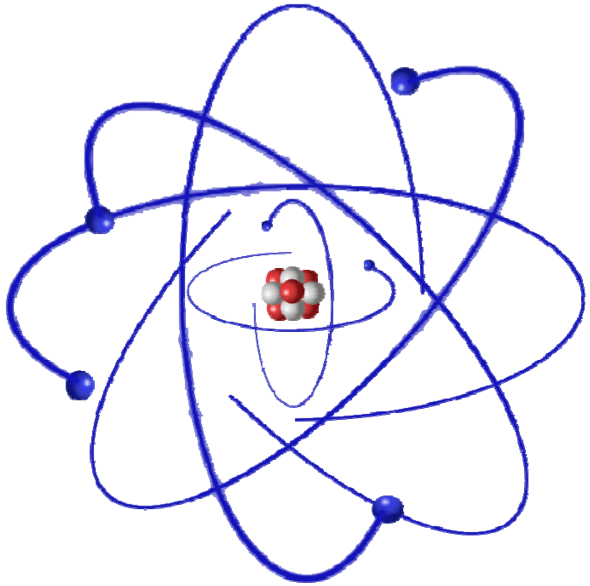


第二讲：分子的对称性与群论基础

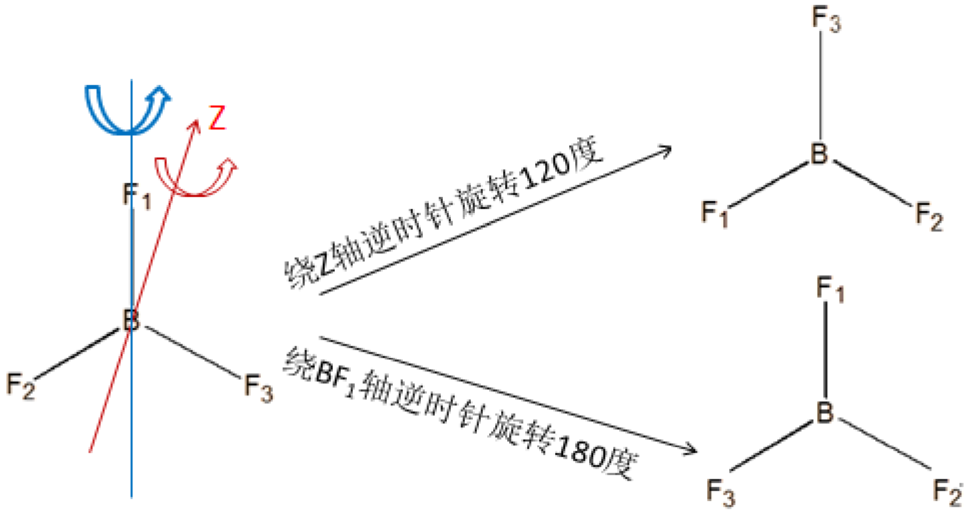
对称操作与对称元素

问题：为何要讨论分子对称性？

- 原子→原子轨道用s,p,d等表示←角量子数←球对称
- 双原子分子→MO用m来区分 ←角动量Z分量←轴对称
- 多原子分子→MO如何表征？ ← 对称性！

1. 定义

对称操作：指对物体(分子)施加这样的变换，其最后位置与最初位置是物理上不可分辨的，同时物体中各对点的距离保持不变。



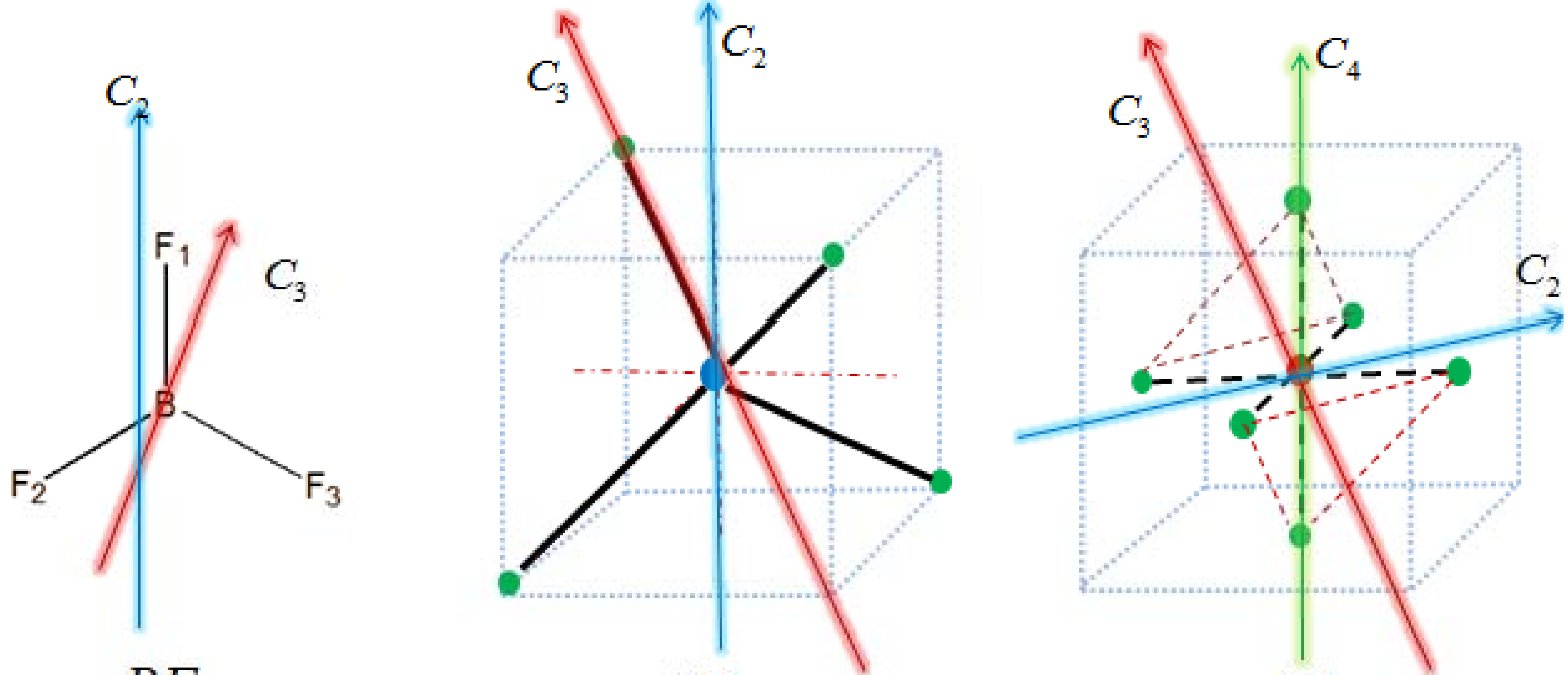
对称元素:与一定的对称操作相联系的几何元素(对称轴、对称面、对称中心）。

2. 对称元素与对称操作类型

1）旋转轴与旋转(真转动与真轴)

□n次真转轴：C_n，转角为$2\pi/n$　　□相应真转动对称操作：$\hat{C}_n$

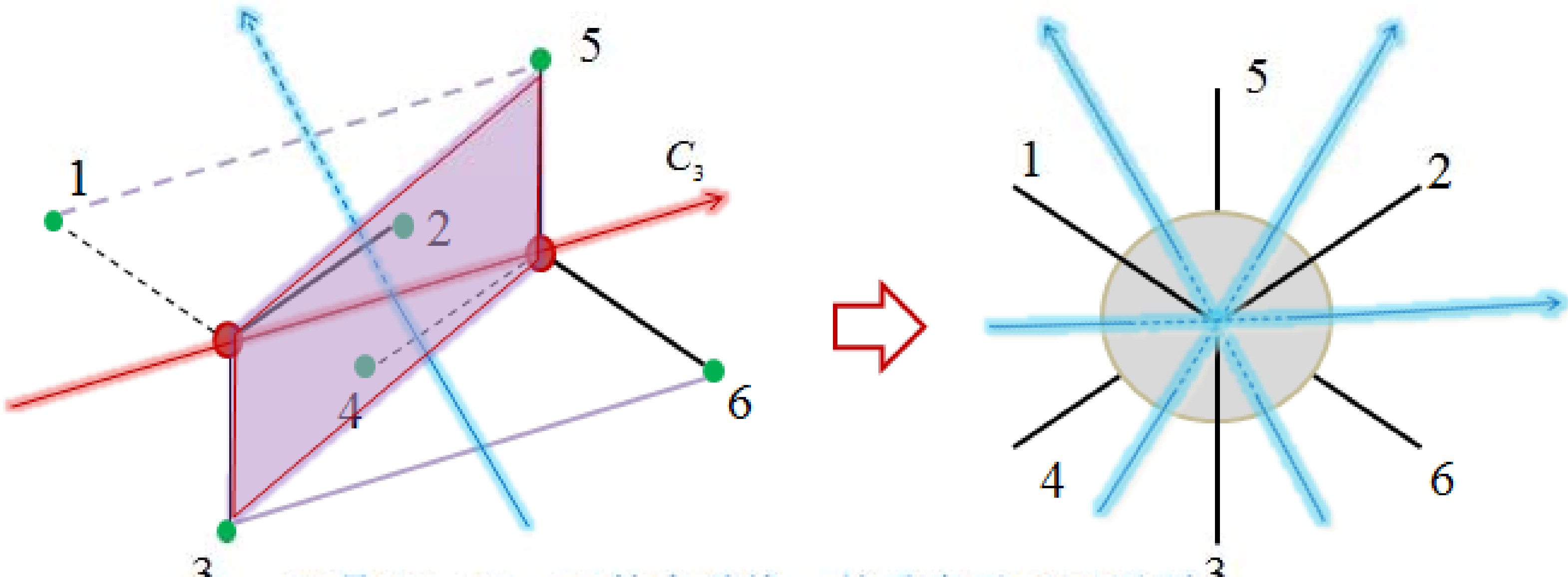
例 (1) $BF_3: 1C_3, 3C_2$　　(2) $CH_4: 4C_3, 3C_2$　　(3) $SF_6: 3C_4, 4C_3, 6C_2$



BF_3　　CH_4　　SF_6

2. 对称元素与对称操作类型

例(4) 交错式乙烷：$1C_3$, 3个夹角为60度的C_2



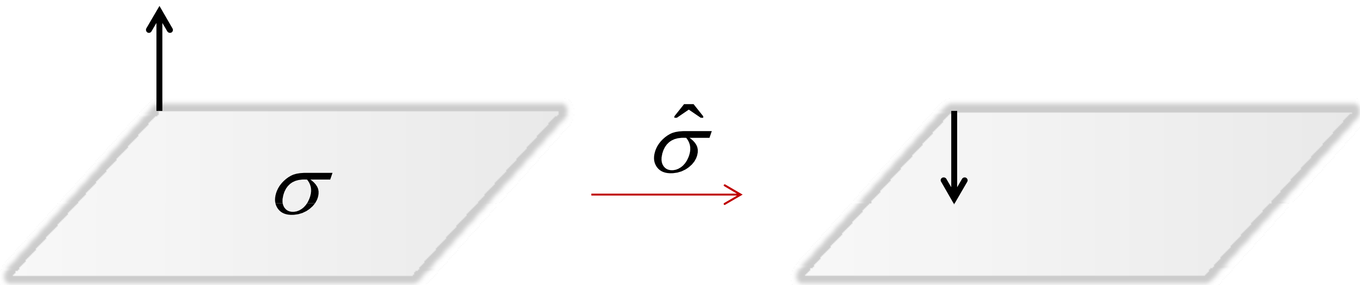
C2是36，15，CC的中垂线，并垂直于CC24平面

例(5)： $CO_2 \rightarrow O=C=O$, C_∞, ∞C_2

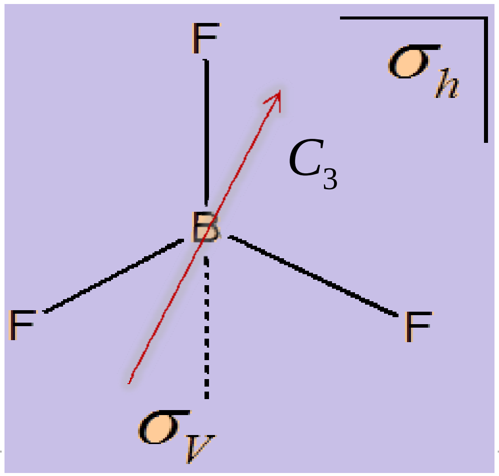
- 主轴：n最大的真转轴
- 每个C_n关联n个不重复对称操作: $\hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \ldots, \hat{C}_n^n = \hat{E}$

2. 对称元素与对称操作类型

对称面和反映操作

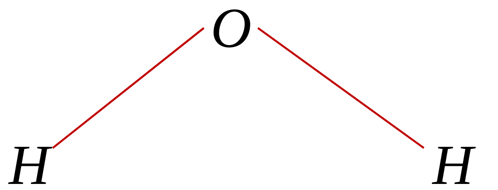


- 根据与主轴的关系，可分为$\sigma_h,\sigma_v\,(\sigma_d)$
- σ_h: 垂直于主轴; σ_v,包含主轴(σ_d: 平分相邻C_2)



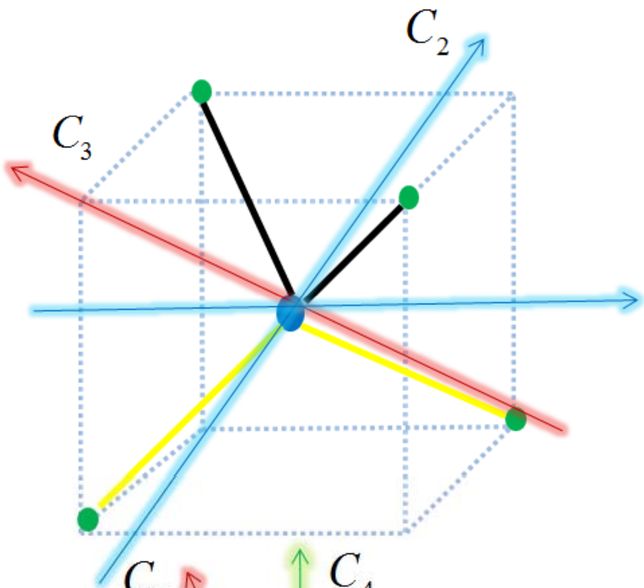
$1\sigma_h$:包含分子平面

$3\sigma_v$:包含一个BF键并垂直于分子平面



$2\sigma_v$

2. 对称元素与对称操作类型

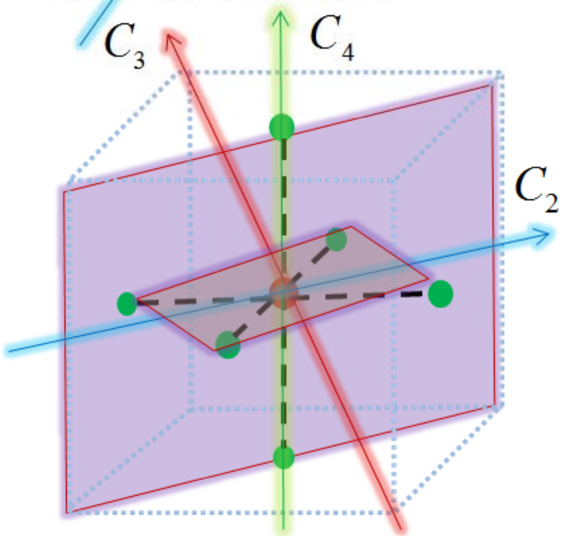


中心C和任一对H形成对称面

该平面σ包含主轴C_3

σ平分相邻$C_2 \rightarrow \sigma_d$

共有6个这样的平面



选定一个C_4，有1个σ_h,4个σ_v

其中2个σ_v是另外2个C_4的σ_h

更换C_4,共多出4个σ_v

$3\sigma_h$:平行于表面，平分立方体

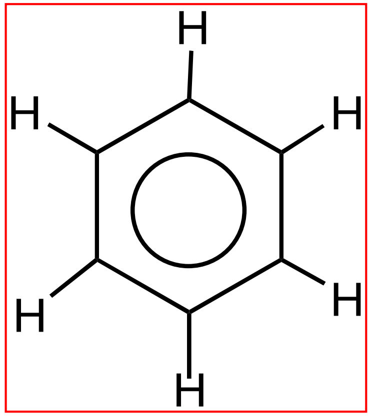
$6\sigma_v$:过对棱，平分立方体

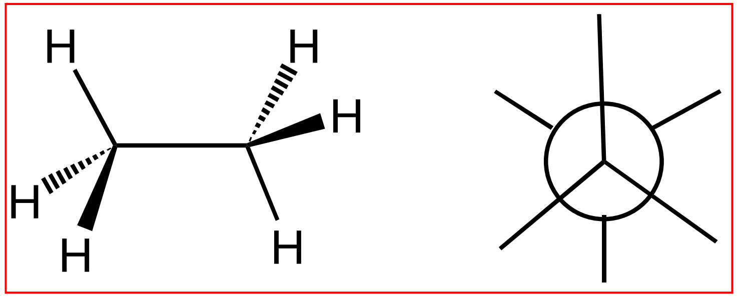
σ_v包含C_2，故不是σ_d

2. 对称元素与对称操作类型

对称中心与反演操作

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



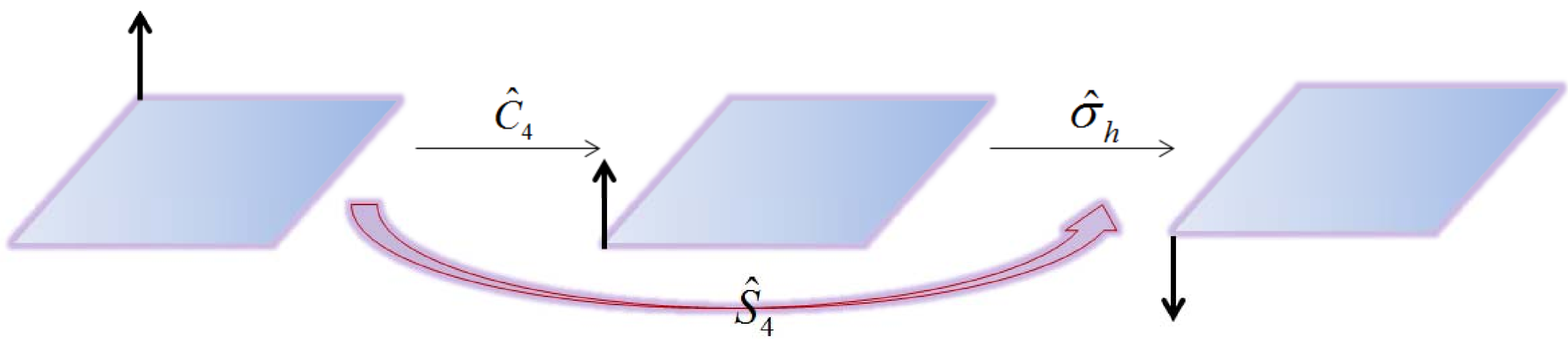


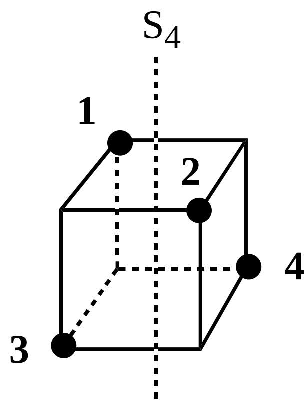
$$i: \quad \hat{i} \quad , \quad \hat{i}\hat{i} = \hat{E}$$

2. 对称元素与对称操作类型

象转轴与象转动(非真转轴与非真转动)

n 次象转轴： S_n　　　n 次象转动： $\hat{S}_n \quad (=\hat{\sigma}_h\hat{C}_n=\hat{C}_n\hat{\sigma}_h)$

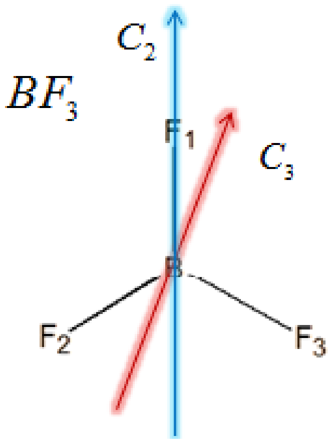




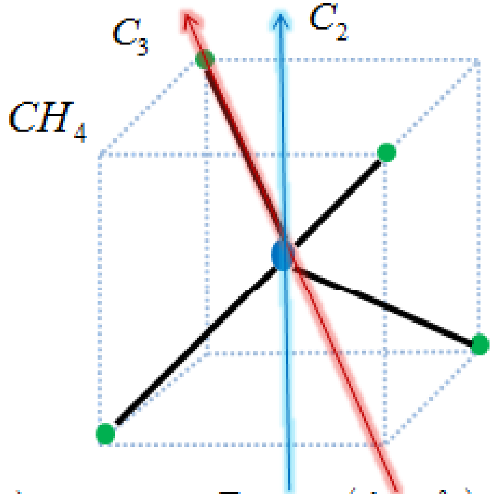
$$\hat{S}_1=\hat{\sigma}_h\hat{C}_1=\hat{\sigma}$$

$$\hat{S}_2=\hat{\sigma}_h\hat{C}_2=\hat{i}$$

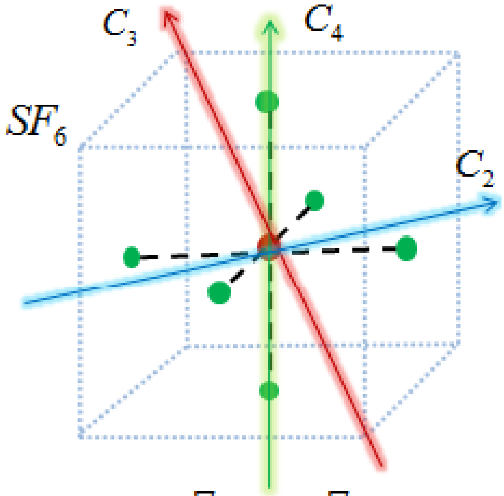
2. 对称元素与对称操作类型



C_3也是S_3 $(C_3+\sigma_h \rightarrow S_3)$



C_2是S_4 $\left(\hat{C}_2 \neq \hat{S}_4\right)$



C_3是S_6, C_4是S_4

(1) $\hat{S}_1=\hat{\sigma}, \hat{S}_2=\hat{i} \rightarrow$ 过i的任意轴都是S_2轴

(2) n为奇数， $\hat{S}_n^1, \hat{S}_n^2=\hat{C}_n^2, \ldots, \hat{S}_n^n=\hat{\sigma}_h, \hat{S}_n^{n+1}=\hat{C}_n^1, \ldots, \hat{S}_n^{2n}=\hat{E}$

共2n个不重复的对称操作;同时存在C_n和σ_h对称元素

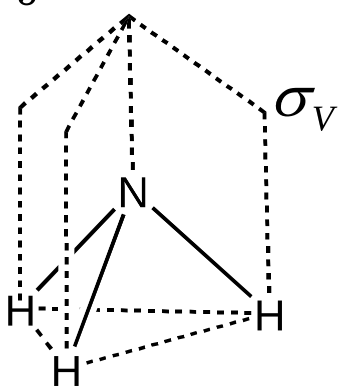
(3) n为偶数, $\hat{S}_n^n=\hat{E}$,因此共有n个不重复的对称操作

注意到$\hat{S}_{2k}^2=\hat{C}_{2k}^2=\hat{C}_k^1$,因此$S_{2n}$同时也是$C_n$

(4) S_{4n+2}^2意味着i的存在: $\hat{S}_{4n+2}^{2n+1}=\hat{C}_{4n+2}^{2n+1}\hat{\sigma}_h^{2n+1}=\hat{C}_2\hat{\sigma}_h=\hat{i}$

2. 对称元素与对称操作类型

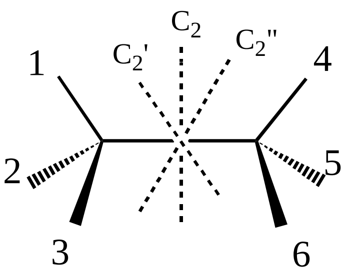
1、NH_3 分子

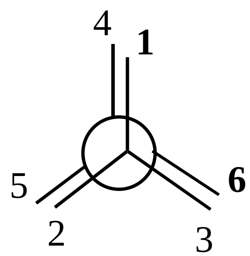


对称元素	对称操作
C_3	$\hat{C}_3\,,\ \hat{C}_3^2,\ \hat{C}_3^3=\hat{E}$
σ_V	$\hat{\sigma}_V$
$\sigma_V{}'$	$\hat{\sigma}_V{}'$
$\sigma_V{}''$	$\hat{\sigma}_V{}''$

2、重叠式乙烷

C_3	$\hat{C}_3\,,\ \hat{C}_3^2,\ \hat{C}_3^3=\hat{E}$
σ_h	$\hat{\sigma}_h$
$C_2, C_2{}', C_2{}''$	$\hat{C}_2, \hat{C}_2{}', \hat{C}_2{}''$
$\sigma_V, \sigma_V{}', \sigma_V{}''$	$\hat{\sigma}_V, \hat{\sigma}_V{}', \hat{\sigma}_V{}''$
$S_3\ (C_3)$	$\hat{S}_3\ ,\ \hat{S}_3^5$





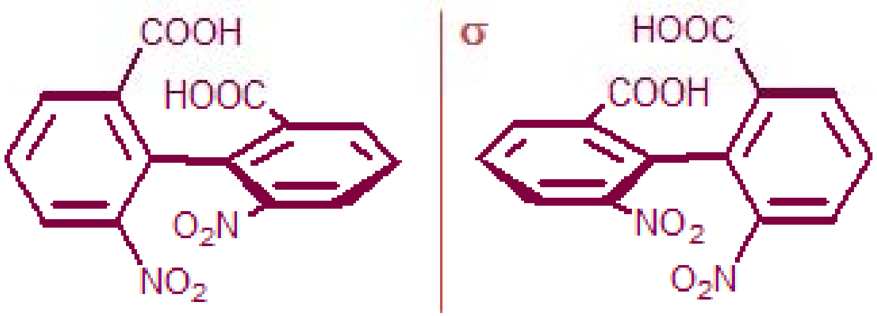
3. 对称操作与分子性质

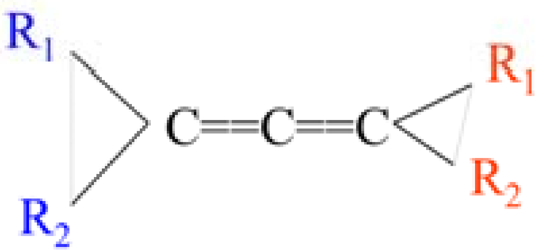
1）旋光性：手性分子不能和镜像重合

$\rightarrow$有旋光性的分子中，不能存在S_n轴$(n=1,2,\ldots)$

若有S_n，则分子和它的镜像经过$\hat{C}_n$操作可以重合

$\rightarrow$有旋光性的分子，无σ，无i,只有C_n类对称元素

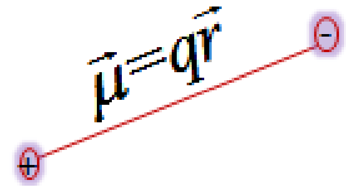




有C_2,无σ、i,有旋光性

3. 对称操作与分子性质

2）偶极矩：对称操作不改变偶极矩矢量

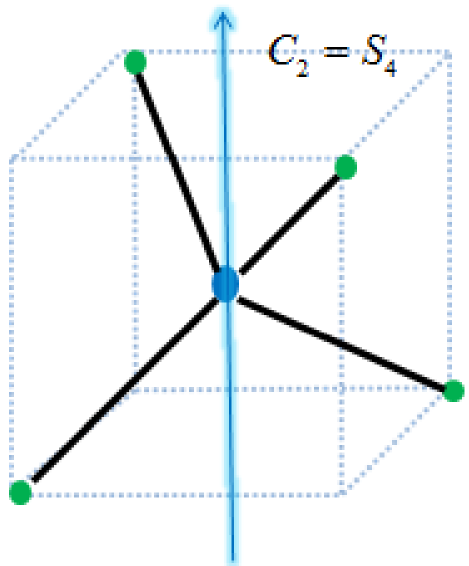


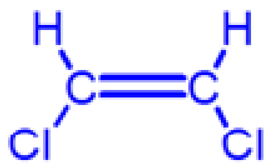
→ μ位于所有对称元素的交集上

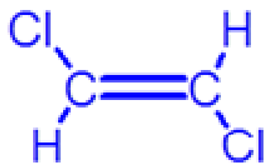
→ 有σ，μ在σ内；有C_n，μ和C_n重合；有多个σ，μ位于交线

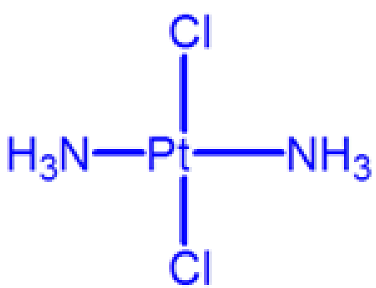
→ 有i，有多个C_n，C_n不在σ内，μ均为0

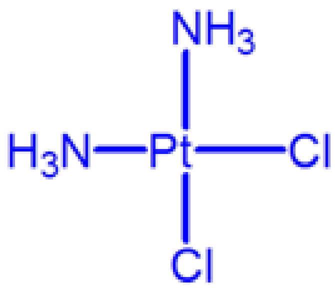
→ 有$S_{n>4}$，则μ必为0（μ必在S_n上，经$\hat{\sigma}_h$操作，$\mu \to -\mu$，且不变，故为0）











3. 对称操作的乘积

1)、定义

$\hat{R}_2\hat{R}_1$　　从右到左、依次进行。

2)、可交换的乘积

（1）同轴的转动。

（2）转轴相互垂直的的两个 C_2 转动。

（3）转动与反映面垂直于转轴的反映。

（4）反映面相互垂直的两个反映。

（5 ）C_2 转动与反映面包含C_2转轴的反映。

（6）反演、恒等操作与任何对称操作。

4. 几个关系

（1）若存在 C_n 转轴和一个垂直于该轴的 C_2 转轴，则必存在 n 个垂直于该 Cn 轴的 C2 转轴。

（2）若存在 C_n 转轴和一个包含它的反映面，则必存在 n 个包含 C_n 转轴的反映面。

（3）若存在一个偶数阶的真转轴和一个垂直于该转轴的反映面，则必存在反演中心。

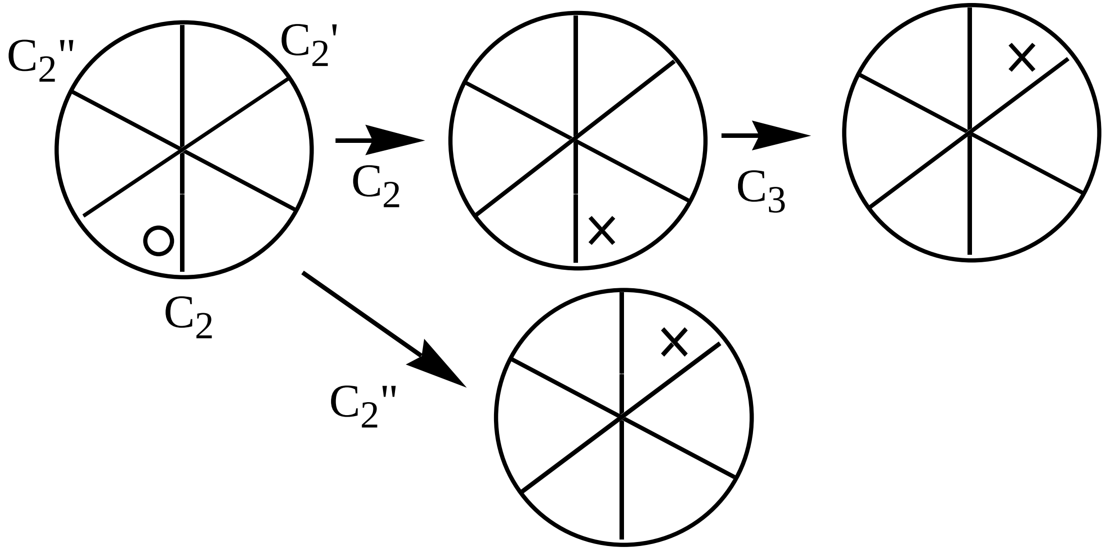
（4）若存在两个相交的反映面，则其交线必为一真转轴。

（反映面相交的两个反映，其乘积是绕交线的转动）

（5）两个真转动的乘积必定是一个真转动。

4. 几个关系

I、若存在 C_n 转轴和一个垂直于该轴的 C_2 转轴，则必存在 n 个垂直于该 C_n 轴的 C_2 转轴。

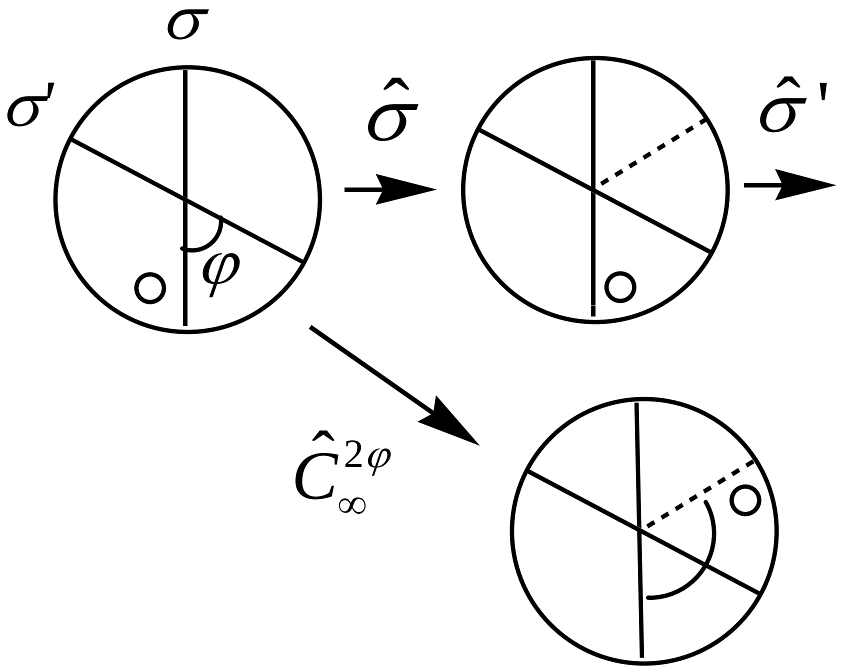


$\hat{C}_3\hat{C}_2=\hat{C}_2''$

$\hat{C}_3^2\hat{C}_2=\hat{C}_2'$

4. 几个关系

II、反映面相交的两个反映，其乘积是绕交线的转动。



$$\hat{\sigma}'\hat{\sigma}=\hat{C}_{\infty}^{2\varphi}$$