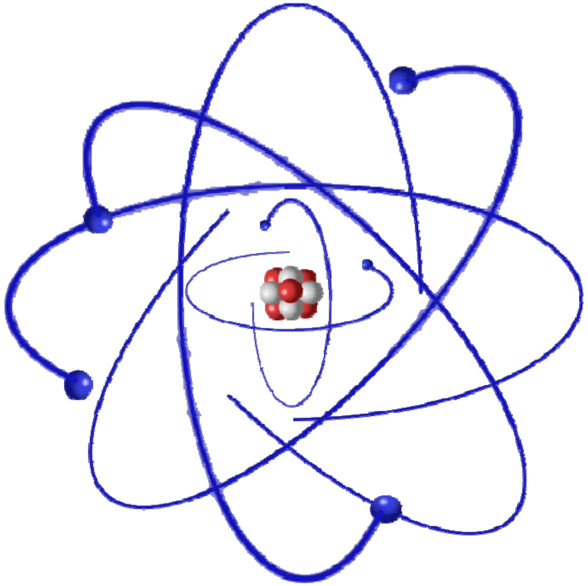


第三讲：分子的对称性与群论基础

群与分子点群

1. 群的定义

考虑一组元素的集合G{A，B，C，D，E，…}，元素之间可以定义结合规则（“乘法”），若满足以下条件，则称该组元素的集合构成一个群：

(1)封闭性

若A和B是该集合的任意两个元素，则它们的积AB也一定是该集合的元素。

(2) 结合性

结合规则满足结合律：　$(AB)C=A(BC)$

(3) 恒等元素

该集合必须含有一个元素 E，对于该集合中的任何元素 A，都有：$AE=EA=A$

(4) 逆元素

对于该集合的任何元素 A，一定有一个逆元素A^{-1}，它也是该集合的一个元素，使得：$AA^{-1}= A^{-1}A = E$ 。

1. 群的定义

* 群元素：　数、矩阵、对称操作、算符

* 阶：　群元素的数目

* 乘法：　元素间的某种结合规则，须满足结合律。

乘积元素的逆：　$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$

$(B^{-1}A^{-1})(AB) = B^{-1}(A^{-1}A)B = E$

* 交换群：　如果所有的群元素间的乘法全都对易（即 AB=BA，AC=CA，…．），则称为阿贝尔群(Abelian群)或交换群。

交换群的一个特例是循环群（群的所有元素可由某个元素的自身乘积产生）。$\hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{C}_3^3 = \hat{E}$

例如：　C_3群：

2. 例子

1)、全部正、负整数及零的集合，结合规则是数的加法。

说明 (1) 结合性 ：数的加法具有结合性
(2) 封闭性：整数的加和仍为整数
(3) 恒等元素： 0
(4) 逆元素：相反数 （1 与 -1，2 与 -2，…..)

2)、数组：$G = \{+1, -1, i, -i\}$ ， 结合规则是数的乘法。

说明 ：(1) 结合性 ：满足
(2) 封闭性：满足
(3) 恒等元素： +1
(4) 逆元素： $(i)^{-1} = -i$ ， $(-1)^{-1} = -1$

同理：

数组 $G = \{+1, -1\}$ 构成二阶群
$G = \{+1\}$ 构成一阶群

2、例子

3)、分子全部对称操作的集合构成一个群 ---- 分子点群

（1） 封闭性： 若 A和B是分子的对称操作，

则 AB 必是分子的对称操作。

（2） 单位元：恒等操作

（3） 逆元素：逆操作 $(\hat{\sigma})^{-1} = \hat{\sigma}, \ (\hat{C}_n)^{-1} = \hat{C}_n^{n-1}, \ ....$

（4） 结合律： $(\hat{R}_3\hat{R}_2)\hat{R}_1 = \hat{R}_3(\hat{R}_2\hat{R}_1)$

例：NH_3分子 --- C_{3V} 群（6阶） $\left\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_V, \hat{\sigma}_V', \hat{\sigma}_V''\right\}$

3、分子点群

1）点群：分子所有对称操作构成的群（质心不动）

2）基本分类

(1)无C_n轴：C_1, C_s, C_i

(2)有1个C_n轴：$C_n, C_{nh}, C_{nv}, S_{2n}$

(3)1个C_n轴+n个$\perp C_2: D_n, D_{nh}, D_{nd}$

(4)多面体群：T_d, O_h, I_h, K_h

(5)线性分子：$C_{\infty v}, D_{\infty h}$

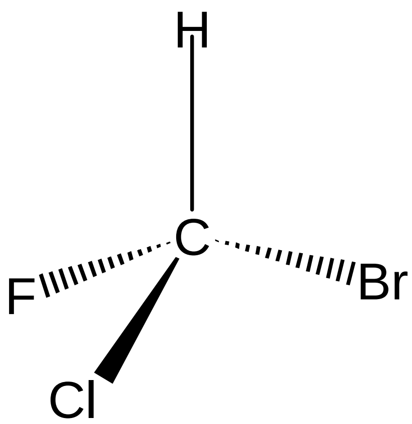
3、分子点群

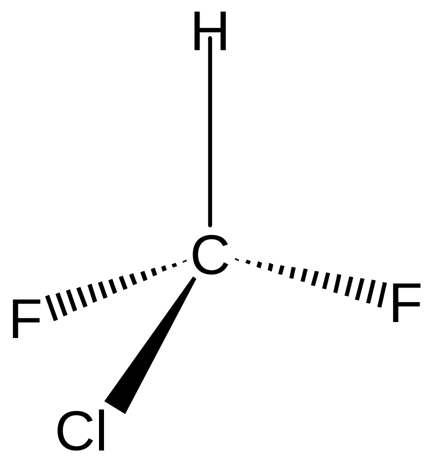
无Cn轴群

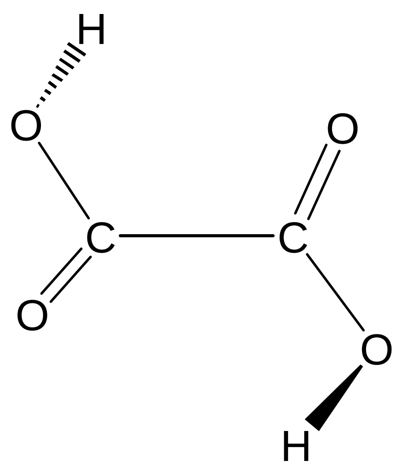
1、C_1 点群 ----- 无对称元素 仅有对称操作: $\hat{E}$

2、C_s 点群 ----- 仅有一个对称面 对称操作: $\hat{E}, \hat{\sigma}$

3 、C_i 点群 ----- 仅有一个对称中心 对称操作: $\hat{E}, \hat{i}$





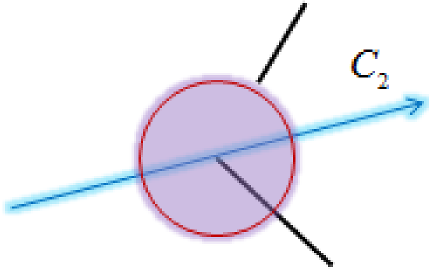


3、分子点群

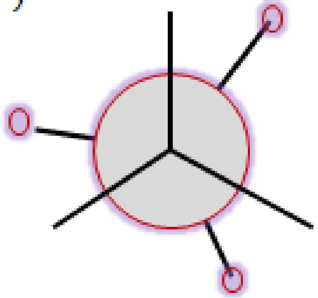
单Cn轴群

1） C_n : 只有一个 C_n, 没有其他对称元素

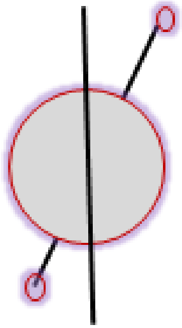
$$C_n = \left\{\hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \ldots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{E}\right\}，群的阶数为n$$



H_2O_2



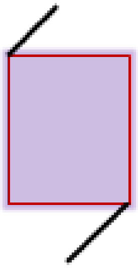
CH_3CF_3 (扭曲式)

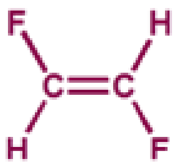


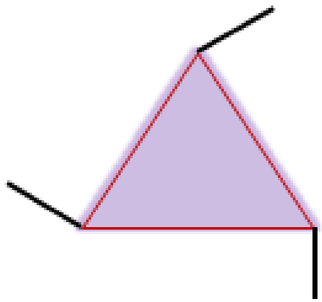
CH_2CF_2 (扭曲式)

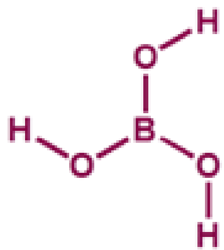
2） C_{nh} : 1个 C_n + 1 σ_h, 没有其他对称元素

$$C_{nh} = \left\{\hat{C}_n^1, \hat{C}_n^2, \ldots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{\sigma}_h, \hat{C}_n^{i=1,2,\ldots,n-1}\hat{\sigma}_h, \hat{E}\right\}, 群的阶数为2n$$







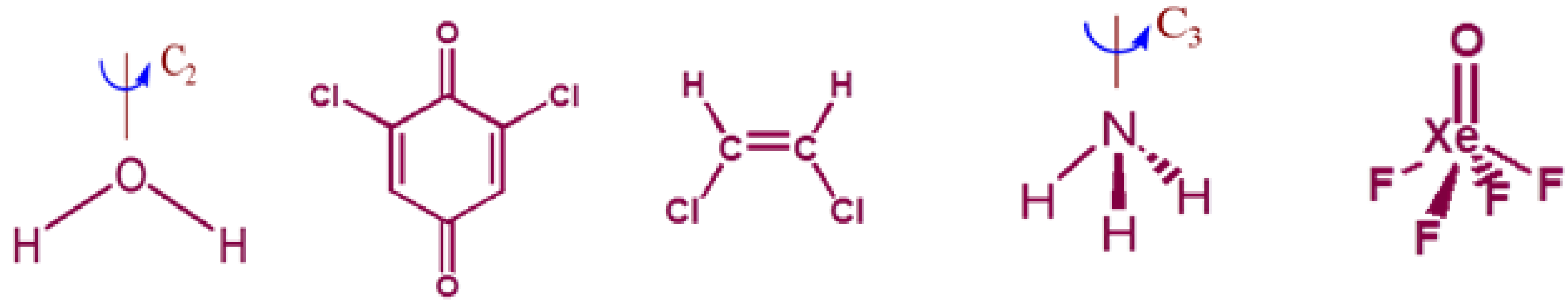


3、分子点群

单Cn轴群

3）C_{nv}：一个$C_n + n$个σ_v

$$C_{nv}\left\{\underbrace{\hat{E},\hat{C}_n^1,\hat{C}_n^2,\ldots,\hat{C}_n^{n-1}}_{n\text{个操作}},\underbrace{\hat{\sigma}_v^{(1)},\hat{\sigma}_v^{(2)},\ldots,\hat{\sigma}_v^{(n)}}_{n\text{个操作}}\right\} \quad 2n\text{阶}$$



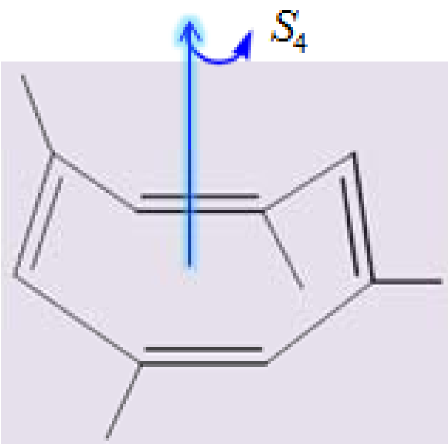
3、分子点群

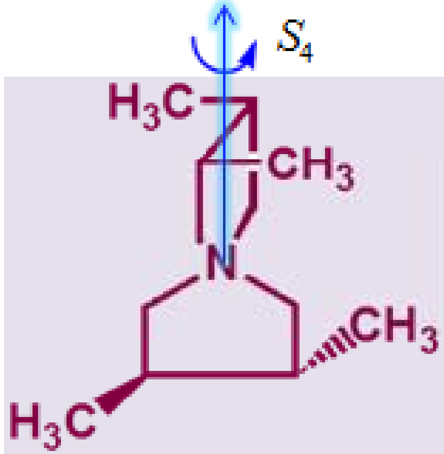
单Cn轴群

4）S_{2n}群：仅有一个S_{2n}轴

（n为奇数时，S_n即为C_{nh}群）

$$S_{2n}\left\{\underbrace{\hat{E},\hat{S}_{2n}^{1},\hat{S}_{2n}^{2},\ldots,\hat{S}_{2n}^{2n-1}}_{\text{共}2n\text{个操作}}\right\}$$



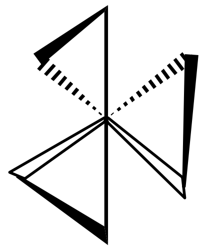


3、分子点群 　　　　D类群

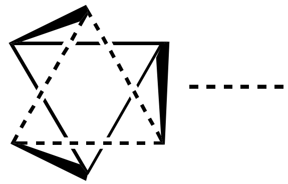
1)、D_n 　点群　有一个 **Cn** 轴和 **n** 个垂直于该轴的 **C2** 轴

对称操作（2n个）：

$$\hat{E},\ \hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2,\cdots,\ \hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{C}_2'$$



D3

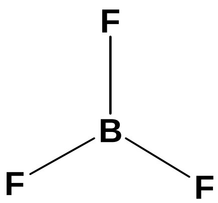


2)、D_{nh} 　点群

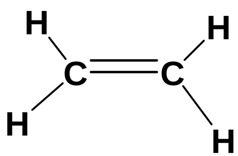
有一个 **Cn** 轴、**n**个垂直于该轴的 **C2** 轴 和一个垂直主轴的对称面

对称操作（4n个）：

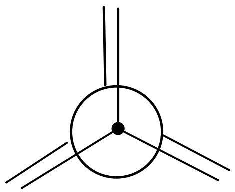
$$\{\hat{E},\ \hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2,\ldots,\ \hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{C}_2',$$
$$\hat{\sigma}_h,\hat{\sigma}_h\hat{C}_n,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^2,\ldots,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{\sigma}_d(\hat{\sigma}_V)\}$$



D3h



D2h



D3h

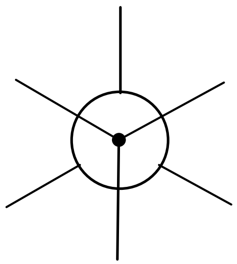
3、分子点群　　D类群

3)、D_{nd}　点群

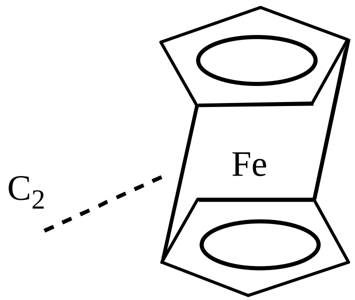
有一个 Cn 轴、n个垂直于该轴的 C2 轴和 n 个包含该轴的 对称面

对称操作（4n个）：

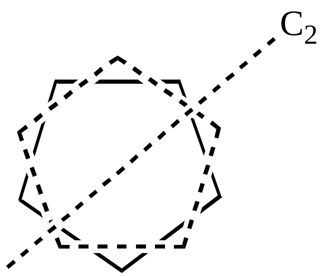
$$\left\{ \hat{E},\ \hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2, \ldots,\ \hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{C}_2',\ \hat{S}_{2n}^1, \hat{S}_{2n}^3, \hat{S}_{2n}^5, \ldots,\ \hat{S}_{2n}^{2n-1},\ n\hat{\sigma}_d(\hat{\sigma}_V) \right\}$$

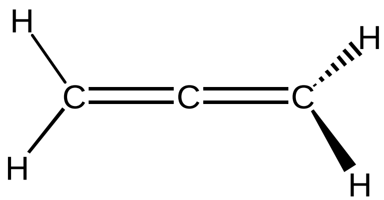


D3d

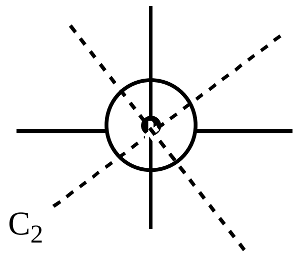


D5d





D2d



3、分子点群　　线性分子

1、$C_{\infty V}$ 点群

有一个 C_{∞} 轴和无穷个包含该轴的对称面

对称操作:　$\hat{E},\ \hat{C}_{\infty}^{\varphi},\ ...,\ \infty\hat{\sigma}_V$

$HF,\ \ HCN$

2、$D_{\infty h}$ 点群

----- 有一个 C_{∞} 轴、无穷个包含该轴的对称面、和对称中心

对称操作:　$\hat{E},\ \hat{C}_{\infty}^{\varphi},\ ...,\ \infty\hat{\sigma}_V,\hat{i},\hat{S}_{\infty}^{\varphi},\ ...,\ \infty\hat{C}_2'$

$O_2, CO_2,\ \ C_2H_2$

3、分子点群 立方群

具有多于一个高次轴(Cn，n>2)的群，对应于凸正 多面体

4个 C_3 轴 3个 C_2 轴	T T_h (i) T_d $(6\sigma_d)$	正四面体
3个 C_4 轴 4个 C_3 轴 6个 C_2 轴	O O_h (i)	正八面体 正六面体
6个 C_5 轴 10个 C_3 轴 15个 C_2 轴	I I_h (i)	正二十面体 正十二面体

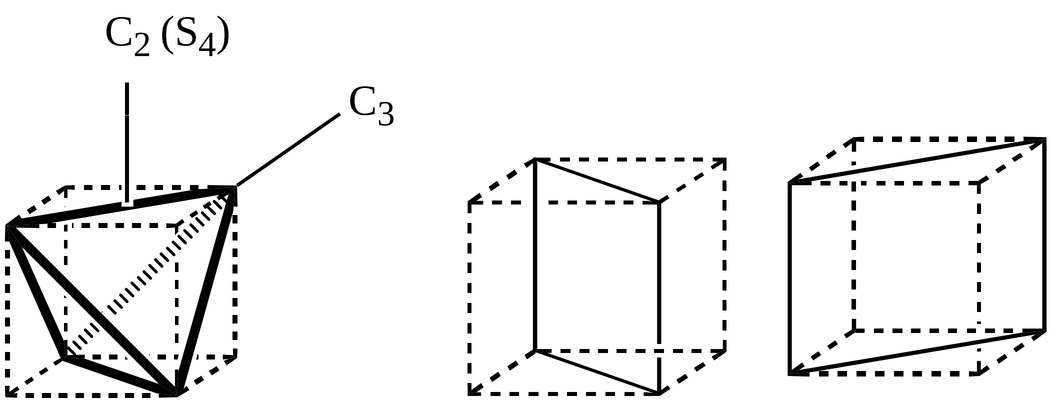
3、分子点群 立方群

1)、T_d 点群

对称元素：4个 C_3 轴(顶点和相对面心), 3个 C_2 (S_4)轴(相对棱心), 有6个 对称面.

24个对称操作,分为5个共轭类:

$$\{\hat{E}\},\quad 3\{\hat{C}_2\},\quad 4\{\hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2\},\quad 6\{\hat{\sigma}_d\},\quad 3\{\hat{S}_4,\ \hat{S}_4^3\}$$



CCl_4, NH_4^+, MnO_4^-, $Si(CH_3)_4$, $C(CH_3)_4$

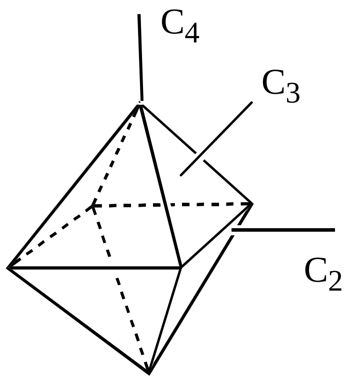
3、分子点群　　立方群

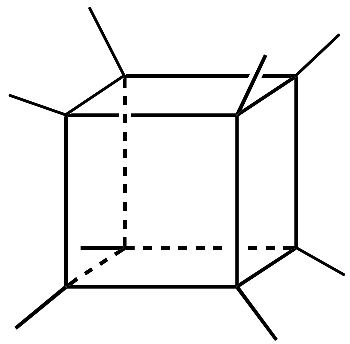
2)、O_h 点群

对称元素：3个 C_4 轴(相对顶点)、 4个 C_3 轴(相对面心)、 6个 C_2 轴(相对棱心)、 对称中心.

48个对称操作,分为10个共轭类:

$$\{\hat{E}\},\quad 3\{\hat{C}_4,\ \hat{C}_4^3\},\quad 3\{\hat{C}_2\},\quad 4\{\hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2\},\quad 6\{\hat{C}_2\},$$
$$\{\hat{i}\},\quad 3\{\hat{S}_4,\ \hat{S}_4^3\},\quad 3\{\hat{\sigma}_h\},\quad 4\{\hat{S}_6,\ \hat{S}_6^5\},\quad 6\{\hat{\sigma}_d\}$$





SF_6, WF_6, UF_6, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Mo(CO)_6$

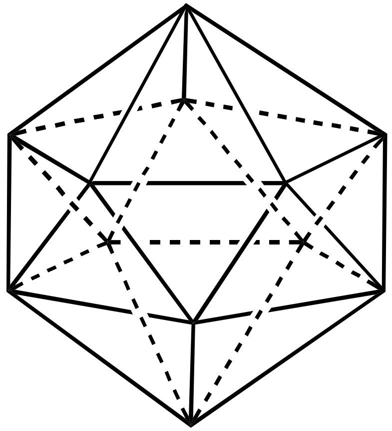
3、分子点群　　立方群

3）、I_h 点群

对称元素： 6个 C_5 轴(相对顶点)、 10个 C_3 轴(相对面心)、 15个 C_2 轴(相对棱心)、 对称中心.

120个对称操作,分为10个共轭类:

$$\{\hat{E}\},\quad 6\{\hat{C}_5,\hat{C}_5^4\},\quad 6\{\hat{C}_5^2,\hat{C}_5^3\},\quad 10\{\hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2\},\quad 15\{\hat{C}_2\},$$
$$\{\hat{i}\},\quad 6\{\hat{S}_{10},\ \hat{S}_{10}^9\},\quad 6\{\hat{S}_{10}^3,\ \hat{S}_{10}^7\},\quad 10\{\hat{S}_6,\ \hat{S}_6^5\},\quad 15\{\hat{\sigma}_d\}$$



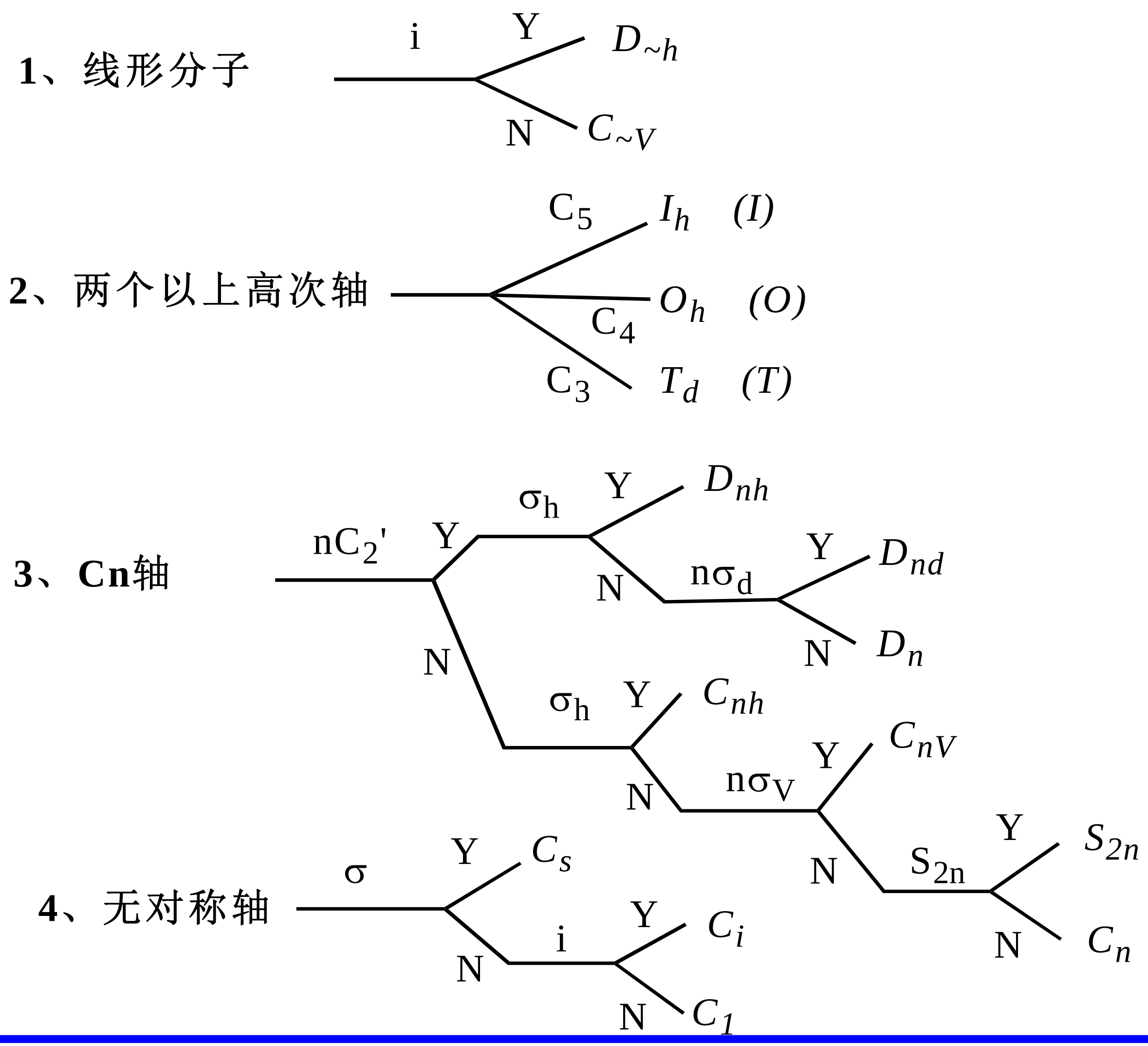
$[B_{12}H_{12}]^{2-}$

C_{60}

C_{60} 是截角二十面体，有12个正五边形面， 20个正六边形面

3、分子点群

点群的判定步骤



4、群乘法表

将群元素间的乘法关系按一定顺序列成表格，称群的乘法表（群表）。群的全部重要性质都包含在它的乘法表中 。

G	E	A	B	C	…
E	E	A	B	C	
A	A	AA	AB	AC	
B	B	BA	BB	BC	
C	C	CA	CB	CC	
…					

定理1（重排定理）：群的元素在乘法表的每一行或每一列必出现且只出现一次。

3、群乘法表

定理1（重排定理）：群的元素在乘法表的每一行或每一列必出现且只出现一次。

证明（反证法）：

假定群的元素 D 在乘法表的某一行出现两次，例如：

$$AB = D \quad , \quad AC=D$$

则有：$A^{-1}AB=A^{-1}D$ ， $A^{-1}AC=A^{-1}D$

$(A^{-1}A)\,B=A^{-1}\,D$ ， $(A^{-1}A)\,C=A^{-1}D$

即： $B = A^{-1}D$ ， $C = A^{-1}D$

不合，故原命题成立。

3、群乘法表

C3V 群 的乘法表

C_{3V}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3	C_3^2	E

4、子群与类

1)、子群

定义：若一个群的子集合按照与原群相同的结合规则（乘法）构成一个群，则称该子集合形成原群的子群。

平凡子群：（1）群 G 本身（2）由单位元构成的一阶群。

真子群：　平凡子群以外的其他子群。

定理2：子群的阶必是母群阶的整数因子。

例：C_{3V} 群（6阶）　$\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_V, \hat{\sigma}_V', \hat{\sigma}_V''\}$

子群：C3 群（3阶）　$\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2\}$

Cs 群（2阶）　$\{\hat{E}, \hat{\sigma}_V\}$　$\{\hat{E}, \hat{\sigma}_V'\}$　$\{\hat{E}, \hat{\sigma}_V''\}$

4、子群与类

2)、共轭与类

定义：如果群中的元素 P 和 Q 满足关系： $P = X^{-1}QX$

其中X也是此群的元素，则称 P 是 Q 的共轭变换，或称 P 与 Q 共轭。

若上式左乘 X，并右乘 X^{-1}，则： $Q = XPX^{-1}$

令：$X^{-1}=Y$，　显然 Y 也是该群的一个元素，

则：

$$Q = Y^{-1}PY$$

∴　若P与Q共轭，则 P 与 Q 相互共轭。

4、子群与类

定理3（共轭关系的可传递性）：若群的元素 A 与 B共轭，B 与 C共轭，则A 与 C 共轭。

证明：$B = X^{-1}AX$ ， $C = Y^{-1}BY$

则： $C = Y^{-1}BY$

$= Y^{-1}(X^{-1}AX)Y$

$= (XY)^{-1}A\,(XY) = Z^{-1}AZ$ （证毕）

由定理3，相互共轭的群元素组成一个封闭的子集合，称为一个类（共轭类）。从而可以把一个群的元素按共轭类划分，不同的类没有共同元素。

4、子群与类

如果群的某个元素与其他元素的乘积都可交换，则该元素自成一类（不与其他元素共轭）。

若： PA = AP ， PB = BP ， … . . .

必有： $A^{-1}PA = P$ ， $B^{-1}PB = P$ ， … …

即：元素 P 不与其他元素共轭。

对于分子点群：

恒等操作自成一类；

反演操作自成一类。

交换群（互换群）的每个元素都自成一类。

5、同构与同态

1)、同构

定义：若群G与群H的元素一一对应，且群G的元素的乘积对应于群H的相应元素的乘积，则称群G与群H同构。

群**G**与群**H**同构，则两者的阶相同，且乘法表相同。

群G： …., A_i , …, A_j , …., $A_iA_j = A_k$, ….

群H： …., B_i , …, B_j , …., $B_iB_j = B_k$, ….

5、同构与同态

CS 群

C_S	E	σ
E	E	σ
σ	σ	E

Ci 群

C_i	E	i
E	E	i
i	i	E

CS与Ci 同构：元素一一对应，“乘积对应乘积”：

$$E - E,\quad \sigma - i,\quad \sigma\sigma - ii,\quad E\sigma - Ei$$

群 G = { 1, -1}

G	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1

所有二阶群都是同构的，所有三阶群也都是同构的

5、同构与同态

2)、同态

定义：考虑群G与群H，若G的一组元素对应与H的一个元素，且群G的元素的乘积对应于群H的相应元素的乘积，则称群H 是群G的一个同态映像。

群G： …., $\{A_{ik}\}$， …, $\{A_{jl}\}$, …., $\{A_{ik}A_{jl}\}$, ….

群H： …., B_i , …, B_j , …., B_iB_j , ….

* 同态的群，其群元素的乘法关系相同。

* 若两个同态的群的阶相同，则两者同构。

5、同构与同态

群 G = { *1*, -*1*, *i*, -*i* }

G	*1*	-*1*	*i*	-*i*
1	*1*	-*1*	*i*	-*i*
-*1*	-*1*	*1*	-*i*	*i*
i	*i*	-*i*	-*1*	*1*
-*i*	-*i*	*i*	*1*	-*1*

群 H = { *1*, -*1*}

H	*1*	-*1*
1	*1*	-*1*
-*1*	-*1*	*1*

	1	*1*	-*1*	-*1*
1	*1*	*1*	-*1*	-*1*
1	*1*	*1*	-*1*	-*1*
-*1*	-*1*	-*1*	*1*	*1*
-*1*	-*1*	-*1*	*1*	*1*

群 H 是群G的一个同态映像：

G元素 {1, -1} 对应 H 的 {1} 、{ i, -i } 对应 H的 {-1}, 且 “乘积对应乘积”。

由数｛1｝构成的一阶群（按数的乘法），是任何群的同态映像

习题

1 给出下列各分子的点群：(a) CH_2=CH_2； (b) CH_2=CHF； (c) CH_2=CF_2；

(d) 顺式-CHF=CHF；(e) 反式-CHF=CHF。

2 试给出下列各群的乘法表：(a) C_1； (b) C_{2h}； (c) D_3 。哪一个是阿贝尔群？

请问，(a) D_2； (b) C_3； (c) S_4 点群有哪些子群？