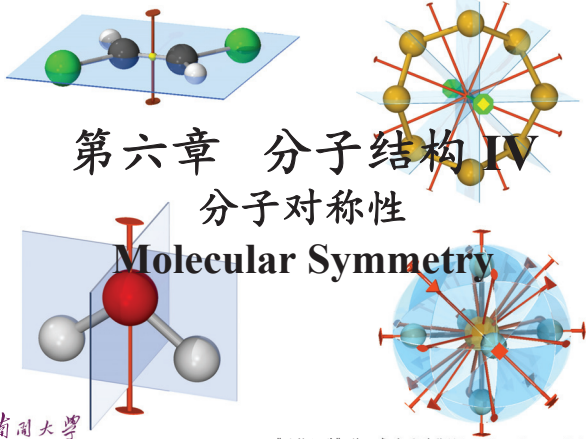


# 第六章 分子结构 IV

## 分子对称性

### Molecular Symmetry

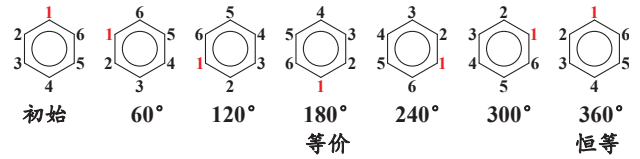


## § 6.1 对称操作和对称元素

### 6.1.1 对称操作

不改变物体内部任何两点间距离而使物体复原的操作。

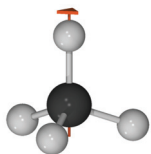
操作结果：①等价②恒等



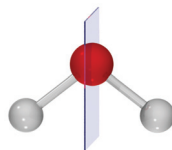
对称元素：

对称操作所依赖的几何要素(点、线、面)称为对称元素  
分子中的对称元素有4类

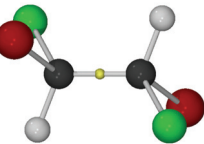
旋转轴  $C_n$



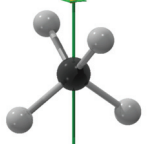
镜面  $\sigma$



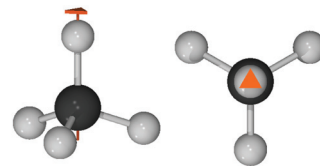
对称中心  $i$



映轴  $S_n$



### 6.1.2 旋转轴 $C_n$ 与旋转操作 $\hat{C}_n$



甲烷中  $C_3$  轴  
 $\alpha = 120^\circ$

旋转操作是将分子绕某一轴旋转使其复原的操作，其对应的对称元素为旋转轴。使分子复原所旋转的最小角度 ( $0^\circ$  除外) 称为基转角： $\alpha = 360^\circ/n$

旋转角等于基转角的旋转操作表示为： $\hat{C}_n$

相继两次进行  $\hat{C}_n$  操作得到  $\hat{C}_n^2$

旋转角等于基转角  $n$  倍的旋转操作  $\hat{C}_n^n = (\hat{C}_n)^n = \hat{E}$  (恒等操作)

一个  $C_n$  轴包含  $n$  个旋转操作：

$$\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \hat{C}_n^3, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{E}$$

$C_2$  轴  $\hat{C}_2, \hat{E}$

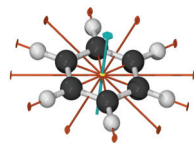
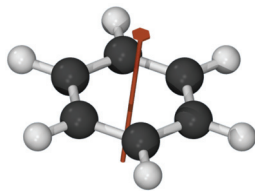
$C_4$  轴  $\hat{C}_4, \hat{C}_4^2, \hat{C}_4^3, \hat{E}$   $\hat{C}_4^2 = \hat{C}_2$

$C_4$  轴中， $C_2$  轴不独立存在，只标  $C_4$  即可

$C_6$  轴  $\hat{C}_6, \hat{C}_6^2, \hat{C}_6^3, \hat{C}_6^4, \hat{C}_6^5, \hat{E}$   $\hat{C}_6^3 = \hat{C}_2$   $\hat{C}_6^2 = \hat{C}_3$   $\hat{C}_6^4 = \hat{C}_3^2$

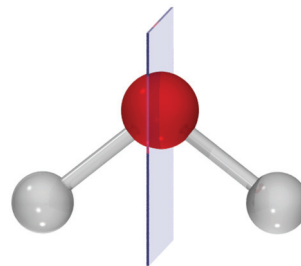
$C_6$  轴方向一定有  $C_3$  轴和  $C_2$  轴

□ 若分子存在多个旋转轴，轴次最高的为主轴，其余为副轴



苯分子中，主轴为  $C_6$  轴

### 6.1.3 镜面 $\sigma$ 及反映操作 $\hat{\sigma}$



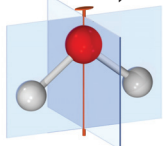
□ 镜面：如一分子中所有原子经一平面反映的结果，与原分子相比没有差别，就称此分子有一个镜面 (对称面)

□ 反映操作：使分子中的每一点都反映到该点到镜面的垂线延长线等距离处。

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

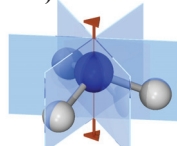
根据镜面与旋转轴在空间排布方式，分为： $\sigma_v$ 、 $\sigma_h$ 、 $\sigma_d$

$\sigma_v$  通过主轴的镜面 (vertical)

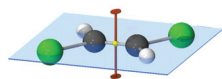


$H_2O$

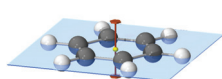
$NH_3$



$\sigma_h$  垂直主轴的镜面 (horizontal)

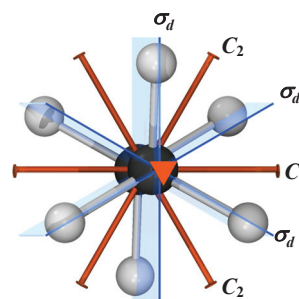


反式二氯乙烯

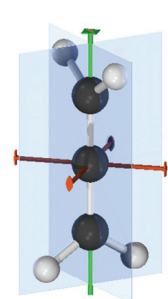


苯

$\sigma_d$  过主轴的镜面，同时又平分副轴 (一般为  $C_2$  轴) 的夹角 (diagonal or dihedral)

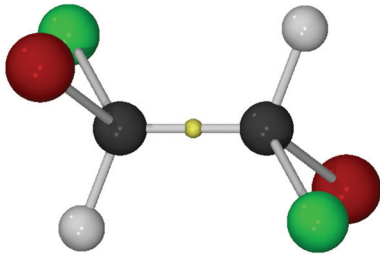


完全交叉式乙烷



丙烯  $H_2C=C=CH_2$

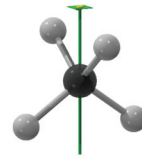
### 6.1.4 对称中心 $i$ 和反演(倒反)操作 $\hat{i}$



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

若分子存在有对称中心, 则从分子中的任一原子到对称中心连线的延长线上, 一定存在有相同类型的原子, 且两个相对应的原子与对称中心的距离相同。

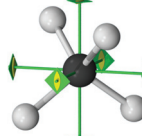
### 6.1.5 映轴 $S_n$ 和旋转反映操作 $\hat{S}_n$



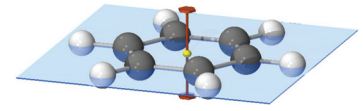
映轴对应的对称操作是旋转反映操作, 即分子绕轴旋转  $360^\circ/n$ , 再对垂直于该轴的镜面做反映而能使分子复原的操作

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

映轴存在的情况:



甲烷: 无  $C_4$ 、有  $3S_4$



苯:  $C_6$  即  $S_6$

□ 分子中存在一个  $C_n$  轴和一个垂直  $C_n$  轴的镜面  $\sigma_h$  时其  $S_n$  轴不独立存在

### 映轴包含的对称操作分析

$$\begin{cases} \hat{S}_1 = \hat{C}_1 \hat{\sigma} = \hat{\sigma} \\ \hat{S}_1^2 = \hat{C}_1^2 \hat{\sigma}^2 = \hat{E} \end{cases} \Rightarrow S_1 = \sigma \quad \begin{cases} \hat{S}_2 = \hat{C}_2 \hat{\sigma} = \hat{i} \\ \hat{S}_2^2 = \hat{C}_2^2 \hat{\sigma}^2 = \hat{E} \end{cases} \Rightarrow S_2 = i$$

$$\begin{cases} \hat{S}_3 = \hat{C}_3 \hat{\sigma} = \hat{C}_3 \hat{\sigma} \\ \hat{S}_3^2 = \hat{C}_3^2 \hat{\sigma}^2 = \hat{C}_3^2 \\ \hat{S}_3^3 = \hat{C}_3^3 \hat{\sigma}^3 = \hat{\sigma} \\ \hat{S}_3^4 = \hat{C}_3^4 \hat{\sigma}^4 = \hat{C}_3 \\ \hat{S}_3^5 = \hat{C}_3^5 \hat{\sigma}^5 = \hat{C}_3^2 \hat{\sigma} \\ \hat{S}_3^6 = \hat{C}_3^6 \hat{\sigma}^6 = \hat{E} \end{cases} \Rightarrow S_3 = C_3 + \sigma_h \quad \begin{cases} \hat{S}_4 = \hat{C}_4 \hat{\sigma} \\ \hat{S}_4^2 = \hat{C}_4^2 \hat{\sigma}^2 = \hat{C}_2 \\ \hat{S}_4^3 = \hat{C}_4^3 \hat{\sigma}^3 = \hat{C}_4^3 \hat{\sigma} \\ \hat{S}_4^4 = \hat{C}_4^4 \hat{\sigma}^4 = \hat{E} \end{cases} \quad S_4 \text{ 独立存在}$$

$$S_5 = C_5 + \sigma_h \quad S_6 = C_3 + i$$

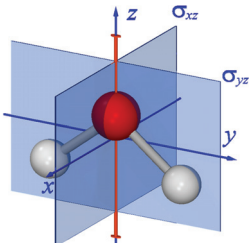
## § 6.2 群的基础知识

### 6.2.1 群的定义

群为数学概念, 可是任何元素的集合, 满足以下四个条件的元素集构成群。若元素  $E, A, B, C, \dots$  属于集合  $G$  (用  $E \in G, A \in G, \dots$  表示) 并满足:

1. 封闭性: 集合中任意两元素的“乘积”或“平方”仍在此集合中 (若  $A \in G, B \in G$  则  $AB \in G$ )。“乘积”和“平方”是群规定的元素运算法则
2. 结合律: 集合中的元素满足结合律,  $(AB)C = A(BC)$
3. 集合中必须存在有单位元素  $E, AE = EA = A$
4. 集合中每个元素  $A$  都存在逆元素  $A^{-1}, AA^{-1} = E$   
则称元素集合  $G\{E, A, B, C, \dots\}$  形成一个群  $G$ 。

### 6.2.2 群的乘法表



$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_{yz}$	$\hat{\sigma}_{xz}$
$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}_{yz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$

对于  $h$  阶的有限群, 当知道了它的  $h$  个元素以及这些元素的全部乘积 ( $h^2$  个), 那么这个群就完全确定了, 群的乘法表可以简明地概括群中元素之间的关系。

群的乘法表由  $h$  行和  $h$  列组成, 按同样顺序写出群元素, 通常规定按 (列元素)  $\times$  (行元素) 的顺序相乘, 得到表中相应结果

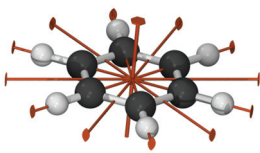
### 6.2.3 对称元素的组合规律

- 当一个分子中有多种对称元素同时存在时, 可根据对称操作乘法关系证明, 当两个对称元素按某种相对位置同时存在时, 必定能推导出第三个对称元素, 这叫对称元素的组合。
- 两个旋转轴的组合
- 旋转轴与镜面的组合
- 偶次轴与和它垂直的镜面组合

### 旋转轴组合

分子中存在一个  $C_n$  轴及一个与  $C_n$  垂直的  $C_2$  轴, 则必有  $n$  个  $C_2$  轴垂直于  $C_n$  轴。相邻二次轴夹角为  $360^\circ/2n$

$$C_n + C_2 \perp C_n \rightarrow nC_2 \perp C_n$$



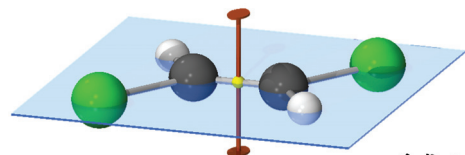
### 旋转轴与镜面的组合

当分子中存在着一个  $C_n$  轴, 及一个通过  $C_n$  轴的镜面时, 则必有  $n$  个镜面通过该  $C_n$  轴, 两相邻镜面的夹角为  $360^\circ/2n$ 。

### 偶次轴与和它垂直的镜面组合

当分子存在着偶次轴以及与之相垂直的镜面时, 则二者的交点必然是对称中心

$$\begin{aligned} C_{2n} + \sigma_h &\rightarrow i \\ \sigma_h + i &\rightarrow C_{2n} \\ C_{2n} + i &\rightarrow \sigma_h \end{aligned}$$



反式二氯乙烯

### 6.2.4 如何找出分子中全部独立的对称元素

#### 1. 旋转轴:

对同一旋转轴即是高次轴也是低次轴的, 只算高次轴

例  $C_4(C_2)$ 只写 $C_4$   $C_6(C_3C_2)$ 只写出 $C_6$

有 $n$ 个轴要写出 $n$ 个。例: 对苯,  $C_6, 6C_2$

#### 2. 镜面: 有 $n$ 镜面就写出 $n$ 个镜面, 可不分 $\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$

例: 苯  $7\sigma$

#### 3. 对称中心, 有则写出

#### 4. 映轴: 只寻出独立存在的 $S_4, S_8, S_{12}, \dots, S_{4n}$ 映轴

无 $C_4$ 及 $\sigma_h$ 的分子中可存在 $S_4$ 轴

苯的全部对称元素:  $C_6, 6C_2, 7\sigma, i$

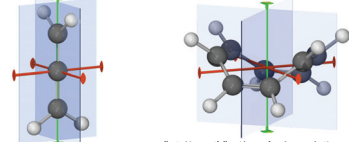


《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

## § 6.3 分子点群

### 6.3.1 点群

- 分子中所有的对称元素以一定的方式组成对称元素集合, 称对称元素系
- 一个对称元素系中所包含的全部对称操作称对称操作群
- 在分子对称操作中, 至少有一点保持不动(分子的所有对称元素交于一点), 因此分子的对称操作群称为点群
- 分子点群的记号采用熊夫利(Schönflies)记号。

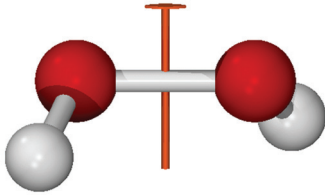


《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

### 6.3.2 $C_n$ 群

判据: 只有一个 $C_n$ 轴

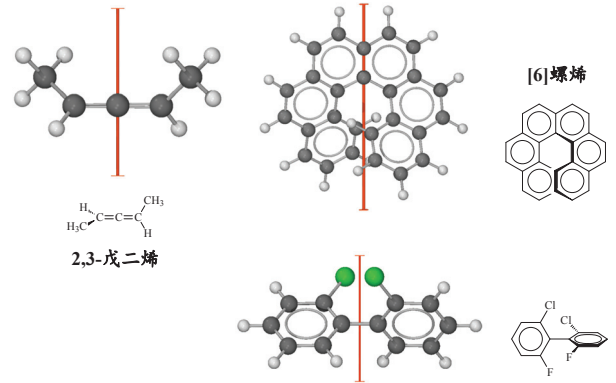
例1:  $H_2O_2$ , 只有一个 $C_2$ 轴, 属 $C_2$ 群



注意:  $C_2$ 轴位置在两O-O原子中点与两H原子的中点连线方向



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>



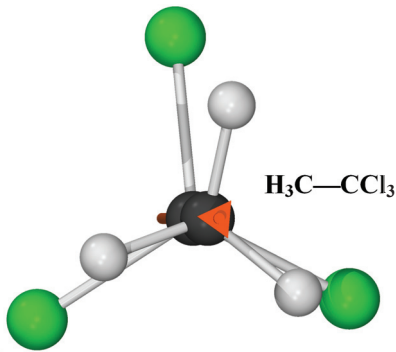
$C_2$ 群分子



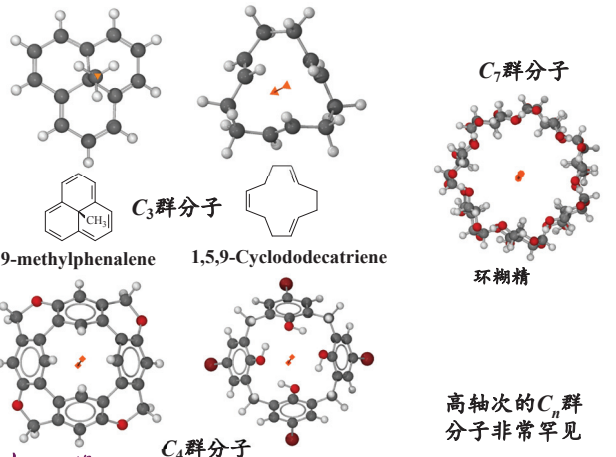
《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

例2: 部分交叉式1,1,1-三氯代乙烷

全部对称元素 $C_3$ , 属 $C_3$ 群



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>



高轴次的 $C_n$ 群分子非常罕见

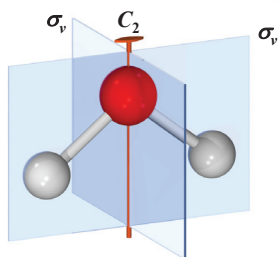


《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

### 6.3.3 $C_{nv}$ 群

判据:  $C_n + n\sigma_v$

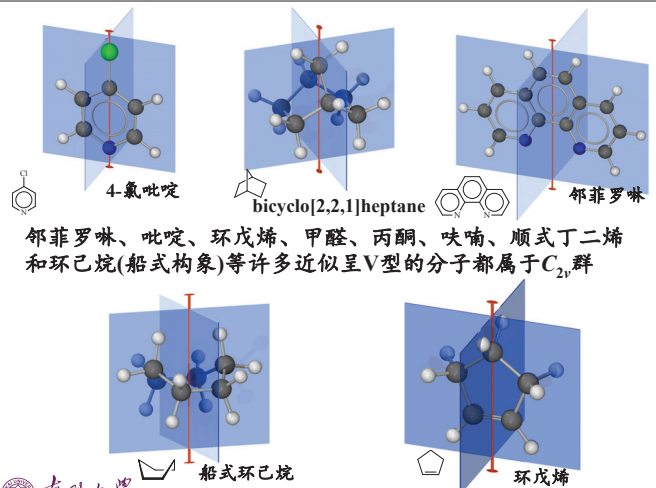
例1:  $H_2O$  全部对称元素:  $C_2, 2\sigma_v$  属 $C_{2v}$ 群



$H_2S, SO_2, NO_2$ 等V型分子均属于 $C_{2v}$ 群



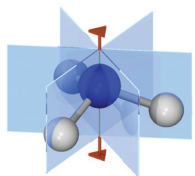
《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>



邻菲罗啉、吡啶、环戊烯、甲醛、丙酮、咪唑、顺式丁二烯和环己烷(船式构象)等许多近似呈V型的分子都属于 $C_{2v}$ 群

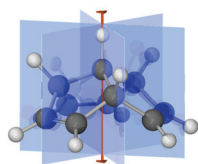


《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

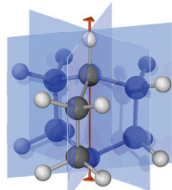


NH<sub>3</sub>

C<sub>3v</sub>群分子呈三角锥形

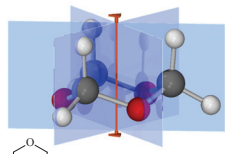


triquinacene

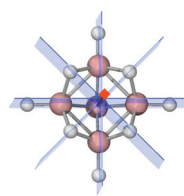


奎宁环

(1-azabicyclo[2,2,2]octane)



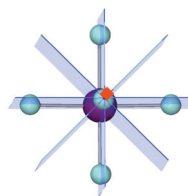
三聚甲醛(三氧六环)



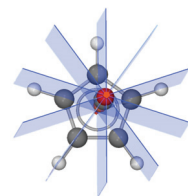
B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>

C<sub>4v</sub>群

四角锥形

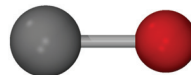


IF<sub>5</sub>

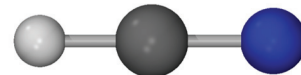


CuCO(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)属C<sub>5v</sub>五角锥形

例3: 不具有对称中心的线型分子,  
全部对称元素: C<sub>∞</sub>, ∞σ, 属C<sub>∞v</sub>群



CO

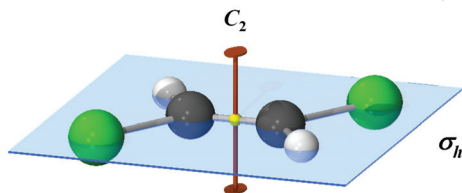


HCN

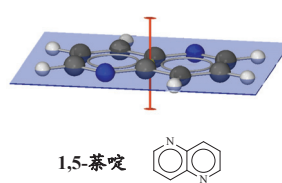
### 6.3.4 C<sub>nh</sub>群

判据: C<sub>n</sub> + σ<sub>h</sub>

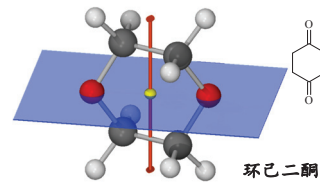
例1: 反式二氯乙烯, 全部对称元素 C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub>, i, C<sub>2h</sub>群



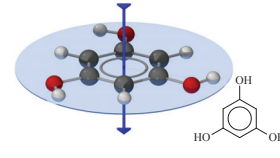
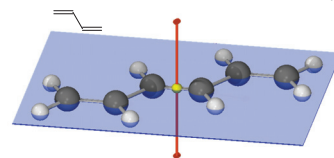
C<sub>2</sub> ⊥ 分子平面, σ<sub>h</sub> 过分子平面, 必有 i



1,5-萘醌



环己二酮



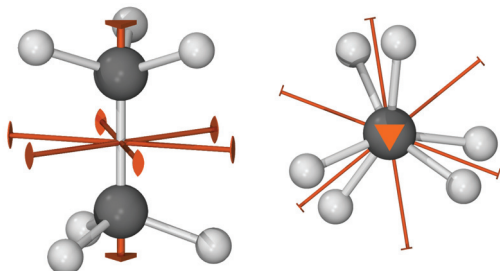
间苯三酚C<sub>3h</sub>

C<sub>n</sub>, C<sub>nv</sub>, C<sub>nh</sub>群只有一个独立的旋转轴, 所以又称  
轴向群(单轴群、Cyclic point group)

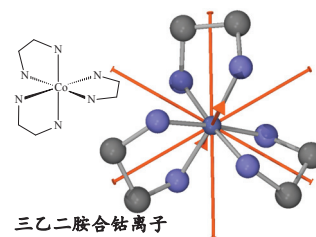
### 6.3.5 D<sub>n</sub>群

判据: C<sub>n</sub> + nC<sub>2</sub> ⊥ C<sub>n</sub>

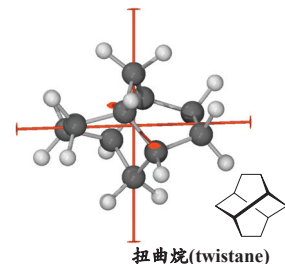
例 部分交错式乙烷 对称元素: C<sub>3</sub> 和 3C<sub>2</sub> 属D<sub>3</sub>群



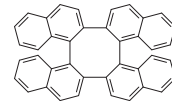
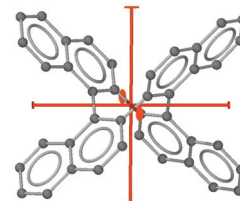
C<sub>2</sub>轴在两C-C原子中点与两H原子的中点连线方向上。



三乙二胺合钴离子



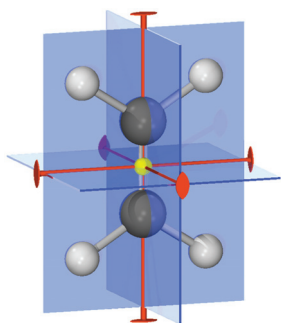
扭曲烷(twistane)



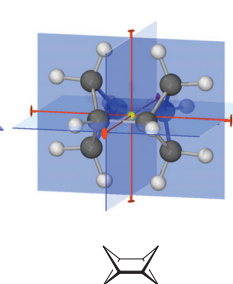
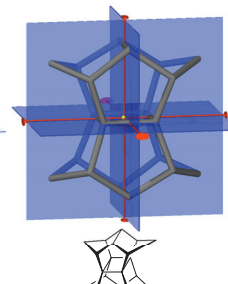
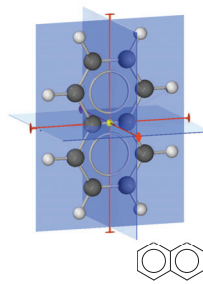
### 6.3.6 D<sub>nh</sub>群

判据: C<sub>n</sub> + nC<sub>2</sub> ⊥ C<sub>n</sub> + σ<sub>h</sub>

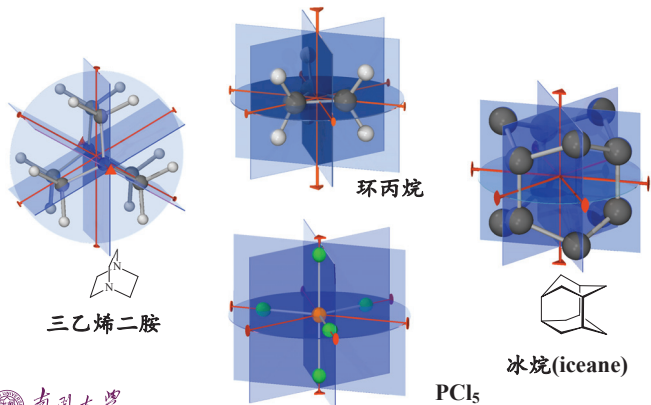
例1. 乙烯 全部对称元素: 3C<sub>2</sub>, 3σ<sub>v</sub>, i 属D<sub>2h</sub>群



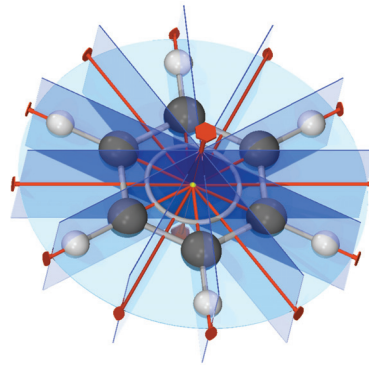
分子结构呈长方形(菱形、十字形), 如萘、对二氯苯、1,4-环己二烯、草酸根离子、对苯醌等, 或分子结构呈长方体(菱形柱), 如宝塔烷(Pagodane)和重排甾烷(diasterane)等均属于D<sub>2h</sub>群



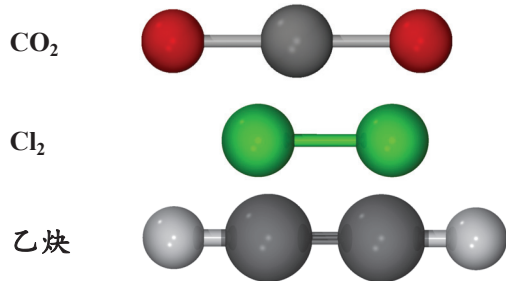
$D_{3h}$ 群分子多呈平面正三角形、正三棱柱或三角双锥结构



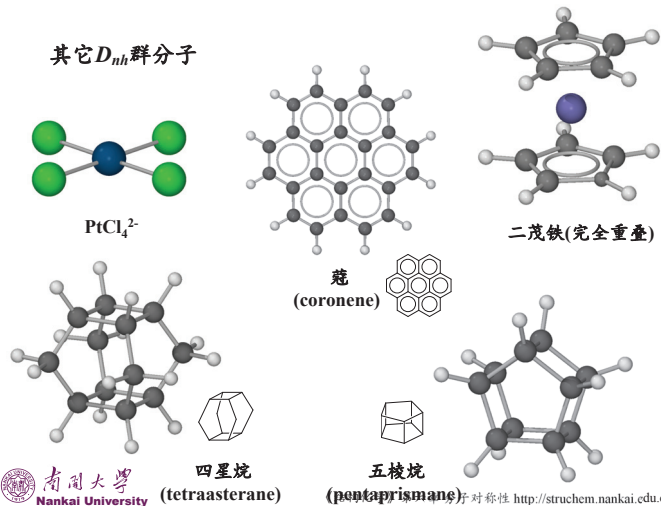
例3. 苯 全部对称元素:  $C_6, 6C_2, 7\sigma, i$  属 $D_{6h}$ 群



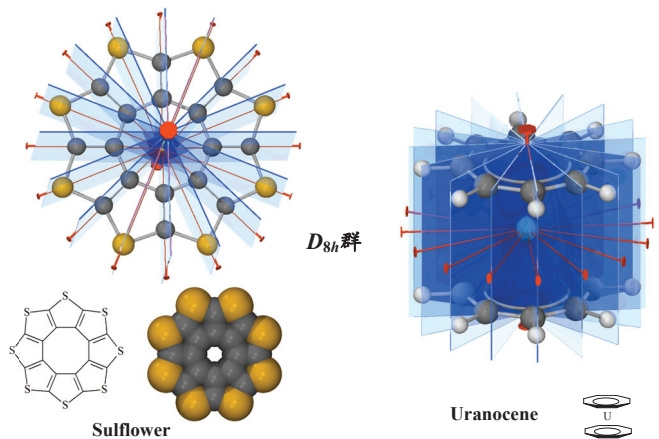
例4. 同核双原子分子, 具有对称中心的线型分子  
全部对称元素:  $C_\infty, \infty C_2, \infty \sigma (\sigma_v + \infty \sigma_h), i$  属 $D_{\infty h}$ 群



其它 $D_{nh}$ 群分子



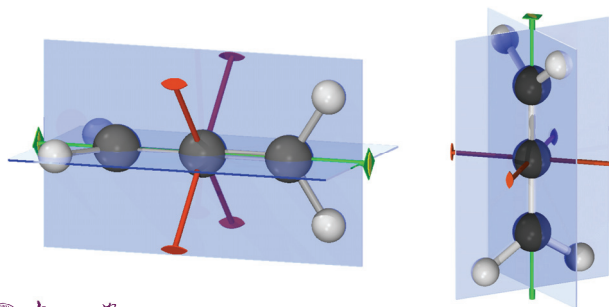
$D_{8h}$ 群



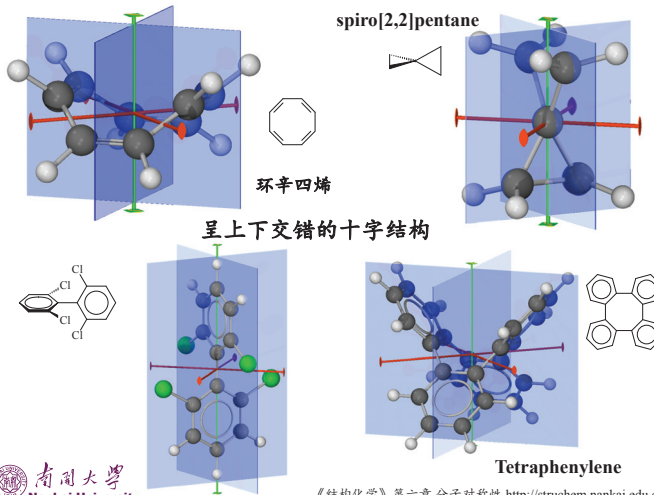
6.3.7  $D_{nd}$ 群

判据:  $C_n + nC_2 \perp C_n + \sigma_d$

例1. 丙二烯 全部对称元素:  $S_4, 2C_2, 2\sigma$  属 $D_{2d}$ 群

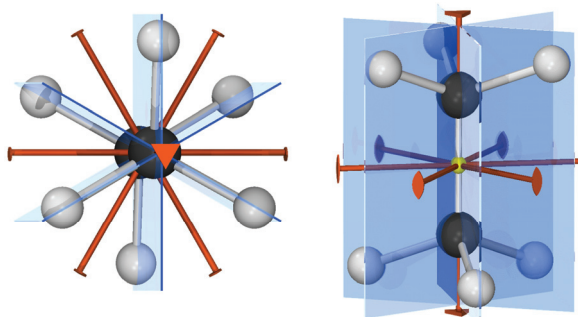


spiro[2.2]pentane

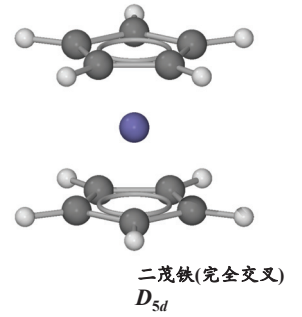
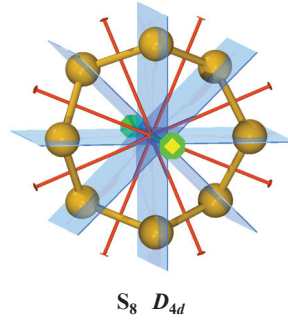
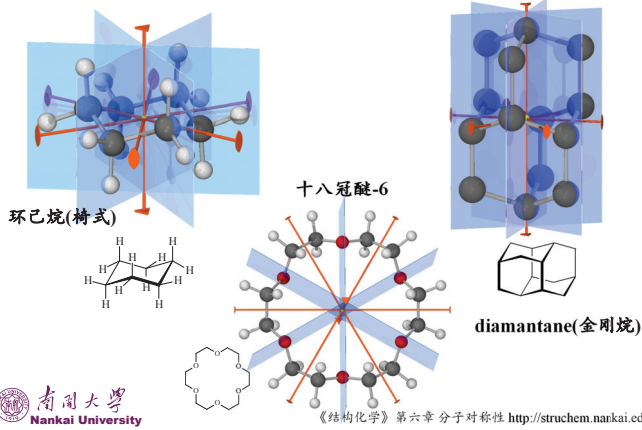


例2 完全交错式乙烷(反式乙烷)

全部对称元素:  $C_3, 3C_2, 3\sigma, i$  属 $D_{3d}$ 群



$D_{3d}$ 呈上下交错的正三角形结构

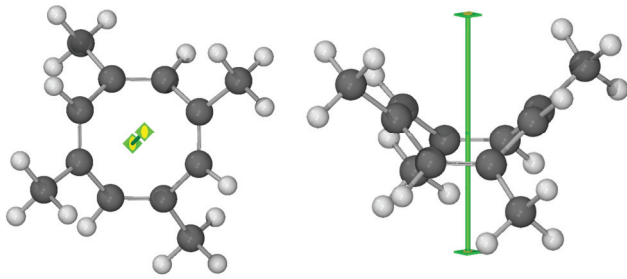


由于 $D_n$ 、 $D_{nh}$ 和 $D_{nd}$ 群都有含有与主轴垂直的二次轴,因此也叫双面群或二面体群(Dihedral point group)

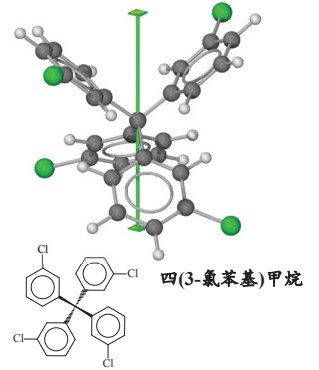
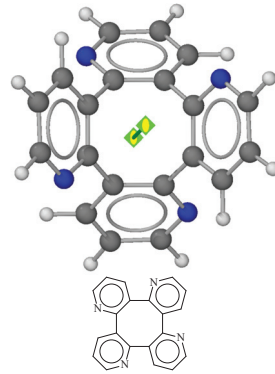
6.3.8  $S_n$ 群

判据: 只存在一个 $S_n$ 轴

例. 1,3,5,7-四甲基环辛四烯 对称元素:  $S_4$ 轴  $S_4$ 群

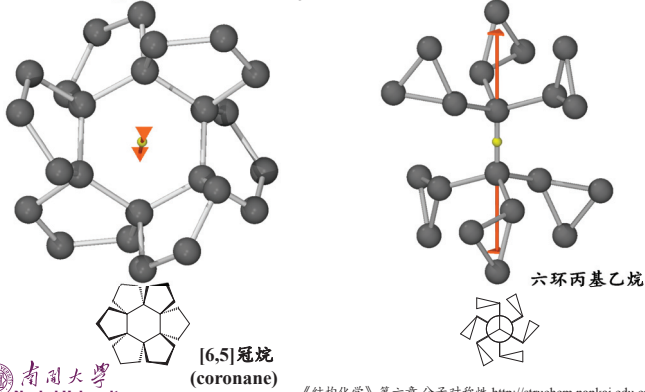


其它 $S_n$ 群分子



$C_{3i}$ 群

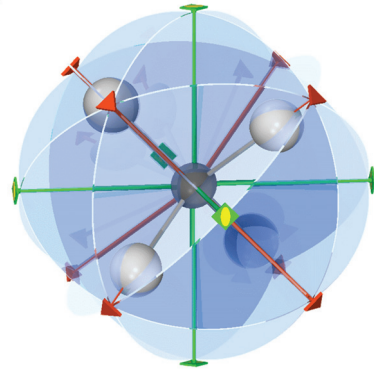
属于 $C_{3i}$ 群的分子很少  $C_3+i S_6$



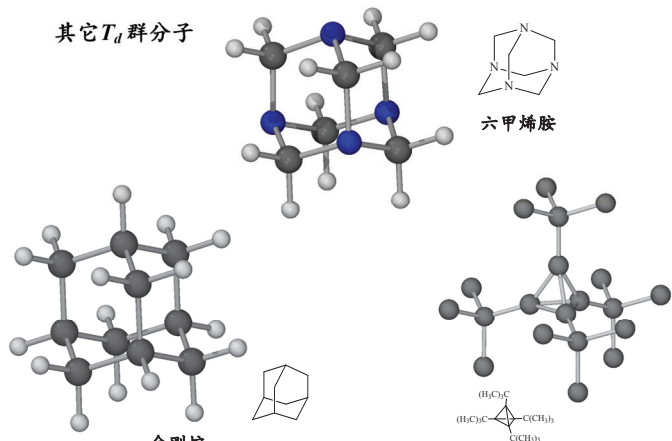
6.3.9  $T_d$ 群

具有正四面体构型的分子 全部对称元素:  $4C_3, 3S_6, 6\sigma$

例 甲烷



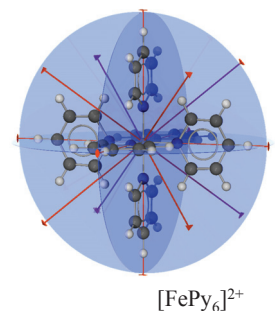
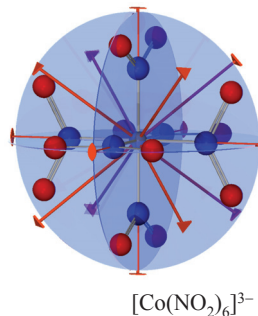
其它 $T_d$ 群分子



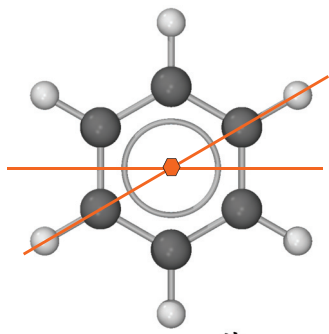
$T_h$ 群

判据:  $4C_3+3C_2+\sigma_h$ (或 $i$ )

独立的对称元素:  $4C_3, 3C_2, 3\sigma_h, i$



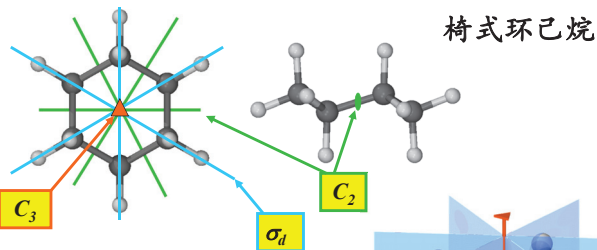




判断过程:

1. 有无高次轴:  $C_6$
2. 有无  $C_2 \perp$  高次轴: 有  $\rightarrow$  属二面体群
3. 有无  $\sigma_h$ : 有  $\rightarrow$  确定  $\rightarrow D_{6h}$

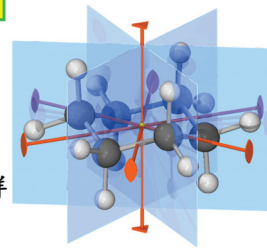
苯



椅式环己烷

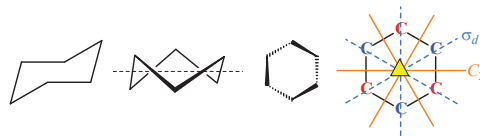
判断过程:

1. 有无高次轴: 有  $C_3$
2. 有无多个高次轴: 无
3. 有无  $C_2 \perp C_3$ : 有  $\rightarrow$  属二面体群
4. 有无  $\sigma_h$ : 无
5. 有无  $\sigma_d$ : 有  $\rightarrow D_{3d}$

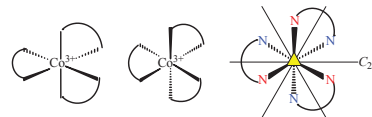


$n =$	2	3	4	5	6
$C_n$					
$D_n$					
$C_{nv}$ (锥形)					
$C_{nh}$					
$D_{nh}$ (平面、棱柱或双锥形)					
$D_{nd}$					
$S_n$					

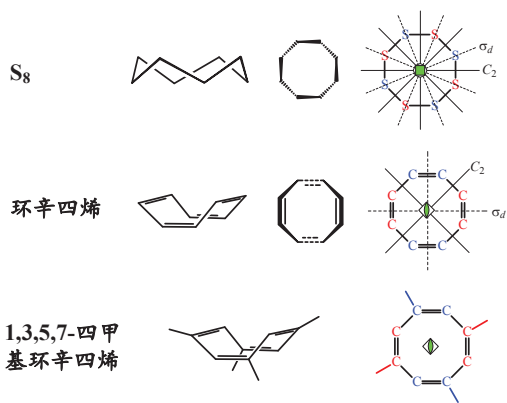
### 6.3.16 2D平面投影中二面体群的对称元素



椅式环己烷



三乙二胺合钴



$S_8$

环辛四烯

1,3,5,7-四甲基环辛四烯

Molecule	Projection	Symmetry Elements	Point Group
		$C_2(S_4), 2C_2, 2\sigma_d$	$D_{2d}$
		$\sigma$	$C_s$
		$C_2, 2\sigma_v$	$C_{2v}$
		$C_2$	$C_2$

Molecule	Projection	Symmetry Elements	Point Group
ethane (partial staggered)		$C_3, 3C_2$	$D_3$
ethane (staggered)		$C_3, 3C_2, 3\sigma_d, i$	$D_{3d}$
		$C_6, 5C_2, 5\sigma_d, i$	$D_{6h}$
		$3C_2, \sigma_h, 2\sigma_v, i$	$D_{2h}$
ethane (eclipsed)		$C_3, 3C_2, \sigma_h, 3\sigma_v, i$	$D_{3h}$
		$C_2, 4C_2, \sigma_h, 4\sigma_v, i$	$D_{2h}$
		$C_5, 5C_2, \sigma_h, 5\sigma_v, i$	$D_{5h}$
		$C_6, 6C_2, \sigma_h, 6\sigma_v, i$	$D_{6h}$

## § 6.4 分子的对称性及分子性质

### 6.6.1 对称性及偶极矩

- 1. 若分子仅有一个对称轴, 则其偶极矩必须位于该轴上
- 2. 分子中仅有一个镜面, 则其偶极矩必须位于该面上
- 3. 若分子中对称元素交于一条线, 则其偶极矩必位于该交线上
- 4. 若分子中的对称元素交于一点, 则其偶极矩为零, 分子为非极性分子

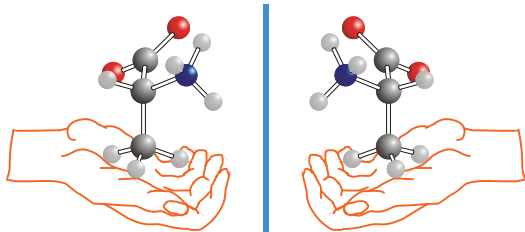
只有  $C_n$  (包括  $C_1$ )、 $C_s$  和  $C_{nv}$  的分子有偶极矩

对称元素是否相交于一点为分子是否存在偶极矩的判据



## 6.4.2 对称性与旋光性

手性分子的特点：即一分子不能和其镜像分子通过旋转或平移相重叠，即两个对映体不能完全重叠。



具有 $\sigma$ 、 $i$ 和 $S_4$ 的分子无旋光性。  
只有 $C_n$ 、 $D_n$ 、 $T(4C_3, 3C_2)$ 有旋光性



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

## § 6.5 群表示理论及应用

### 6.5.1 子群、共轭类和群的同构

- 子群：在群 $G$ 中，若取出若干元素组成一个子集合 $H$ ， $H \subset G$ ，若 $H$ 在与 $G$ 相同的运算法则下也形成一个群，则称群 $H$ 是群 $G$ 的子群。

$$C_{3v} \left\{ \hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3 \right\} \quad \text{6阶群}$$

$$\left\{ \hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2 \right\} \quad \text{3阶群}(C_3 \text{群})$$

$$\left\{ \hat{E}, \hat{\sigma} \right\} \quad \text{2阶群}(C_s \text{群})$$

$$\left\{ \hat{E} \right\} \quad \text{1阶群}(C_1 \text{群})$$

子群的阶一定是群阶的整数因子



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

- 共轭类：若 $A$ 和 $B$ 是群 $G$ 的两个元素，对群中任一元素 $X$ ，若存在有关系 $X^{-1}AX=B$ ，则称 $A$ 与 $B$ 共轭。

$X^{-1}AX$ 称相似变换。

若 $A$ 与 $B$ 共轭， $B$ 与 $C$ 共轭，则 $A$ 与 $C$ 共轭。

群中相互共轭的群元素构成一个共轭类，简称类

$$C_{3v} \text{群} \left\{ \hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3 \right\} \quad \text{分为3个类}$$

恒等操作自成一类  $\left\{ \hat{E} \right\}$

两个旋转操作构成一个二阶的类  $\left\{ \hat{C}_3, \hat{C}_3^2 \right\}$

三个反映操作构成一个三阶的类  $\left\{ \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3 \right\}$

群的同构、同态

- 如果两个群 $G\{R_1, R_2, \dots, R_n\}$ 和 $G'\{R'_1, R'_2, \dots, R'_n\}$ 的元素存在着一一对应关系( $R_1 \leftrightarrow R'_1, R_2 \leftrightarrow R'_2, \dots, R_n \leftrightarrow R'_n$ )，元素间的乘积也是一一对应的( $R_i R_j = R_k, R'_i R'_j = R'_k, R_k \leftrightarrow R'_k$ )，则称 $G$ 与 $G'$ 同构，表示为 $G \leftrightarrow G'$
- 同态是指多对一的对应关系，即 $G$ 中的多个元素，若同时对应用于 $G'$ 中的一个元素，则称 $G$ 与 $G'$ 同态，用 $G \rightarrow G'$ 表示



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

### 6.5.2 对称操作的矩阵表示

对于分子中的任意原子，对称操作就是将其从一个位置 $(x, y, z)$ 变化到另一个位置 $(x', y', z')$ ，相当于坐标的变换，这种线性坐标变换，可以用矩阵来描述。

$$D(T) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

- 对称操作的表示矩阵依赖于所选择的坐标系， $D(T)$ 是以直角坐标中的向量的三个坐标分量 $x, y, z$ 为基，基选择不同，表示矩阵也不同。
- 对于恒等和旋转操作，表示矩阵行列式的值为+1，其它三种操作为-1。



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

(1) 恒等操作 新坐标与原来的坐标相同

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(2) 倒反操作 改变所有坐标的符号

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} \quad \hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(3) 反映操作 以 $\sigma_{xy}$ 为例，坐标 $x, y$ 不变， $z$ 改变符号

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(4) 旋转操作 绕 $z$ 轴旋转角度 $\phi$

$$\begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z \end{pmatrix} \quad \hat{C}_n = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

(5) 旋转反映操作 其旋转部分与旋转操作相同，在旋转后增加了 $xy$ 平面的反映操作，使 $z$ 坐标改变了符号

$$\begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ -z \end{pmatrix} \quad \hat{S}_n = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$C_{3v}$ 群:直角坐标系 $(x, y, z)$ 为基)对称操作的表示矩阵:

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_b = \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_c = \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- 这6个矩阵组成的集合构成与 $C_{3v}$ 群同构的群，将这一矩阵集合称为 $C_{3v}$ 群的一个矩阵表示。



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

### 6.5.2 群的不可约表示和特征标表

- 当对某一个点群中全部对称操作的矩阵表示进行相同的相似变换( $X^{-1}AX$ )后，可得到一组新的矩阵群，它仍然是该点群的一个矩阵表示。
- 对于任意一个矩阵 $A$ ，都可以通过相似变换进行对角化，使其变成对角方块矩阵，这个过程称为矩阵的约化。

$C_{3v}$ 群的矩阵表示均可划成对角方块的形式

$$\Gamma(R) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \oplus (a_{33}) = \Gamma_1(R) \oplus \Gamma_2(R)$$

- $\Gamma(R)$ : 可约表示,  $R$ : 对称操作。
- 如 $\Gamma_1(R)$ 、 $\Gamma_2(R)$ 不能进一步约化成更小的对角方块，则称 $\Gamma_1(R)$ 及 $\Gamma_2(R)$ 为不可约表示， $\Gamma_1(R)$ 为二维的， $\Gamma_2(R)$ 为一维的。
- 可约表示可分解为不可约表示的直和，用 $\oplus$ 表示。



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

群的不可约表示的数目等于群类的数

$C_{3v}$ 群有3类，有3个不可约表示 $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ 、 $\Gamma_3$

$$\left\{ \hat{E} \right\}, \left\{ \hat{C}_3, \hat{C}_3^2 \right\}, \left\{ \hat{\sigma}_a, \hat{\sigma}_b, \hat{\sigma}_c \right\}$$

$C_{3v}$ 群的不可约表示

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
$\Gamma_1$	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
$\Gamma_2$	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)
$\Gamma_3$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$

群表示矩阵的迹(矩阵对角元的和)称作特征标(品格)

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	-1	0	0	0



《结构化学》第六章 分子对称性 <http://struchem.nankai.edu.cn>

特征标基本定理:

(1) 各个不可约表示阶的平方和等于群的阶

$$\Gamma_i(E) \text{ 是 } l_i \text{ 阶单位矩阵 } \chi_i(\hat{E}) = l_i \implies \sum [\chi_i(\hat{E})]^2 = h$$

$$C_{3v} \text{ 群: } \sum [\chi_i(\hat{E})]^2 = \chi_1(\hat{E})^2 + \chi_2(\hat{E})^2 + \chi_3(\hat{E})^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$$

(2) 任何一个不可约表示的特征标的平方和等于群的阶

$$C_{3v} \text{ 群 } \Gamma_1, \sum [\chi_i(R)]^2 = \chi_1(\hat{E})^2 + \chi_2(\hat{C}_3)^2 + \chi_3(\hat{C}_3^2)^2 + \chi_1(\sigma_v)^2 + \chi_2(\sigma_v)^2 + \chi_3(\sigma_v)^2 = 6$$

(3) 不同不可约表示的特征标是正交的

(4) 群的不可约表示的数目, 等于群中的类的数目

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	-1	0	0	0



群的特征标表

$C_{3v}$  群特征标表

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	-1	$(x,y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$
(a)		(b)		(c)	(d)

区域(a)为不可约表示的符号, 其意义如下:

- (1)  $A$ 或 $B$ 为一维表示, 二维表示用 $E$ 标记, 三维用 $T$ 标记。
- (2) 对于绕主轴 $C_n$ 转动 $2\pi/n$ , 若为对称( $\chi(C_n)=1$ )则用 $A$ 标记, 反对称( $\chi(C_n)=-1$ )则用 $B$ 标记。
- (3) 在 $A$ 和 $B$ 下标记的下标1或2, 分别表示对于垂直主轴 $C_n$ 的 $C_2$ 轴的转动是对称的(标记1)还是反对称的(标记2), 如无 $C_2$ 轴, 则标志对于垂直镜面的反映是对称的还是反对称的。 $E$ 和 $T$ 下标1,2的意义需用数学推导才可以说清楚。
- (4) 若存在 $i$ , 下标 $g$ 表示对于倒反操作是对称的,  $u$ 表示是反对称的
- (5) 右上角有时加“或”, 表示对 $\sigma_h$ 反映是对称的还是反对称的。



$C_{3v}$  群特征标表

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	-1	$(x,y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$
(a)		(b)		(c)	(d)

- 区域(b)为群不可约表示的特征标, 相同类特征标相同, 可把同类元素并写在横向上, 元素前的系数如 $2C_3$ 、 $3\sigma_v$ 表示该类的阶。恒等操作 $E$ 的特征标即为相应表示的维数。
- 区域(c)表示 $x, y, z$ 坐标或绕 $x, y, z$ 轴的旋转 $R_x, R_y, R_z$ , 分别属于哪个不可约表示(或可作哪个不可约表示的基)。
- 区域(d)列出坐标的二次函数属于什么表示。

$\psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$  函数中分别含 $x, y, z$ , 变换性质与 $x, y, z$ 相同, 因此 $(\psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z})$  可以作为 $E$ 表示的基 ( $\psi_{p_x}$ ) 可以作为 $A_1$ 表示的基



6.5.3 群论在量子化学中的应用

1. 波函数可作为不可约表示的基

对称操作不改变分子中任意两原子间的距离, 因此分子体系的能量 $E$ 保持不变。

$$\hat{H}\hat{R} = \hat{R}\hat{H} \quad \hat{H}(\hat{R}\phi) = \hat{R}\hat{H}\phi = \hat{R}E\phi = E(\hat{R}\phi)$$

如果 $H$ 本征函数 $\phi$ 能级为非简并, 则必然有 $\hat{R}\phi = \pm\phi$

群中每一个对称操作作用于非简并本征函数时, 为一维不可约表示, 其中每个矩阵 $\Gamma_i(R)$ 等于1或-1。

若能级 $E$ 为 $k$ 重简并,  $k$ 个线性独立简并波函数 $\phi_i(i=1,2,\dots,k)$ 则对称操作作用在任一个 $\phi_i$ 上得到的新函数, 都应是这些简并波函数的线性组合

$$\hat{R} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1k} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{k1} & r_{k2} & \dots & r_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_k \end{pmatrix}$$

不可约表示



- 具有对称性的分子体系, 体系的所有本征函数必须是对称操作组成的群的不可约表示的基, 属于不同不可约表示的本征函数能量不同, 简并能级的波函数一定属于同一不可约表示, 但属同一不可约表示的波函数也可能属于不同的能量本征值。

2. 对称性匹配函数

当 $\psi_i$ 和 $\psi_j$ 属于不同的不可约表示时, 重叠积分 $S_{ij}$ 和交换积分 $H_{ij}$ 为零在量化计算中, 利用分子点群的对称性, 预先将原子轨道进行适当的线性组合, 使之成为分子所属点群不可约表示的基, 这种组合称为线性匹配组合(SALC symmetry adapted linear combinations), 对应的轨道称对称性匹配轨道(或称群轨道)

群表示理论提供了一种简单的构成SALC轨道的方法—投影算符法点群的第 $j$ 个不可约表示的投影算符定义为:

$$\hat{P}^{(j)} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_j(R) \hat{R}$$



将投影算符作用在形成分子轨道的某个原子轨道 $\psi_i$ 上, 就可“投影”出属于该不可约表示的基。以丁二烯为例, 具体步骤如下:

(1) 确定分子所属点群, 找出点群的特征标;

顺式: $C_{2v}$ , 反式: $C_{2h}$ , 为简单, 采用子群 $C_2$ 群

$C_2$	$E$	$C_2$		
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$(x,y), (R_x, R_y)$	$yz, xz$

(2) 将分子所属点群的各个对称操作作用在分子的各原子轨道上, 找到这些原子轨道为基的可约表示特征标;

$$\begin{cases} \hat{E}\psi_1 = \psi_1 \\ \hat{E}\psi_2 = \psi_2 \\ \hat{E}\psi_3 = \psi_3 \\ \hat{E}\psi_4 = \psi_4 \end{cases} \quad \hat{E} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad \chi(E)=4$$

$$\begin{cases} \hat{C}_2\psi_1 = \psi_4 \\ \hat{C}_2\psi_2 = \psi_3 \\ \hat{C}_2\psi_3 = \psi_2 \\ \hat{C}_2\psi_4 = \psi_1 \end{cases} \quad \hat{C}_2 \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad \chi(C_2)=0$$



(3) 将可约表示的特征标, 约化成不可约表示

$$\Gamma = 2\Gamma_A + 2\Gamma_B$$

(4) 将投影算符作用在原子轨道上, 得到属于不可约表示的基函数(SALC)

$C_2$	$E$	$C_2$		
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$(x,y), (R_x, R_y)$	$yz, xz$

对 $A$ 表示:  $\hat{P}^A\psi_1 = \sum_R \chi_A(R) \hat{R}\psi_1 = \chi_A(E)\hat{E}\psi_1 + \chi_A(C_2)\hat{C}_2\psi_1 = \psi_1 + \psi_4$

$$\hat{P}^A\psi_2 = \psi_2 + \psi_3$$

$$\hat{P}^A\psi_3 = \psi_3 + \psi_2$$

$$\hat{P}^A\psi_4 = \psi_4 + \psi_1$$

对 $\Gamma_A$ , 投影算符得到两个独立的基:  $\psi_1 + \psi_4$ 和 $\psi_2 + \psi_3$

同理对 $\Gamma_B$ , 得到两个独立的基:  $\psi_1 - \psi_4$ 和 $\psi_2 - \psi_3$



可以得到4个归一化的基函数  $\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_4)$   $\phi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_4)$

$$\phi_C = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3) \quad \phi_D = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3)$$

对于属于不同的不可约表示 $\phi_i$ 和 $\phi_j$ , 有 $H_{ij}=0, S_{ij}=0$ , 将这四个对称轨道组合成分子轨道:

$$\phi = c_1\phi_A + c_2\phi_C + c_3\phi_B + c_4\phi_D$$

久期行列式(按不可约表示成分子块)

根据HMO条件, 可求得:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AA'} & 0 & 0 \\ H_{AA'} & H_{AA''} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{BB} - E & H_{BB'} \\ 0 & 0 & H_{BB'} & H_{BB''} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AA'} \\ H_{AA'} & H_{AA''} - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{BB} - E & H_{BB'} \\ H_{BB'} & H_{BB''} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AA'} \\ H_{AA'} & H_{AA''} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{后略}$$

