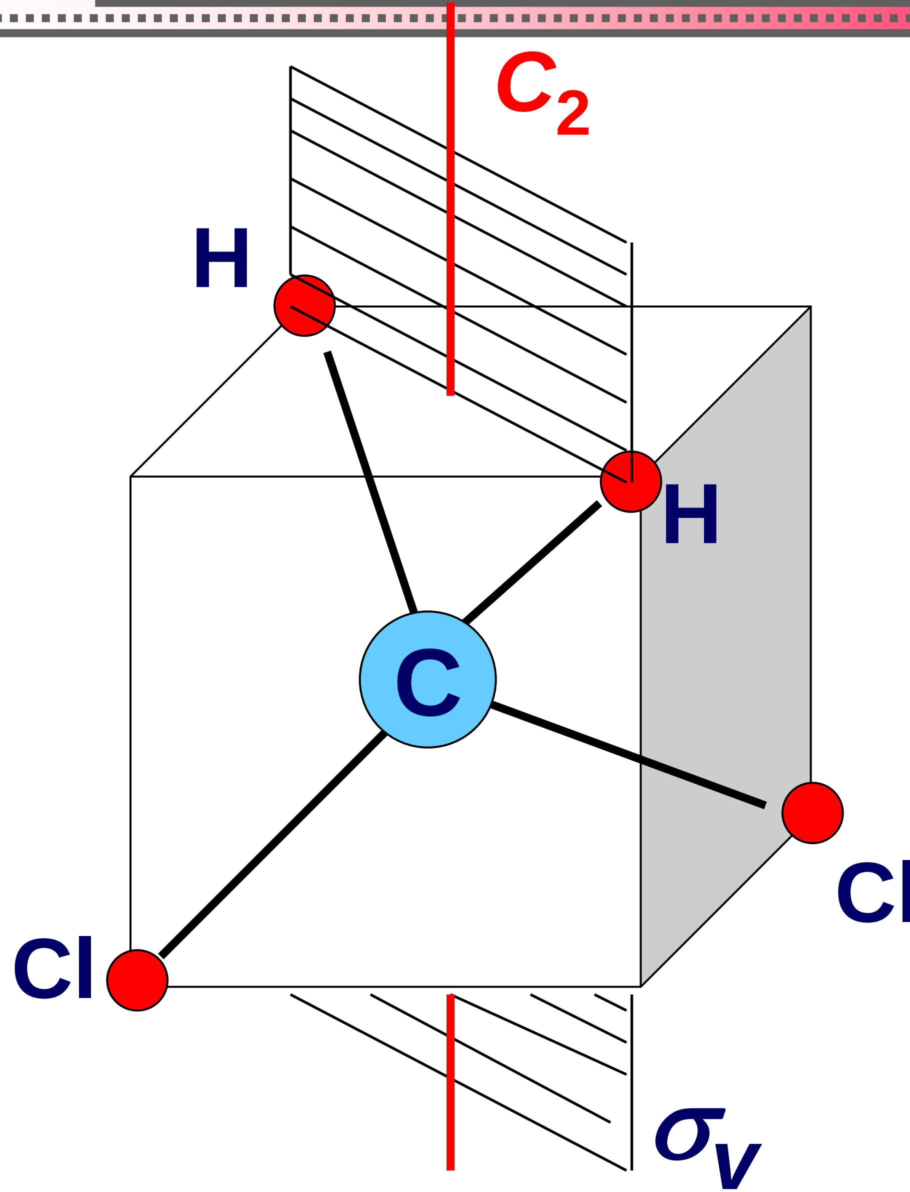
D_{6d} ✗

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

D类群

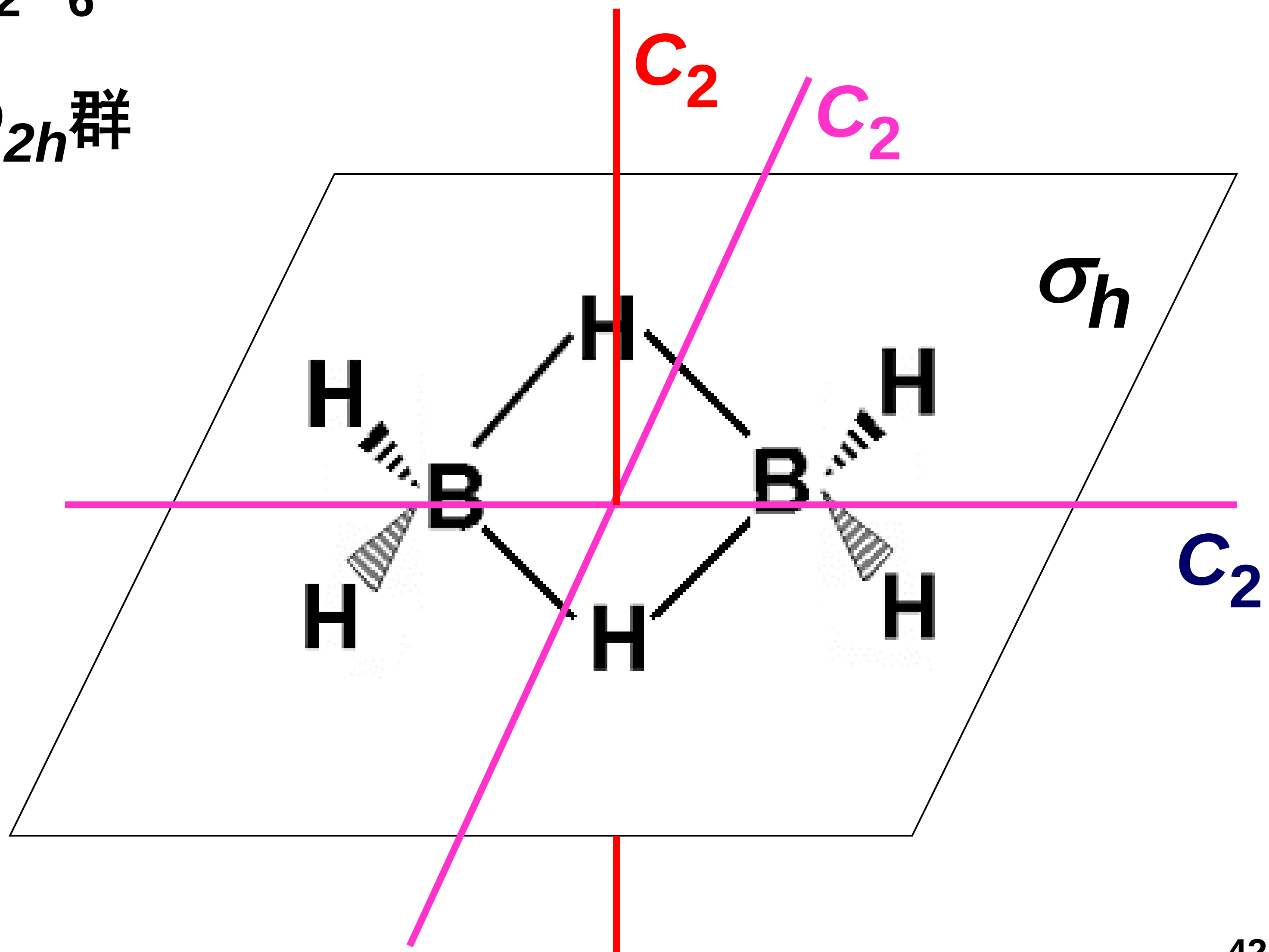
例2：CH_2Cl_2

C_{2v} 群



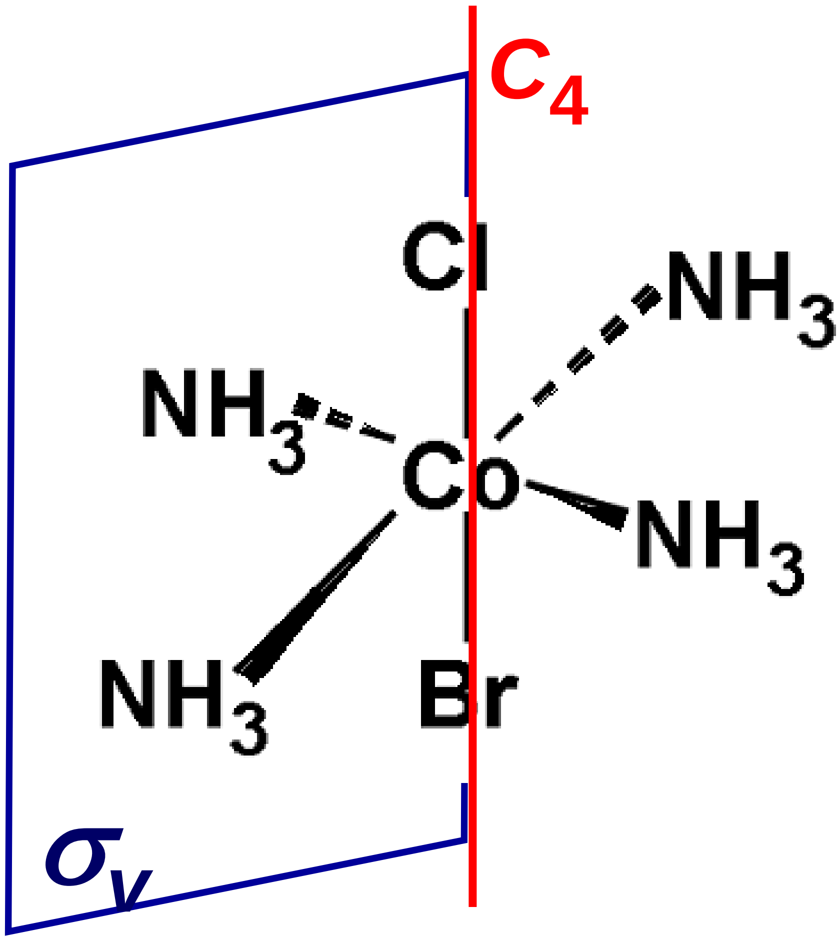
例3：B_2H_6

D_{2h}群



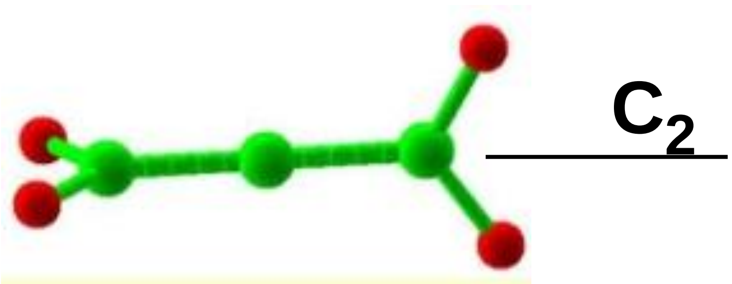
例4：$Co(NH_3)_4Cl\ Br$

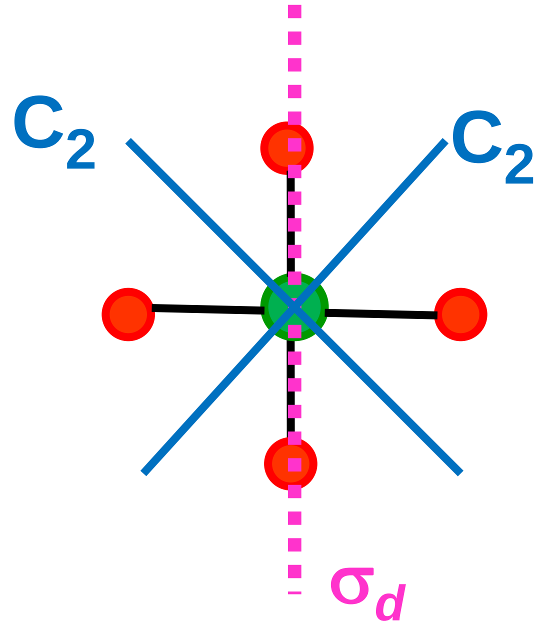
C_{4v} 群



假设NH_3的配位体为球体

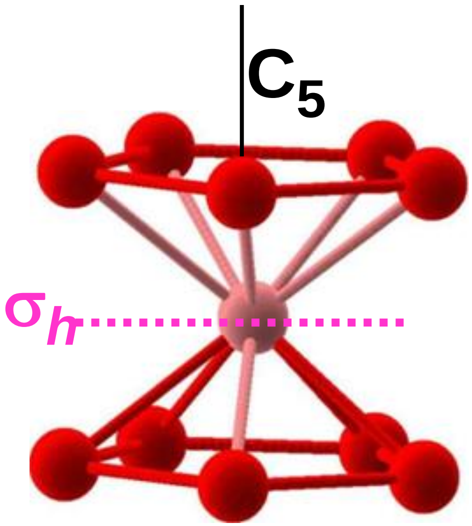
例5：丙二烯

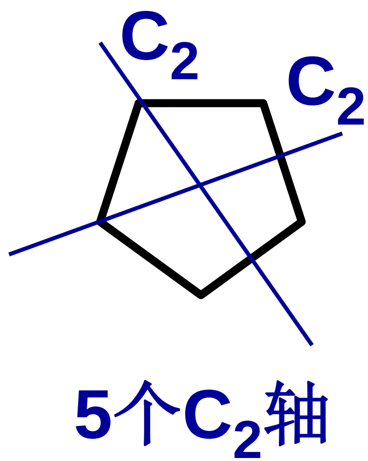


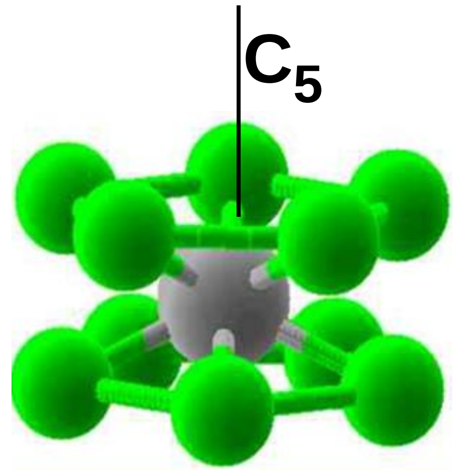


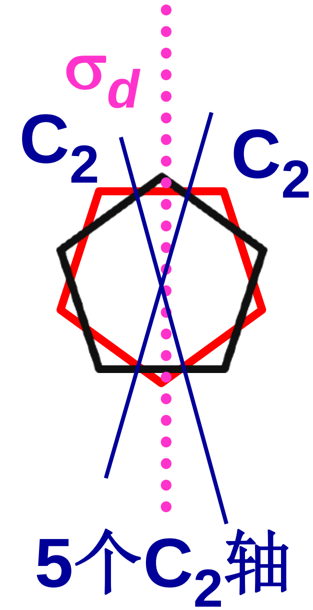
D_{2d}群

例6：二茂铁









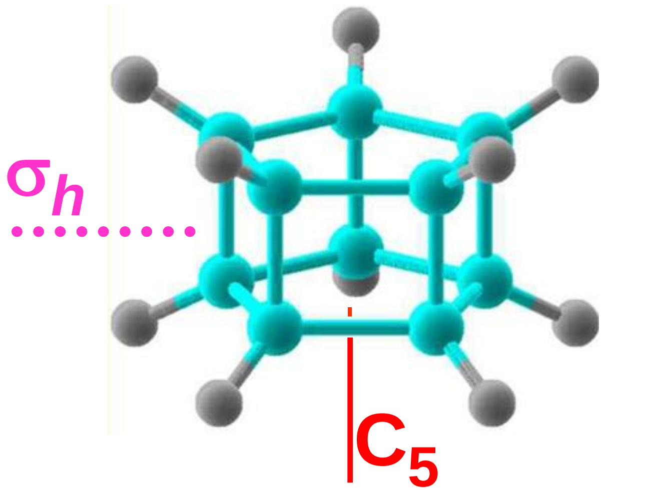
重叠式

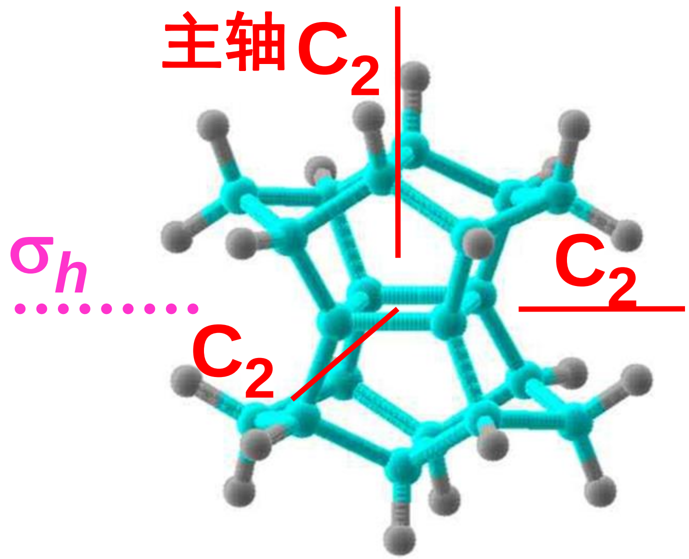
D_{5h}群

交错式

D_{5d}群

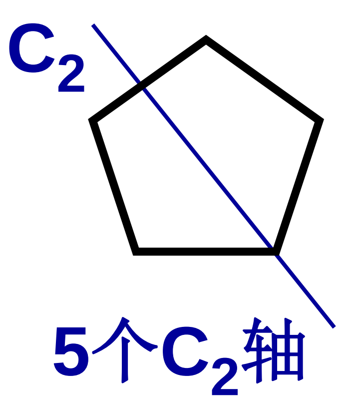
其他实例：

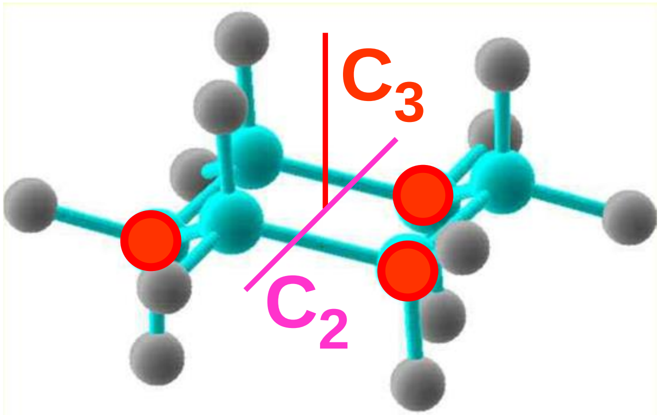




1) 五棱竹烷　D_{5h}群

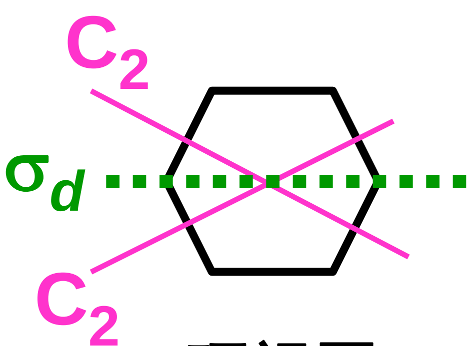
2) 宝塔烷　D_{2h}群





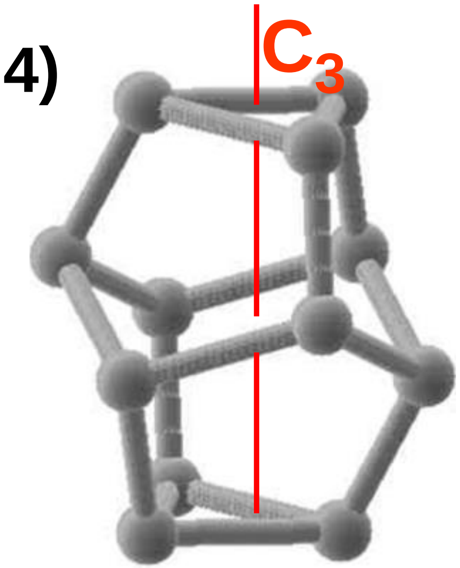
3) 椅式环己烷 D_{3d} 群

3个C_2



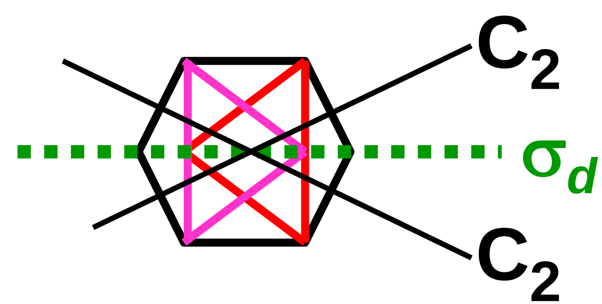
顶视图

4)



3个C2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。

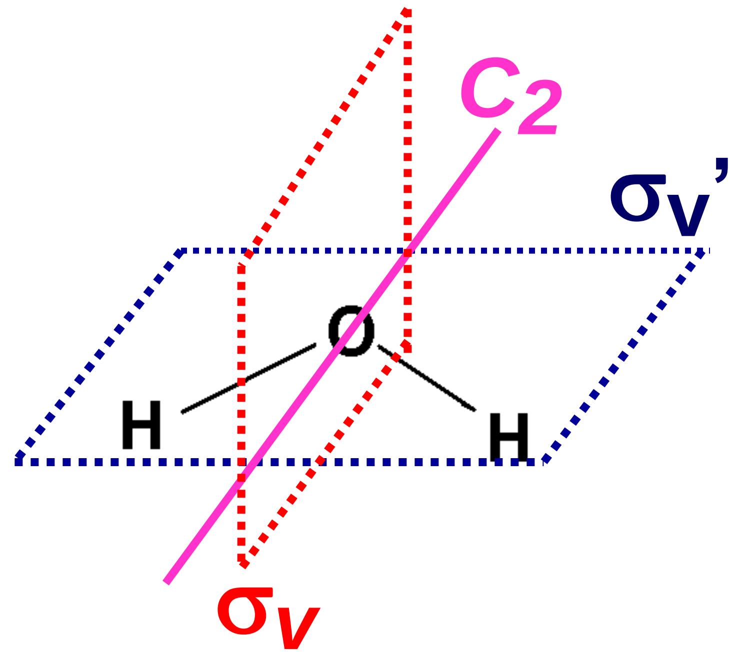
群的特征：具有封闭性、结合律、恒等元素、逆元素

1) 根据群的封闭性，任意两个元素之积还在集合中；

2) 对群中任意元素*R*，有*ER*=*RE*=*R*

C_{2v}乘法表

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



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

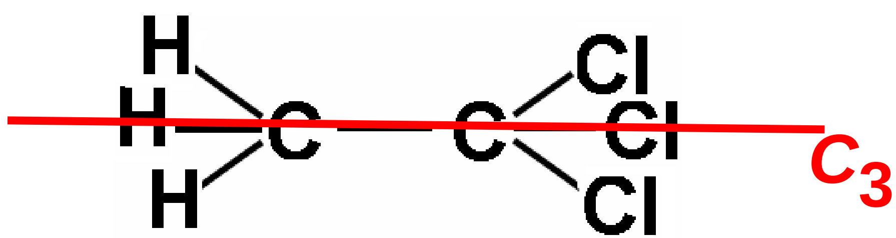
3.2.4 分子偶极矩与旋光性的预测

对称性 ⟷ 旋光性，偶极矩

3.2.4.1 分子偶极矩的预测

①分子中仅有C_n轴时，偶极矩在此轴上.

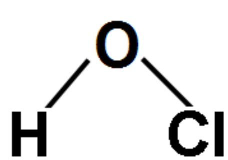
例:



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。

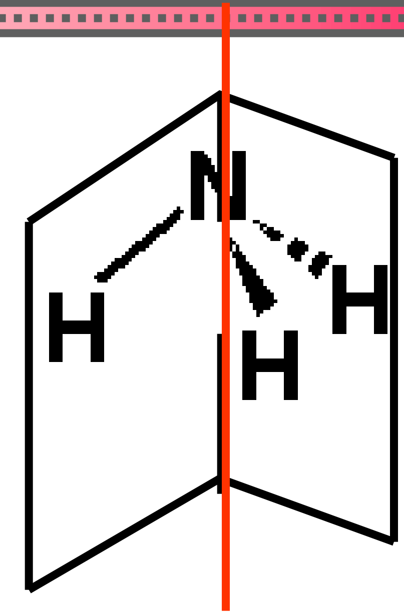
例:



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



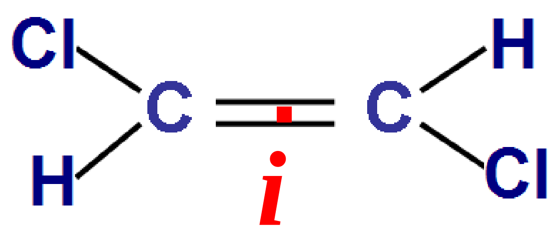
④ 有对称中心

$\boxed{\text{或两个对称元素交于一点}}$

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。

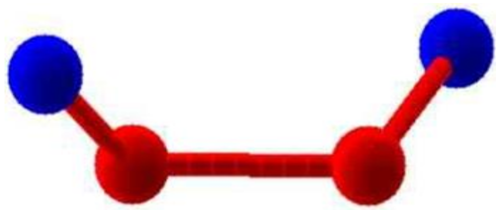
分子有无旋光性的对称性判据：有象转轴的分子无旋光性；无象转轴的分子有旋光性。

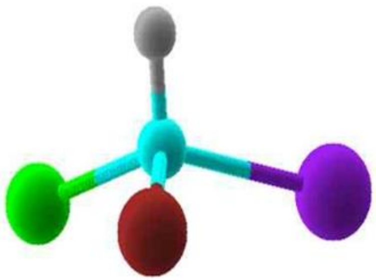
$S_1=\sigma$，$S_2=i$

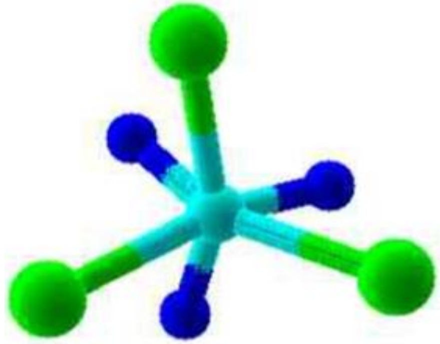
具有对称面σ、对称中心i、象转轴S_{4n}（n=1,2,…）的分子无旋光性；

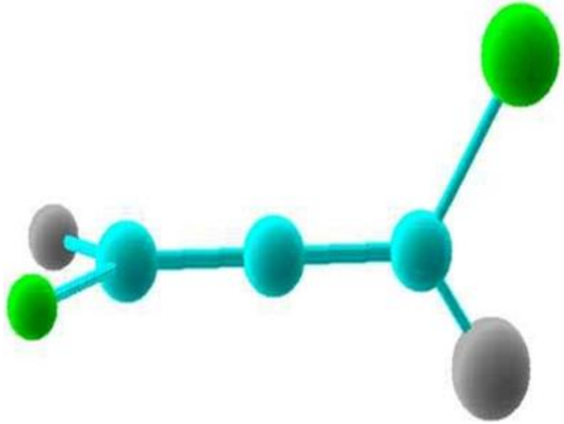
否则有旋光性，如C_1、C_n、D_n群的分子

一些具有旋光性的分子



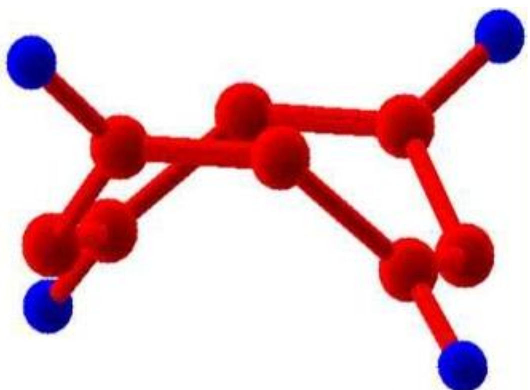






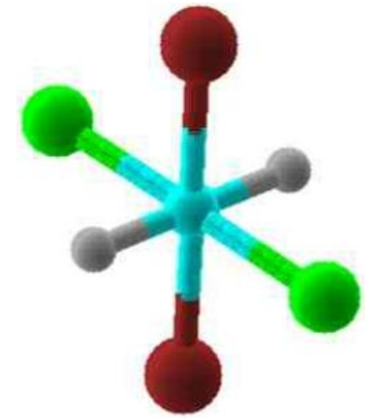
这些分子没有对称面σ、对称中心i、象转轴S_{4n}（n=1,2,…）

一些无旋光性的分子



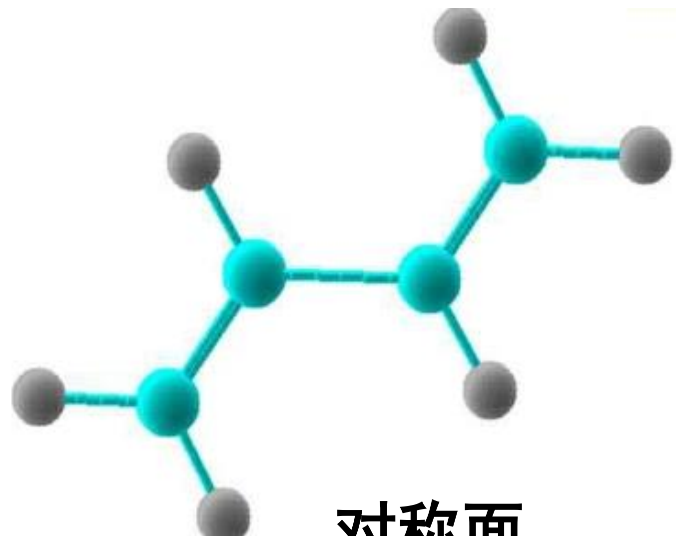
对称面

对称面、对称中心



对称面、对称中心

对称面



对称面