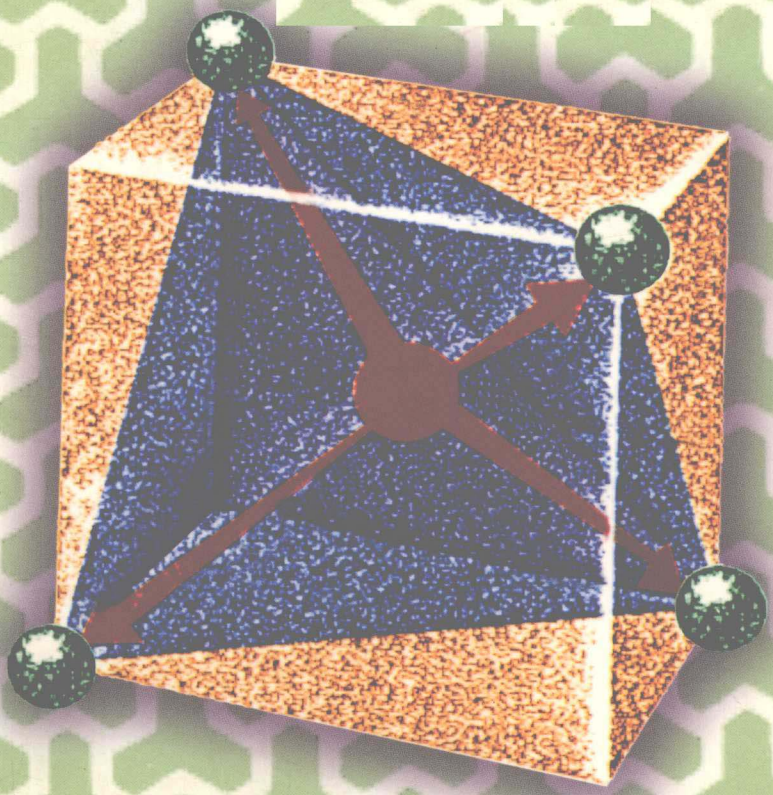
群论在化学中的应用

第三版

[美] F.A.科顿 著
刘春万 游效曾 赖伍江 译

福建科学技术出版社



"科顿教授成功地把许多化学工作者望而生畏的问题变得易于理解，他这本书从措词优美的序言到各个附录令读者感到轻松愉快"——美国化学会志(Journal of the American Chemincal Society)对本书第一版的评价。

群论在化学中的应用

第三版

在群论的所有方面，从它的严格的数学基础到它在各种化学理论中最现代的应用，指导学术界和工业界的化学工作者。

第三版的新特点包括:

- 晶体学对称位和投影算符的论述
- 增补的算例和实例
- 扩大抽象群，高对称和分子振动的范围

实验化学工作者需要对群论及其在有机化学、无机化学和物理化学中的重要应用有一个正确的、容易理解而实用的介绍，本书第三版中保留了实验化学工作者习惯的思考问题的出发点。

内容:

原理，引言，群论的定义和定理，分子对称性和对称群，群表示，群论和量子力学，对称性匹配的线性组合。

应用，分子轨道论及其在有机化学中的应用，无机和金属有机化合物的分子轨道理论，配位场理论，分子振动，晶体学对称性，附录，索引。

ISBN 7-5335-1553-6

9 787533 515539 >

ISBN 7-5335-1553-6/O·26
定价:35.00 元

群论在化学中的应用

第三版

[美] F.A.科顿 著
刘春万 游效曾 赖伍江 译

福建科学技术出版社

(闽)新登字 03 号

图书在版编目(CIP)数据

群论在化学中的应用/(美)科顿著;刘春万等译.
3 版.—福州:福建科学技术出版社,1999.10
ISBN 7-5335-1553-6

Ⅰ.群… Ⅱ.①科…②刘… Ⅲ.群论-应用-化学
Ⅳ.06-051

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 48160 号

福建科学技术出版社出版、发行
(福州市东水路 76 号)
各地新华书店经销
福建省科发电脑排版服务公司排版
福建地质印刷厂印刷
开本 787×1092 毫米 1/16 25.75 印张 2 插页 606 千字
1999 年 10 月第 1 版
1999 年 10 月第 1 次印刷
印数:1—3 000
ISBN 7-5335-1553-6/O·26
定价:35.00 元

译者前言

自 1832 年伽罗华（E. Galois）初步描述了群的数学概念后，经过很多数学家的补充、完善，至今群论已发展成为数学的一个分支。尽管群论是一门抽象的数学，但其基本理论与物质结构的具体对称性结合之后就成为研究和认识物质微观运动规律的一种有力工具。在有关基本粒子、核结构、原子结构、分子结构以及晶体结构等问题的理论研究和计算中经常用到群论方法，同时也促进了群论的发展。由于自然科学各学科间的交叉、渗透，在近代化学领域内研究化学键理论、晶体学、分子动力学以及各种波谱学等都离不开群论知识。

美国著名无机化学家科顿（F. A. Cotton）教授在多年教学基础上为初学群论的化学工作者撰写的入门书——《群论在化学中的应用》(“Chemical Applications of Group Theory”) 被译成多国文字。其第二版（1991，John Wiley）已在 20 多年前由我们译成中文。其特点是通俗易懂，避免了不必要的繁琐的数学推导，并结合实例进行讨论，对问题的叙述比较具体。该中译本于 1975 年出版后立即被大学化学系和有关科研院所列为大学生和研究生学习群论的基本参考书或教材。

1990 年该书第三版问世，在内容上较第二版有重要修改和补充。此后不久，科顿教授访华，译者有幸与他会晤，获允翻译其第三版。随后，科顿教授寄来习题解答和他应邀为第三版中译本撰写的序言。多年来科顿教授为中国培养了不少高级科研人材，此次放弃版税无疑是对中国科教事业的又一贡献。我们谨代表中国的广大读者向科顿教授致以诚挚的谢意。

译者也愿借此新译本出版之际，对第二版中译本校对者刘若庄、江元生等教授表示感谢。

译者谨对福建科学技术出版社大力支持本书的出版表示衷心的谢忱。

1999. 8

中文版序

对于作者而言，他的书被译成当今世界上读者最多的国家的语言是十分惬意的。毕竟，如果不能让尽可能多的人去阅读和评价，又何必写书呢？尤其是写教科书。

1962年我写这本书的第一版时，大部分的化学工作者尚未认识到分子对称性是化学家们必须了解的，我想关于这个问题现在已经达成了共识。我希望通过首次为化学工作者提供一本易读的入门书来促进这种认识过程。现在已经普遍认为，不了解分子对称性的作用就不能真正了解分子的电子结构和分子的大部分基本性质。为了便于用母语来理解书的内容，翻译这本书是十分必要的。本书从前已被译成法文、意大利文、波兰文、西班牙文和日文，其第二版也曾被译成中文，我相信第三版的中译本对中国大学生将非常有帮助。

科学创造了一个志同道合的国际大家庭，她以探索大自然的奥秘为宗旨，更以其知识造福人类为己任。在中国我愉快地访问了一些出色的科研和教育中心，参加了很多杰出学者们的聚会。应该特别提到的是一位中国最优秀的科学家和科学政治家，我的挚友——卢嘉锡教授，我和他以及许多其他中国化学家的接触使我确信，中国是一个具有无限潜力的国家。附带说一句，自1982年以来在我的实验室里与我愉快共事的至少有13名来自中国作Ph.D研究的青年以及8名博士后同事，我知道这些青年人只是成千上万优秀人才中的顶尖部分。

数千年前中国曾在科技方面领先世界，如今中国正在再次成为科技界的主要竞争者的道路上前进。如果我的书对这一进程能有所贡献，我将感到欣慰。谨向所有中国化学界的大学生致敬并祝他们成功。

F.A. 科顿

1997年9月于Texas College Station

（刘春万　译）

PREFACE TO THE CHINESE EDITION

For an author to have his book translated into the language that is read by more people than any other in the world today is a major satisfaction. After all, why does one write a book, especially a textbook, if not to have it read and appreciated by as many people as possible?

When I wrote the first edition of this book, in 1962, most chemists did not yet realize that molecular symmetry is something that chemists have to understand. I think that this realization has now taken place widely and I hope that by providing chemists, for the first time, with a readable introduction to the subject, I helped to promote the process. Today it is universally recognized that no true understanding of molecular electronic structure and most of the fundamental properties of molecules is attainable without an understanding of the role of molecular symmetry. To be able to acquire that understanding in one's native language is a great advantage and thus translations of this book are highly desirable. There have previously been translations into French, Italian, Polish, Spanish and Japanese. The second edition was also translated into Chinese. A Chinese translation of the third edition will, I am sure, be very useful to Chinese students.

Science creates a world community of kindred spirits, united by the common purpose of finding out how Nature works, and, more often than not, using this knowledge for the benefit of humanity. It has been my pleasure to visit several of the outstanding centers of research and teaching in China where I have enjoyed the company of many distinguished scholars. I would be remiss if I did not specifically mention my good friend Professor Jia-Xi Lu, one of China's finest scientists and statesmen of science. My contacts with him and many other Chinese chemists leave no doubt that China is a country with an unbounded potential. I might also add that since 1982 in my own laboratory I have enjoyed collaboration with no less than 13 young men and women from China carrying out research for the Ph. D. as well as 8 postdoctoral coworkers. I know that these young people are but the tip of an iceberg of human capital.

Several thousand years ago China led to world in science and technology and it is now on the way to being once again a major player in these arenas. If my book can contribute in a modest way to this process, I shall be gratified. I salute all Chinese students of chemistry and wish them well.

F. A. Cotton
Texas College Station
September, 1997

序

本版的目的、宗旨和方法与前两版相同，而且很多内容保持不变，但所作的修改和增补表明出版新的版本是有充分根据的。

最明显的改变是增加了第十一章，它涉及延续点阵——即晶体的对称性质。我的写法可能使对于晶体学有修辞癖好的人不高兴（或高兴），我在写这章时并没有考虑到他们，我所考虑的是我教过的把晶体学用作化学工作者的一种工具的几代大学生。我把注意力集中到我经常提到的，甚至连已经学过“解晶体结构”的大学生都不懂的最基础的内容。

第一部分的几章中我改写了多处并增加了一些新的习题和实例。我尤其想使读者对投影算符更加容易接受。

第二部分除增加第十一章外，对第八章做了重大改动，更加强调了LCAO分子轨道而较少强调杂化。此外，还增加了一节原子簇电子计数规则的基础知识。

最后应很多读者的要求，对所有习题写了一本习题解，它实际上不仅给出了每种情况的“底线”，而且说明了在多种情况下如何得到它们。习题解答可以从作者处以极低价购得①。

谨对 Bruce Bursten，Richard Adams 和 Larry Falvello 所提的宝贵意见以及 Irene Casimiro 在准备书稿中的大力协助表示谢意。

F. A. 科顿
1989 年 12 月于
Texas，College Station
（刘春万　译）

① 习题解答已编入本书附录 X ——译者注

第一版序

本书是几年来我在麻省理工学院为化学专业高年级学生和研究生讲授一学期课程的自然产物。在内容的叙述上是深入浅出的，即采取了简单明了的数学表达，偶尔有些不够严格或多啰嗦了几句，我觉得这种作法有助于一般水平的大学生理解并使他们对本书的内容更加感兴趣。所谓一般水平的大学生，我理解为他们并不想成为理论家，但想具有理论家在处理重要的对称性问题时所用的对策，并且具有更为普遍而且非常确实的技巧。我觉得鉴于对称性方法的巨大功效和无比美妙，更不必说在所有化学领域中它们给出的结果的重要性，很值得所有化学工作者去熟悉群论方法的基本原理和主要应用。

尽管化学工作者中似乎普遍存在日益增长的学习这种知识的要求，但除了专业理论工作者外只有极少数人做到了这一点，其原因不难发现。据我所知，迄今还没有一本群论的书不使人们望而生畏（生来就爱好深奥理论者除外）。我以为本书所介绍的概念广大化学工作者不太容易接受，应当向他们提供尽可能容易理解和切切实实的方法，而这些正是本书中我所力求做到的。我曾经试图把这本书写成“不用铅笔躺在床上就能读”的书，像我的同事 John Waugh 对一本教科书所描绘的那样，那本书的脚踏实地的特点[①] 得到了广泛的赞扬。

本书也许还能成为打算作理论工作的大学生的入门书，给他们提供在深入钻研之前的一个概括的展望。

我非常感谢在写书过程中得到的各方面的帮助。几年来在授课中同学们给我提了很多宝贵的批评和意见。在校对书稿和校样中得到了 A. B. Blake 博士和 R. C. Elder，T. E. Haas，J. T. Mague 等先生们的珍贵而得力的协助。当然，我个人要对书中尚存的所有错误负责。最后我想感谢 Nancy Blake 女士的熟练的秘书工作。

F. A. 科顿

1963 年 7 月于

Massachusetts，Cambridge

（刘春万　译）

① 这种叙述方法实际上（而且是有意的）在第三章中没有采用，在这些部分中我对于拒绝观察与学习课文有关的立体模型的读者没有让步。

第二版序

在写了《群论在化学中的应用》之后的七年中，每隔一年我都继续按这本书的范围讲课。对课程不断改进的结果使这本书的内容和课程本身的联系不再像它们应有的那样紧密，因此我修改并扩充了这本书。

新书没有失去老书的特点和风格——至少我希望如此。本书的目的在于讲授对称性理论对典型实验化学工作者的用处，使之能发现其意义和用途。同时我力求避免过分而不必要的肤浅（在很多有关“为化学工作者的理论”的书或论文中，为了使数学基础差的化学工作者避开数学的严格性所作的明显误导的不幸后果），因为它最终只能导致无法使用而失败。在讲授对称性理论的应用时过分的简明或过分的肤浅注定要浪费时间。我想本书的内容需要而且值得大学生学习一个学期。完全掌握本书的大学生将会知道他在 *做什么*，*为什么* 他要这样做以及 *怎样做*。据我看来，本书主要内容的范围是大多数无机、有机和物理化学工作者在每天的研究活动中都会遇到的。

本书在以下三方面区别于第一版：

首先，实例和习题的总量增加了很多，因为这一领域中 *教学用的教科书* 的要求远远超过我以前所设想的，我现在要用适当的教学内容来 *装备* 新版本以满足这方面的需要。

其次，某些内容的论述有所改进，但愿它是我多年教学实践的结果。这些改进在表现形式上既不是范围的扩大，也不是严格化，而只是基本内容的更好的表达。特别是在第二章和第三章中可以发现这种改进，这些章节中讨论了抽象群理论和最高对称群的概念。

最后，在一些地方介绍了新的内容和较为严格的方法。主要的例子有：(1) 投影算符的明确表达方式；(2) 分子振动的 F 和 G 矩阵的概论。虽然一开始可能把投影算符看成是令人生畏的繁琐的东西，但它们的效能和方便之处以及基函数的对称性匹配的线性组合 (SALC) 的普适性等都说明有理由花功夫去学习它。学了投影算符法的大学生可以把自己从“直觉”和“凭经验办事”的方法的折磨和不确定性中永远地解放出来。因此，增加一章来介绍投影算符，并以实例加以说明，对随后的解释也作了许多必要的改动。

因为化学工作者为了获得有关化学键强度的信息，对于定量或至少半定量地使用振动光谱似乎变得越来越感兴趣，所以必须增加对分子振动的预先论述，即叙述了能有效处理振动分析的 F 和 G 矩阵法。此外还介绍了便于建立对称性坐标

的投影算符法，由此说明把这些内容包含在本书中实际上不仅可行而且必需。

考虑到近年来涉及协同加成和环合反应的对称性定则(Woodward-Hoffmann定则）的巨大影响，增加了对这些内容的详细介绍。

最后，我应当感谢新一代大学生的协助。他们提出的问题和批评曾多次激励我探求本书内容的更好的表达方式。我特别要感谢 David L. Weaver 教授，Marie D. LaPrade 博士，Barry G. DeBoer 博士和 James Smith 博士以及 J. G. Bullitt，J. R. Pipal，C. M. Lukehart 和 J. G. Norman，Jr 等先生在修改校样中的慷慨协助。最后，要感谢 Marilyn Milan 女士，她的优质和高速的打字工作大大减轻了新书稿的准备工作。

F. A. 科顿

1970 年 5 月于

Massachusetts，Cambridge

（刘春万　译）

目　录

第一部分　原　理

第二部分 应 用

第三部分 附 录

第一部分　原　理

第一章 绪 论

实验化学工作者在日常工作和思考中要进行观察，并且还要尽可能广泛地从化合物本质上来理解和说明所观察的事实。今天，化学已成为一个巨大的课题。为了进行慎密和有效的实验工作，就必须懂得如此大量的描述性化学知识以及有关的实验技术知识，以致没有时间去精通化学理论了。有深远意义和创造性的理论工作要求在数学和物理方面有广泛的训练，这已经是属于专家的范畴了。然而如果人们要作的不仅是 进行 实验了事，那么他就必须有一种理论根据以便进行思考。为了能富有创造性地把实验结果归纳起来并正确地进行解释，了解像有关分子行为和原子排列状况的理论所提供的概念就十分重要了。

如何训练化学专业的学生以及我们自己的问题，就在于确定需要哪种理论和需要多少理论。换句话说，实验工作者在理论研究上能用多少时间、到什么程度时，他会说："超过了这个限度我就没有时间或兴趣搞了"呢？这个问题的答案当然与实验工作的领域有关而且因人而异。在一些领域中比较高级的理论是必要的。在另一些领域中则真正用到的理论比较少。然而，就大多数领域来说，分子量子力学，即化学键理论和分子动力学理论具有普遍的重要性。

如像我们在第五章中要看到的一样，分子的对称性或原子周围环境的对称性严格而精确地决定了一个原子或分子可能具有的能级数目和类型。因此，只要单独从对称性考虑，我们总可以说出问题的定性特征是什么。不需要任何定量的计算我们就知道有多少能态，而且在它们之间 可能 发生哪种相互作用和跃迁。按另一种方式来说，仅从对称性考虑就可以使我们对"什么是可能的和什么是完全不可能的？"这个问题给出一个完全而严格的答案。然而，只从对称性考虑 不能 告诉我们这种可能的事情在实际上发生的可能性有多大。原则上，对称性可以告诉我们体系的两个状态的能量 必然 不同，但是只有经过计算和测量我们才能决定能量的差别有多大。再者，对称性只能告诉我们在分子的电子光谱或振动光谱中某些吸收谱带可以发生，但是要知道它们在什么部位发生，强度有多大，则需要作计算。

对上面这些说法举一些例子可能是有帮助的。让我们从本书第二部分五个主要应用的领域各选出一个例子。第七章讨论了分子轨道的对称性，其中，除了处理其他体系外，着重讨论了不饱和碳氢化合物的 π 分子轨道。在那里，说明了从对称性考虑可以使包含大量轨道的问题，亦即高级久期方程得到最大程度的简化；还说明了，从对称性考虑得到了关于某些协同反应的非常简明而又普遍的规律（所谓伍德瓦德-霍夫曼定则）。在第八章中讨论了 AB_n 类分子的分子轨道方法。在第九章中，从对称性角度讨论了用以处理配合物内部轨道的晶体场和配位场理论的主要方面。

在第十章中说明了，对任何具有一定对称性的分子，只要利用对称性我们就可以预言其振动基频的数目，振动基频在红外光谱和喇曼光谱中的活性，以及各种键和键角对振动基频的贡献方式。频率的实际大小和分子中原子间的作用力有关，不能由对称性预测。然而，本书详细地介绍了利用对称性限制技巧以建立计算中所要求的方程（按最可解的 F—G 矩阵法形式）。

在这一版的第十一章，处理了扩展体系的对称性质，即空间群对称性而不是点群。最近化学家广泛使用X射线晶体衍射技术。如果没有控制晶体形成中对称性条件的基本概念，化学家在涉及晶体化合物的有关领域中，将无法充分地进行研究或严格地阅读文献。第十一章至少包含了这个主题的基本原理。

本书的主要目的是讲述一些只由对称性就可提供知识的方法。要了解这方面的内容只需要一点粗浅的量子力学知识。然而，在对称性方法的某些应用中，如果严格地排斥一切定量考虑，也是矫揉造作和固步自封的。因此，在讨论分子轨道这一章中，自然会稍许超出了确定可能的分子轨道对称性步骤这个论题之外，而解释了怎样写出所要求的原子轨道的线性组合，以及如何估计它们的能量等。在配位场理论中引入一些定量的概念，看来也是有好处的。

必须假定读者预先对量子理论的基本概念有一定的了解。希望读者一般地知道什么是波动力学、哈密顿算符、波函数等的物理含义，但是没有假定读者具有详尽的数学知识，即一本像柯耳逊的《原子价》这种比较定性的书的内容就够了。当然，有更多的基本知识会更好些。

下面关于本书结构的介绍对于读者可能是有用的。本书分为两部分。第一部分包含第一章至第六章，概括了以后各种应用的基本原理。第二部分包括第七章至第十一章，叙述了应用。第一部分的材料是按连续阅读的形式写的。而第二部分虽然每一章都和第一部分中所有的材料有关，但是第二部分中各章是尽可能独立而没有过多的重复。这种安排对于只研究某一个特殊领域中应用的读者是很方便的，因为无论哪一部分他都可以直接阅读；也可使教师在课程时间不够时自由选用教材，在他的课程不能包括所有应用部分时，他可以选择其中的某些应用部分；或者虽然时间允许，但所选用的次序和本书可以有所不同。

为了不致离主题太远或使篇幅太长，某些专题放在附录中，某些有用的表格也作为附录列出。最后，附录IX为第二部分中的五章提供了一份参考目录，由此可以得到对各种应用进行深入讨论和研究的例子。

（游效曾 译）

第二章　群论的定义和定理

2.1 群的定义

群 是按照某种规律相互联系着的一些 *元素* 的集合。为了讨论群，不必逐一指明构成它的元素是什么，或赋于这些元素以任何物理意义。当然，在本书中我们将完整地涉及由一系列可作用于分子或晶体的对称操作所组成的群，但群论的基本定义和定理则是更加一般性的。

为了使任意一组元素组成数学群，下列条件或法则必须得到满足。

1. *群中任意两个元素的乘积和任意一个元素的平方必为群中的一个元素*。为了使这个条件有意义，当然，必须对术语“乘”和“乘积”的意义有一致的意见。这些术语不一定具有它们在初等代数或算术中所表示的那种意义。也许我们用“组合”来代替“乘”以及用“组合积”来代替“乘积”可以避免不必要的甚至是不正确的含义。我们暂且不局限于任何具体的组合律，而只是说，若 A 和 B 是群的两个元素，就用简写 AB 或 BA 表示把它们组合起来。现在立刻发生了一个问题，AB 或 BA 是否有区别。在初等代数中是没有这种问题的，我们说乘法是可以交换的，即 $xy = yx$，或 $3\times6 = 6\times3$。在群论中，交换律不是普遍成立的。如 AB 可以给出 C 而 BA 又可以给出 D，此处 C 和 D 是群中两个另外的元素。然而，有些群中的组合是可交换的，这种群称为 *阿贝耳* 群。基于乘积一般不是可交换的事实，确立一种方法，说明在积 AB 和 BA 意义下元素 B 怎样被 A 乘，往往是方便的。在第一种情况下，我们可以说 B 被 A 左乘，在第二种情况下，则说 B 被 A 右乘。

2. *群中必有一个元素可与所有其他元素交换，并使它们不变*。习惯上用字母 E 来表示这个元素，并且通常称之为 *恒等元素*。我们用符号的写法来定义它：$EX = XE = X$。

3. *乘法的结合律必须成立*。表示为如下等式：

$$A(BC)=(AB)C$$

说得明确些，我们可以把 B 和 C 按 BC 的次序组合，然后再把这个乘积 S 与 A 按 AS 的次序组合，或者可以把 A 和 B 按 AB 的次序组合，得到一个乘积 R，然后再把它与 C 按 RC 的次序组合，任一方法均得到相同的最后结果。当然，一般说来，对于任意个元素的连乘积，结合性也必须成立，即

$$\begin{aligned}(AB)(CD)(EF)(GH)&=A(BC)(DE)(FG)H\\&=(AB)C(DE)(FG)H\cdots\end{aligned}$$

4. *每个元素必有一个逆元素，它也是群的元素*。元素 R 是元素 S 的逆元素，若 $RS=SR=E$，此处 E 是恒等元素。显然，若 R 是 S 的逆元素，则 S 也是 R 的逆元素。此外 E 是它自己的逆元素。

这里要证明一个以后将用到的有关逆元素的小定理。这一法则是：

两个或多个元素乘积的逆元素等于各逆元素按相反次序的乘积。

这意味着

$$(ABC\ldots XY)^{-1}=Y^{-1}X^{-1}\ldots C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

证明：为了简单起见，我们对一个三重积来证明这个定理，但显然它是普遍正确的。若 A，B 和 C 是群元素，它们的乘积 D 必定也是一个群元素，即

$$ABC=D$$

若现在用 $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ 右乘这一等式的每一边，得

$$\begin{aligned}ABCC^{-1}B^{-1}A^{-1}&=DC^{-1}B^{-1}A^{-1}\\ABEB^{-1}A^{-1}&=DC^{-1}B^{-1}A^{-1}\\&\vdots\\E&=DC^{-1}B^{-1}A^{-1}\end{aligned}$$

因为 D 乘 $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ 等于 E，$C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ 是 D 的逆元素，并且因为 D 等于 ABC，我们得到

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

这就证明了上述法则。

2.2 群的几个例子

本书第十一章之前，我们的注意力主要集中在一种称为点群的对称群。这里不需要花时间去解释“对称群”和“点群”等术语的意义（见第三章）。绝大部分的对称群包含有限个数的元素，但有两个（线型分子所属于的群）是无限的。有限群中元素的数目称为群的 阶，阶的惯用符号为 h。为了阐明上述作为定义的各法则，可以考虑一个无限群，然后考虑几个有限群。

我们可以取所有整数，包括正的、负的和零作为一个无限群。若把初等代数的相加过程作为组合律，则法则 1 是满足的。显然，任一整数可由其他两个整数相加而得。注意得到的是阿贝耳群，因为相加的次序是无关紧要的。这个群的恒等元素是零，因为 $0+n=n+0=n$。此外，组合的结合律也是成立的，例如，$[(+3)+(-7)]+(+1043)=(+3)+[(-7)+(1043)]$。任一元素 n 的逆元素是 $(-n)$，因为 $(+n)+(-n)=0$。

群的乘法表

假若我们有一个有限群的 h 个元素的完全而不重复的名单，并且知道所有可能的乘积（有 h^2 个）是什么，那么这个群就完全而唯一地被定义了——至少在抽象的意义上是如此。上述概念可以更方便地呈现在群的乘法表的形式中。该表由 h 行和 h 列所组成。每一列用一个群元素标明，每一行也是这样。表中给定的列下面并沿着给定的行，所记入的是该列和该行领头的元素的乘积。因为乘法一般是不可交换的，我们对于乘法的次序必须有一个一致的并且始终如一的规则。习惯上，按照（列元素）×（行元素）的次序取这些因子。如此，在标

有 X 的列和标有 Y 的行的交叉点上，找到的元素是 XY 的乘积。

现在证明一个关于群的乘法表的重要定理，这个定理称为 重排定理。

在群的乘法表中，每一个群元素在每一行和每一列中被列入一次而且只被列入一次。由此可见，不可能有两个行是全同的，也不可能有任意两个列是全同的。因此每一个行和每一个列都是群元素的重新排列的名单。

证明：令群由 h 个元素 E，A_2，A_3，…，A_h 所组成。例如在给定的第 n 行中的元素为

$$EA_n,\ A_2A_n,\ \cdots,\ A_nA_n,\ \cdots,\ A_hA_n$$

因为没有两个群元素 A_i 和 A_j 是相同的，所以不会有两个乘积 A_iA_n 和 A_jA_n 是相同的。记入第 n 行的 h 个元素都是不同的。因为只有 h 个群元素，其中每个元素必须出现一次且仅出现一次。这种论证显然可以适用于列。

一，二，三阶群

现在让我们系统地研究可能的低阶抽象群，用这些群的乘法表来定义它们。当然，形式地有一个一阶群，它仅仅由恒等元素所组成。只有一个可能的二阶群，它具有下列乘法表，这个群用符号 G_2 表示。

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

对于三阶群，乘法表的一部分必须如下：

	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

于是，只有一种方法来完成这个表。不是 $AA=B$ 便是 $AA=E$。假若 $AA=E$，则 $BB=E$，我们可以把表增加为

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	
B	B		E

但以后我们就再也做不下去了，因为为了完成最后一列和最后一行，我们必须分别地采纳 $BA=A$ 和 $AB=A$，这样一来在第二列和第二行中都重复了 A。另一个可以选择的，$AA=B$，明确地导致下表：

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

循环群

G_3 是重要的一种群——*循环群* 的最简单而非平庸的一个成员。注意 $AA=B$，而且 AB $(=AAA)=E$。如此可以认为取元素 A 及其幂 $A^2(=B)$和 $A^3(=E)$将组成完整的群。一般情况下，h 阶的循环群定义为一个元素 X 及其全部 h 个幂，一直到 $X^h=E$。我们现在就来研究几个另外的循环群。循环群的一个重要性质是，它们是 *阿贝耳群*，即所有的乘法都是可交换的。这是理所当然的，因为不同的群元素都具有 X^n，X^m，等等的形式，显然对于所有的 m 和 n，$X^nX^m=X^mX^n$。

四阶群

接下去我们问：可以有几个四阶群，它们的乘法表（一个或几个）将是怎样的。显然，将有一个四阶循环群。让我们运用关系式

$$X=A \qquad X^3=C$$
$$X^2=B \qquad X^4=E$$

由此可见，按一般格式乘法表如下：

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

很明显，存在第二种 G_4 群，即 $G_4^{(2)}$。注意，对于 $G_4^{(1)}$ 只有一个元素，即 B 是它自身的逆元素。假设代之以取两个元素 A 和 B，每一个都是它们自身的逆元素，那么我们将无可选择，除非也令 C 是它自身的逆元素，因为四个 E 之中的每一个在表中必须位于不同的行和列。如此，将得到

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E		
B	B		E	
C	C			E

考虑片刻即可看出只有一种方式来完成这个表

$G_4^{(2)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

而且显然没有其他可能性①。因此有两个四阶群，即 $G_4^{(1)}$和 $G_4^{(2)}$，可以认为它们是由自己的乘法表所定义。

五、六阶群

把证明只存在一个五阶群留作一道习题（习题 2.2）。同样，系统地研究六阶群的各种可能性也留作一道习题（习题 2.9）。为了使我们以后要研究的一些课题具有解说材料，给出六阶群中一个群的乘法表。

$G_6^{(2)}$	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

2.3 子　群

检查 $G_6^{(2)}$群的乘法表表明，在这个六阶群中有一些较小的群。恒等元素 E 本身是一个一阶群，这一点在任何群中当然是正确且平庸的。具有非平庸本质的是二阶群，即 E，A；E，B；E，C；和三阶群，即 E，D，F。后者也应看作是一个循环群 G_3，因为 $D^2=F$，$D^3=DF=FD=E$。回到主题，这些可以在较大的群中找到的较小群称为子群。当然，有些群除了 E 本身作为平庸子群外，没有其他子群。

现在让我们考虑一下，对于子群的本质是否有任何限制，这些限制是群的一般定义的必然结果，而不是任何附加的，或某一具体的群所特有的性质。注意 $G_6^{(2)}$群和它的子群的阶是 6 和 1，2，3；简言之，子群的阶都是主群阶的因子。现在证明下列定理：

h 阶群的任意子群，它的阶 g 必为 h 的除数。

① 若我们造一个表，其中只有一个元素（除 E 外）是它自身的逆元素，并令这一元素是 A 或 C 来代替给定的 $G_4^{(1)}$表中的 B，如此我们并未臆造出不同的 G_4，我们只不过是交换了任意的一些群元素的符号。

换句话说，$h/g=k$，k 是整数。

证明：假设一组 g 个元素 A_1，A_2，A_3，…，A_g 组成一个子群。现在让我们取群中的另一个不是这个子群成员的元素 B，并作出所有 g 个乘积：BA_1，BA_2，…，BA_g。这些乘积中没有一个可以在子群中，例如，假若

$$BA_2=A_4$$

则当我们取 A_2 的逆元素 A_5 右乘上列等式时，得

$$BA_2A_5=A_4A_5$$
$$BE=A_4A_5$$
$$B=A_4A_5$$

但这与我们所假设的 B 不是子群 A_1，A_2，…，A_g 的成员相矛盾，因为 A_4A_5 只可能是 A_i 中的一个。因此，如果所有乘积 BA_i 加上 A_i 本身是在大群中，则群中至少有 $2g$ 个成员。若 $h>2g$，我们还可以选另外的不属于 A_i 或 BA_i 的群成员，例如 C，并用 C 去乘 A_i，我们将得到另外 g 个元素，它们都是主群的成员，但不是 A_i 或 BA_i 这些集合的成员。因而知道 h 必定至少等于 $3g$。但是我们终归必能达到那种情况，其时再没有其他可以用来乘 A_i 的元素，而这些元素不在已经得到的 A_i，BA_i，CA_i 等各集合中。假设在找到了 k 个那种元素之后，就达到了再也没有其他元素的情况，那么 $h=kg$，此处 k 当然是整数。因而 $h/g=k$，这就是所要证明的。

虽然我们已经证明，任意一个子群的阶 g 必为 h 的除数，但我们没有证明逆定理，即存在着所有阶为 h 的除数的子群，而实际上这一点一般并不正确。此外，我们所举出的群表明，可以有多个子群具有给定的阶。

2.4 类

我们已经看到，在给定的群中有可能选出元素的各种较小的集合，然而，每个这种集合包含 E，它们自身形成群。有另一种方法把群元素分为更小的集合，这种集合称为 类。在定义类之前，必须考虑一种通称为 *相似变换* 的运算。

若 A 和 X 是群的两个元素，则 $X^{-1}AX$ 将等于群的某一元素，例如 B。我们有

$$B=X^{-1}AX$$

用文字来表达这种关系为，B 是 A 借助于 X 所得的 *相似变换*。我们也称 A 和 B 是 *共轭的*。下列共轭元素的性质是重要的。

1. *每个元素与其自身共轭*。这意味着，若我们任选一个元素 A，至少必定可以找到一个元素 X，使得

$$A=X^{-1}AX$$

若用 A^{-1}左乘，得

$$A^{-1}A=E=A^{-1}X^{-1}AX=(XA)^{-1}(AX)$$

这只有当 A 和 X 可交换时才能成立。如此，元素 X 总可以是 E，并可以是任意其他与所选定

的元素 A 可交换的元素。

2. *若 A 与 B 共轭，则 B 与 A 共轭。*这意味着，如果

$$A=X^{-1}BX$$

则在群中必有某个元素 Y，使得

$$B=Y^{-1}AY$$

通过完成相应的乘法，容易证明必定如此，即

$$XAX^{-1}=XX^{-1}BXX^{-1}=B$$

因此若 $Y=X^{-1}$（因而又有 $Y^{-1}=X$）我们有

$$B=Y^{-1}AY$$

这必定是可能的，因为任意元素 X 必存在一个逆元素 Y。

3. *若 A 与 B 及 C 共轭，则 B 与 C 相互共轭。*关于这一点的证明，从前面的讨论应该容易作出，所以留作习题。

现在我们可以定义元素的类。

相互共轭的元素的一个完整集合称为群的类。

为了确定任意具体群中的类，我们可以从一个元素开始，利用群中的所有元素（包括它自己在内）作出对它的变换，然后取第二个元素确定它的所有的变换，这个元素不与第一个元素共轭，如此等等，直到把群中的所有元素都列入一个类中或另一个类中为止。

我们用群 $G_6^{(2)}$ 来说明这一方法。所有下列结果都可以利用乘法表来证明。让我们从 E 开始。

$$E^{-1}EE=EEE=E$$
$$A^{-1}EA=A^{-1}AE=E$$
$$B^{-1}EB=B^{-1}BE=E$$
$$\cdots$$

因此 E 本身必定组成一阶的类，因为它不与任何其他元素共轭。这当然在任何群中都应该是正确的。继续下去

$$E^{-1}AE=A$$
$$A^{-1}AA=A$$
$$B^{-1}AB=C$$
$$C^{-1}AC=B$$
$$D^{-1}AD=C$$
$$F^{-1}AF=B$$

因此元素 A，B 和 C 都是共轭的，因而是同一类的成员。留给读者去证明 B 和 C 的所有变换不是 A，B 就是 C，因此实际上 A，B 和 C 是类的仅有成员。

继续进行，我们有

$$E^{-1}DE=D$$
$$A^{-1}DA=F$$
$$B^{-1}DB=F$$
$$C^{-1}DC=F$$
$$D^{-1}DD=D$$
$$F^{-1}DF=D$$

还可以求出，所有 F 的变换不是 F 就是 D。因而 D 和 F 组成一个二阶的类。

应当注意，类有一阶、二阶和三阶的，它们是群的阶，6 的全部因子。通过类似于有关子群的阶所用的方法，可以证明下面的定理是正确的。

所有类的阶必定是群的阶的整数因子。

以后我们将看到，在对称群中类具有有用的几何意义。

习 题

2.1 证明任意阿贝耳群中，每个元素都自成一类。

2.2 证明只能有一个 h 阶群，h 为质数。

2.3 写出五阶循环群的乘法表，通过反复试验来证明不可能有其它的五阶群。

2.4 为什么不可能有一个群，其中 $A^2=B^2\neq E$?

2.5 如果从 G_3 群的乘法表开始，增加一个与 A 和 B 可交换的元素 C，最终可得到怎样的乘法表?

2.6 证明对于任意循环群 X，X^2，X^3，…，$X^h(\equiv E)$，对应于阶 h 的每个整除数应存在一个子群。试举一例。

2.7 尽可能多地设想出不同的八阶非循环群，并给出每个群的乘法表。

2.8 对每个八阶群说明它如何分解成子群和类。

2.9 除书中所示之外导出所有其它六阶群的乘法表。这要求证明可能存在每个元素为其自身之逆的六阶群。

2.10 求出 $G_4^{(1)}$，$G_4^{(2)}$ 和六阶循环群的类和子群。

（刘春万 译）

第三章　分子对称性和对称群

3.1 通　论

在本章开始先概略地叙述一下我们的意图，看来是合适的。当我们说一些分子比另一些更对称，或某些分子具有高对称性，而另一些分子却具有低对称性或非对称性时，我们的意思直观上无疑是明确的。但是为了建立尽可能有用的分子对称性概念，必须制定一些关于对称性的严格数学标准。为此，首先研究分子可以具有的 *对称元素* 的种类，和由这些对称元素所生成的 *对称操作*。然后将证明，一组完全的但不是重复的对称 *操作*（不是对称元素）组成一个数学群。最后，我们要用第二章中所讨论的群的一般性质，来帮助正确而系统地确定希望研究的任意分子的对称操作。在本章中还要叙述化学工作者通常使用的各种对称群的符号系统。另一种在晶体学中最初使用的系统在第十一章中讲述。

值得向本章的读者提出下列建议。在学习识别和揣摩对称元素时，利用三维模型是非常有帮助的。实际上在这方面，除了特别有才能的人之外任何人从模型的研究中决不可能得不到实惠。同时还可以说，任何人想要精通现代化学知识的各方面，通过使用模型，在取得有关分子对称性的良好工作知识方面，必定会成功的。

3.2 对称元素和对称操作

对称元素和对称操作这两种事物是不可分割地联系着的，因而容易被初学者混为一谈。但它们是不同 *种类* 的事物，因此从一开始就弄清楚它们之间的差别，对理解和记忆是重要的。

对称操作的定义

对称操作是使物体作一种运动，完成这种运动之后，物体的每一点都与物体原始取向时的等价点（或可能是同样的点）相重合。换句话说，假如我们记下物体在完成一个运动前后的位置和取向，那么，如果这两个位置和取向是不可区分的话，这种运动就是对称操作。这意味着，若我们看一下物体，把脸背过去一会儿，让一个人完成一个对称操作，然后我们再去看它，我们将完全不能辨别这个操作实际上是否被完成过，因为在两种情况下，位置和取向是无法和原始情况相区别的。最后一种可以定义对称操作的方法是说，对称操作的效果是把物体引入 *等价构型*——即和原始情况不可区分，但不一定和它恒等的构型。

对称元素的定义

一个对称元素是一个几何实体，如一条直线，一个平面或一个点，与它们相关联，可以完成一个或一个以上的对称操作。

对称元素和对称操作之所以如此紧密地相互联系着，是因为操作只有与元素相关联才能被定义；同时一个对称元素的存在，只有通过证明相应的对称操作的存在才能表现出来。因为一个对称元素的存在取决于一个（或数个）对称操作的存在，并且反之亦然，我们将同时讨论有关类型的元素和操作。

在讨论分子对称性时，只有四种类型的对称元素和操作必须考虑。这些元素和操作按照它们的讨论次序列在表 3.1 中。

表 3.1 确定分子对称性所要求的对称元素和对称操作的四种类型

对称元素	对称操作（一种或多种）
平 面	平面中的反映
对称中心或反演中心	所有原子通过中心的反演
真 轴	绕轴的一次或多次转动
非真轴	按下列次序的一次或多次重复：跟随转动之后在垂直于转动轴的平面中反映

3.3 对称面和反映

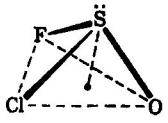
一个对称面必须通过一个物体，即平面不能完全在物体之外。给定平面是对称面所必须满足的条件可表述如下。让我们按下列方式把笛卡尔坐标系应用于分子，令平面包含两个坐标轴（例如 x 和 y），垂直于第三个轴（即 z）。分子中每个原子在这个坐标系中的位置可逐一指明。现在假设对于所有原子，固定 x 和 y 坐标而改变 z 坐标的符号：这样一来，原来在（x_i，y_i，z_i）点的第 i 个原子移动到（x_i，y_i，$-z_i$）点。另一种表示上一操作的方法是说“从每个原子向平面作垂线，把这条线向平面的反面延长相等的距离，并把原子移到线的另一端”。若对分子中所有原子都完成了这种操作后，得到了一个等价构型，所用的平面就是对称面。

显然，位于平面中的原子构成特殊情况，因为通过平面的反映操作完全不使它们移动。由此可见，任意平面型分子至少必须有一个对称面，即它的分子平面。定义的另一重要而直接的结论，是对于具有对称面的分子中各种原子数目的限制。不位于平面上的给定种类的全部原子必须按偶数出现，因为每个原子在平面的两侧必须是成对的。当然，给定种类的任意数目的原子可以在平面上。其次，若在分子中给定种类的原子只有一个，它必须在分子可能具有的每一个对称面上。这意味着，它必须在两个或两个以上的平面的交线上，或在三个或三个以上平面的交点上（假若存在那样一个点），因为这个原子必须同时位于所有的对称面上。

对称面的标准符号是 σ；同样的符号也用于通过平面的反映操作。

应该明确地指出，一个 对称面的存在引起、要求或如通常所说的 生成一个 对称操作。为了以后的应用，我们这里还要指出，两次应用同一种反映的效果是把所有的原子放回它们的原始位置。因此当操作 σ 产生与原始情况 等价 的构型时，两次应用同样的 σ 导致 恒等 于原始情况的构型。现在我们可以方便地用 σ^n 的写法来表示连续应用 n 次操作 σ。因此我们还可以写 $\sigma^2=E$，此处我们用符号 E 表示一些操作的 任意 组合，这个组合使分子取恒等于原始情况的构型。我们把 E 或与 E 相等的一些操作的组合称为 恒等操作。显然，当 n 是偶数时 $\sigma^n=E$，当 n 是奇数时 $\sigma^n=\sigma$。

现在考虑几个说明分子对称面的例子。一种极端情况是完全没有对称面的分子。这种分子的一种普通类型是非平面的分子，分子中每种原子的数目都是奇数。FClSO 就是一个例子，见下图。



另外一种极端情况是具有无限个对称面的分子，即线型分子。对于这些分子，任一包含分子轴的平面都是对称面，而且显然有无数个这种平面。大多数的小分子介于这两种极端情况之间；即它们有一个或几个对称面。若我们取 F_2SO 或 Cl_2SO 来代替 FClSO，我们就得到具有一个对称面的分子，这个面通过 S 和 O 并垂直于 Cl、Cl、O 或 F、F、O 平面。H_2O 分子有两个对称面。一个显然与分子平面共面，另一个包含氧原子（这是必然的，因为只有一个这样的原子）并垂直于分子平面。通过第二个平面反映的效果是使氧原子固定而交换两个氢原子，但是通过第一个平面的反映使所有原子不动。属于 AB_2C_2 类型的四面体分子（例如 CH_2Cl_2）也具有两个相互垂直的对称面。一个包含 AB_2，通过这个平面的反映使这三个原子不动，同时交换 C 原子；另一个包含 AC_2，而通过它的反映只交换 B 原子。

NH_3 和 $CHCl_3$ 分子是含有三个对称面的典型。对于 NH_3，任一对称面都必须包含氮原子和一个氢原子或所有三个氢原子。因为 NH_3 不是平面型的，所以不可能有包含 N 和所有三个 H 的对称面；因此我们指望包含 N 和一个 H，并平分其余两个 H 之间联线的平面。显然有三个这样的平面。对于 $CHCl_3$，除了氢原子必须也位于对称面中，情况完全相似。

NH_3 分子只是普通三角锥型分子 AB_3 的一个例子。让我们看一下，当把 A 原子向三个 B 原子的平面方向压，开始使这一分子压扁时，会发生什么。容易看出，即使在压成共平面的极限情况下，也不会影响三个对称面。除了在共平面的极限情况以外，它并不能引入任何新的对称面。一旦 AB_3 变成平面型，就有了第四个对称面，它是分子平面。具有四个对称面，其中三个垂直于分子平面的 AB_3 型分子或离子，是为数众多且重要的。例如有硼的卤化物、CO_3^{2-}、NO_3^- 和 SO_3。

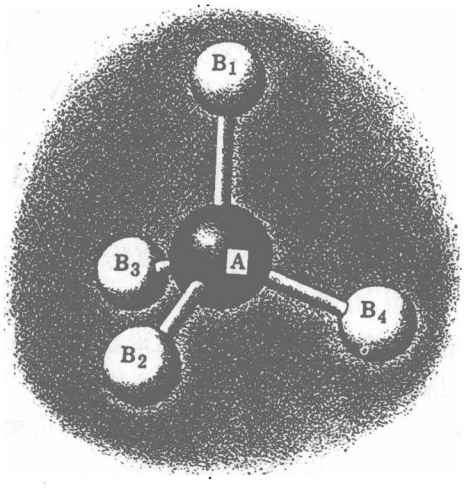
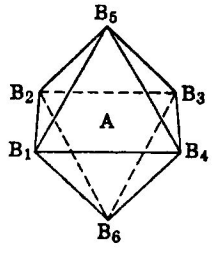


图 3.1　四面体型 AB_4 分子

属于 $[PtCl_4]^{2-}$ 或 $[AuCl_4]^-$ 类型的平面型分子有五个对称面。一个是分子平面。还有两个垂直于分子平面且相互垂直，它们通过三个原子。最后还有两个也是垂直于分子平面且相互垂直，它们等分 Cl－Pt－Cl 或 Cl－Au－Cl 角。

正四面体分子具有六个对称面。利用图 3.1 所示的编号系统，我们可以把它们所包含的原子编上号来逐一指明。这些对称面包含下列原子：



$$AB_1B_2,\ AB_1B_3,\ AB_1B_4,\ AB_2B_3,\ AB_2B_4,\ AB_3B_4$$

正八面体总共包含九个对称面。在逐一确定它们时，可参看右面

附有原子编号的图。首先有三个平面属于同一类型，即包含下列各组原子的那些平面：$AB_1B_2B_3B_4$、$AB_2B_4B_5B_6$ 和 $AB_1B_3B_5B_6$。其次还有六个平面属于第二种类型，其中之一包含 AB_5B_6 并且平分 B_1-B_2 和 B_3-B_4 联线，第二个包含 AB_1B_3 并且平分 B_2-B_5 和 B_4-B_6 联线，等等。

3.4 反演中心

当坐标原点位于分子中的某一点时，若把每个原子的坐标（x，y，z）变换为（$-x$，$-y$，$-z$）可使分子进入等价构型，那么原点所在的点被称为对称中心或反演中心。反演中心和反演操作的符号是斜体字 i。和平面一样，反演中心是只生成一个操作的元素。

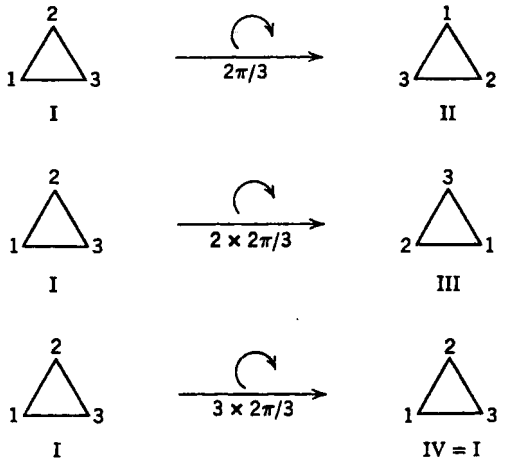
应该指出，当存在一个反演中心时，分子中所有原子的数目，或除去一个以外的所有原子的数目受到限制。因为中心是一个点，在中心上只可能有一个原子。若有一个原子在中心上，那么这个原子是单独的，因为当完成反演时，在分子中它是唯一不动的原子。所有其他原子必须成对出现，因为在完成反演时，每个原子必须有一个与它成对的原子和它交换。由此可见，在包含奇数个原子的类型多于 1 的分子中，我们不必费心思去寻找对称中心。

完成 n 次反演操作的效果，可以写成 i^n。应该容易看出，当 n 是偶数时，$i^n=E$，而当 n 是奇数时，$i^n=i$。

具有反演中心的分子，一些例子是：八面体型 AB_6，平面型 AB_4，平面型和反式 AB_2C_2，线型 ABA，乙烯和苯。另一些分子不具有反演中心而相当对称，其中两个例子是：$C_5H_5^-$（平面五边形）和四面体型 AB_4（即 A 位于“中心”，B 以偶数出现）。

3.5 真轴和真转动

在一般地讨论真轴和真转动之前，让我们先考虑一种特殊情况。一条垂直于等边三角形的平面，并与它的几何中心相交的线就是这个三角形的真转动轴。将三角形绕这个轴转动 120°（$2\pi/3$）时，三角形进入等价构型中。应注意，转动 240°（$2\times2\pi/3$）也产生一个等价构型。



真转动轴的一般符号是 C_n，此处下标 n 表示轴的 阶。阶的意义是指在转过 $2\pi/n$ 后，得出一个等价构型时 n 的最大值。在上面的例子中，这个轴是 C_3 轴。另一种解释轴的阶 n 意义的说法是，为了得出不仅是等价于而且是恒等于原始情况的构型，所必须重复的，生成等价构型的最小转动的次数。若在我们的例子中，把三角形的每个角顶加上数字符号，便可详细说明“恒等”的意义。如此，转动 $2\pi/3$、$2\times2\pi/3$ 和 $3\times2\pi/3$ 的效果如右图所示。

构型 Ⅱ 和 Ⅲ 等价于 Ⅰ，因为如不带有标号（这些标号不是实际存在的，而仅仅代表我们

想象的结构)，它们与Ⅰ是不可能区别的，但是带有标号就是可能区别的。然而，Ⅳ不仅不带标号不可能与Ⅰ相区别，即使带有标号也不可能与Ⅰ相区别。因而它不仅是等价的，而且是恒等的。

C_3轴又称为三重轴。此外，我们用符号C_3表示绕C_3轴转动$2\pi/3$的操作。对于转动$2\times2\pi/3$，我们用符号C_3^2，对于转动$3\times2\pi/3$用符号C_3^3。我们可以用符号写出$C_3^4=C_3$，因而只有C_3、C_3^2和C_3^3是独立而不同的操作。但C_3^3导致一个恒等构型，因此我们可以写$C_3^3=E$。

研究了上一例子后，容易理解几种对于真轴和真转动的更广义的叙述。一般说来，n重轴表为C_n，转动$2\pi/n$也用符号C_n表示。连续完成m次转动$2\pi/n$，用符号C_n^m表示。此外，在任何情况下，$C_n^n=E$，$C_n^{n+1}=C_n$，$C_n^{n+2}=C_n^2$等等。

在讨论对称面和反演中心时，注意下列事实：对称面只生成一个操作，即反映，反演中心只生成一个操作，即反演。但一个n阶真轴则生成n个操作，即：C_n，C_n^2，C_n^3，…，C_n^{n-1}，C_n^n（$=E$）。

C_n轴存在的最后一个一般性推论是要求在这种分子中，每种类型的原子具有确定的数目。当然，绕这个轴作任意转动时，在对称性真轴上的任何原子都不动。因此，位于轴上的每种类型的原子可以有任意数目，即偶数或奇数（除非其他对称元素给以一些限制）。但是，假如有一个某种类型的原子位于C_n轴之外，那么必须自动地还有$n-1$个，或总共有n个这种原子，因为连续n次使用C_n轴时，第一个原子总共移动了n个不同的点。假若从一开始在所有其他$n-1$个点上没有等价的原子，新的构型就不是等价构型；这意味着，这个轴不是C_n对称轴，而与原始假设相矛盾。

符号C_n^m表示一个转动$m\times2\pi/n$。让我们考虑由C_4轴所生成的操作之一的C_4^2。这是一个$2\times2\pi/4=2\pi/2$的转动，因此同样可以写为C_2。类似地，在由C_6轴所生成的操作中，我们找到C_6^2、C_6^3和C_6^4，它们相应地可以写为C_3、C_2和C_3^2。但是由于考虑到（m/n）2π中的分数（m/n），把一个操作C_n^m写成所谓的最低项，往往不是固定不变的，读者应该熟悉这种习惯，以至于他们立刻可以看出，例如，序列C_6、C_3、C_2、C_3^2、C_6^5、E和C_6、C_6^2、C_6^3、C_6^4、C_6^5、C_6^6在意义上是等同的。

让我们现在考虑选自常见类型分子的几个另外的实例。还是从考虑一些极端情况开始。很多分子不具有真转动轴。例如，FClSO就没有。(实际上FClSO是一个不必要的例子，因为正如我们在前面所看到的那样，它不具有任何种类的对称元素。) Cl_2SO或F_2SO也都不具有真转动轴。另一种极端情况是线型分子，它具有与分子轴共线的∞重真转动轴。因为在线型分子中，不论什么角度的转动，所有原子都位于这根轴上，因而对所有（∞）个角度的转动都保留与原始情况无区别的构型。此外，和具有对称面一样，很多小分子通常具有一个或几个低阶轴。

具有单个二重轴分子的例子中，有H_2O和CH_2Cl_2。没有恰好具有两个二重轴的分子；稍后将证明这一点在数学上是不可能的。有很多具有三个二重轴的分子的例子，例如已烯（C_2H_4）。一个C_2轴与C—C轴共线。第二个垂直于分子平面并平分C—C线。第三个垂直于前两个轴并在这两个C—C线的中点与它们相交。正四面体型分子也具有三个二重轴，如图3.2所示。

三重轴是非常普遍的。三角锥和平面型AB_3分子都具有通过原子A并垂直于三个B原子平面的三重真轴。四面体型分子AB_4具有四个三重轴，每个都通过原子A和一个B原子。八

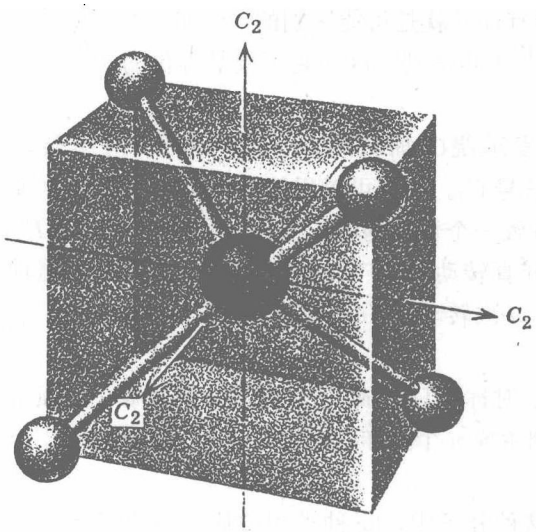
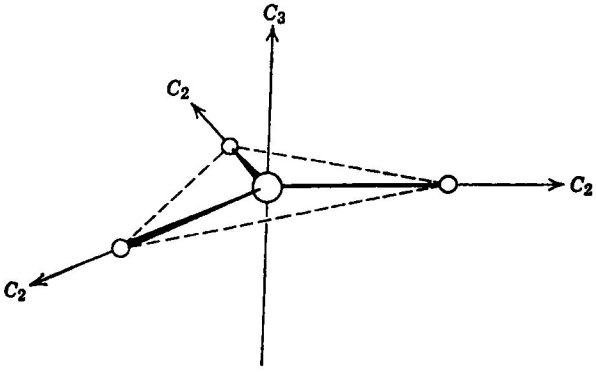


图 3.2 内接立方体的四面体型分子

面体型分子 AB_6 也具有四个三重轴，每个都通过两个相对的三角形表面的中心和 A 原子。

如下图所示，平面型 AB_3 分子具有三个垂直于三重轴的二重轴。C_3 轴和一个垂直于 C_3 轴的 C_2 存在，意味着必须存在其他两个与第一个成 $2\pi/3$ 和 $4\pi/3$ 角的 C_2 轴，而完成转动 C_3^2，我们可以从第一个 C_2 轴生成第三个 C_2 轴。

在这里可以更充分有利地讨论操作 C_n，C_n^2，…，C_n^{n-1} 在复制其他对称元素时的效果。令人感兴趣的对称元素是一些平面和轴。把讨论限制于与复制转动轴垂直的轴和包含复制转动轴的平面就足够了。垂直于复制转动轴的平面显然不能被复制，因为所有的转动都使它不变。虽然可以完满地进行一般的讨论，但分别地研究在实际中可能遇到的每一个复制转动轴（C_n，$1<n\leqslant 8$）似乎是更加有益的。



在完成 C_2 操作时，垂直于 C_2 轴的轴或包含 C_2 轴的平面都不变；因而在这种情况下，不要求存在同样类型的其他轴或平面。我们方才已经看到，从一个垂直于 C_3 轴的轴生成了两个同样的轴。这对于包含 C_3 轴的对称面也是正确的。我们同样可以处理 C_5 和 C_7 的情况（实际上，对 n 为奇数的任意 C_n 都可以），因为它们按相同方式操作。一个垂直于 C_5 或 C_7 轴的轴或一个包含 C_5 或 C_7 轴的平面，可以通过 C_5 或 C_7 轴的可能操作生成四个或六个另外的轴或平面。

对于 C_n 中的 n 是偶数的情况，结果就不那么简单。假设有一个 $C_2(1)$轴垂直于 C_4 轴。完成转动 C_4 后，$C_2(1)$被转动了 $2\pi/4$，由此产生了另一个 C_2 轴，$C_2(2)$。但是对于 C_4 轴完成转动 $C_4^2(=C_2)$时，$C_2(1)$完全不变，并且 $C_2(2)$也不变。操作 C_4^3 使 $C_2(1)$变为 $C_2(2)$，$C_2(2)$变为 $C_2(1)$。因此，由于 C_4^2 实际上就是 C_2，而 C_4^3 是先运用 C_4 再运用 C_2，C_4 轴仅要求另外一个与 $C_2(1)$轴相伴随的轴，而不要求三个。

完全类似的讨论适用于平面。在 C_6 的情况下，利用同样的论点，很容易看出，若存在一个垂直于 C_6 的轴，或一个包含 C_6 轴的平面，则必有另外两个同类轴或平面相伴随。同理，一个 C_8 轴将复制一个垂直于它的 C_2 轴，从而产生四个为一组的同类 C_2 轴。

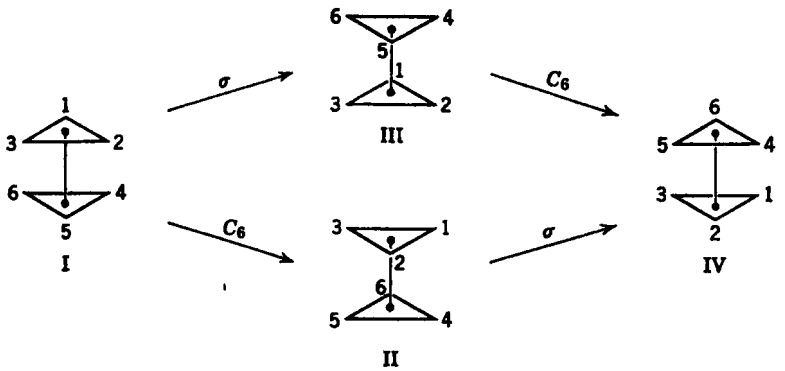
继典型分子中真轴的例子之后，我们可以举出平面型的 $PtCl_4^{2-}$ 离子，它有一个与离子平面相垂直的 C_4 轴和四个在离子平面中的 C_2 轴。环戊二烯阴离子 $C_5H_5^-$ 具有一个垂直于分子平面的 C_5 轴和五个在分子平面中的 C_2 轴。苯具有一个 C_6 轴和两组三个 C_2 轴。大概唯一已知

的具有 C_7 轴的分子的例子是平面型草鎓离子 $[C_7H_7]^+$。具有 C_8 轴的分子的例子是 $(C_8H_8)_2U$（双环辛四烯铀）。

3.6 非真轴和非真转动

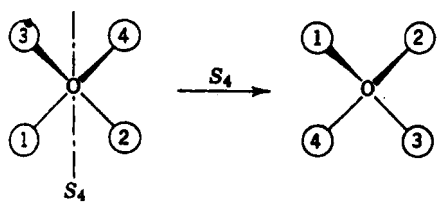
非真转动可以想像为按照两个步骤发生：首先是真转动，然后通过垂直于转动轴的平面反映。实现这一过程所对应的轴称为非真转动轴，或简称为 非真轴，并用符号 S_n 表示，此处 n 仍旧表示阶。非真转动 $2\pi/n$ 的操作也用符号 S_n 表示。显然，若独立地存在一个 C_n 轴和一个垂直于它的平面，那么就存在 S_n。然而，更重要的是，当分别地既不存在 C_n 也不存在垂直的 σ 时，S_n 也可以存在。

也许通过举例可以很好地强调这一点。让我们考虑上下交错构型中的乙烷。C—C 线定义了一个 C_3 轴，但显然不是 C_6 轴。此外还有一个 S_6，如下图所示。显然 Ⅱ 和 Ⅲ 彼此等价但都不等价于 Ⅰ；即 σ 或 C_6 本身不是对称操作。但二者任意次序的组合，我们称之为 S_6 是一个对称操作，因为它产生与 Ⅰ 等价的 Ⅳ。



以后将证明转动和垂直于转动轴的平面反映操作永远给出同样的结果，而与完成它们的次序无关。因此非真转动的定义不必指明次序。

作为另一个存在非真轴和非真转动的重要例子，让我们考虑一个正四面体型分子。在 3.5 节中已经指出，四面体具有三个 C_2 轴。现在每一个 C_2 轴同时是一个 S_4 轴，从下图可以看出：



元素 S_n 一般生成一组 S_n，S_n^2，S_n^3…。但这些操作的某些重要特征应该加以指出。偶数 n 和奇数 n 所生成的操作集合不同，因而这两种情况应该分别考虑。我们假设，S_n 轴与坐标系的 z 轴重合，并且操作 S_n 的反映部分对应的平面是 xy 面。

偶数阶的非真轴 S_n 生成一组操作 $S_n, S_n^2, S_n^3, \cdots, S_n^n$。首先我们指出，$S_n^n=E$（对于偶数 n）。S_n^n 表示我们完成了操作 C_n，σ，C_n，σ…直到每个 C_n 和 σ 总共都被完成了 n 次为止。因为 n 是偶数，σ 的 n 次重复是恒等操作，所以 $S_n^n=C_n^n$；但 C_n^n 也恰好是 E。因此 $S_n^n=E$，并且 $S_n^{n+1}=S_n$，$S_n^{n+2}=S_n^2$，等等。现在按同一论点，当 m 是偶数时，S_n^m 应等于 C_n^m。所以在一组由偶数阶 S_n 所生成的操作中，某些 S_n^m 可用其他方式写出。例

如，考虑一组操作 S_6，S_6^2，S_6^3，S_6^4，S_6^5，S_6^6。S_6 不能用其他方式写出。$S_6^2=C_6^2=C_3$。$S_6^3=S_2=i$。$S_6^4=C_3^2$。S_6^5 不能用其他方式写出。$S_6^6=E$。因而由元素 S_6 所生成操作的完整集合通常可以写为：S_6，C_3，i，C_3^2，S_6^5，E。然而，按这种方式写出这一集合之后，我们很容易进行另外有益的观察。这个集合包含 C_3、C_3^2 和 E，它们正是由 C_3 轴生成的操作。因而 S_6 轴的存在自动地要求 C_3 轴存在。不难看出，一般偶数阶 S_n 轴的存在，永远要求存在一个 $C_{n/2}$轴。

现在让我们转到奇数阶的非真轴。它的最重要的性质是，奇数阶的 S_n 要求 C_n 和垂直于它的 σ 必须独立地存在。这一点很容易证明。元素 S_n 生成操作 S_n，S_n^2，S_n^3，$S_n^4\cdots$。让我们考虑 n 为奇数时的操作 S_n^n。它必须与应用 C_n^n 之后，随之应用 $\sigma^n=\sigma$ 有相同的效果。但是由于 $C_n^n=E$，我们得到 $S_n^n=\sigma$。换言之，元素 S_n 生成一个对称操作 σ。但假若存在对称操作 σ，与它所对应的平面本身必定是一个对称元素。现在操作 S_n 要求我们在平面 σ 中反映，由此把构型 Ⅰ 变成另一个构型 Ⅱ，然后转动 $2\pi/n$，从而把 Ⅱ 变为 Ⅲ。因为 S_n 是一个对称操作，Ⅰ 和 Ⅲ 必须是等价构型。但是，当 n 是奇数时，σ 本身是一个对称操作，所以 Ⅱ 也和 Ⅰ 等价，因而 Ⅱ 又等价于 Ⅲ。所以我们看到，转动 $2\pi/n$ 把 Ⅱ 变到等价构型 Ⅲ 中，因而操作 C_n 本身也是一个对称操作。

为了进一步熟悉奇数阶非真轴，让我们以 S_5 为例，考虑这一类轴生成多少个不同的操作。这个序列开始于 S_5，S_5^2，S_5^3，$S_5^4\cdots$。利用前面拟定的关系和习惯，我们可以把这些操作按另一种方式写出如下：

$S_5=C_5$ 之后 σ（或 σ 之后 C_5）

$S_5^2=C_5^2$

$S_5^3=C_5^3$ 之后 σ

$S_5^4=C_5^4$

$S_5^5=\sigma$

$S_5^6=C_5$

$S_5^7=C_5^2$ 之后 σ

$S_5^8=C_5^3$

$S_5^9=C_5^4$ 之后 σ

$S_5^{10}=E$

$S_5^{11}=C_5$ 之后 σ

我们看到，从 S_5 到 S_5^{10}（一般从 S_n 到 S_n^{2n}），这些操作是各不相同的，但是从 S_n^{2n+1} 起开始重复这一序列。然而，在这十个操作中，有四个加上 E 只能用符号 S_5^n 表为单一的操作，其余五个则可以写为 C_5^n 或 σ。因此有些操作即使借连续使用 C_5^n 和 σ 可以完成它们，但除了用 S_5^n 之外，不能以任何方式表为单个操作。我们还看到，一般奇数 n 的元素 S_n 生成 $2n$ 个操作。

3.7 对称操作的乘积

在 3.3～3.6 各节中，我们曾多次讨论过如何表示一个对称操作继另一对称操作运用于分子的净效果，但讨论局限于有限范围。在本节中我们将涉及尽可能广的范围来讨论这个问题。首先确定一个“先完成 X 操作，然后完成 Y 操作，给出和完成单个操作 Z 相同的净效果”的

方便速记法。用符号把它表为

$$YX=Z$$

注意，应用操作的次序是从 *右到左* 写出它们的次序，即 YX 表示 X 先作用，Y 后作用。一般说来，不同的次序是有差别的，虽然有些情况没有差别。当序列 XY 的结果与序列 YX 的结果相同时，这两个操作 X 和 Y 称为 *可交换的*。一个对称操作产生了两个或多个其他操作连续运用的相同结果，通常就称这一操作是其他操作的 *乘积*。

寻求单个操作为两个其他操作乘积问题的一种处理方法是考虑一个坐标为 $[x_1, y_1, z_1]$ 的普通点。运用某一操作之后，这个点移动到坐标为 $[x_2, y_2, z_2]$ 的新位置；假若还要运用其他操作，它将重新被移动，因而现在它的坐标是 $[x_3, y_3, z_3]$。连续应用这两个操作的净效果是把这一点从 $[x_1, y_1, z_1]$ 移动到 $[x_3, y_3, z_3]$。现在我们寻找一步完成这一过程的方法。完成此过程的操作应是前两操作的乘积。

让我们通过证明以前所做的结论来说明这种方法，这个结论是，若有两个互成直角的二重轴，则必有与二者成直角的第三个轴。假设两个给定的轴与 x 和 y 轴重合，我们可以用 $C_2(x)$ 和 $C_2(y)$ 来标志它们。对普通点首先运用 $C_2(x)$，然后运用 $C_2(y)$，它们的坐标发生下列变换：

$$[x_1,y_1,z_1] \xrightarrow{C_2(x)} [x_1,-y_1,-z_1] \xrightarrow{C_2(y)} [-x_1,-y_1,z_1]$$

即 x_3 的数值是 $-x_1$，y_3 的数值是 $-y_1$，z_3 的数值是 z_1。若现在把 $C_2(z)$ 运用于普通点，它被移动到 $[-x_1, -y_1, z_1]$。因此我们可以写

$$C_2(y)C_2(x)=C_2(z)$$

由此可见，每当存在 $C_2(x)$ 和 $C_2(y)$ 时，必定也存在 $C_2(z)$，因为它是它们的乘积。

为什么存在两个对称元素就自动地要求第三个元素存在，作为第二个例子，考虑具有 C_4 轴和包含这个轴的一个平面的情况。我们已经看到，操作 C_4 将生成与第一个平面成直角的第二个平面。当存在 C_4 轴和一个这种平面时，则必定存在第二个也包含 C_4，并与第一个平面成 45°的平面，这一点虽然不太明显，但也是正确的。可以用方才用过的方法来证明。普通点 $[x_1, y_1, z_1]$ 通过 xz 平面的反映效果可以表为

$$\sigma(xz)[x_1,y_1,z_1] \rightarrow [x_1,-y_1,z_1]$$

而绕 z 轴顺时针方向的 C_4 转动，作用于该点的效果可表为

$$C_4(z)[x_1,y_1,z_1] \rightarrow [y_1,-x_1,z_1]$$

由这些关系可以决定依次应用 $\sigma(xz)$，然后，应用 $C_4(z)$ 的效果，即

$$C_4(z)\sigma(xz)[x_1,y_1,z_1] \rightarrow C_4(z)[x_1,-y_1,z_1] \rightarrow [-y_1,-x_1,z_1]$$

现在我们考虑通过平面 σ_d 反映这个点的效果，平面 σ_d 也包含 z 轴并平分 $+y$ 和 $-x$ 轴之间以及 $+x$ 和 $-y$ 轴之间的夹角。这一变换是

$$\sigma_d[x_1,y_1,z_1] \rightarrow [-y_1,-x_1,z_1]$$

我们看到

$$C_4(z)\sigma(xz)=\sigma_d$$

它意味着，$C_4(z)$和$\sigma(xz)$的存在，自动地要求存在σ_d。因此C_4转动从σ_d生成另一个通过第一和第三象限的σ_d'平面。最终的结果是，若有一个包含C_4轴的平面，自动地有四个为一组的平面。

用非常相似的方法可以证明，若$C_4(z)$和$C_2(y)$轴存在，则位于xy平面第一、三象限并与$C_2(y)$成45°的C_2轴也必定存在。这留作一道习题。

关于普通点移动的研究还可以用来说明交换关系，例如，$C_2(z)$和$\sigma(xy)$可交换。因此按照用$\bar{x}$代替$-x$，$\bar{y}$代替$-y$，$\bar{z}$代替$-z$的符号，我们可以写

$$C_2(z)[x,y,z]\rightarrow[\bar{x},\bar{y},z]$$
$$\sigma(xy)[x,y,z]\rightarrow[x,y,\bar{z}]$$
$$C_2\sigma[x,y,z]\rightarrow C_2[x,y,\bar{z}]\rightarrow[\bar{x},\bar{y},\bar{z}]$$

以及

$$\sigma C_2[x,y,z]\rightarrow\sigma[\bar{x},\bar{y},z]\rightarrow[\bar{x},\bar{y},\bar{z}]$$

我们也看到了在每种情况下乘积等价于i。

在只与C_2和C_4转动以及某种平面有关的以上诸例中，例如，由于绕x轴的二重转动，使$[x_1, y_1, z_1]$变为$[x_1, \bar{y}_1, \bar{z}_1]$的坐标变换，通过查看是十分明显的。绕$x$轴的四重转动把坐标变换到$[x_1, \bar{z}_1, y_1]$，也是明显的。通过查看还容易看出反演操作，$2\pi/2$或$2\pi/4$的非真转动以及$xy$，$xz$和$yz$平面或从这些平面转过45°的平面反映的效果。但是，转动$2\pi/n$或$m2\pi/n$，以及上面未提到的平面反映等更一般的对称操作所引起的变换，用上述简单方法和符号是不易掌握的。因此沿着这个方向的进一步的讨论，将运用一些几何方法，并且还要运用更有效的矩阵代数方法。这些将在第四章中介绍。

3.8 等价对称元素和等价原子

若一个对称元素A被一个操作变为元素B，这一操作是由第三个元素X所生成的，那么当然可以用X^{-1}把B变回为A。A和B两个元素称为等价的。若A还可以被变为第三个元素C，那么将也有一种把B变为C的方法，而A，B和C三个元素组成一个等价集合。一般说来，选择任一集合的对称元素，使每一成员通过某一对称操作的运用，可变为集合中的任何其他成员，此集合称为等价对称元素集合。

例如，在BF_3这一类平面三角形分子中，每个位于平面中的二重对称轴可借助对称操作转动$2\pi/3$或$2\times2\pi/3$移到与另一个二重轴相重合。因此所有三个二重轴称作相互等价。平面正方型AB_4分子的分子平面中有四个二重轴。其中两个（C_2和C_2'）沿着BAB轴，而其他两个（C_2''和C_2'''）平分BAB角。这一分子还包含四个对称面，其中每一个都垂直于分子平面，并包含一个二重轴。容易看出，通过绕四重轴的转动和所提到的对称面的反映，可以把C_2移到C_2'，C_2''移到C_2'''，或反之亦然，但无法把C_2或C_2'移到C_2''或C_2'''，或反之亦然。因此C_2和C_2'组成一组等价轴，而C_2''和C_2'''组成另一组等价轴。类似地，对称面中的两个彼此等价，但不与另外两个彼此等价的平面中的任一个等价。

和对称元素等价和不等价性的其他实例一样，我们可以指出，BF_3中所有垂直于分子平面

的三个对称面，以及 NH_3 的三个平面同是等价的，而 H_2O 中的两个平面却是不等价的。位于苯分子平面中的六个二重轴，可以划分为两组等价轴，一组包括那些横切相对碳原子的轴，另一组包括那些平分六边形对边的轴。

分子中等价原子是所有那些可被对称操作互相交换的原子。当然，等价原子必须是同种化学类型的。等价原子的例子包括甲烷、乙烷、苯或环丙烷中的所有氢原子，SF_6 中的所有氟原子和 $Cr(CO)_6$ 中的所有碳原子和氧原子。化学上全同，但分子环境不等价的原子的例子，是 PF_5 中位于顶点和位于赤道面上的氟原子，对于这种分子，不可能有交换这两种类型氟原子的对称操作。萘的 α 和 β 氢原子和碳原子是不等价的。环已烷的所有六个碳原子，在椅式构型中是等价的，但在船式构型中有四个与其余两个不同。

3.9　对称元素和对称操作之间的一般关系

这里我们介绍关于不同种类的对称元素和操作如何相互关联的一些极为普通而又有用的规则。处理方法是：某两个对称元素的存在要求其他元素存在，以及应用交换关系。某些叙述不给证明，努力去证明它们对读者是有益的。

乘积

(1) 两个真转动的乘积必定是一个真转动。因此，即使转动可由一些联合的反映所产生（见规则 2），反过来是不可能的。特殊情况 $C_2(x)C_2(y)=C_2(z)$ 已经在前面讨论过了(第 21 页)。

(2) 在相交成 φ_{AB} 角的平面 A 和 B 内的两个反映，其乘积是绕交线所定义的轴的 $2\varphi_{AB}$ 转动。最简单的证明是几何方法，如图 3.3 所示。显然，这一规则具有某种深刻的推论。若两个平面分开成 φ_{AB} 角，则要求存在一个 C_n 轴，$n=2\pi/2\varphi_{AB}$。这里 n 必须是一个整数，而且 C_n 轴将保证总共存在 n 个这样的平面。因此两个平面意味着构成 C_{nv} 群（参看下文）的操作的完整集合存在。

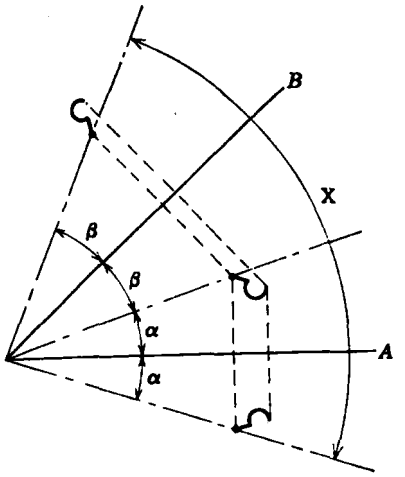


图 3.3　几何证明两个反映面 A 和 B 要求沿它们的交线存在一个 C_n 轴，$n=2\pi/2\varphi_{AB}$，$\varphi_{AB}=\alpha+\beta$，$X=\alpha+\alpha+\beta+\beta=2(\alpha+\beta)$. $\therefore X=2\varphi_{AB}$

(3) 若存在一个转动轴 C_n 和一个包含它的平面，则必存在 n 个被分开成 $2\pi/2n$ 角的平面。这是从规则 2 得出的推论。

(4) 绕相交成 θ 角的轴的两个 C_2 转动的乘积，是一个绕垂直于 C_2 轴平面的另一轴的 2θ 转动。这可以用类似于图 3.3 的图解从几何上予以证明。它还意味着一个 C_n 轴和一个垂直的 C_2 轴要求存在一组 n 个 C_2 轴，并由此生成我们即将认出的操作的 D_n 群。

(5) 一个偶数阶的真转动轴和一个垂直的反映面生成一个反演中心，即 $C_{2n}^n\sigma=\sigma C_{2n}^n=C_2\sigma=\sigma C_2=i$。类似地，$C_{2n}^n i=iC_{2n}^n=C_2 i=iC_2=\sigma$。

交换

下列各对称操作永远是可交换的：

(1) 两个绕同一轴的转动。

(2) 通过相互垂直的平面的反映。

(3) 反演和 任一 反映或转动。

(4) 绕相互垂直的轴的两个 C_2 转动。

(5) 转动和垂直于转动轴的平面反映。

3.10 对称元素和旋光异构

虽然我们已进行了惯例的实习——并且为了一般目的将继续这样做——在列举四种对称元素和操作 σ、i、C_n、S_n 时，我们应指出，原则上可以把名单缩减为只有 C_n 和 S_n 两种。一个反映操作可以看作是一个 S_1 操作，即（平庸）转动 $2\pi/1$ 与反映的合成。

操作 S_2 对于普通点 x，y，z 有如下效果。我们假设轴与笛卡尔坐标系的 z 轴重合，则反映组分通过 xy 平面发生

$$S_2(x,\ y,\ z)\equiv\sigma C_2(x,\ y,\ z)\rightarrow\sigma(\bar{x},\ \bar{y},\ z)\rightarrow(\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z})$$

但按定义下式也是正确的，即

$$i(x,\ y,\ z)\rightarrow(\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z})$$

因此 S_2 和 i 只是同一事物的两种符号。

所有我们要研究的对称操作都可以看作或是真转动或是非真转动。

与自身镜像 不 重叠的分子称为 不对称的。采用这一术语而不用非对称的，是因为后者在字义上意味着 没有 对称性；也就是说，不对称只适用于属于点群 C_1 的分子。所有非对称分子都是不对称的，但反过来是不正确的。不对称分子可能而且往往具有某种对称性。可以给出一个非常简单而紧凑的规则来描述分子对称性和不对称特征之间的关系：

没有非真转动轴的分子必定是不对称的。

因为非真转动轴包括 $S_1\equiv\sigma$ 和 $S_2\equiv i$，对缺少对称面或对称中心的分子，有关旋光性异构的较通俗（但不完整！）的论述包含在这一更一般的类型中。关于这一点，将对四甲基环辛四烯分子（第 40 页）加以较严格地研究。这一分子既不具有对称中心，又不具有对称面。它有一个 S_4 轴，并且观察表明它 可 和它的镜像相重叠。

为了说明这一规则的正确性，先证明如果存在一个 S_n 轴，则分子 不可能 是不对称的，即它必须有一个重叠镜像。

(1) 一个分子有一个且只有一个镜像。不论我们把镜面放在什么地方或怎样取向都没有差别；我们可以将它随心所欲地放置或取向。因而可令它通过分子。

(2) 若分子具有一个 S_n 轴，我们可以如此放置它，使它和产生 S_n 操作的反映部分所通过的平面相重合。若 S_n 轴是奇数阶的，纯反映操作（S_1 或 S_n^n）实际上就是一个对称操作。因而

分子显然和它的镜像相重叠。

(3) 若非真轴是偶数阶，并且 σ_h 不独立存在，反映将给出一个不与原始图象重叠的图象，但为了重合只需转过去 $2\pi/n$。整个分子的这一转动不改变它的结构，因而分子和它的镜像相重叠。

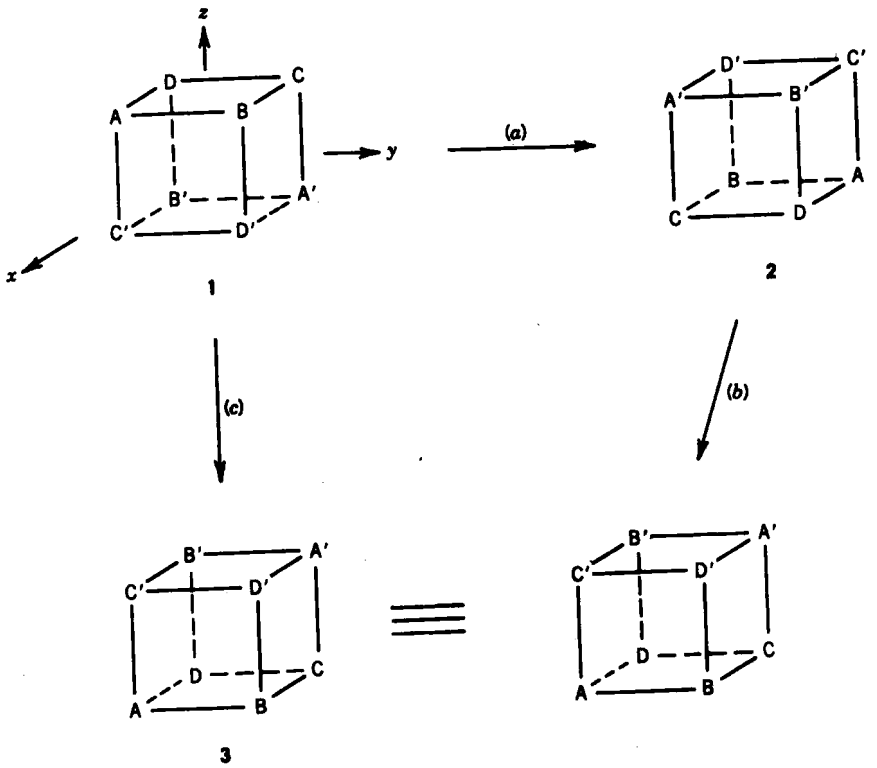


图 3.4　加标记的立方体 1 具有唯一的对称元素——反演中心。步骤（a）对 1 进行反演操作。步骤（b）绕 z 轴转动 π，这样一来，它在空间的取向使它恰好与 3 重合。加标记的立方体 3 是由垂直于 z 轴的平面中的反映，即步骤（c），而得到的 1 的镜像。

如果一个分子与其镜像相重合，该镜像将由分子所处的点群中的一个对称操作所产生。这对所有具有 S_n（n 奇数阶轴）的点群是显然的，因为这些群本身具有 σ 操作。

对于 $S_2 \equiv i$ 的特殊情况，镜像产生于反演操作，但必须转动 180°才能使它与原始情况具有准确的反映关系。这可以从图 3.4 中看出而且可以利用坐标变换矩阵方便地表示出来（不熟悉矩阵代数的读者可参看附录 I）。如此，我们用下列的第一个矩阵表示操作 $S_2 \equiv i$，第二个矩阵表示绕 z 轴转动 π。它们的乘积见第三个矩阵，这个乘积清楚地描述了在垂直于 z 轴的镜面中的反映过程。由于 i 操作产生一个与原始情况不可区分的分子，而转动 π 不能改变这种不可区分性质，显然，对称操作 i 生成一个与原始情况相重叠的镜像。

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

现在我们来看其余的情况，即只有大于或等于 4 的偶数阶 S_n 轴的情况。实际上只有 S_4 可能遇到，虽然已经知道一些罕见的 S_6 和 S_8 的例子。我们将分析一种特殊情况，但显然这种分析容易适用于所有 S_n（n 为偶数）轴。下面给出描述分子中任一点（x，y，z）绕 z 轴的 S_4 转动动作的矩阵。如果这一矩阵乘以真转动 $\pi/2$ 的矩阵，则得到在垂直于 z 轴的镜面的反映矩阵。如此，S_4 操作使分子转换成它的重叠镜像。对属于 S_4 点群的 1,3,5,7-四甲基环辛四烯的特殊情况，形象地绘于图 3.5 中。

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

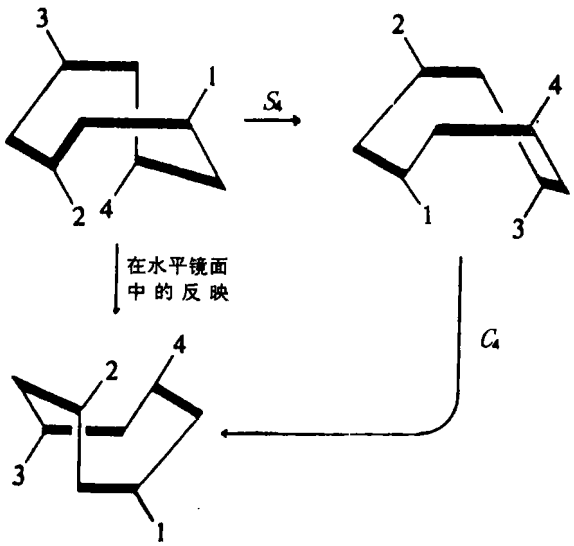


图 3.5 图形表示，属于 S_4 点群的 1,3,5,7-四甲基环辛四烯被 S_4 操作转换成它的镜像。S_4 操作的直接结果需要转动 90°才能与左下方的镜像重合。

最后，我们看下面的原理：如果分子 没有 S_n 轴，它 不能 与其镜像重叠。一个分子的对称群必须包含能把分子转换成与原始情况不可区分的 每个 操作。如果其镜像是不可区分的，那么它必须至少产生于一个对称操作。我们已经证明，所有 非真转动轴生成产生重叠镜像的诸操作。然而真转动不能产生任何镜像，因为所有的真转动单独进行或与其他操作联合进行都使分子在空间中重新取向。如果分子具有重叠镜像，它必须属于至少包含一个能实现镜像重叠的操作的对称群，而只有某种 S_n 操作能做到这一点。因此，如果分子属于没有 S_n 操作的对称群，即属于只包含真转动的群，它的镜像必定是不重叠的。

有没有例外？

对上述有关不对称分子的规定没有真正的例外，但当我们处理的分子中可能发生内部的重排时，例如由绕键的转动引起的重排，这些规定不可能从化学的观点说明全部情况。这种情况是罕见的，但我想提出一种在化学文献中已经存在好几年的情况［参看 K. Mislow，R.

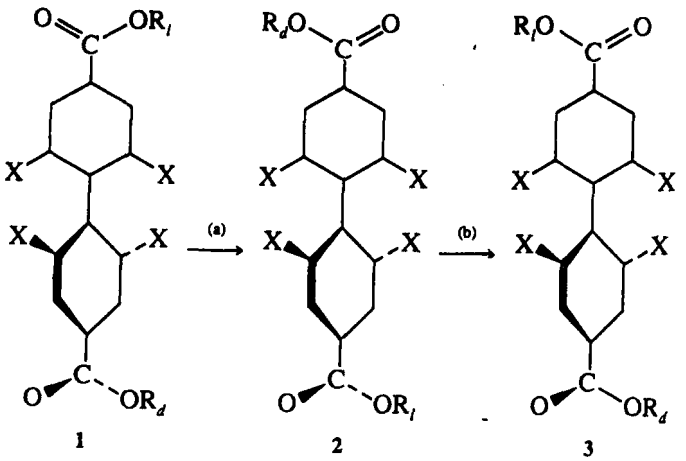


图 3.6 结构 **1** 是经实验证明为旋光无活性的分子，但它是不对称的。步骤（a）是 **1** 在垂直于纸面的垂直镜面中的反映。步骤（b）镜像 **2** 被垂直地颠倒过来并转动，使 **3** 的下半部与 **1** 的下半部重合。

Bolstad，*J. Am. Chem. Soc.*，**77**，6712（1955）]。已经正确地指出，图 3.6 中的化合物 **1** 是"旋光无活性和构型纯的"即使它的"单个的分子是非对称的"。然而这个分子是不对称的，如图 3.6 中的图形所明确显示的：分子 **2** 是 **1** 的镜像，而 **3** 只是上下两部分颠倒过来并按顺时针方向转动 90°。这使 **3** 的下半部与 **1** 的下半部重合，但上半部 不 重合。简言之，**1** 与其镜像 不 重合，**1** 和 **3** 组成一对不对称的分子。

1（和与之相同的 **3**）不是旋光活性的理由是因为绕一个 C—C 键的内旋转能使 **1** 和 **3** 相互转换。虽然从 化学的角度 看它是重要的，但它与这些分子对称性质的数学问题毫不相干。

NRR′R″型氨的旋光异构体不能分离的事实是同一种类型的非真实的"例外"。这种分子的确是不对称的。旋光异构体不能分离的唯一理由是它们的内部结构不是刚性的。此例中不存在分子内旋转，但有伞形反演，它可以使两个不对称的异构体相互转换。

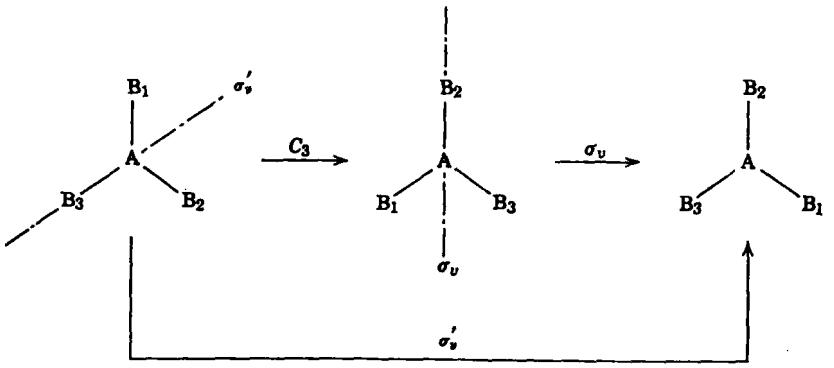
3.11 对称点群

假设我们通过查看，已经编出了一个给定分子所具有的全部对称元素表，那么我们可以列出每个元素所产生的全部对称操作。本节的第一个目的是论证 对称操作 的这种 完整 表格，满足数学群四准则。确定这一点后，我们就可自由地运用有关群性质的一些原理来帮助处理分子对称性问题。

首先，我们详细说明对于一个具体分子，对称操作的 完全 集合的意义。完全集合是这样一种集合，其中两个操作的每个可能的乘积也是集合中的一个操作。作为一个例子，让我们研究一组可以作用于平面型 AB_3 分子的操作。它们是 E，C_3，C_3^2，C_2，C_2'，C_2''，σ_v，σ_v'，σ_v''，σ_h，S_3 和 $S_3^5$①。显然不可能有其他的对称操作。若如图所示把 B 原子编号，我们可以逐一求出所

① 原著误为 S_3^2，显然 $S_3^2=C_3^2$——译者注。

有的二元乘积，例如：



由此我们看到，$\sigma_v C_3 = \sigma_v'$。按这种方法继续下去，我们可以核对所有的组合，并且将发现所得到的集合的确是完全的。这可以作为一道有益的习题。

现在我们可以看到，因为按上述意义所定义的操作集合是完全的，假若将两个对称操作的组合定律依次应用于这些操作，那么这一集合满足数学群的第一个要求。

第二个要求——必须存在一个群元素E，对于群中每个其他元素，例如X有$EX = XE = X$——也显然得到满足。E是完全不动的“操作”或一系列操作的结果使分子处于原始构型（如σ^2，C_n^n）我们始终称它为恒等元素。

结合律对于对称操作的乘积显然是成立的。

最后一个要求，即每个群元素有逆元素也得到满足。对于一个由对称操作所组成的群，我们可以定义给定操作之逆为第二个操作，它准确地消除了给定操作的作用。用比较含混的术语，一个操作R的逆操作S必须使$RS = SR = E$。让我们考虑各种类型的对称操作。对于平面中的反映σ，逆操作显然是σ本身：$\sigma \times \sigma = \sigma^2 = E$。对于真转动$C_n^m$，逆操作是$C_n^{n-m}$，因为$C_n^m \times C_n^{n-m} = C_n^n = E$。对于非真转动$S_n^m$，逆操作与$m$和$n$是奇数或是偶数有关，但对四种可能情况的每一种都存在逆操作。当n是偶数时S_n^m的逆操作是S_n^{n-m}，而不论m是偶数或奇数。当n是奇数m是偶数时，$S_n^m = C_n^m$，它的逆操作是C_n^{n-m}。对于n和m都是奇数的S_n^m，我们可以写$S_n^m = C_n^m \sigma$。逆操作应该是乘积$C_n^{n-m}\sigma$，等于$C_n^{2n-m}\sigma$，并且依次可以写成单一操作S_n^{2n-m}。

我们已经证明了对称操作的完全集合组成群。现在将系统地考虑，从对称操作的各种可能的集合将得到何种类型的群。

在除E外没有其他对称操作的平庸情况下，我们有一个称为C_1的一阶群①

其次让我们考虑一种分子，它的唯一对称元素是一个平面。这种元素只生成两个操作，即σ和$\sigma^2 = E$。因此这个群是二阶的。其通常采用的符号是C_s。还可能有一种分子，它的唯一的对称元素是一个反演中心。反演中心生成的仅有操作是i和$i^2 = E$。我们又有一个二阶群，这个群通常表为C_i。

---

① 这一符号以及将介绍的对称群的其他符号，例如C_n，D_n，C_{nh}，C_{nv}，D_{nh}，D_{nd}，…，按照它们的发明者命名为 *熊夫里符号*。对称群也经常称为 *点群*，因为所有对称元素在分子中相交于一点，这个点任何对称操作都不能使它移动。还有称为 *空间群* 的对称群，它包括含有平移运动的操作。后者将在第十一章中讨论。

现在考虑唯一的对称元素是一个真轴 C_n 的情况。它生成一组操作 C_n，C_n^2，C_n^3，…，$C_n^n=E$。因此具有 C_n 作为自身唯一对称元素的分子应该属于 n 阶群，表为 C_n。应该指出，C_n 群是一个循环群（见 2.2 节），因而也是一个阿贝耳群。

当存在一个非真轴时，必须考虑它是偶数的还是奇数的。当 S_n 轴属于偶数阶时，它所生成的操作群称为 S_n，并由 n 个元素 E，S_n，$C_{n/2}$，S_n^3，…，S_n^{n-1} 组成。S_2 群是一个特殊情况，因为如前面所指出的，对称元素 S_2 等价于 i。因此称为 S_2 的群，实际上就是 C_i。由一个 S_n 轴所生成的操作所组成的群，已经指出当 n 是奇数时，应该由包括 σ_h 和由 C_n 所生成的操作的 $2n$ 个元素所组成，按习惯这种群表为 C_{nh}。这个符号强调有一个 C_n 轴和一个水平面。这些对称元素的组合当然意味着存在 S_n，正如 S_n（n 是奇数）意味着存在 C_n 和 σ_h 一样。不久即将更加详细地讨论 C_{nh}群。

其次我们考虑当存在两个或两个以上对称元素时，所产生的群。将把讨论分为两部分进行。首先研究，高于二阶的轴不多于 一个 的情况。然后，在下节中将研究由多个高阶（$n>2$）轴所产生的群。在每一部分里，我们将系统地进行讨论，它有力地说明所有可能性均被概括，尽管实际上没有严格证明。

我们已经看到，若分子具有一个真轴 C_n 和一个垂直于它的二重轴，则必须有 n 个这样的二重轴。n 个操作 E，C_n，C_n^2，…，C_n^{n-1} 加上 n 个二重转动组成对称操作的完全集合，这一点通过实际作出所有二元乘积就可证明。于是，这个群总共由 $2n$ 个元素组成。群的符号是 D_n。

现在开始把更多的对称元素加到 C_n 轴上。我们考虑（1）把不同种类的对称面只加到一个 C_n 轴上，（2）把一些对称面加到一组对称元素上，其中包含 C_n 轴和垂直于它的 n 个 C_2 轴。在这个研究过程中，对于各种对称面给以某种符号是有益的。在定义这些符号时，我们认为被称为主轴或参考轴的 C_n 轴的方向应该是 垂直的。因此垂直于这个轴的对称面被称为水平面，用 σ_h 表之。包含 C_n 轴的平面，一般称为垂直面，但实际上有两种不同的类型。在一些分子中所有垂直面都是等价的，用符号 σ_v 表示。在另一些分子中，可能有两组不同的垂直面（如在 $PtCl_4^{2-}$中；见第 22 页），在这种情况下，一组平面称为 σ_v，另一组称为 σ_d，d 表示二面。在遇到时，最好更全面地讨论一下它们的差别。

若把一个水平面加到 C_n 轴上，我们就把最初含有 n 个操作 C_n，C_n^2，…，E 的群扩展为包含所有乘积 σ_hC_n，$\sigma_hC_n^2$，$\sigma_hC_n^3$，…，$\sigma_hE=\sigma_h$，总共得到 $2n$ 个操作。现在操作 $\sigma_hC_n^m=C_n^m\sigma_h$，因为 σ_h 只作用在一个点的 z 坐标上，C_n^m 却只作用到它的 x 和 y 坐标上，所以完成 σ 和 C_n^m 的次序是无关紧要的。除此之外，所有 σC_n^m 类型的新操作都可以表为单一操作，即非真转动。容易证明，$2n$ 个操作的新集合是一个完全集合，因而组成一个群。这种群的一般符号是 C_{nh}。

让我们继续考虑把一个垂直面加到 C_n 轴上的结果。首先回忆一下（3.5 节），当 n 是奇数时，由 C_n 所生成的操作要求 n 个这种垂直面的完全集合存在。所有这些平面自然都称为垂直面并用符号 σ_v 表示。但当 n 是偶数时，我们已经看到（3.5 节），作为 C_n 轴的直接结果，只有 $n/2$ 个同类平面存在。然而，我们还证明过（3.7 节），由于各种乘积 $C_n^m\sigma_v$，还必须存在另一组 $n/2$ 个垂直面。第二组中的这些垂直面通称二面平面，用 σ_d 表之，因为它们平分 σ_v 集合的成员之间的二面角。显然，哪一组被看作是垂直的，哪一组被看作是二面的是完全随意的。不论 n 是偶数或是奇数，由 C_n 和所有 σ 产生的一组操作构成一个完全集合，这样的群称为 C_{nv}。

现在我们可以自然地问道，当把一个水平面和一组 n 个垂直面同时加到 C_n 上，将发生什

么。这给出一个称为 D_{nh}的群，我们将用不同的方法来研究它。

考虑把一个 σ_h 加到 D_n 群中的结果。所生成的群用 D_{nh}表示。必须首先考虑 σ_h 和由 C_2 轴与 C_n 轴生成的操作的所有乘积。假设我们如此选择一个坐标系，使 C_n 轴和 z 轴重合，C_2 轴之一，$C_2(x)$和 x 轴重合。对于普通点 $[x, y, z]$，可以把绕 $C_2(x)$轴的转动继以 σ_h 的作用表示如下：

$$[x,y,z] \xrightarrow{C_2(x)} [x,\bar{y},\bar{z}] \xrightarrow{\sigma_h} [x,\bar{y},z]$$

对于同一点，在 xz 平面中的反映效果是

$$[x,y,z] \xrightarrow{\sigma(xz)} [x,\bar{y},z]$$

因此我们可以写

$$\sigma_h C_2(x) = \sigma(xz) = C_2(x)\sigma_h$$

此处第二个等式仅表示转动和 σ_h 可交换，这一点前面已经证明是普遍正确的。显然，由此可推知，若有一个 C_2 轴位于垂直的对称面中，则所有其他 C_2 轴也必须如此。因而必须有一组 n 个 σ_v 操作。现在用 σ_h 左乘上一等式，得

$$\sigma_h\sigma_h C_2 = \sigma_h\sigma_v = C_2$$

于是看到，所有 σ_h 和 σ_v 的乘积都是 C_2。因此也可以把同时存在 C_n，σ_h 和一些 σ_v 看作是 D_{nh}群存在的标准。我们代之以把同时存在 C_n，nC_n 和 σ_h 当作标准，仅仅是习惯上的理由，而不是由于任何数学上的要求。

我们现在已经证明，D_{nh}群的操作包括 E，$n-1$ 个绕 C_n 的真转动，n 个在垂直面中的反映 σ_h 和 n 个绕 C_2 轴的转动。然而，这 $3n+1$ 个操作还没有组成完全集合。将会发现，乘积 $C_n^m\sigma_h = \sigma_h C_n^m$ 是 $n-1$ 个附加操作，它们全都是非真转动。对于 n 为偶数的一般情况，我们得到一些新的操作：S_n，$S_{n/2}$，…，i $(=C_n^{n/2}\sigma_h)$，…，$S_{n/2}^{n-1}$，S_n^{n-1}。例如，在 D_{6h}群中，我们有 S_6，S_3，i，$S_3^5$①和 S_6^5。当 n 是奇数时，在一般情况下，除了 S_n^n $(=\sigma_h)$ 之外，我们得到如下 $n-1$ 个非真转动：S_n，S_n^3，S_n^5，…，S_n^{2n-3}，S_n^{2n-1}；当 m 是偶数时，显然所有的 S_n^m 或是 E 或是一个真转动，这一点我们已经认识到了。因而在 D_{nh}群中总共有 $4n$ 个操作。系统地审查，证明这个集合是完全的。

我们下一个即最后一个任务是考虑把一组二面平面 σ_d 加到 C_n 和 n 个 C_2 上的效果。它们是平分相邻的一对 C_2 轴间夹角的垂直面。由这些对称元素的组合所生成的群用 D_{nd}表示。一个 σ_d 和各种 C_n^m 操作的乘积是所有其他的 σ_d 操作。但在各种 $\sigma_d C_2$ 类型的乘积中，有一组由与 C_n 共线的 S_{2n}轴所生成的 n 个新操作。现在这 $4n$ 个操作组成完整的 D_{nd}群。

线型分子

线型分子构成一种略为特殊的情况，虽然它们的可能点群和刚刚制定出来的方案密切相关。任何线型分子都具有一个与全部核重合的对称轴，这个轴的阶是∞，即绕该轴转动任意角度都构成对称操作。此外，任何包含分子的平面都是对称面。这种平面有无穷多个，它们

① 原著误为 S_3^3——译者注。

全都沿分子轴相交。从这一点出发，我们刚好有两种可能性：(1) 分子为 OCO，NCCN 等类型，它们由等价的两半所组成，或 (2) 为 NNO，HCN 等类型，不由等价的两半所组成。

第一种情况，两半的等价意味着任何垂直平分分子轴的线都是 C_2 对称轴；有无穷多个这种 C_2 轴。两半分子的等价还意味着有一个垂直于分子轴的对称面。由于绕唯一的垂直轴 C_∞ 有无穷多个转动，还有无穷多个垂直于 C_∞ 的 C_2 轴，以及一个水平的对称面，这个群很合理地表为 $D_{\infty h}$。

对于不是由等价的两半组成的线型分子，仅有的对称操作是绕 C_∞ 轴的转动和在一些垂直面中的反映。这个群称为 $C_{\infty v}$。

3.12　多重高阶轴的对称性

到目前为止，我们已经考虑了怎样系统地建立对称操作群，即从一个真转动轴（参考轴）和由它生成的一些操作（C_n）开始，然后对这个群（一个纯转动群，C_n）附加由对称面和二重轴生成的对称操作。我们还没有研究把另外的高阶轴附加到由一个高阶轴（$n>2$）所生成的操作上的可能性。这是现在要研究的课题。

业已弄清，实际上没有很多的可能性（估计只有七种），但其中几个属于我们在自然界中遇到的最重要的点群，因此它们是值得仔细研究的。解决这一课题的有趣而系统的方法是认清包含一些等价相交高阶轴的群可以借多面体表示，多面体具有垂直于这种高阶轴的表面。例如，具有四个等边三角形表面的四面体，必定有四个等价相交的 C_3 轴。首先提出一个所有这类多面体的示范性完整表，然后系统地考虑它们的对称群和所有保留多重轴的子群，我们可以预期得到一个含有多重高阶轴的对称群的完整表。

五个柏拉图体

为完成上面的计划，我们研究正多面体，有时称为柏拉图体，它们有五个。所谓的正多面体指的是这样一种多面体：

(1) 多面体的表面都是一些正多边形（即，等边三角形、正方形、正五边形、正六边形等等）并且彼此等价；

(2) 多面体的角顶都等价；而且

(3) 多面体的棱边也等价。

所说的“等价”照例指的是通过对称操作是可交换的。五种正多面体已经被画出来，连同它们的主要特征列于表 3.2 中。

我们的第一个任务是证明这五个柏拉图体实际上代表了所有的可能性。这一点是非常容易做到的。

为了构成一个多面体，三个或三个以上所要求的表面必须相遇于一点，以便得到一个闭合的三角锥形（非平面形）排列。利用等边三角形，我们有如下的可能性：

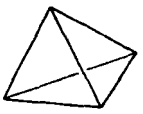
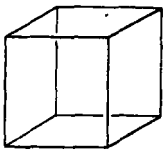
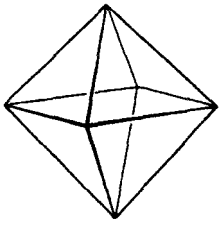
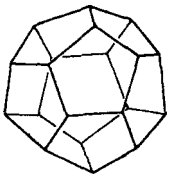
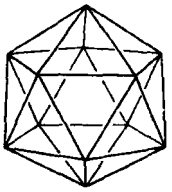
(1) 三个三角形共用一个公共角顶。

(2) 四个三角形共用一个公共角顶。

(3) 五个三角形共用一个公共角顶。

若六个等边三角形共用一个公共角顶，围绕角顶的各角之和为 6×60°= 360°。这种排列是平面形，因而不能形成正多面体的一部分。显然，所列举的三种可能性给出了四面体，八面体和二十面体，如表 3.2 所示。

表 3.2 五种正多面体或柏拉图体

	四面体 表面：4 个等边三角形 角顶：4 棱边：6
	立方体 表面：6 个正方形 角顶：8 棱边：12
	八面体 表面：8 个等边三角形 角顶：6 棱边：12
	十二面体 表面：12 个正五边形 角顶：20 棱边：30
	二十面体 表面：20 个等边三角形 角顶：12 棱边：30

对于下一个更高的正多边形，即正方形，只有一种可能性，即三个正方形具有一个公共角顶，由此产生一个立方体。具有一个公共角顶的四个正方形必定完全位于一个平面中。

用正五边形（内角 108°）组成多面体只有一种可能性，即三个五边形相遇于一个公共角顶（3×108°=324°），因为四个或四个以上的五边形不能适当地合在一起（4×108°=432°）。这仅有的五边形连接复制产生一个十二面体。

用六边形没有办法构成一个正多面体，因为三个共用一个角顶的六边形恰好位于同一平

面中。对于所有更高的多面体，不可能恰好有三个六边形恰当地合在一个公共角顶上。

因此，显然这五种柏拉图体是仅有可能的多面体。现在让我们来研究它们，看看对于每一种可以完成什么对称操作。

检查 四面体（见图 3.7）发现如下对称元素和操作：

(i) 与 x，y 和 z 轴重合的三个 S_4 轴。其中每个都生成操作 S_4，$S_4^2=C_2$ 和 S_4^3。

(ii) 与 x，y 和 z 轴重合的三个 C_2 轴，其中每个都生成一个 C_2 操作，但这些操作已被 S_4 所生成。

(iii) 四个 C_3 轴，其中每个都通过一个顶点和相对的表面中心。它们每个都生成 C_3 和 C_3^2 操作，即，总共八个操作。

(iv) 六个对称面，其中每个生成一个对称操作。

于是，操作的完全集合由下列按类列出的 24 个操作组成（将在 3.13 节中解释）：

$$E,\ 8C_3,\ 3C_2,\ 6S_4,\ 6\sigma_d$$

这个群称为 T_d。

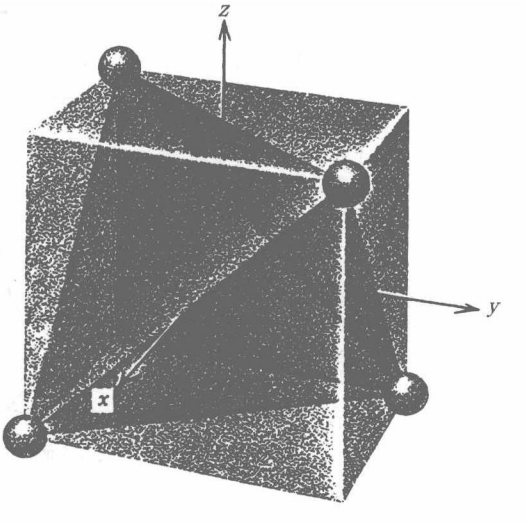


图 3.7　在立方体内的四面体，该立方体显示一组笛卡尔轴

八面体 具有下列对称元素和操作：

(i) 三个 S_4 轴，每个通过一对相对的顶点。每个生成操作 S_4，C_2，S_4^3。

(ii) 三个与 S_4 共线的 C_2 轴。所生成的 C_2 操作已在 (i) 中说过了。

(iii) 三个与 S_4 和 C_2 共线的 C_4 轴。每个生成一组操作 C_4，C_2 和 C_4^3，但只有 C_4 和 C_4^3 是新的。

(iv) 六个平分相对棱边的 C_2' 轴。每个生成一个 C_2' 操作。

(v) 四个 S_6 轴，每个通过一对相对的三角形表面中心。每个生成一组操作 S_6，C_3，i，C_3^2，C_6^5。

(vi) 四个与 S_6 共线的 C_3 轴。每个生成两个操作 C_3 和 C_3^2，它也被共线的 S_6 生成。

(vii) 一个反演中心，它生成一个操作 i，这个操作也被每个 S_6 轴生成。

(viii) 三个对称面，它们每个通过六个顶点中的四个。每个生成一个操作 σ_h。

(ix) 六个对称面，它们通过两个顶点并平分相对的棱边。其中每个生成一个操作 σ_d。

于是，这些操作的完全集合由下列按类划分的 48 个操作组成（将在 3.13 节中解释）：

$$E,\ 8C_3,\ 6C_4,\ 6C_2,\ 3C_2(=C_4^2),\ i,\ 6S_4,\ 8S_6,\ 3\sigma_h,\ 6\sigma_d$$

这个群称为 O_h。

通过观察将证明，立方体 恰好具有与八面体相同的对称操作集合，它也属于点群 O_h。值得指出，立方体和八面体是非常紧密地联系着的。每一个都可以通过切掉另外一个的角得到，如图 3.8 所示的从立方体到八面体的转化。在一个立方体中，各表面被 C_4 轴贯穿，各角顶被

C_3 轴贯穿；在八面体中，角顶位于 C_4 轴上，表面被 C_3 轴贯穿。当三角形表面刚刚相遇时，作为一个中间体所得到的非正多面体称为 立方八面体。它也具有 O_h 对称性，如同在图 3.8 的意义上，每个过渡于立方体和八面体间的多面体一样。立方八面体在自然界出现在某些硼化物中的 B_{12}笼，它与二十面体之间存在一个有趣的关系（参看习题 B3.1）。

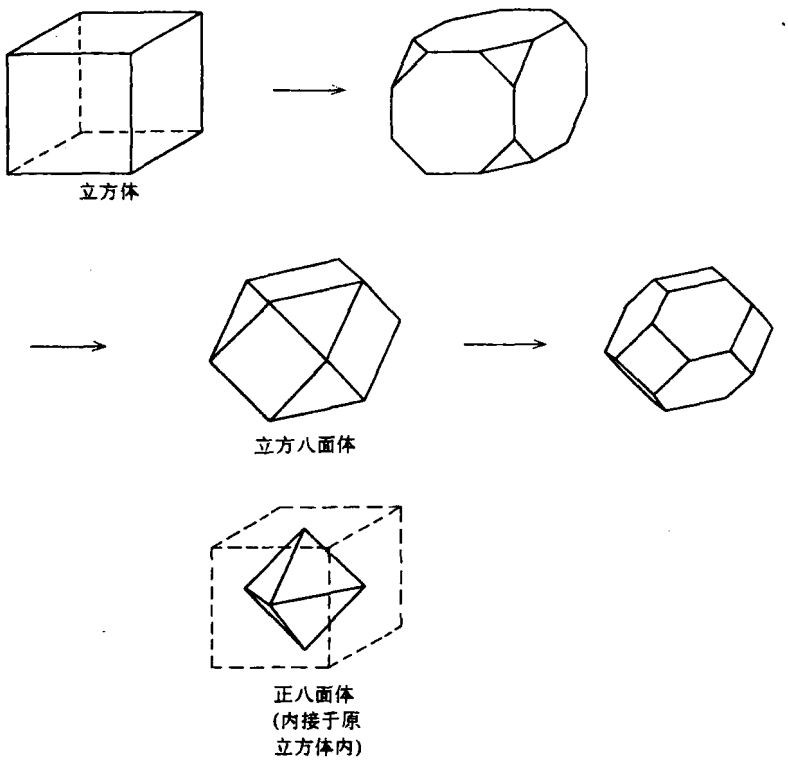


图 3.8 从立方体到八面体即立方八面体的转化

最后我们转到五边形的 十二面体 和 二十面体。这两种多面体具有相同的对称性。它们彼此之间的关系与立方体和八面体之间的关系一样。其对称元素和操作如下：

(i) 每个多面体有一组六个 S_{10}轴。在十二面体中，它们贯穿相对的一对五边形表面；在二十面体中它们贯穿相对的角顶。每个 S_{10}轴生成这些操作：S_{10}，$S_{10}^2=C_5$，S_{10}^3，$S_{10}^4=C_5^2$，$S_{10}^5=i$，$S_{10}^6=S_5^3$，S_{10}^7，$S_{10}^8=C_5^4$，S_{10}^9，E。

(ii) 每个多面体有十个 S_6 轴。在十二面体中它们贯穿相对的一对角顶；在二十面体中它们贯穿一对相对的表面。其中每个生成这些操作：S_6，$S_6^2=C_3$，$S_6^3=S_2=i$，$S_6^4=C_3^2$，S_6^5，E。其中的 i 和 E 前面已经提到过。

(iii) 有六个与 S_{10}轴共线的 C_5 轴。它们生成 C_5，C_5^2，C_5^3，C_5^4 操作，这些操作在 S_{10}中已经计算过。

(iv) 有十个与 S_6 轴共线的 C_3 轴。它们生成 C_3 和 C_3^2 操作。这些操作已在 S_6 中计算过。

(v) 有十五个 C_2 轴，它们在每种情况下等分相对的棱边。它们生成十五个 C_2 操作。

(vi) 有十五个镜面，每个包含两个 C_2 轴和两个 C_5 轴。它们生成十五个反映操作。

总共有 120 个操作，它们组成下列的类：

$$E,\ 12C_5,\ 12C_5^2,\ 20C_3,\ 15C_2,\ i,\ 12S_{10},\ 12S_{10}^3,\ 20S_6,\ 15\sigma$$

由它们组成的群称为 I_h。

通过直接观察五个正多面体，我们已经发现了三个点群：T_d，O_h，I_h。但还有另外一些点群，将从这些点群中直接得到。如前面所指出的（23 页），转动的乘积只能是转动。因此有*纯转动群*。若从任一包含反映的群中除去反映和它们与真转动的所有乘积，将剩下一个只包含真转动的子群。

因此 T_d 群有一个 12 阶的纯转动子群 T。它由下列的类组成：

$$E,\ 4C_3,\ 4C_3^2,\ 3C_2$$

O_h 群有一个 24 阶的纯转动子群 O。它由下列的类组成：

$$E,\ 6C_4,\ 3C_2(=C_4^2),\ 8C_3,\ 6C_2$$

I_h 群有一个由下列 60 个操作组成的纯转动子群 I：

$$E,\ 12C_5,\ 12C_5^2,\ 20C_3,\ 15C_2$$

最后还有一个称为 T_h 的群。把包含一对 C_2 轴的一组平面 σ_h（与平面 σ_d 相反，它包含一个 C_2 轴并二等分一对 C_2 轴，故给出 T_d）加到 T 上可以得到这个群。当这些平面和 T 的操作的所有不同乘积都被一一列举，并集合成类时，我们得到

$$E,\ 4C_3,\ 4C_3^2,\ 3C_2,\ i,\ 4S_6,\ 4S_6^5,\ 3\sigma_h$$

现在我们总共有下列七个包含多重高阶轴的群：

T	O	I
T_h	O_h	I_h
T_d		

根据我们求得这些群所用的系统方法，显然这是一个完整无遗的表。

3.13 对称操作的类

在 2.4 节中引入了群元素类的概念。这一概念被用来研究对称群。如我们在第四章中将要看到，在按群元素归并为类写出所谓群的特征标表时，是方便而合乎习惯的，因为由特征标表所概括的性质中，它们都表现为等同的。本节的目的是阐明把对称操作整理成类的格式和讨论类的几何意义。

当然，在 2.4 节中提出的类的一般定义和群元素分类方法完全适用于一个对称群。例如，让我们考虑 C_{4v}群。当存在对称元素 C_4 和 σ_v 时，产生这些操作的 C_{4v}群。在这些对称元素所生成的完全集合中有八个操作，即：E，C_4，$C_4^2=C_2$，C_4^3，$2\sigma_v$，$2\sigma_d$。两个 σ_v 是相互垂直并沿着 C_4

轴相交的平面，两个 σ_d 也是一样。σ_d 和 σ_v 成 45° 角(见图 3.9)。利用前面所阐明的确定对称操作乘积的方法，可以造出这个群的乘法表。

然后，利用这个表去完成所有可能的相似变换，我们发现有下列各类：

$$E$$
$$C_4,\ C_4^3$$
$$C_2$$
$$\sigma_v^{(1)},\ \sigma_v^{(2)}$$
$$\sigma_d^{(1)},\ \sigma_d^{(2)}$$

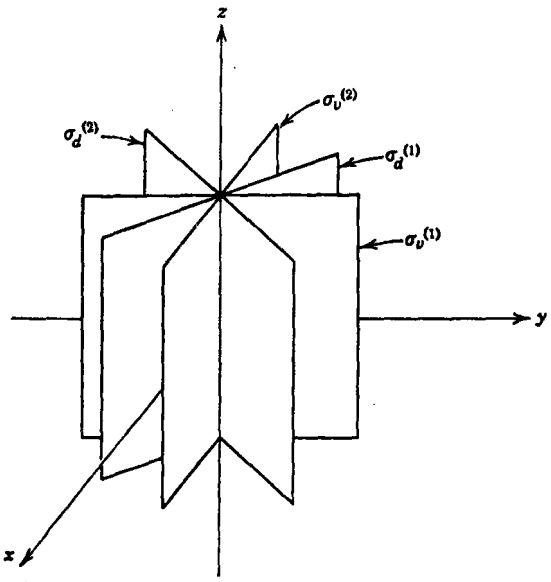
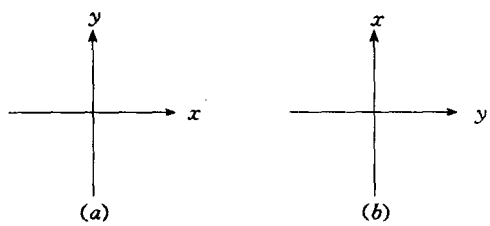


图 3.9 C_{4v}中 σ_v 和 σ_d 的关系

可以附带指出，这一结果为下列事实提供了一个很好的例子，虽然所有类的阶必须是群阶的整除数，但群阶的 所有 整除数不一定代表类的阶。我们知道 4 是 8 的一个整除数，但在这个群中并没有 4 阶的类。

对称群的类具有几何意义，可以叙述如下：两个操作中的一个可被新坐标系中的另一个替换时，这两个操作属于一类，新坐标系是借助一个对称操作实现的。这一规则中楷体字部分是十分重要的。让我们考虑 C_{4v}群和它的子群 C_4 看看这意味着什么。比方说，C_4^3 操作把分子中的每一点都按顺时针方向移动了 $3\times 2\pi/4$。然而，这和把每一点按逆时针方向移动 $2\pi/4$ 是一回事。因此，我们暂时设想 C_4 操作是顺时针方向移动 $2\pi/4$，而 $C_4'=C_4^3$ 是逆时针方向转动 $2\pi/4$。现在假设我们所用的坐标系是 (a)，则顺时针方向的转动 $2\pi/4$ 把一个点 $[x, y]$ 变为 $[y, -x]$，同时逆时针方向的转动 $2\pi/4$，把 $[x, y]$ 变为 $[-y, x]$。用符号表为



$$C_4(z)[x,y]\rightarrow[y,-x]$$
$$C_4'(z)[x,y]\rightarrow[-y,x]$$

而在坐标系 (b) 中 C_4（顺时针方向）和 C_4'（逆时针方向）的效果是

$$C_4(z)[x,y]\rightarrow[-y,x]$$
$$C_4'(z)[x,y]\rightarrow[y,-x]$$

简言之，在坐标系 (b) 中 C_4 和 C_4' 的作用从 (a) 中互换得到。现在（这是重点）在 C_{4v} 群中有一对称操作能把坐标系 (a) 变成坐标系 (b)，它就是 $\sigma_d^{(2)}$。因此在 C_{4v}群中，C_4 和 $C_4'=C_4^3$ 在同一类中。然而，在 C_4 群中（它只包含操作 E，C_4，C_2，C_4^3），它们不在同一类中，因为那四个操作中任何一个都不具有把坐标系 (a) 变换为坐标系 (b) 的效果。当然，因为 C_n

群是循环群，因而也是阿贝耳群，我们可以看到，所有的操作必定在不同的类中，因为阿贝耳群的每个操作都只和它自身共轭。

再回到C_{4v}群，我们注意到，C_2自成一类。这是建立在几何基础上的，因为，显然不可能有这种挪动坐标系的方法，使转动180°的效果可由转动90°或任一种反映来产生。此外，σ_v和σ_d也形成单独的类。只有转动$2\pi/8$可以把坐标系的取向变成一个新的，其中σ_d可以完成σ_v在旧取向中所完成的操作，而转动$2\pi/8$不是群的对称操作。

可能直观地意识到，在群中，操作的类和等价操作的各种集合之间有密切的关系。实际上，*类直接对应于等价操作的集合*。原因很容易看出。A和B两个操作同属一类的几何标准是有第三个操作C，它应用于坐标系上，使变换后坐标系中的操作B与原始坐标系中的操作A类似。与此同时，我们说，操作A和B是等价的，假若把操作C应用于操作A和B，使其中的一个变换成为另一个（在同一坐标系中）。所谓把操作C应用于操作A和B，使A和B互换，而保留坐标系固定不变，完全等价于说把操作C应用于坐标系，使函数A和B互换，而保留这些操作在空间固定不变。因此*把对称群的操作整理成类的最简便方法是把它们整理成等价操作的集合，这种集合就是类*。

当我们写出完整集合时，把所有操作集中在同一类中的实际结果是所用符号与以前的稍有不同，例如列在特征标表的上面一栏的。现在对于四种操作，把确定的新形式的符号加以解释和说明。

(i) *反演*。在分子中只可能有一个反演操作。假若它存在，就用i表示。它永远自成一类。

(ii) *反映*。在水平面中的反映表示为σ_h。这个操作永远自成一类。当有一组n个垂直面同为一类时，我们简写为$n\sigma_v$，而对一组σ_d，则写为$n\sigma_d$。当某些垂直面同为一类，而一些另成一类时，一个称为σ_v，同一组表示为$n\sigma_v$，而第二组可表示为$n\sigma_v'$或$n\sigma_d$（用σ_v'或σ_d对第二组有一定任意性）。

(iii) *真转动*。在循环群中操作，C_n，C_n^2，C_n^3，…，C_n^{n-1}的每一个自成一类，我们继续用这种符号。但在所有其他较高对称性的群中，由这些操作所划分的类的数目可用下列方法简化。C_n^m和C_n^{n-m}应列入同一类中。在C_{4v}群中我们已经见到过这种例子，其中C_4和C_4^3同属一类。在这类情况下，我们采用符号以C_7和C_6轴所生成的各种操作说明如下：

旧符号（按类分组）	新符号
C_7^m C_7，C_7^6	$2C_7$
C_7^m C_7^2，C_7^5	$2C_7^2$
C_7^m C_7^3，C_7^4	$2C_7^3$
C_6^m C_6，C_6^5	$2C_6$
C_6^m $C_6^2=C_3$，$C_6^4=C_3^2$	$2C_3$
C_6^m $C_6^3=C_2$	C_2

简言之，当两个操作如C_7和C_7^6同为一类时，除方向相反外，两者应相同，因此C_7和C_7^6都简称为C_7，其余依此类推。

(iv) *非真转动*。与真转动完全相同，当两个非真转动列入同一类时，是由于其中一个除

了转动相反外，实际上和另一个相同。因此 S_6 和 S_6^5 都被看作 S_6，并都写为 S_6。

3.14 分子对称性的系统分类法

在 3.11 节中我们已经证明，对于任意分子完全而不重复的对称操作集合组成一个数学群，并叙述了在实际分子中将会遇到的各种群或群的类型（即 C_n，D_n，S_n，C_{nv}，C_{nh}，D_{nd}，T_d …）。本节中，我们将叙述用于确定任意分子属于哪一种点群的系统方法。实际上这是一种告诉我们“怎样去做”的方法，但这种方法和推导各种群所作论证之间的密切关系应是明了的。下列诸步骤将系统地导致正确的分类。

（1）我们确定分子是否属于“特殊”群，即 $C_{\infty v}$，$D_{\infty v}$或属于具有多重高阶轴的那些群。只有线型分子可以属于 $C_{\infty v}$或 $D_{\infty v}$，因此它们不可能含有任何不明之处。其他一些分子的特别高的对称性通常是明显的。所有的立方群 T、T_h、T_d、O 和 O_h 要求四个 C_3 轴，I 和 I_h 则要求十个 C_3 轴和六个 C_5 轴。这些多重的 C_3 和 C_5 是寻找的关键。实际上只有建立在中心四面体，八面体，立方八面体，立方体，五边十二面体或二十面体上的分子才合乎条件，而且它们的图像通常是很显著的。

（2）若分子不属于特殊群中的任何一个，我们去寻找真转动轴或非真转动轴。若任一类型的轴都不能找到，我们寻找对称面或对称中心。若只能找到平面，群就是 C_s。若只能找到中心（这是 非常 罕见的），群就是 C_i。若完全不存在对称元素，该群是只包含恒等操作的平庸群，并用 C_1 表示。

（3）若找到一个 偶 阶非真轴（实际上只有 S_4，S_6 和 S_8 是常见的），但找不到对称面，或除了被非真轴自动要求而存在的一个或几个共线的真轴以外找不到任何真轴，群是 S_4，S_6，S_8 …。一个 S_4 轴要求一个 C_2 轴；一个 S_6 轴要求一个 C_3 轴；一个 S_8 轴要求 C_4 和 C_2 轴。这里的要点在于 S_n（n 为偶数）群唯一地由 S_n 轴所生成的操作组成。若存在其他附加的操作，我们就要和 D_{nd}或 D_{nh}类型的群打交道。属于这些 S_n 群的分子相对较少，分子属于这些群之一的结论被接受之前应进行彻底的核对。

（4）一旦确认分子不属于迄今曾讨论过的群，我们寻找最高阶的真轴。可能没有一个单一的高阶轴而代替的是三个 C_2 轴。在这种情况下，我们注意观察其中是否有一个在某种意义上是几何唯一的，例如和唯一的分子轴共线。这种情况发生在丙二烯分子。它是以后要搞清楚的例子之一。若所有轴彼此显得十分相似，那么可以随便选一个轴作为垂直或水平面特征的参考轴。假设 C_n 是我们的参考轴或主轴。现在决定性的问题是，是否存在一组 n 个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴。若是这样的话，我们进行步骤 5。若不是这样，则分子属于 C_n，C_{nv}和 C_{nh}三个群之一。若除 C_n 轴以外，没有其他对称元素，群是 C_n。若有 n 个垂直的对称面，群是 C_{nv}。若有一个水平面，群是 C_{nh}。

（5）若在主轴 C_n 上附加有 n 个 C_2 轴，它们位于垂直于 C_n 轴的平面上，分子属于 D_n，D_{nh} 和 D_{nd}群之一。若除了 C_n 和 n 个 C_2 轴之外没有对称元素，群是 D_n。若还有一个水平的对称面，群是 D_{nh}。D_{nh}群还必须包括 n 个垂直面；这些平面 包含 C_2 轴。若没有 σ_h，但有一组 n 个垂直面，它们在 C_2 轴 之间穿过，群是 D_{nd}。

方才解释的五步法归纳在图 3.10 中的流程表内。

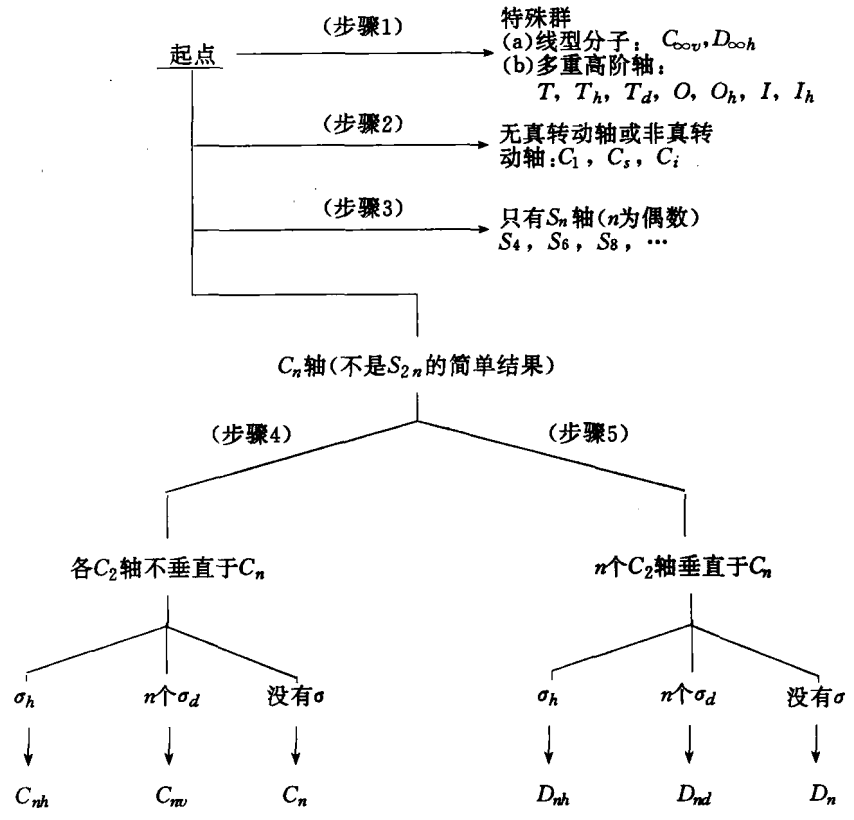


图 3.10　分子对称性分类的五步法

3.15 实　例

现在来说明方才略述过的把分子按所属点群分类的图表。我们将完全不涉及属于任何特殊群的分子，同时也略去属于 C_1、C_s 和 C_i 的分子。因此每个实例将从步骤 3 探求偶数阶的 S_n 轴开始。

例 1　H_2O

3. H_2O 不具有非真轴。

4. 最高阶真轴是通过氧原子并平分氢原子间连线的 C_2 轴。没有其他 C_2 轴。因此 H_2O 必定属于 C_2、C_{2v}、或 C_{2h}。因为有两个垂直面，其中之一是分子平面，所以它属于 C_{2v}群。

例 2　NH_3

3. 没有非真轴。

4. 唯一的真轴是 C_3 轴，完全没有 C_2 轴。所以点群必定是 C_3，C_{3v}或 C_{3h}。有三个垂直面，每个通过一个氢原子。因此群属于 C_{3v}。

例 3　丙二烯（图 3.11）

3. 有一个包含分子主轴（C=C=C）的 S_4 轴。但除了是 S_4 必然结果的 C_2 轴之外，还有

其他对称元素。最明显的，可能是穿过 $H_2C=C=C$ 和 $C=C=CH_2$ 两组原子的对称面。因此，虽然存在 S_4 轴，附加的对称性不允许是点群 S_4。

4. 如所指出的，有一个位于沿 C=C=C 轴方向的 C_2 轴。没有高阶真轴。还有两个垂直于这个轴的 C_2 轴，如图 3.11 所示。因此群必然是 D 类型，我们继续进行步骤 5。

5. 取位于沿分子的 C=C=C 轴方向的 C_2 轴为参考轴，我们来找 σ_h。没有 σ_h，所以 D_{2h}群被排除。但有两个垂直面（它们位于 C_2' 轴之间），因而群是 D_{2d}。

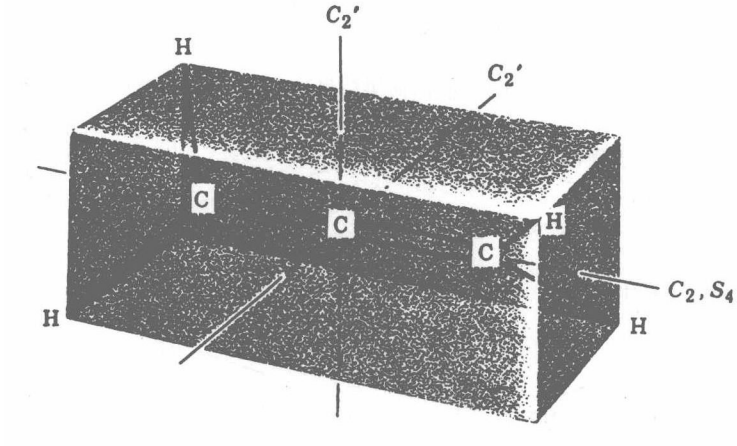


图 3.11 丙二烯分子

例 4 H_2O_2（图 3.12）

A. 非平面平衡构型

3. 没有非真轴。

4. 如图 3.12 所示，有一个 C_2 轴，但没有其他真轴。没有对称面。因而群是 C_2。请注意，C_2 对称性无论如何与 θ 角的值无关，除了当 θ 等于 0°或 90°，此时对称性较高。下面我们要研究分子的这两种非平衡构型。

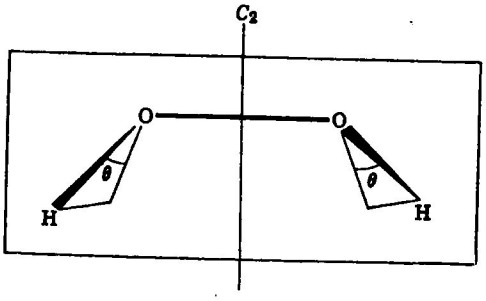


图 3.12 非平面型过氧化氢分子

B. 顺式平面构型（$\theta=0°$）

3. 仍旧没有偶数阶 S_n 轴。

4. C_2 轴当然保留。仍然没有其他真轴。现在分子位于一平面中，它是一个对称面，还有另一个沿 C_2 轴与分子平面相交的对称面，群是 C_{2v}。

C. 反式平面构型（$\theta=90°$）

3. 仍旧没有偶数阶 S_n 轴（除去 $S_2\equiv i$）。

4. C_2 轴仍然存在，而且没有其他真轴。有一个 σ_h，它是分子平面。群是 C_{2h}。

例 5 1,3,5,7-四甲基环辛四烯（图 3.13）

3. 有一个 S_4 轴。没有附加的独立对称元素，一组甲基基团破坏了所有的垂直面和存在于

C_8H_8 本身之内的水平 C_2 轴。因而群是 S_4。

可以指出，这个分子不含有对称中心或任何对称面，但它不是 不对称的。因而对 3.10 节中所推演的规则提供了一个极好的说明。

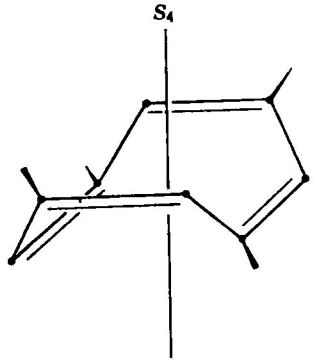


图 3.13　1，3，5，7-四甲基环辛四烯分子

例 6　环辛四烯（图 3.14）

3. 有一个 S_4 轴。但还有许多其他对称元素，它们与 S_4 轴无关。因此我们进行步骤 4。

4. 与 S_4 轴重合的有（按需要）一个 C_2 轴。找不到更高阶的真轴，但是在垂直于 S_4—C_2 轴的平面中还有两个等价的 C_2' 轴。因此我们涉及的是 D_2 型群。

5. 没有 σ_h，因此排除了 D_{2h}。但是有一些平分相对的双键的垂直对称面。它们在 C_2' 轴之间穿过，因而点群是 D_{2d}。

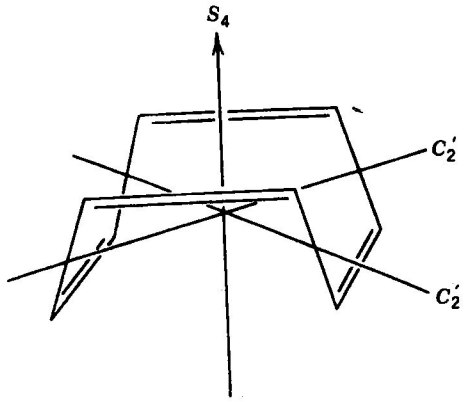


图 3.14　环辛四烯分子

例 7　苯

3. 有一个垂直于环平面的 S_6 轴。但还有另外一些与 S_6 轴无关的对称元素。

4. 有一个垂直于环平面的 C_6 轴和位于环平面内的 C_2 轴。因此群是 D_6 型的。

5. 因为有一个 σ_h，所以群是 D_{6h}。注意到有一些垂直的对称面，它们包含 C_2 轴。

例 8　PF_5（三角双锥型）

3. 没有偶数阶 S_n 轴。

4. 有一个唯一的 C_3 轴，并有三个垂直于它的 C_2 轴。

5. 有一个 σ_h；群是 D_{3h}。

例 9　二茂铁

A. 交错构型（图 3.15）

3. 有一个偶数阶非真轴 S_{10}，如图 3.15 所示，但还有其他无关的对称元素，因此群不是 S_{10}。

4. 唯一的高阶真轴是一个 C_5 轴，如图所示，有五个 C_2 轴与它相垂直。

5. 由于两环之间的交错关系，没有 σ_h。但有五个垂直的对称平面，它们在 C_2 轴之间穿过。因而群是 D_{5d}。

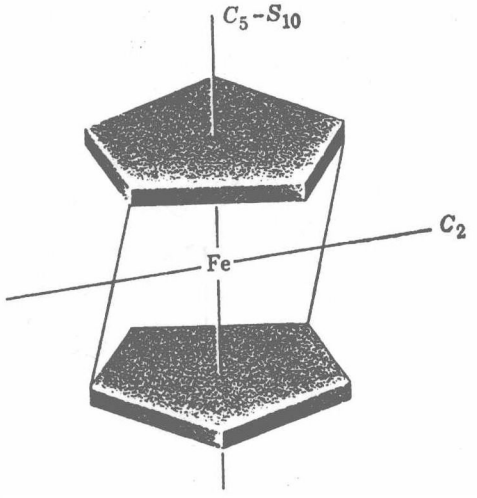


图 3.15　交错构型的二茂铁

B. 重叠构型（图 3.16）

3. 没有偶数阶 S_n 轴。

4. 如图 3.16 所示，有一个 C_5 轴。有五个垂直于 C_5 轴的 C_2 轴。

5. 有一个 σ_h，因此群是 D_{5h}。

因此，当二茂铁中的一个环相对于另一个转动时，对称性从 D_{5d}（交错构型）通过连续的 D_5 构象变为 D_{5h}（重叠构型）。

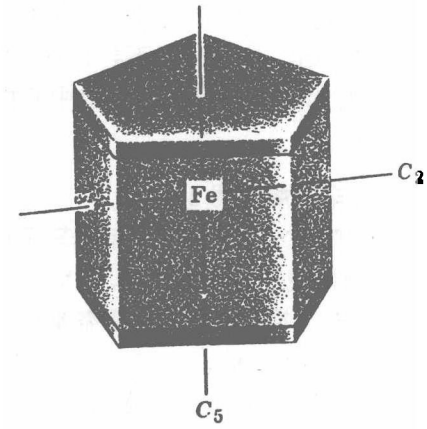


图 3.16 重叠构型的二茂铁

习 题

A 组．对称群的性质

A3.1 C_{8h}，D_{2d}，C_{5v}的最高阶纯转动子群是什么？

A3.2 从下列各群中增加或减少所指出的对称操作得到什么群？

(a) C_3 加 i　(d) S_6 减 i　(g) D_{3d}减 S_6

(b) C_{3v}加 i　(e) T_d 加 i　(h) S_4 加 i

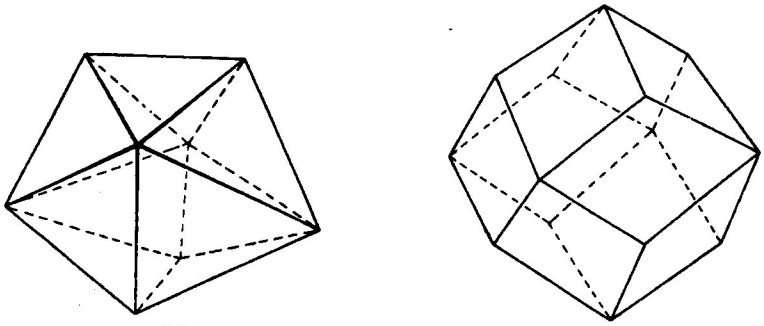
(c) C_{5v}加 σ_h　(f) C_3 加 S_6　(i) C_{3h}减 S_6^5

A3.3 当 n 为奇数时由一个 S_n 轴所生成的操作群，常用名称是什么？

A3.4 写出由 S_5 和 S_8 轴所生成的全部操作并以常用符号表之。

B 组．多面体和其他非分子物体的对称性

B3.1 证明为什么把一个立方八面体的每个正方形表面转化成具有公共棱边的一对三角形表面后，这个立方八面体可以转变成二十面体。



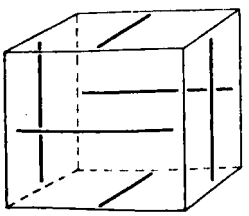
(a)　(b)

B3.2 有三种比较普遍类型的十二面体，除五边十二面体（点群 I_h）之外，有三角十二面体（a）和菱形十二面体（b），它们各属于什么点群？

B3.3 若把黑色棱边四面体的两个不相交的棱边涂成红色，那么这个四面体降为什么对称性？

B3.4　若从一个具有八个黑色表面的八面体开始，把其中四个表面涂成白色，这四个之中没有两个具有公共棱边，那么这个八面体属于什么对称群？

B3.5　按下图所示的方法横过立方体的每个表面画一条线，这个立方体的对称性是什么？

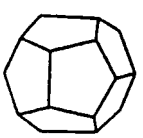


B3.6　设想习题B3.5中所示的立方体的每个表面上的线段，从外面观看按时针方向转动θ角，此处$0<\theta<45°$。现在的点群是什么？若转角是45°，点群是什么？

B3.7　若把习题B3.5中所示立方体的交错顶角涂成黑色，其对称性是什么？

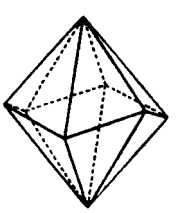
B3.8　假设从一个八面体开始，在它的每个表面上画一个小等边三角形，它们的取向是小三角形的每个角顶直接指向大三角形的角顶，小三角形并不破坏O_h对称性，若现在每个小三角形按时针方向扭转一角度θ，此处$0<\theta<60°$，这一图形应具有什么对称性？

B3.9　还有一种十二面体，称为*五角十二面体*，如下图所示，它属于什么点群？为什么它不是一个柏拉图体？



五角十二面体

B3.10　下图所示的称为六边偏三角面体的多面体属于什么点群？



六边偏三角面体

B3.11　网球（把接缝考虑在内）的点群是什么？

C组．一些比较容易的分子

(1) SF_5Cl

(2) 氯苯

(3) 1,2-二氯苯

(4) 1,3-二氯苯

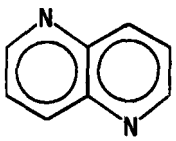
(5) 1,4-二氯苯

(6) 1,3,5-三氯苯

(7) 1,2,3-三氯苯

(8) 1,2,4-三氯苯

(9) 反式-$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$(忽略 H 原子)

(10) 

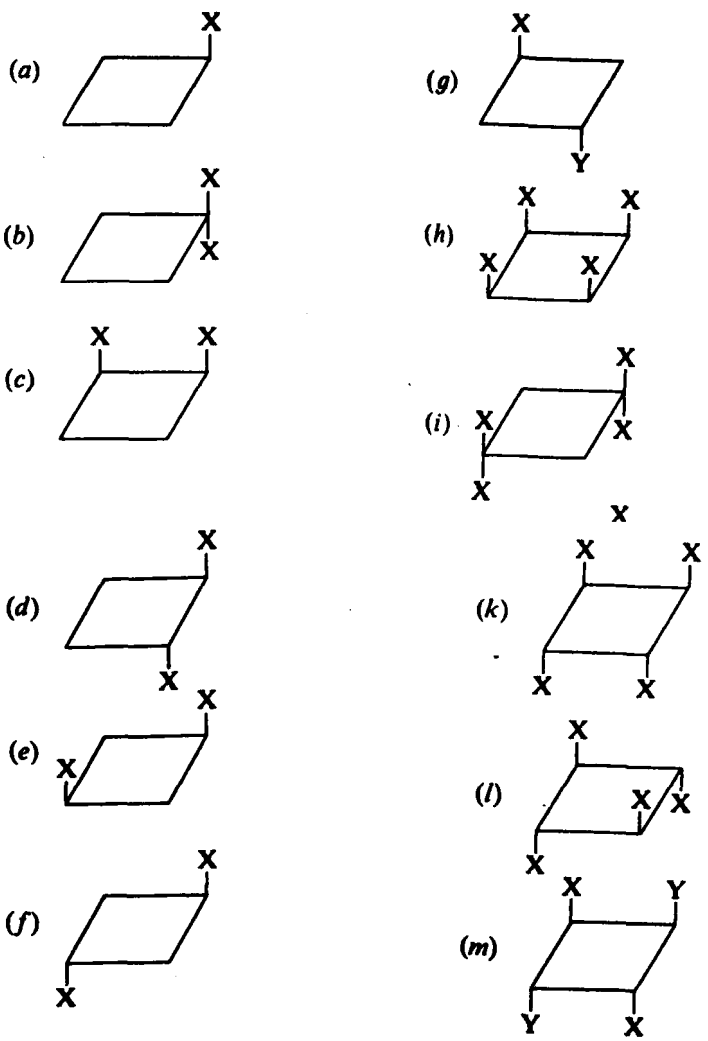
(11) $OPCl_3$

(12) 反式-$Pt(NH_3)_2Cl_2$(忽略 H 原子)

(13) 顺式-$Pt(NH_3)_2Cl_2$(忽略 H 原子)

(14) BIClF

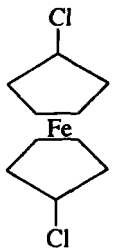
(15) 下列被取代的环丁烷各属于什么点群？假设 C_4H_8 本身具有 D_{4h}对称性，且当 H 被 X 或 Y 取代时不改变其它结构参数。



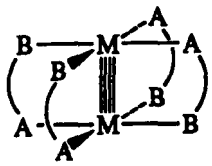
D 组．一些不太明显的分子

（1）面-$Cr(CO)_3(PR_3)_3$（忽略 R 基团）

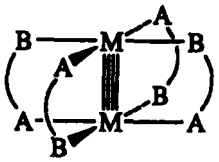
(2)



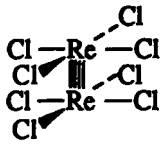
(3)



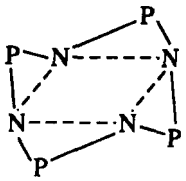
(4)



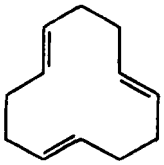
(5)



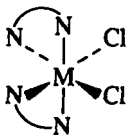
(6)



(7)



(8)



（9）乙烯

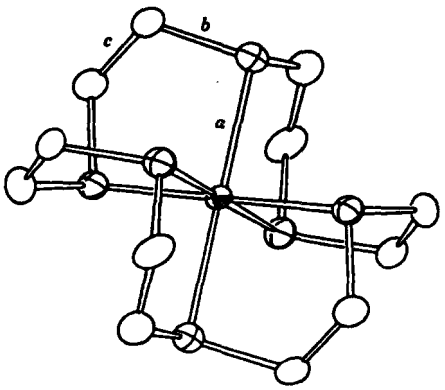
（10）乙烷（交错的）

（11）$Be(CH_3COCHCOCH_3)$（忽略 H 原子；Be 是“四面体的”）

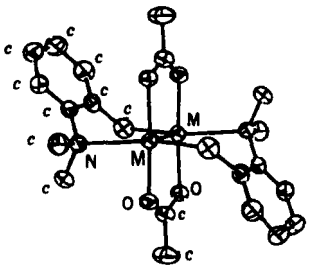
（12）1,3-二氯丙二烯

E 组．一些复杂分子

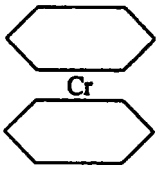
(1)

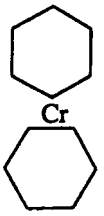


(2)

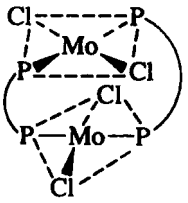


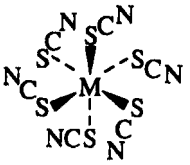
（*a*, *b*, *c* 各类型的所有键相同）

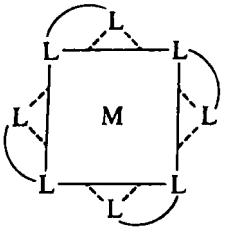
(3) 

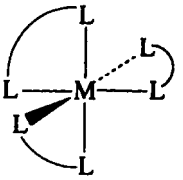
(4) 

(5) 

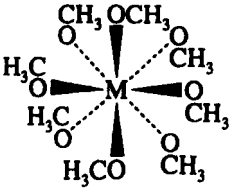
(6) 

(7) 

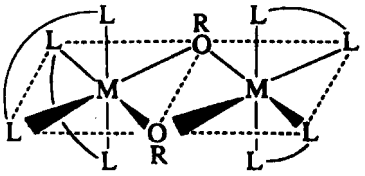
(8) 

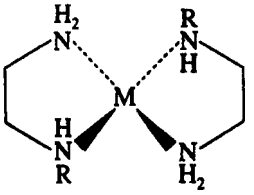
(9) 

(10) 冠形S_8分子

(11) 

（忽略H原子）

(12) 

(13) 

（刘春万 译）

第四章　群的表示

4.1　矩阵和向量的引言

因为群的表示一般为矩阵所组成，借助向量的某些性质可以方便地把表示的某些性质用公式表达出来，本章从考虑矩阵和向量代数的某些特殊情况开始，这对于理解以下表示理论的讨论是重要的。对于 完全 不熟悉矩阵的读者，附录 I 中给出了读本节内容所需的基础知识。

矩阵乘法的一种特殊情况

当我们处理的矩阵，所有非零元素都在沿对角线的方块中，这时矩阵乘法情况特殊，例如下面两个矩阵：

$$\left[\begin{array}{cc|cccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 1 \end{array}\right] \left[\begin{array}{cc|cccc} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 \end{array}\right]$$

按照上列次序，这两个矩阵的乘积是

$$\left[\begin{array}{cc|cccc} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 13 & 3 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & 3 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 5 & 9 \end{array}\right]$$

这个矩阵的最明显特征是，按照乘因子完全相同的形式划分为方块。不难看出，这种类型的结果必定是总能得到的。此外，还容易看出，积矩阵中给定方块的元素只由乘因子中对应方块的元素所决定。因此，当两个以相同形式沿对角线分解为方块的矩阵相乘时，每个矩阵中的对应方块可独立于其余方块加以考虑。特别是，对上述情况，

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 8 & 7 \end{bmatrix}$$

$$[3] \times [1] = [3]$$

$$\begin{bmatrix}1&3&2\\1&2&2\\4&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&1&2\\3&0&2\\2&1&1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}13&3&10\\10&3&8\\2&5&9\end{bmatrix}$$

共轭矩阵的特征标

方阵的一个重要性质是它的 *特征标*。特征标是矩阵的对角元素之和，通常用符号 χ（希腊字母，音 kai）表示它。即

$$\chi_{\mathscr{A}}=\sum_j a_{jj}$$

现在我们来证明两个与特征标行为有关的重要定理。

若 $\mathscr{C}=\mathscr{A}\mathscr{B}$ 和 $\mathscr{D}=\mathscr{B}\mathscr{A}$，则 $\mathscr{C}$ 和 $\mathscr{D}$ 的 *特征标相等*。

证明：

$$\chi_{\mathscr{C}}=\sum_j c_{ji}=\sum_j\sum_k a_{jk}b_{kj}$$

$$\chi_{\mathscr{D}}=\sum_k d_{kk}=\sum_k\sum_j a_{kj}b_{jk}$$

$$=\sum_j\sum_k b_{kj}a_{jk}=\sum_j\sum_k a_{jk}b_{kj}=\chi_{\mathscr{C}}$$

共轭矩阵具有恒等的特征标。

共轭矩阵借助相似变换，按照与群的共轭元素相同的方式联系着。因此，若矩阵 $\mathscr{R}$ 和 $\mathscr{P}$ 共轭，存在另一矩阵 $\mathscr{Q}$，使得

$$\mathscr{R}=\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{P}\mathscr{Q}$$

因对矩阵乘法结合律成立，这个定理证明如下。

证明：

$$\begin{aligned}\mathscr{R}\text{ 的 }\chi&=\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{P}\mathscr{Q}\text{ 的 }\chi=(\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{P})\mathscr{Q}\text{ 的 }\chi\\&=\mathscr{Q}(\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{P})\text{的 }\chi=(\mathscr{Q}\mathscr{Q}^{-1})\mathscr{P}\text{ 的 }\chi\\&=\mathscr{P}\text{ 的 }\chi\end{aligned}$$

几何变换的矩阵形式

矩阵代数的一个重要的应用是表示一个点、或定义物体的点集合在空间的变换。以前我们在描述分子或其他物体的对称性时，已经使用了五种类型的操作：E，σ，i，C_n，S_n。每一种操作都可以用一个矩阵来描述。

恒等操作。当坐标为 x，y，z 的点被恒等操作作用时，它的新坐标和原始坐标相同，即 x，y，z。这可以如下表示在一个矩阵方程中：

$$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}$$

因此，恒等操作用一个单位矩阵来描述。

反映。若一个反映平面被选择为与主笛卡尔平面（即 xy，xz 或 yz 平面）重合，一个普通点的反映具有如下效果：垂直于平面的坐标改变符号，由平面所定义的两个坐标不变。因此，对于在三个主平面中的反映，可以写出如下的矩阵方程：

$$\sigma(xy):\quad \begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\y\\\bar{z}\end{bmatrix}$$

$$\sigma(xz):\quad \begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\\bar{y}\\z\end{bmatrix}$$

$$\sigma(yz):\quad \begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\bar{x}\\y\\z\end{bmatrix}$$

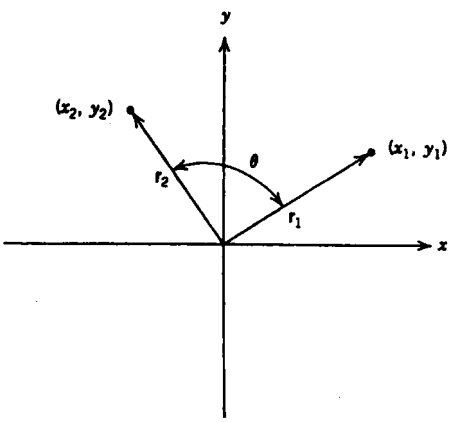
反演。简单地改变所有坐标的符号而不交换任何一个，显然我们得到一个 负 单位矩阵，即

$$\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\bar{x}\\\bar{y}\\\bar{z}\end{bmatrix}$$

真转动。定义 z 轴为转动轴，我们首先注意，绕 z 轴的任何转动都不改变 z 坐标，因此我们要寻找的矩阵，一部分必须是

$$\begin{bmatrix}&&0\\&&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

寻找四个缺少的矩阵元的问题可以作为在 xy 平面中的二维问题来解决。



设如右图所示，在 xy 平面中有一个坐标为 x_1 和 y_1 的点。这个点在它自己和原点之间定义一个向量 $\mathbf{r}_1$。设这个向量转过一个 θ 角，因而产生一个末端在点 x_2 和 y_2 的新向量 $\mathbf{r}_2$。我们现在问：后一个坐标 x_2 和 y_2 如何与原始坐标 x_1 和 y_1 以及 θ 角相联系。这一联系是不难求出的。当 $\mathbf{r}_1$ 的 x 分量 x_1 被转动 θ 时，它变成具有 x 分量为 $x_1\cos\theta$，和 y 的分量为 $x_1\sin\theta$ 的向量 $\mathbf{x}'$。类似地，$\mathbf{r}_1$ 的 y

分量 y_1 转动 θ 后变成一个新向量 $\mathbf{y}'$，它的 x 分量是 $-y_1\sin\theta$，y 分量是 $y_1\cos\theta$。现在 $\mathbf{r}_2$ 的分量 x_2 和 y_2 必须等于 $\mathbf{x}'$ 和 $\mathbf{y}'$ 的 x 和 y 分量之和，因此我们写

$$x_2=x_1\cos\theta-y_1\sin\theta$$
$$y_2=x_1\sin\theta+y_1\cos\theta \tag{4.1-1}$$

由方程（4.1—1）所表示的变换，可写成下列矩阵形式：

$$\begin{bmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\ \sin\theta & \cos\theta\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x_1\\ y_1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x_2\\ y_2\end{bmatrix}$$

这一结果适合于逆时针转动。因为 $\cos\varphi=\cos(-\varphi)$ 同时 $\sin\varphi=-\sin(-\varphi)$，对顺时针转动 φ 角的矩阵必须是

$$\begin{bmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi\\ -\sin\varphi & \cos\varphi\end{bmatrix}$$

因此，最后对于绕 z 轴顺时针转动 φ 角的总矩阵方程是

$$\begin{bmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi & 0\\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x_1\\ y_1\\ z_1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x_2\\ y_2\\ z_2\end{bmatrix}$$

非真转动。因为绕 z 轴转 φ 角的非真转动产生 x 和 y 坐标的变换和转过同样角度的真转动相同，但附加 z 坐标的符号改变，我们可以从方才推导的顺时针转动矩阵方程，直接推得

$$\begin{bmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi & 0\\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$$

显然，把转动矩阵和在 xy 平面中的反映矩阵直接相乘也可以得到这个矩阵。

一般说来，描述对称操作的矩阵可以相乘，使得乘积是某一操作（通常是另外的操作）的矩阵。例如，我们从前曾比较冗长地证明过（第 23 页），两个垂直的对称面的交线必定是一个二重对称轴。使用矩阵可以非常简洁地证明同一事情。于是，对 σ_{xz}，σ_{yz}和 $C_2(z)$我们得到

$$\underbrace{\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}}_{\sigma_{xz}}\underbrace{\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}}_{\sigma_{yz}}=\underbrace{\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}}_{\sigma_{yz}}\underbrace{\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}}_{\sigma_{xz}}=\underbrace{\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}}_{C_2(z)}$$

用符号表示，若连续应用一组几何操作 A，B，C，D，…得出与单个操作 X 相同的净效果，即

$$\ldots DCBA=X$$

那么，按照同一次序把表示这些操作的矩阵相乘，应得出一个与 X 相对应的矩阵，即

$$\cdots\mathscr{D}\mathscr{C}\mathscr{B}\mathscr{A}=\mathscr{X}$$

一个矩阵 $\mathscr{A}$ 的 逆矩阵 $\mathscr{A}^{-1}$由方程

$$\mathscr{A}\mathscr{A}^{-1}=\mathscr{A}^{-1}\mathscr{A}=\mathscr{E}$$

所定义，此处 $\mathscr{E}$ 是单位矩阵。

所有我们方才做出来的矩阵，以及描述一组正交坐标变换的真转动和非真转动矩阵，称为 正交 矩阵。它们有一个便利的性质，即它们的逆矩阵可以只由行和列的转置得出。由此，例如矩阵

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{的逆矩阵是} \quad \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

证实如下：

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

因为顺时针转动 φ 和逆时针转动 φ 是两个互逆的操作，它们的矩阵必定是互逆的。因此，这两个操作矩阵之间的关系可简单地由一个矩阵必为另一的转置而推出。

为了更一般地说明矩阵是怎样用来表示对称操作的，考虑下面图 4.1 所示四面体的八个 C_3 操作。

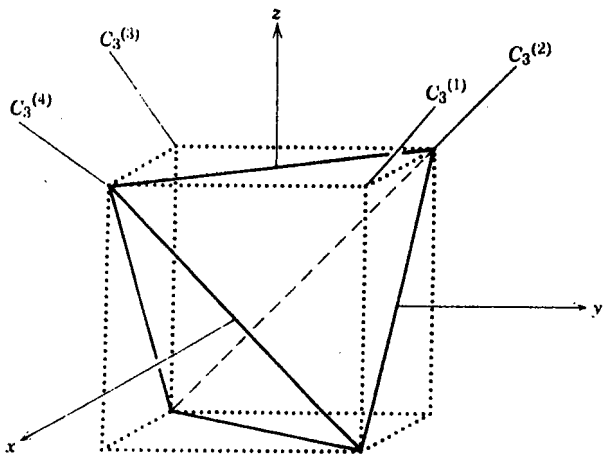


图 4.1　内接于立方体的四面体，它具有所示的四个三重轴。

让我们首先考虑，绕 $C_3^{(1)}$ 轴顺时针转动 $2\pi/3$ 对一个坐标为 x，y 和 z 的一般点的效果。这一效果把 y 移到 x，把 z 移到 y，把 x 移到 z，即 $[x, y, z]$ 变成 $[y, z, x]$。把两组坐标写

成列矩阵，我们看到，转动操作可以用矩阵方程来描述。

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} y \\ z \\ x \end{bmatrix}$$

类似地，逆时针转动（或顺时针方向的 C_3^2）由

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} z \\ x \\ y \end{bmatrix}$$

来描述。绕其他 C_3 轴的 C_3 和 C_3^2 转动的矩阵如下：

$$C_3^{(2)} \qquad C_3=\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad C_3^2=\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^{(3)} \qquad C_3=\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad C_3^2=\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$C_3^{(4)} \qquad C_3=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \qquad C_3^2=\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

因为绕给定 C_3 轴的任何一对 C_3 和 C_3^2 转动是互逆的，表示它们的矩阵也应该是互逆的。此外，因为我们研究的是正交矩阵，在每一对中一个矩阵是另一个的转置应该是正确的。将会看到的确如此。

借助这组矩阵可以证明，绕不同轴的两个三重转动之积或是绕一个笛卡尔轴的二重转动，或是绕另一个 C_3 轴的三重转动。下列三个矩阵方程分别说明 $C_2(x)$、$C_2(y)$、$C_2(z)$ 等 C_2 操作如何由某对 C_3 操作之积产生。

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

容易证明，C_2 和 C_3 操作的任意乘积是另一个 C_3 操作，一个 C_2 操作和另一个 C_2 操作的乘积产生第三个 C_2 操作。因此，如图 4.1 所示，四个 C_3 轴的存在导致一组八个 C_3 操作、三个 C_2 操作和恒等操作。这十二个操作组成纯转动群 T。

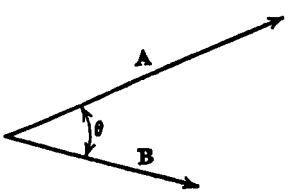
我们方才所做的是用矩阵相乘的代数过程来代替连续应用对称操作的几何过程。矩阵相乘的方式和对称操作相同；显然必须如此，因为它们正是为了这一目的而构成的。下节中将看到，一组矩阵和一个对称操作群之间的这种关系是极为重要而有用的。

向量及其标量积

由于 4.3 节中很多基本的论证将极大地依赖广义多维空间中正交向量的概念，这里将给出一个简要的概括。

p 维空间中的一个向量可借助它在该空间中的一组 p 个正交轴上的每一投影长度来定义。例如，在实空间中外部端点坐标为 x_1，y_1，z_1 的向量 **A**，在 x 轴上有长度为 x_1 的投影 A_x，在 y 轴上有长度为 y_1 的投影 A_y，在 z 轴上有长度为 z_1 的投影 A_z。

两向量乘积的一种类型称为标量积，因为它只是一个数，一个标量。定义为两向量长度的乘积乘以向量交角的余弦。标量积借助两个向量符号之间加一个点来表示。我们把一个向量表示为 **A**，它的长度为 A，它在坐标轴上的投影为 A_x，A_y…。



若两个向量 **C** 和 **D** 是正交的，它们的标量积或“点”乘积应等于零，因为

$$\mathbf{C}\cdot\mathbf{D}=CD\cos 90^\circ=0$$

假若它们平行或共线，它们的标量积等于它们的长度的乘积，因为 $\cos 0^\circ=1$。

对写出两个向量标量积，有一个等价但更为有用的方法。假设我们有两个向量 **A** 和 **B**，两者都位于 xy 平面中。令 **A** 与 x 轴成 φ 角，而 **B** 与 x 轴成一较大的 ψ 角。则 **A** 与 **B** 之间的夹角 θ 是 $(\psi-\varphi)$。于是

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}=AB\cos\theta=AB\cos(\psi-\varphi) \tag{4.1-2}$$

现在 **A** 的分量，即它在 x 和 y 轴上的投影为

$$A_x=A\cos\varphi \tag{4.1-3}$$

$$A_y=A\sin\varphi$$

对于 **B**，类似地有

$$B_x = B\cos\psi \qquad (4.1\text{-}4)$$
$$B_y = B\sin\psi$$

利用三角恒等式，方程（4.1—2）可写为下列形式：

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = AB(\cos\varphi\cos\psi + \sin\varphi\sin\psi)$$

它可以整理成

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = A\cos\varphi B\cos\psi + A\sin\varphi B\sin\psi$$

将关系式（4.1-3）和（4.1-4）代入，我们得到

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = A_xB_x + A_yB_y$$

因此在二维空间中向量 **A** 和 **B** 的标量积等于它们的分量之和，而不包括交叉项（例如 A_xB_y）。这一结果实际上只是 p 维空间中一般规律的一种特例

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = \sum_{i=1}^{p} A_iB_i$$

现在我们可以把 p 维空间中两个向量的正交性规则重新表述为要求

$$\sum_{i=1}^{p} A_iB_i = 0$$

而一个向量的长度平方可以写成

$$A^2 = \sum_{i=1}^{p} A_i^2$$

4.2 群的表示

我们所关心的群表示形式可定义为一组矩阵，每一个矩阵对应于群的一个单一操作，这些矩阵在其自身范围内按照与群元素——在此情况下是对称元素——组合的相同方式组合。因此假若在对称群中两个操作 C_2 和 σ 组合得出一个乘积 C_2'，那么与 C_2 和 σ 相对应的矩阵相乘必定给出与 C_2' 相对应的矩阵。而我们前面已经看到，若正确地写出了每个操作对应的矩阵，它们自然地具有这种性质。

作为一个例子，让我们求出 C_{2v}群的一个表示。这个群由操作 E，C_2，σ_v，σ_v' 所组成。假设 C_2 轴与笛卡尔坐标系的 z 轴共线，并且令 σ_v 为 xz 平面，而 σ_v' 为 yz 平面。容易证明，代表作用于一个普通点变换的矩阵为

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \sigma_v': \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

现在群的乘法表有如下形式

	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

容易证明，矩阵按同样方式相乘。例如

$$\sigma_v C_2 = \sigma_v'$$

而

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

此外，C_{2v}群中每个元素为其自身之逆，因此相同结论对于矩阵也必定是正确的。容易证明确实如此，例如

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

现在，借助考虑一个一般点的变换这一方法，我们已经生成一组组成C_{2v}群的表示的矩阵。这使我们回忆起对 T 群已经做过的相同事情（49—51 页）。

在这一点上自然提出的问题是：对于任一具体的群，如C_{2v}作为一例，可以继续找到多少个表示？答案是：一个非常大的数目，这个数目只受到我们在设计生成它们的方案中的智力限制。首先存在一些很简单的表示，由指定每个操作为 1 或 -1 而得到，即

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	1	1	1
1	-1	1	-1
1	-1	-1	1
1	1	-1	-1

其次有许多高阶的表示。例如，若我们对于 H_2O 中每个原子沿着 x，y，z 轴指定三个单位向量，并写出表示它们在对称操作作用时的变化和相互变换的矩阵，就得到构成群表示的一组四个 9×9 矩阵。利用同样方法，对于 CH_2Cl_2 可以得到由一组 15×15 矩阵所构成的表示。然而，对于任何群只有有限个数的表示具有重要意义，我们现在就讨论它们的产生和性质。

假设我们有一组矩阵 $\mathscr{E}$，$\mathscr{A}$，$\mathscr{B}$，$\mathscr{C}$，…，它构成一个群的表示。若我们对每个矩阵进行同样的相似变换，得到一组新的矩阵，即

$$\mathscr{E}' = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{E}\mathscr{Q}$$
$$\mathscr{A}' = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{A}\mathscr{Q}$$
$$\mathscr{B}' = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{B}\mathscr{Q}$$
$$\cdots\cdots$$

容易证明，这组新的矩阵也是群的一个表示，即设

$$\mathscr{A}\mathscr{B}=\mathscr{D}$$

则

$$\mathscr{A}'\mathscr{B}' = (\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{A}\mathscr{Q})(\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{B}\mathscr{Q}) = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{A}(\mathscr{Q}\mathscr{Q}^{-1})\mathscr{B}\mathscr{Q}$$
$$= \mathscr{Q}^{-1}(\mathscr{A}\mathscr{B})\mathscr{Q} = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{D}\mathscr{Q} = \mathscr{D}'$$

显然，在这组矩阵 $\mathscr{E}'$，$\mathscr{A}'$，$\mathscr{B}'$ …中的所有乘积都与表示 $\mathscr{E}$，$\mathscr{A}$，$\mathscr{B}$…中的乘积相对应；因而带撇的一组也构成一个表示。

现在我们假设当利用 $\mathscr{Q}$ 或某个其他矩阵把矩阵 $\mathscr{A}$ 变换成 $\mathscr{A}'$，$\mathscr{A}'$ 是一个划分为方块因子的矩阵，即例如

$$\mathscr{A}' = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{A}\mathscr{Q} = \begin{bmatrix} \mathscr{A}'_1 & & & & \\ & \mathscr{A}'_2 & & & \\ & & \mathscr{A}'_3 & & \\ & & & \mathscr{A}'_4 & \\ & & & & \mathscr{A}'_5 \end{bmatrix}$$

假若每个矩阵 $\mathscr{A}'$，$\mathscr{B}'$，$\mathscr{C}'$ 等等都按同样方式划分成方块，那么，如 47 页所证明的，每个矩阵的对应方块可以单独地相乘。因此，我们可以把这些等式写成

$$\mathscr{A}'_1\mathscr{B}'_1 = \mathscr{D}'_1$$
$$\mathscr{A}'_2\mathscr{B}'_2 = \mathscr{D}'_2$$
$$\mathscr{A}'_4\mathscr{B}'_4 = \mathscr{D}'_4$$
$$\cdots\cdots$$

由此可见各组矩阵

$$\mathscr{E}'_1,\ \mathscr{A}'_1,\ \mathscr{B}'_1,\ \mathscr{C}'_1,\ \mathscr{D}'_1\cdots$$
$$\mathscr{E}'_2,\ \mathscr{A}'_2,\ \mathscr{B}'_2,\ \mathscr{C}'_2,\ \mathscr{D}'_2\cdots$$
$$\cdots$$

本身都是一个群表示。于是我们称这组矩阵 $\mathscr{E}$，$\mathscr{A}$，$\mathscr{B}$，$\mathscr{C}$，$\mathscr{D}$…为 可约 表示，因为利用矩阵（在这种情况下是 $\mathscr{Q}$）可以把每个矩阵变换为一个新的矩阵，所有新的矩阵按照同样方式给出两个或两个以上的低维表示（表示的维数是组成表示的方阵的阶）。若找不到按照上列方式约化给定表示所有矩阵的相似变换，这种表示称为 不可约的。群的不可约表示具有原则的重要性，现在我们要描述它的主要性质。

4.3 “广义正交定理”及其推论

在处理价键理论和分子力学问题时，群表示及其特征标的所有性质是重要的。这些性质

可以从一个有关构成群的不可约表示矩阵元的基本定理得出。为了不加证明地叙述这个定理①，必须引入某些符号。和以前一样，群的阶用 h 表示。第 i 个表示的维数用 l_i 表示，它是构成该表示的每个矩阵的阶。群中各种操作由通用的符号 R 表示。在第 i 个不可约表示中，与操作 R 对应的矩阵第 m 行和第 n 列的元素表为 $\Gamma_i(R)_{mn}$。最后，每逢包括虚数或复数时，等式左边的一个因子必须取复共轭（用 * 表示）。

广义正交定理可以表述如下：

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \tag{4.3-1}$$

这意味着在一组构成任意一个不可约表示的矩阵中，任意一组来自每个矩阵中的对应矩阵元，它的行为和 h 维空间中向量分量相同，所有这些向量都相互正交，并且都归一化为它们的长度平方 h/l_i。假若我们把式（4.3-1）分成三个更简单的等式，每个都包含在其中，式（4.3-1）的解释会更加明确。为了简单起见，我们将略去复共轭的明显符号，但应该记住，当包含复数时必须用它。这三个较简单的等式如下：

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_j(R)_{mn} = 0 \qquad 若\ i \neq j \tag{4.3-2}$$

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mm}\Gamma_i(R)_{m'n'} = 0 \qquad 若\ m \neq m'\ 或\ n \neq n',\ 或同时\ m \neq m', n \neq n' \tag{4.3-3}$$

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_i(R)_{mn} = \frac{h}{l_i} \tag{4.3-4}$$

因此，如果选自不同表示矩阵的向量不同，则它们是正交的［式（4.3-2)］。若向量选自同一表示，但来源于该表示矩阵的不同组的矩阵元，则它们是正交的［式（4.3-3)］。最后，式（4.3-4）表示任一这种向量的长度平方等于 h/l_i 这一事实。

五个重要规则

现在我们要讨论有关不可约表示和它们的特征标的五个重要规则。

1. *群的不可约表示的维数平方和等于群的阶，即*

$$\Sigma l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots = h \tag{4.3-5}$$

证明：完整的证明是十分冗长的，所以不准备给出。然而，容易证明 $\Sigma l_i^2 \leqslant h$。在 l 阶矩阵中有 l^2 个元素。因而每个不可约表示 Γ_i 给出 l_i^2 个 h 维向量。基本定理要求这一组 $l_1^2+l_2^2+l_3^2+\cdots$ 个向量必须相互正交。因为不可能有多于 h 个正交的 h 维向量，$l_1^2+l_2^2+l_3^2+\cdots$ 之和不可能超过 h。因为在第 i 个不可约表示中，E 表示的特征标 $\chi_i(E)$ 等于该表示的阶，我们也可以把这一规则写为

① 证明并不简单，可以在其他地方找到，如在 H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley, New York, p. 371 (1944)。

$$\sum_i [\chi_i(E)]^2 = h \tag{4.3-5a}$$

2. 任意不可约表示的特征标平方和等于 h，即

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \tag{4.3-6}$$

证明：由式（4.3-1）我们可以写

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mm}\Gamma_i(R)_{m'm'} = \frac{h}{l_i}\delta_{mm'}$$

左边对 m 和 m' 求和，我们得到

$$\begin{aligned}\sum_{m'}\sum_m\sum_R \Gamma_i(R)_{mm}\Gamma_i(R)_{m'm'} &= \sum_R\Big[\sum_m \Gamma_i(R)_{mm}\sum_{m'}\Gamma_i(R)_{m'm'}\Big] \\ &= \sum_R \chi_i(R)\chi_i(R) \\ &= \sum_R [\chi_i(R)]^2\end{aligned}$$

而右边对 m 和 m' 求和，我们得到

$$\frac{h}{l_i}\sum_{m'}\sum_m \delta_{mm'} = \frac{h}{l_i}l_i = h$$

于是证明了等式（4.3-6）。

3. 由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的向量正交，即

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0 \qquad 当\ i \neq j \tag{4.3-7}$$

证明：令式（4.3-2）中 $m=n$，我们得到

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mm}\Gamma_j(R)_{mm} = 0 \qquad 若\ i \neq j$$

$$\begin{aligned}\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) &= \sum_R\Big[\sum_m \Gamma_i(R)_{mm}\sum_m \Gamma_j(R)_{mm}\Big] \\ &= \sum_m\Big[\sum_R \Gamma_i(R)_{mm}\Gamma_j(R)_{mm}\Big] = 0\end{aligned}$$

4. 在一个给定表示中（可约或不可约）所有属于同一类操作矩阵的特征标恒等。

证明：因为同类元素全都相互共轭，在任何表示中同类元素对应的全部矩阵必须共轭，但我们在第 48 页已经证明，共轭矩阵具有恒等的特征标。

5. 群的不可约表示的数目等于群中类的数目。

证明：和规则 1 一样，不准备给出完整的证明，然而，我们容易证明，类的数目确定了不可约表示数目的上限。我们可以把方程（4.3-6）和（4.3-7）结合成一个方程，即

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij} \tag{4.3-8}$$

若现在我们用 g_m 表示在第 m 个类中的元素数目，用 g_n 表示在第 n 个类中的元素数目，如此等等，若总共有 k 个类，式（4.3-8）可以写成

$$\sum_{p=1}^{k}\chi_i(R_p)\chi_j(R_p)g_p=h\delta_{ij} \tag{4.3-9}$$

此处 R_p 对应第 p 个类的任一操作。等式（4.3-9）意味着，每个表示 Γ_i 中的 k 个量 $\chi_i(R_p)$和 k 维向量的分量行为相似，并且这 k 个向量相互正交。因为只有 k 个 k 维向量 可以 相互正交，一个具有 k 个类的群不可能有多于 k 个的不约表示。

五个规则的例证

现在让我们考虑几种群的不可约表示，看看如何应用这些规则。C_{2v}群由四个元素所组成，并且每个元素自成一类。因此对于这个群有四个不可约表示（规则 5）。但还要求这些不可约表示的维数的平方和等于 h（规则 1）。因此我们要寻找一组四个正整数 l_1，l_2，l_3 和 l_4，它们满足关系式

$$l_1^2+l_2^2+l_3^2+l_4^2=4$$

显然唯一解是

$$l_1=l_2=l_3=l_4=1$$

因此 C_{2v}群有四个一维的不可约表示。

实际上，我们可以在表示的向量性质上和上面所得规则的基础上作出这四个不可约表示的特征标，因为是一维的，这时它们就是表示本身，四维空间中分量为 1 与 E 相对应的合适向量显然是

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1

因为

$$\sum_R[\chi_1(R)]^2=1^2+1^2+1^2+1^2=4$$

所以满足规则 2。所有其他表示都必须如此，

$$\sum_R[\chi_i(R)]^2=4$$

这只有每个 $\chi_i(R)=\pm1$ 时才成立。此外，为了使每个其他表示都与 Γ_1 正交[规则 3 和式(4.3-7)]，必须有两个+1 和两个−1。从而

$$(1)(-1)+(1)(-1)+(1)(1)+(1)(1)=0$$

因此，我们得到

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	−1	−1	1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	1	−1	−1

所有这些表示也相互正交。例如，取 Γ_2 和 Γ_4，就有

$$(1)(1)+(-1)(1)+(-1)(-1)+(1)(-1)=0$$

等等。因此它们就是 C_{2v}群的四个不可约表示。

作为应用这些法则的另一个实例，让我们考虑 C_{3v}群。这个群包含下列元素，归类为

$$E \qquad 2C_3 \qquad 3\sigma_v$$

由此我们立刻知道有三个不可约表示。若我们用 l_1，l_2 和 l_3 表示它们的维数，则有（规则 1）

$$l_1^2+l_2^2+l_3^2=h=6$$

满足这个要求的唯一的 l_i 值是 1，1 和 2。现在我们再一次看到，对任何群总是如此，应该有一个一维表示，它的特征标全等于 1。因而我们有

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1

注意［由式（4.3-9）］

$$1^2+2(1)^2+3(1)^2=6$$

现在我们在六维空间中寻找与 Γ_1 正交的第二个向量，所有它的分量都等于±1。这个向量的分量必须由三个+1 和三个−1 所组成。因为 $\chi(E)$必须永远是正的，并且在同一类中所有元素必须具有同一特征标的表示，唯一的可能是

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1

现在我们的第三个表示将是二维的。因而 $\chi_3(E)=2$。为了找出 $\chi_3(C_3)$和 $\chi_3(\sigma_v)$的数值，我们应用正交关系［规则 3，式（4.3-7）］

$$\sum_R \chi_1(R)\chi_3(R)=[1][2]+2[1][\chi_3(C_3)]+3[1][\chi_3(\sigma_v)]=0$$

$$\sum_R \chi_2(R)\chi_3(R)=[1][2]+2[1][\chi_3(C_3)]+3[-1][\chi_3(\sigma_v)]=0$$

解出它们，得到

$$\begin{aligned} 2\chi_3(C_3)+3\chi_3(\sigma_v)&=-2 \\ -[2\chi_3(C_3)-3\chi_3(\sigma_v)&=-2] \\ \hline 6\chi_3(\sigma_v)&=0 \\ \chi_3(\sigma_v)&=0 \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} 2\chi_3(C_3)+3(0)&=-2 \\ \chi_3(C_3)&=-1 \end{aligned}$$

因此不可约表示特征标的完整集合是

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

我们可能注意到，还有一种审查 Γ_3 正确性的方法，它所定义的向量长度平方应该等于 h（规则 2），我们看到确实如此

$$2^2+2(-1)^2+3(0)^2=6$$

一个重要的实际关系

我们以导出群的任意可约表示和不可约表示之间的关系来结束这一节。根据群论对于分子问题的实际应用，这一关系是极为重要的。已经知道，对于任意可约表示，可能找到某个相似变换，它把每个矩阵都约化成由沿对角线的一些方块所组成的矩阵，每个方块都属于群的不可约表示。我们还知道，对于任何相似变换，矩阵的特征标是不变的。因此我们可以把与可约表示中的操作 R 相对应的矩阵的特征标 $\chi(R)$表为

$$\chi(R)=\sum_j a_j\chi_j(R) \tag{4.3-10}$$

此处 a_j 代表当可约表示完全被必要的相似变换约化时，组成第 j 个不可约表示的方块沿对角线出现的次数。现在我们不必担心，为了求 a_j 的数值，如何找出完全约化可约表示所要求的矩阵时遇到的困难问题。只要按照下列方法使用所有表示的特征标就可以得到所要求的关系式。我们用 $\chi_i(R)$去乘式（4.3-10）的两边，然后对两边所有操作求和，即

$$\begin{aligned}\sum_R \chi(R)\chi_i(R)&=\sum_R\sum_j a_j\chi_j(R)\chi_i(R)\\&=\sum_j\sum_R a_j\chi_j(R)\chi_i(R)\end{aligned}$$

现在对 j 求和中的每一项，从式（4.3-8）得到

$$\sum_R a_j\chi_j(R)\chi_i(R)=a_j\sum_R\chi_j(R)\chi_i(R)=a_jh\delta_{ij}$$

因为特征标 $\chi_j(R)$和 $\chi_i(R)$的集合定义了正交向量，它们的长度平方等于 h。因此在对所有 j 求和时，只能剩下对 R（满足 $i=j$）的求和，在此情况下我们有

$$\sum_R\chi(R)\chi_i(R)=ha_i$$

把它重新排列写成

$$a_i=\frac{1}{h}\sum_R\chi(R)\chi_i(R) \tag{4.3-11}$$

因此只要我们知道每个表示的特征标，就能准确决定第 i 个不可约表示在可约表示中出现的次数。

例证

我们举一个例子。对于 C_{3v}群，下面给出不可约表示 Γ_1，Γ_2 和 Γ_3 的特征标和两个可约表示 Γ_a 和 Γ_b 的特征标：

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_a	5	2	−1
Γ_b	7	1	−3

用式（4.3-11），对于 Γ_a 我们求出

$$a_1=\frac{1}{6}[1\ (1)(5)+2\ (1)(2)+3\ (1)(-1)]=1$$

$$a_2=\frac{1}{6}[1\ (1)(5)+2\ (1)(2)+3\ (-1)(-1)]=2$$

$$a_3=\frac{1}{6}[1\ (2)(5)+2\ (-1)(2)+3\ (0)(-1)]=1$$

而对于 Γ_b

$$a_1=\frac{1}{6}[1\ (1)(7)+2\ (1)(1)+3\ (1)(-3)]=0$$

$$a_2=\frac{1}{6}[1\ (1)(7)+2\ (1)(1)+3\ (-1)(-3)]=3$$

$$a_3=\frac{1}{6}[1\ (2)(7)+2\ (-1)(1)+3\ (0)(-3)]=2$$

斜体数字是每个类中元素的数目。将发现上面得到的结果理所当然地满足式（4.3-10）。对于 Γ_a 我们有

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_a	5	2	−1

而对于 Γ_b

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_3	2	−1	0
Γ_a	7	1	−3

实际上，在简单的情况下，利用式（4.3-10）一个可约表示往往很快地被约化，即寻求特征标的一些行，这些行加起来得出每一列中的正确总数。对于比较复杂的情况，一般最好利用式（4.3-11）；而这时式（4.3-10）对结果提供一个有用的核对。

4.4 特征标表

群论和分子对称性的全部应用中，都要利用称为特征标表的工具。在附录 IIA[①] 中给出了一组实际分子中可能遇到的所有对称群的特征标表。本节中，我们将解释这些表中给出资料的意义，并指出它们的来源。为此目的，我们要详细地研究一个典型的特征标表，即转抄在下面的群 C_{3v} 的特征标表。该表的四个[②] 区域用罗马数码标出，以便下面讨论时参考。

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	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy)(xz,yz)$
II		I		III	IV

最上面一行是目录：在左上角的是群的熊夫里符号。其次，沿着表的主体最上面一行列出了归类的群元素；所用符号在 3.13 节中解释过。

区域 I　在表的区域 I 中是群的不可约表示的特征标。在本章的前几节中已经充分讨论过了，这里不需要附加说明。

区域 II　我们曾经用符号 Γ_i 按照完全任意的方式表示第 i 个表示或它的一组特征标。虽然这种用法在一些地方仍然可以遇到，并且在较老的文献中是很普遍的，但更多的书籍和文章——实际上全都是由讲英语的作者编著的——现在采用上列 C_{3v} 表中和附录 II 所有表中的那种符号。这种命名是由 R. S. 慕利肯提出的，通常称为慕利肯符号。它们的意义如下：

（1）所有的一维表示标记为 A 或 B；二维表示标记为 E；三维的标记为 T（或有时用 F）。

（2）对于绕主轴 C_n 转动 $2\pi/n$，对称的一维表示［对称意味着，$\chi(C_n)=1$］用 A 标记，反对称的［$\chi(C_n)=-1$］用 B 标记。

（3）下标 1 和 2 通常附加到 A 或 B 上，用来分别标志它们对于垂直于主轴的 C_2 轴是对称的或是反对称的，如没有这种 C_2 轴时，标志对于垂直对称面是对称的或是反对称的。

（4）一撇和两撇附加在所有字母上，这时用来分别指出它们对于 σ_h 是对称的和反对称的。

（5）在有反演中心的群中，下标 g（来自德文 gerade，意思是偶数）附加到对于反演是对称的表示符号上，下标 u（来自德文 ungerade，意思是非偶数）用于对反演是反对称的那些符号上。

（6）对于 E 和 T 的数字下标的用法也遵从某些规则，但不作一些数学推导不容易准确地

① 附录 IIA 可以在书后查到。

② 在一些书里区域 III 和 IV 合在一起。

叙述它。在这里我们把它看作是任意的标记就够了。

区域Ⅲ 在区域Ⅲ中我们总会看到六个符号，即 x，y，z，R_x，R_y，R_z。前面三个表示坐标 x，y 和 z，而 R 表示绕下标所指定的轴的转动。现在我们用不很严格的解释来证明为什么这些符号被指定为群 C_{3v}的某些表示，并且足以说明其他群中基的标记。

任意一组代数函数或向量都可用作群表示的基，为了用它们作为基，把它们看作一个向量的分量，然后确定使向量如何变换的每个对称操作所对应的矩阵。自然，所得到的矩阵构成群的一个表示。前面我们已经把坐标 x，y 和 z 用作 C_{2v}群（54 页）和 T 群（51 页）表示的基。在目前情况下容易看出，三个类的每一个类中一个操作的矩阵为

$$\underset{E}{\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}}\quad \underset{C_3}{\begin{bmatrix}\cos 2\pi/3&-\sin 2\pi/3&0\\\sin 2\pi/3&\cos 2\pi/3&0\\0&0&1\end{bmatrix}}\quad \underset{\sigma_v}{\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}}$$

现在可以看到的第一件事是，矩阵不使 z 和 x 或 y 混合，即 z' 永远只是 z 的函数。因此 z 本身构成群的一个独立表示。另一方面，C_3 使 x 和 y 混合给出 x' 和 y'，因而 x 和 y 共同构成一个表示。这等于说三个矩阵按照同一方式划分成方块因子，即成为下列子矩阵：

$$\begin{array}{c|c|c|c}
 & E & C_3 & \sigma_v \\
\hline
\Gamma_{x,y} & \begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}\cos 2\pi/3&-\sin 2\pi/3\\\sin 2\pi/3&\cos 2\pi/3\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix} \\
\Gamma_z & 1 & 1 & 1
\end{array}$$

我们看到 Γ_z 是 A_1 不可约表示。这意味着，坐标 z 构成 A_1 表示的一个基，或者也可以这样说，“z 像 A_1 那样（或按照 A_1）变换”。假若研究一下 $\Gamma_{x,y}$的特征标，我们发现它们属于 E 表示（$2\cos 2\pi/3=-1$），因而坐标 x 和 y 合在一起 像 E 表示一样变换，或按照 E 表示变换。理解下面这一点是很重要的：在这一关系中 x 和 y 是不能分开的，因为由它们作为基形成的表示是不可约的。

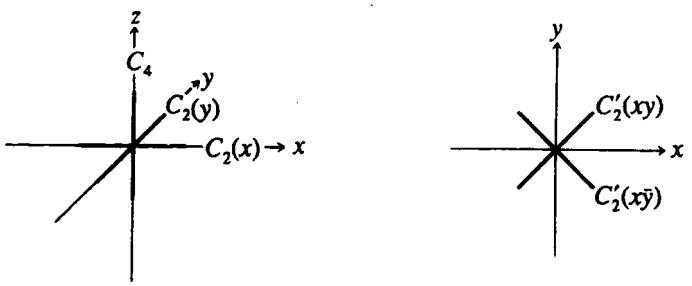
彻底处理如何决定转动变换的性质，就会不必要地偏离讨论的本题。在简单的情况下，我们可以按照半图解的方法得到解答，即用一个绕轴的弯曲箭头表示一转动。例如一个围绕 z 轴的箭头在 E 作用下不变，在 C_3 作用下不变，而被 σ_v 变成相反方向。于是，它是特征标为 1，1，-1 的表示的基，因而我们看到 R_z 像 A_2 一样变换。

区域Ⅳ 在表的这一部分，按照变换性质列出了坐标的平方与二元乘积。除了由于代数计算的工作量增加以外，用与 x，y 和 z 相同的方法十分容易求出这些结果，虽然不总是如此。例如 xz 和 yz 这一对函数必须具有和一对 x，y 相同的变换性质，因为在群中所有对称操作作用下 z 不变。因此（xz，yz）就是对应于 E 的表示。

D_4 的特征标表：4.1-4.4 各节中所有概念的例证

（1）纯转动群 D_4 由 C_4 和四个垂直于 C_4 的 C_2 轴等对称元素生成的所有操作组成。我们可以

把 C_4 轴放在 z 方向，两个 C_2 轴沿 x 和 y 方向，另两个 C_2' 轴平分 C_2 间的夹角，如下图所示。



读者应当能证实这个群包含下列八个操作：

$$E \quad C_4 \quad C_4^3 \quad C_4^2 \quad C_2(x) \quad C_2(y) \quad C_2'(xy) \quad C_2'(x\bar{y})$$

这一清单可以重新整理成五个类的操作：

$$E \quad 2C_4 \quad C_2(z)=C_4^2 \quad 2C_2 \quad 2C_2'$$

(2) 为了作出这个群的特征标表，我们问：(a) 有多少个不可约表示？(b) 它们是几维的？规则 5 告诉我们，因为有五个类，所以有五个不可约表示。它们的维数 l_1，l_2，…，l_5 必须遵从规则 1，即

$$l_1^2+l_2^2+l_3^2+l_4^2+l_5^2=h=8$$

满足这一要求的唯一一组正整数是 1，1，1，1，2。

(3) 比较容易推出四个一维表示。和所有的群一样，必定有所谓的 全对称表示，其中每个对称操作都被表为一维矩阵 1。这时，我们已经掌握了特征标表的下列部分：

E	$2C_4$	$C_2(z)$	$2C_2$	$2C_2'$
1	1	1	1	1
1				
1				
1				
2				

(4) 其余三个一维表示的特征标可以由正交性要求，即规则 3 得出。为了作出与第一个正交的表示，我们应当把 +1 指定给 $C_2(z)$ 操作和另一个类的操作。把 −1 指定给其余两个类。因此我们有

E	$2C_4$	$C_2(z)$	$2C_2$	$2C_2'$
1	1	1	1	1
1	1	1	−1	−1
1	−1	1	1	−1
1	−1	1	−1	1
2				

可以证明，这些表示中的任意一对都是正交的，例如倒数第二行和最后一行：

$$(1)(1)+2(-1)(-1)+(1)(1)+2(1)(-1)+2(-1)(1)=$$
$$1 \quad + \quad 2 \quad + \quad 1 \quad - \quad 2 \quad - \quad 2 \quad =0$$

(5) 为了求二维表示，我们可以取一个点（x，y，z）并考察一些矩阵，这些矩阵是用来描述各类中的一个操作对这个点的变换的。我们先作几个反映操作就会知道，z 可以略去。因为所有操作只能把它变成其自身乘以±1，从而形成一个一维表示的基（读者不用笔和纸就能看出这是第二个表示）。然后只用 xy 面中的一个点（x，y）来进行工作，所得到的矩阵及其特征标如下：

$$E \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \chi=2 \qquad\qquad C_2(x) \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \chi=0$$

$$C_4(z) \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi=2 \qquad\qquad C_2(y) \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \chi=0$$

$$C_2(z) \quad \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \chi=2$$

因为这些矩阵没有全被划分成方块，这个表示不能分解成两个一维表示。我们还可以容易地看到它是归一化的［即遵从规则 2，(4.3-6) 式］：

$$2^2+2(0)^2+(-2)^2+2(0)^2+2(0)^2=8$$

此外，它的一组特征标与所有四个一维表示的特征标正交，例如，

$$(1)(2)+2(-1)(0)+(1)(-2)+2(-1)(0)+2(1)(0)=0$$

因此，我们已经找到了二维不可约表示并可把它的特征标填入表中。

(6) 我们还可以对每个表示指定一个慕利肯符号。对于 C_4 是对称的前两个表示是 A_1 和 A_2，其次两个是 B_1 和 B_2。唯一的二维表示称为 E。现在我们已经把特征标表扩大到如下所示的程度：

D_4	E	$2C_4$	C_2 (z)	$2C_2$	$2C_2'$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	1	−1
B_2	1	−1	1	−1	1
E	2	0	−2	0	0

(7) 剩下的任务是给这些表示指定笛卡尔坐标、转动和笛卡尔坐标的某些代数函数。我们已经看到，z 属于 A_2 表示（或如通常所说的“有 A_2 对称性”），x 和 y 共同属于 E 表示，利用绕三个笛卡尔轴的弯曲箭号不难确定这些转动的对称性。

通常包含在特征标表中的笛卡尔坐标的函数是与 d 轨道波函数相关联的，即 z^2，x^2+y^2，x^2-y^2，xy，xz 和 yz。我们已经知道每个单一的坐标如何变换，因此能容易地求出这些函数

的结果。取 x^2-y^2 为例加以说明：

C_4 使 $x\to y$ 和 $y\to -x$　　$\therefore x^2-y^2\to y^2-x^2=-(x^2-y^2)$

$C_2(z)$ 使 $x\to -x$ 和 $y\to -y$　　$\therefore x^2-y^2\to x^2-y^2$

$C_2(x)$ 使 $x\to x$ 和 $y\to -y$　　$\therefore x^2-y^2\to x^2-y^2$

$C_2(xy)$使 $x\to y$ 和 $y\to x$　　$\therefore x^2-y^2\to y^2-x^2=-(x^2-y^2)$

由此，在群的对称元素 $E\cdots C_2'$ 作用下函数 x^2-y^2 依次有如下变换性质：1，−1，1，1，−1。因而它被指定给出 B_1 表示。对上面列出的其余五个函数指定其表示留作一个练习，它可以在头脑中做。所得结果可用附录 II 中的 D_4 特征标表来检验。

4.5 循环群的表示

如前面所指出的，循环群是阿贝耳群，它的 h 个元素，每一个都自成一类。因此，必须有 h 个一维不可约表示。为了得到这些表示，有一个完善的普遍方案，最好通过一个例子来叙述。显然这个例子可以推广。让我们研究由五个可交换的操作 C_5，C_5^2，C_5^3，C_5^4，$C_5^5\equiv E$ 所组成的 C_5 群；我们寻求一组五个一维表示：Γ^1，Γ^2，Γ^3，Γ^4，Γ^5，他们在下列的意义上是正交归一化的：

$$\sum_{m=1}^{m=5}[\Gamma^p(C_n^m)][\Gamma^q(C_n^m)]^*=h\delta_{pq} \tag{4.5-1}$$

我们用指数函数

$$\exp(2\pi ip/5)=\cos 2\pi p/5+i\sin 2\pi p/5 \tag{4.5-2}$$

来表示 $\Gamma^p(C_5)$。把这些指数函数缩写成 ε^p[即 $\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$]，得出下表的第一列：

	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	$C_5^5\equiv E$
Γ^1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	ε^5
Γ^2	ε^2	ε^4	ε^6	ε^8	ε^{10}
Γ^3	ε^3	ε^6	ε^9	ε^{12}	ε^{15}
Γ^4	ε^4	ε^8	ε^{12}	ε^{16}	ε^{20}
Γ^5	ε^5	ε^{10}	ε^{15}	ε^{20}	ε^{25}

其余各列由群的乘法自然推出。现在将证明这些表示满足式（4.5-1）的正交归一化条件。

考虑任意两个表示，例如 Γ^p 和 Γ^q，此处 $q-p=r$。式（4.5-1）的左边取如下形式：

$$(\varepsilon^p)^*\varepsilon^{p+r}+(\varepsilon^{2p})^*\varepsilon^{2(p+r)}+(\varepsilon^{3p})^*\varepsilon^{3(p+r)}+(\varepsilon^{4p})^*\varepsilon^{4(p+r)}+(\varepsilon^{5p})^*\varepsilon^{5(p+r)} \tag{4.5-3}$$

这可以重新写为

$$(\varepsilon^p)^*\varepsilon^p\varepsilon^r+(\varepsilon^{2p})^*\varepsilon^{2p}\varepsilon^{2r}+(\varepsilon^{3p})^*\varepsilon^{3p}\varepsilon^{3r}+(\varepsilon^{4p})^*\varepsilon^{4p}\varepsilon^{4r}+(\varepsilon^{5p})^*\varepsilon^{5p}\varepsilon^{5r} \tag{4.5-3a}$$

因为对于指数函数一般有

$$e^{ix}(e^{ix})^*=e^{ix}e^{-ix}=1$$

表示式（4.5-3a）简化为较简单的和

$$\varepsilon^r+\varepsilon^{2r}+\varepsilon^{3r}+\varepsilon^{4r}+\varepsilon^{5r} \tag{4.5-3b}$$

显然这些表示是归一化的，因为假若 $\Gamma^p=\Gamma^q$，$r=0$，则式（4.5-3b）仅仅是五乘 $e^0=1$，即 5。

若 Γ^p 和 Γ^q 是不同的，r 是从 1 到 4 的某个数字。因为 $\varepsilon^5=1$［见式（4.5-2）］，我们有这样一些等式，如

$$\varepsilon^8=\varepsilon^5\varepsilon^3=\varepsilon^3 \tag{4.5-4}$$

因此任何（4.5-3b）型的和简化为

$$\varepsilon+\varepsilon^2+\varepsilon^3+\varepsilon^4+\varepsilon^5=\sum_{n=1}^{n=5}\exp(2\pi in/5) \tag{4.5-5}$$

由于下列三角恒等式

$$\sum_{n=1}^{n=l}\cos 2\pi n/l=0$$

$$\sum_{n=1}^{n=l}\sin 2\pi n/l=0$$

可得出结论，式（4.5-5）中的和等于 0，从而证明了这些表示的正交性。

若我们现在把所有 ε^n 替换为 ε^5，ε^{10}，$\varepsilon^{15}\cdots$，它们因为是数字 1 而等于单位矩阵，同时如式（4.5-4）中所指明的，所有其它超过 5 的指数函数都简化为它们的最小值，可以把我们的表写成下列形式：

	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	C_5^5
Γ^1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	1
Γ^2	ε^2	ε^4	ε	ε^3	1
Γ^3	ε^3	ε	ε^4	ε^2	1
Γ^4	ε^4	ε^3	ε^2	ε	1
Γ^5	1	1	1	1	1

观察式（4.5-2）将证明两个指数加起来等于 5 的指数函数 ε^i 互为复共轭。例如

$$(\varepsilon^4)^*=(\cos 2\pi\frac{4}{5}+i\sin 2\pi\frac{4}{5})^*=\cos 2\pi\frac{4}{5}-i\sin 2\pi\frac{4}{5}$$
$$=\cos 2\pi\frac{1}{5}+i\sin 2\pi\frac{1}{5}=\varepsilon$$

现在我们用 $(\varepsilon^2)^*$ 来替换 ε^3，用 ε^* 替换 ε^4，并重新安排行和列，再重新写出表来，得到

新符号		E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	旧符号
A		1	1	1	1	1	Γ^5
E_1		1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	Γ^1
		1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	Γ^4
E_2		1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	Γ^2
		1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	Γ^3

列的新排列是把 $C_5^5 \equiv E$ 这一列排到最前面。行的新次序是把完全对称的表示放到最上面，用 A 表之。然后把其余的表示组合成对，使每对中的一行元素是另一行的复共轭。这些对中的每个成员必须被认为是一个单独的表示，以满足对不可约表示的个数和维数的要求。但对于物理问题的某些应用，我们最好还是把它们加起来，如此得到一组二维表示的特征标。因为我们总是把一个复数加到它的复共轭上，这些和必定是一些纯实数。由于这种相加而得出特征标的性质和二维表示的性质一样，这一对表示合起来用一个慕利肯符号 E 表示。

让我们取 C_3 群作为例子。它的正确特征标表部分是

	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	1	ε	ε^*
	1	ε^*	ε

$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$

当我们把“E 表示”的两部分组合起来时，得到

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	2	$2\cos 2\pi/3$	$2\cos 2\pi/3$

为了说明这种形式的表是适用于物理问题的，让我们按照与前面对 C_{3v} 群所用过的相同方法求出 x，y 和 z 坐标的变换性质。这里我们得到矩阵

$$E \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad C_3 \quad \begin{bmatrix} \cos 2\pi/3 & -\sin 2\pi/3 & 0 \\ \sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad C_3^2 \quad \begin{bmatrix} \cos 4\pi/3 & -\sin 4\pi/3 & 0 \\ \sin 4\pi/3 & \cos 4\pi/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

我们再一次看到这些矩阵给出一个可约表示，经过检验它们可以约化成两个具有下列特征标的表示

	E	C_3	C_3^2
Γ_z	1	1	1
$\Gamma_{x,y}$	2	$2\cos 2\pi/3$	$2\cos 2\pi/3$

因此 x 和 y 按照 E 来变换，z 按照 A_1 来变换，这就是数学上正确的表的完整形式中所表达的结果。

习 题

4.1 用矩阵法证明 23—24 页所给出的有关对称操作的乘积和交换的全部规则。

4.2 推导出 C_{3v}群所有表示的完全矩阵。提示：写出并约化表示普通点（x，y，z）的变换的矩阵，并利用矩阵乘法。

4.3 用矩阵乘法导出确定按类排列 T 群中的十二个操作所要求的相似变换。

4.4 对于 O 群证明下列两组函数（x，y，z），和（xy，xz，yz）分别相当于 T_1 和 T_2 不可约表示。

4.5 证明阿贝耳群的所有不可约表示必定是一维的。

4.6 求出 C_4 群的特征标表。利用把所有指数函数简化成它们的最简单形式的方法把特征标表表示为通用的形式。

4.7 考虑 D_3 群。令 C_3 轴与 z 轴重合，一个 C_2 轴与 x 轴重合。写出这个群的所有不可约表示的完全矩阵。从它们推导出特征标表。

4.8 写出描述一个点（x，y，z）在垂直面的反映效果的矩阵，这些垂直面位于 xz 和 yz 平面的正中间。用矩阵法确定，当这些反映的每一个作用后，继以 xy 平面反映，其结果是什么操作。

（刘春万 译）

第五章　群论和量子力学

5.1　波函数作为不可约表示的基

首先简短地讨论一下波动方程，看来是适宜的。为了理解本章中的内容，读者没有必要具备很广博的波动力学知识，但这里所给出的材料则是不可缺少的。对于任意物理体系的波动方程是

$$\mathscr{H}\Psi=E\Psi \tag{5.1-1}$$

此处 $\mathscr{H}$ 是哈密顿算符，它表示对于写在 $\mathscr{H}$ 右方的函数应该完成某种操作。波动方程表明，若函数是一个 *本征函数*，完成 $\mathscr{H}$ 所代表的操作，其结果得到函数本身乘以一个常数，这个常数称为 *本征值*。本征函数通常用 Ψ 表示，本征值用 E 表示，它是体系的能量。

哈密顿算符是通过写出体系的经典能量的表示式而得到的，它只是所考虑体系的位能和动能之和，然后按照波动力学的假定，用一些微分算符来代替动量各项。我们没有必要去详细研究哈密顿算符的结构。将直接用到的唯一性质涉及它的对称性，这种对称性与体系中相同粒子的交换有关。体系中的粒子是电子和原子核。若对于体系完成一个对称操作，使两个或两个以上的粒子交换，哈密顿算符必须 *不变*。一个对称操作把体系变到等价构型中，按定义，它在物理上不能和原始的构型相区别。因而，在完成对称操作前后，体系的能量显然必须相同。于是，我们说任意对称操作 R 和哈密顿算符可交换，可写为

$$R\mathscr{H}=\mathscr{H}R \tag{5.1-2}$$

哈密顿算符和任意常数因子 c 也是可交换的，因此

$$\mathscr{H}c\Psi=c\mathscr{H}\Psi=cE\Psi \tag{5.1-3}$$

到此为止，大致已经看出，对于任意本征值 E_i，有一个相适应的本征函数 Ψ_i。这通常是正确的，但在许多情况下，几个本征函数给出同一个本征值，例如，

$$\begin{aligned}\mathscr{H}\Psi_{i1}&=E_i\Psi_{i1}\\ \mathscr{H}\Psi_{i2}&=E_i\Psi_{i2}\\ &\vdots\\ \mathscr{H}\Psi_{ik}&=E_i\Psi_{ik}\end{aligned} \tag{5.1-4}$$

此时，我们说本征值是 *简并* 的，而对以上特例，则称能量 E_i 是 k 重简并的。对简并本征值的情况，不但原来的一组本征函数是波动方程的正确解，而且它们的任意线性组合也是一组属于同一本征值的解。容易证明如下：

$$\begin{aligned}\mathscr{H}\sum_j a_{ij}\Psi_{ij}&=\mathscr{H}a_{i1}\Psi_{i1}+\mathscr{H}a_{i2}\Psi_{i2}+\cdots+\mathscr{H}a_{ik}\Psi_{ik}\\ &=E_ia_{i1}\Psi_{i1}+E_ia_{i2}\Psi_{i2}+\cdots+E_ia_{ik}\Psi_{ik}\\ &=E_i\sum_j a_{ij}\Psi_{ij}\end{aligned} \tag{5.1-5}$$

必须注意本征函数的一个更重要的性质。本征函数构成正交归一化的集合，它意味着

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij} \tag{5.1-6}$$

此处积分应该对 Ψ_i 和 Ψ_j 的所有坐标进行，它们统一用 τ 表示。属于本征值 E_i 的一个本征函数被表示为一组本征函数的线性组合时，由式(5.1-6)，我们有

$$\int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = \int (\sum_j a_{ij} \Psi_{ij}^*)(\sum_{j'} a_{ij'} \Psi_{ij'}) d\tau$$

现在所有 $j \neq j'$ 的乘积都为零，例如

$$\int a_{ij} \Psi_{ij}^* a_{ij'} \Psi_{ij'} d\tau = a_{ij} a_{ij'} \int \Psi_{ij}^* \Psi_{ij'} d\tau = 0$$

假设每一个 Ψ_{ij}都是归一化的，我们得到

$$\int \sum_j a_{ij} \Psi_{ij}^* a_{ij} \Psi_{ij} d\tau = \sum_j a_{ij}^2 = 1 \tag{5.1-7}$$

现在可以证明，一个分子的本征函数是该分子所属对称群不可约表示的基。让我们先讨论非简并本征值的简单情况。若完成对称操作 R 对分子波动方程每一边的作用，那么由式(5.1-1)和(5.1-2)，有

$$\mathscr{H} R \Psi_i = E_i R \Psi_i \tag{5.1-8}$$

因此，$R\Psi_i$ 本身是一个本征函数。因为 Ψ_i 是归一化的，为了使 $R\Psi_i$ 也归一化，必须要求

$$R\Psi_i = \pm 1 \Psi_i$$

因此，把群中每一个操作作用于属于非简并本征值的本征函数 Ψ_i，生成了一个群的表示，其中每个矩阵 $\Gamma_i(R)$都等于±1。因为表示是一维的，它们显然是不可约的。

若 E_i 是 k 重简并的，则与式(5.1-8)相似，对波动方程作用后，应写为

$$\mathscr{H} R \Psi_{il} = E_i R \Psi_{il} \tag{5.1-9}$$

但此处 $R\Psi_{il}$一般可以是 Ψ_{ij}的任意线性组合，即

$$R\Psi_{il} = \sum_{j=1}^{k} r_{jl} \Psi_{ij} \tag{5.1-10}$$

对于另一操作 S，类似地有

$$S\Psi_{ij} = \sum_{m=1}^{k} s_{mj} \Psi_{im} \tag{5.1-11}$$

因为 R 和 S 是对称群的成员，必定有一个元素 $T=SR$，它作用于 Ψ_{il}的效果可以表示为

$$T\Psi_{il} = \sum_{m=1}^{k} t_{ml} \Psi_{im} \tag{5.1-12}$$

把前面关于 S 和 R 的单独作用表示式结合起来，得到

$$SR\Psi_{il}=S\sum_{j=1}^{k}r_{jl}\Psi_{ij}=\sum_{j=1}^{k}\sum_{m=1}^{k}s_{mj}r_{jl}\Psi_{im} \tag{5.1-13}$$

比较式(5.1-12)和(5.1-13)，可以看到

$$t_{ml}=\sum_{j=1}^{k}s_{mj}r_{jl}$$

这正是矩阵 $\mathscr{T}$ 的矩阵元表示式，而 $\mathscr{T}$ 是两个其他矩阵的垂积 $\mathscr{S}\mathscr{R}$。因此，描述与 k 重简并本征值相对应的一组 k 个本征函数的变换矩阵，是群的一个 k 维表示。而且，这个表示是不可约的。假若它是可约的，我们可以把 k 个本征函数 $\Psi_{i1},\Psi_{i2},\cdots,\Psi_{ik}$ 或它们的 k 个线性组合分成一些子集合，使对称操作只能把子集合的一个成员变为该子集合固有成员的线性组合。于是，一个子集合的波函数本征值 可以 不同于另一个子集合的波函数本征值。但这和我们的初始假设，即所有的 Ψ_{il} 必须 有相同本征值相矛盾。

为了清楚地说明这一点，让我们考虑属于 C_{3v} 群的氨中氮原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道。这些轨道用下列本征函数描述：

$$p_x=\Psi_r\sin\theta\cos\varphi$$
$$p_y=\Psi_r\sin\theta\sin\varphi$$

此处 Ψ_r 与角度无关。当考虑对称操作时是常数，因此以后可以忽略它。θ 和 φ 是极坐标系中的角(见图 8.1)。θ 表示从参考轴(如 z 轴)向下转过的角度，φ 表示在 xy 平面中从 x 轴按逆时针方向转过的角度。现在让我们求出这些矩阵，它们代表在 C_{3v} 群中的每一对称操作作用下，这一对函数的变换。考虑对于一条起始方向固定为 θ_1 和 φ_1 角的线会发生什么。首先我们注意，群中没有一种操作会影响 θ，因而，被对称操作作用后的 θ 值即 θ_2，将总是等于 θ_1。故

$$\sin\theta_2=\sin\theta_1$$

然而，若绕 z 轴转动 $2\pi/3$，我们有

$$\varphi_2=\varphi_1+2\pi/3$$

因而

$$\begin{aligned}\cos\varphi_2&=\cos(\varphi_1+2\pi/3)=\cos\varphi_1\cos2\pi/3-\sin\varphi_1\sin2\pi/3\\&=-\frac{1}{2}\cos\varphi_1-(\sqrt{3}/2)\sin\varphi_1\\\sin\varphi_2&=\sin(\varphi_1+2\pi/3)=\sin\varphi_1\cos2\pi/3+\cos\varphi_1\sin2\pi/3\\&=-\frac{1}{2}\sin\varphi_1+(\sqrt{3}/2)\cos\varphi_1\end{aligned}$$

若在 xz 平面中反映，我们有

$$\varphi_2=-\varphi_1$$

因而

$$\cos\varphi_2=\cos\varphi_1$$
$$\sin\varphi_2=-\sin\varphi_1$$

现在我们可以利用这些线索，求出所要求的矩阵：

E:

$$Ep_x=E(\sin\theta_1\cos\varphi_1)=\sin\theta_2\cos\varphi_2=\sin\theta_1\cos\varphi_1=p_x$$
$$Ep_y=E(\sin\theta_1\sin\varphi_1)=\sin\theta_2\sin\varphi_2=\sin\theta_1\sin\varphi_1=p_y$$

C_3:

$$\begin{aligned}C_3p_x&=C_3(\sin\theta_1\cos\varphi_1)=\sin\theta_2\cos\varphi_2\\&=(\sin\theta_1)(-\frac{1}{2})(\cos\varphi_1+\sqrt{3}\sin\varphi_1)\\&=-\frac{1}{2}\sin\theta_1\cos\varphi_1-(\sqrt{3}/2)\sin\theta_1\sin\varphi_1\\&=-\frac{1}{2}p_x-(\sqrt{3}/2)p_y\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_3p_y&=C_3(\sin\theta_1\sin\varphi_1)=\sin\theta_2\cos\varphi_2\\&=(\sin\theta_1)(-\frac{1}{2})(\sin\varphi_1-\sqrt{3}\cos\varphi_1)\\&=(\sqrt{3}/2)\sin\theta_1\cos\varphi_1-\frac{1}{2}\sin\theta_1\sin\varphi_1\\&=(\sqrt{3}/2)p_x-\frac{1}{2}p_y\end{aligned}$$

σ_v:

$$\sigma_vp_x=\sigma_v(\sin\theta_1\cos\varphi_1)=\sin\theta_2\cos\varphi_2=\sin\theta_1\cos\varphi_1=p_x$$
$$\sigma_vp_y=\sigma_v(\sin\theta_1\sin\varphi_1)=\sin\theta_2\sin\varphi_2=-\sin\theta_1\sin\varphi_1=-p_y$$

把这些结果表为矩阵形式，我们写出

$$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\p_y\end{bmatrix}=E\begin{bmatrix}p_x\\p_y\end{bmatrix}\qquad\chi(E)=2$$

$$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\sqrt{3}/2\\\sqrt{3}/2&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\p_y\end{bmatrix}=C_3\begin{bmatrix}p_x\\p_y\end{bmatrix}\qquad\chi(C_3)=-1$$

$$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\p_y\end{bmatrix}=\sigma_v\begin{bmatrix}p_x\\p_y\end{bmatrix}\qquad\chi(\sigma_v)=0$$

根据这些特征标，可看出是属于 C_{3v}的 E 表示。因此我们明白，p_x 和 p_y 轨道成对，提供了 E 表示的基。应该注意，在 C_{3v}群的特征标表中坐标 x 和 y 被指明按照 E 表示变换。因而，函数 $\sin\theta\cos\varphi$和 $\sin\theta\sin\varphi$按照与 x 和 y 同样的方式变换。根据这一理由，具有本征函数 $\sin\theta\cos\varphi$的 p 轨道称为 p_x，具有本征函数 $\sin\theta\sin\varphi$的称为 p_y。

5.2 直 积

设 R 是一个分子对称群中的操作，$X_1,X_2,\cdots,X_m$ 和 $Y_1,Y_2,\cdots,Y_n$ 是两组函数(也许是分

子波动方程的本征函数)，它们是群表示的基。如前面所证明的，我们可以写出

$$RX_i=\sum_{j=1}^{m}x_{ji}X_j$$

$$RY_k=\sum_{l=1}^{n}y_{lk}Y_l$$

下式也成立

$$RX_iY_k=\sum_{j=1}^{m}\sum_{l=1}^{n}x_{jl}y_{lk}X_jY_l=\sum_j\sum_l z_{jl,ik}X_jY_l$$

因而称为 X_i 和 Y_k 的直积(或直接乘积)的一组函数 X_iY_k 也组成群表示的基。$z_{jl,ik}$是$(mn)\times(mn)$阶矩阵 $\mathscr{Z}$ 的矩阵元。

现在介绍一个关于群中各种操作的 $\mathscr{Z}$ 矩阵特征标的非常重要的定理：

直积表示的特征标等于单个函数集合作为基表示的特征标的乘积。

证明：这个定理容易证明如下：

$$\chi_{\mathscr{Z}}(R)=\sum_{jl}z_{jl,jl}=\sum_{j=1}^{m}\sum_{l=1}^{n}x_{jj}y_{ll}=\chi_{\mathscr{X}}(R)\chi_{\mathscr{Y}}(R)$$

因此，若我们要想知道一个表示的特征标 $\chi(R)$，这个表示是其他两个特征标为 $\chi_1(R)$和 $\chi_2(R)$的表示的直积，对于群的每个操作 R，特征标由下式给出

$$\chi(R)=\chi_1(R)\chi_2(R) \tag{5.2-1}$$

例如，下面是 C_{4v}群的一些不可约表示的直积：

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	1	1	−1	1	−1
B_2	1	1	−1	−1	1
E	2	−2	0	0	0
A_1A_2	1	1	1	−1	−1
B_1E	2	−2	0	0	0
A_1EB_2	2	−2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0

显然，根据矩阵乘法的结合性，关于两个表示的直积所谈到的内容，可以推广到任意个表示的直积。

一般说来，但不是一成不变，两个或两个以上的不可约表示的直积应是可约表示。例如，上面给出的群表示的直积可按下列方式约化：

$$A_1A_2=A_2 \qquad E^2=A_1+A_2+B_1+B_2$$

$$B_1E=E$$

$$A_1EB_2=E$$

如何使用直积

现在要说明直积在解决分子的量子力学问题中的重要性。每当我们遇到两个函数乘积的积分时，例如

$$\int f_A f_B d\tau$$

这个积分的数值总是等于零，除非积分因子在分子所属对称群的所有操作作用下不变，或当积分因子表为一些项之和时，其中某一项保持不变。这是积分因子为单变数函数常见情况的推广。对这种常见情况，若 $y=f(x)$，积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} y dx$$

等于零，若 y 是一个奇函数，即若 $f(x)=-f(-x)$。对这种简单情况，我们说，对于把第二和第三象限的所有点反映到第一和第四象限的操作，或相反的反映操作，y 不是不变的。

当我们说积分因子 $f_A f_B$ 对于所有对称操作不变时，这意味着它组成群的全对称表示的基。但从上面所谈到的，如我们知道由 f_A 和 f_B 分别组成基的不可约表示，也就知道如何决定在由 $f_A f_B$ 为基的表示 Γ_{AB}中出现的不可约表示。一般说来，

$$\Gamma_{AB}=\text{不可约表示之和}$$

只有当全对称表示出现在这个和中时，积分具有非零值。关于全对称表示是否在这个和中出现的定理是：

只有当不可约表示 Γ_A=不可约表示 Γ_B 时，直积表示 Γ_{AB}中才包含全对称表示。

证明：式(4.3-11)告诉我们，第 i 个不可约表示 Γ_i 出现在可约表示 Γ_{AB}中的次数 a_i 由

$$a_i=\frac{1}{h}\sum_R \chi_{AB}(R)\chi_i(R) \tag{5.2-2}$$

给出。若 a_1 和 χ_1 对应于全对称表示，由于所有的 $\chi_1(R)$等于 1，我们得到

$$a_1=\frac{1}{h}\sum_R \chi_{AB}(R)$$

但由式(5.2-1)

$$\chi_{AB}(R)=\chi_A(R)\chi_B(R)$$

因而

$$a_1=\frac{1}{h}\sum_R \chi_A(R)\chi_B(R) \tag{5.2-3}$$

根据不可约表示的特征标可以看作是向量分量的性质(式 4.3-8)，我们得到

$$a_1=\delta_{AB}$$ 证毕

我们还看到，当 Γ_1 出现时，它总共只出现一次。利用附录 Ⅱ A 中的特征标表很容易验证这个定理，如下列实例所示。读者可以选择许多其他例子来进一步熟悉直积的应用。

实例

D_4 群

这个群的特征标表是很常见的，因为它很早以前就得出了。显然，任意两个不同的不可约表示的直积必定产生包含两个 -1 的表示，因而它不是 A_1 表示。A_1, A_2, B_1, B_2 与 E 的直积不可能不是 E，这也是明显的。唯一剩下的直积是 $E\times E$。其特征标为

E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
4	0	4	0	0

它应该包含 A_1 表示，而且

$$a_{A_1}=\frac{1}{8}[4+0+4+0+0]=1$$

从上面对于两个函数乘积积分的讨论，容易导出有关三个、四个或更多函数乘积的积分因子的重要规则。三重乘积的情况尤为重要。为了使积分

$$\int f_A f_B f_C d\tau$$

不为零，f_A，f_B 和 f_C 的表示直积必须是全对称表示，或者包含全对称表示。从以上定理直接推知，只有当任意两个函数的直积表示等于或包含第三个函数所给出的表示时才可能发生。这一推论主要应用于处理下列类型的矩阵元

$$\int \psi_i P \psi_j d\tau \tag{5.2-4}$$

此处 ψ_i 和 ψ_j 是波函数，P 是一个量子力学算符。

5.3　非零矩阵元的检验

在量子力学问题中经常出现普遍类型(5.2-4)的积分。它们往往被称为 *矩阵元*，因为它们以这种名称出现在久期方程中。这些方程通常提供了一个用公式来表达问题的最好方法。(见第七、第八和第十章久期方程之例。)为了给 5.2 节中的结果以某种具体意义，这里将讨论两个属于式(5.2-4)中所描述的矩阵元类型的最普通实例。

能量矩阵元

若我们取波动方程

$$H\psi_j=E\psi_j \tag{5.3-1}$$

左乘 ψ_i，两边同时积分，并稍加整理，得

$$\frac{\int \psi_i H \psi_j d\tau}{\int \psi_i \psi_j d\tau}=E \tag{5.3-2}$$

于是，对于能量我们得到一个明确的表示式，它可以被认为由波函数 ψ_i 和 ψ_j 所描述的两个状

态的相互作用能。若实际要求这一方程式左边分子中出现的积分恒等于零，那么在计算中及早知道这一点，将有助于使我们不致在计算上浪费精力。从波函数 ψ_i 和 ψ_j 所属不可约表示的知识中，可以很简单地得到这种信息。

我们首先注意哈密顿算符必须具有分子的全部对称性，它仅仅是分子能量的算符表示式，显然对称操作作用的结果，分子的能量既不可能改变符号，也不可能改变数值。因此哈密顿算符属于全对称表示，整个积分因子 $\psi_i H \psi_j$ 的对称性完全决定于 ψ_i 和 ψ_j 的表示直积中所包含的表示。只有当 ψ_i 和 ψ_j 属于同一不可约表示时，在这个直积表示中才能出现全对称表示。因此，我们得到一个完全普遍且极为有用的定理：

只有当 ψ_i 和 ψ_j 属于分子点群的同一不可约表示时，能量积分 $\int \psi_i H \psi_j d\tau$ 可能不为零。

光谱跃迁几率

也许第二种最普通的实例，即借助对称性考虑，确定一个矩阵元是否为零的简单问题，其产生与各种类型跃迁的选择定则有关，在这些跃迁中体系从一个定态到另一个定态，伴随一个能量量子的得失。若状态之间的能量差用 $E_i - E_j$ 表示，则频率为 ν 的辐射借助跃迁，或者发射或者吸收，只要跃迁是允许的，ν 必需满足方程

$$h\nu = E_i - E_j$$

一般说来，从 ψ_i 描述的状态到 ψ_j 描述的状态的跃迁强度 I，由下列形式的方程给出

$$I \propto \int \psi_i \mu \psi_j d\tau \tag{5.3-3}$$

符号 μ 是一个 *跃迁矩算符*，它有几种类型，即对应于电或磁的偶极矩、多极矩或极化率张量的变化。

最普通的跃迁类型，也正是现在要考虑的唯一类型，是电偶极矩允许跃迁。在这种类型中，两个状态电荷分布的差别形式上相当于一个电偶极矩。因此这种跃迁通过和谐振电向量的相互作用可与电磁辐射耦合，从而向电磁场内或从电磁场向外传递能量。理论和实验都证明，一般这种过程给出的强度最大，关于跃迁是“允许的”的叙述，如果没有进一步的附带条件，明确地是指“电偶极矩允许”。

偶极矩算符具有如下形式：

$$\mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i \tag{5.3-4}$$

其中 e_i 表示第 i 个粒子上的电荷，x_i, y_i, z_i 是它们的笛卡尔坐标。当这一表示式代入式(5.3-3)时，由于笛卡尔坐标的正交性，所得结果习惯地表示为三个单独的方程

$$\begin{aligned} I_x &\propto \int \psi_i x \psi_j d\tau \\ I_y &\propto \int \psi_i y \psi_j d\tau \\ I_z &\propto \int \psi_i z \psi_j d\tau \end{aligned} \tag{5.3-5}$$

在这些方程中的标量 e_i 被略去，并假设对所有粒子求和。

这些方程意味着，从第 i 个状态到第 j 个状态（或相反）的跃迁可从三种方式的任一种得到它的强度，即和 x，y 或 z 方向谐振的电向量相互作用。若只有积分 $\int \psi_i x \psi_j d\tau$ 不为零，我们说跃迁在 x 方向偏振或说它是 x 偏振的。在足够高的分子对称性情况下，x 和 y 共同组成不可约表示的基，包含 x 和 y 的积分将不是彼此无关的。若都是非零的话，跃迁被称为 xy 偏振。在某种正立方体或更高的对称性（点群 T，T_h，T_d，O，O_h，I，I_h）的问题中，三个笛卡尔坐标共同组成某一三维表示的基，因而不存在偏振效应。电向量在任何方向上的辐射将激发跃迁，只要跃迁是完全允许的话。

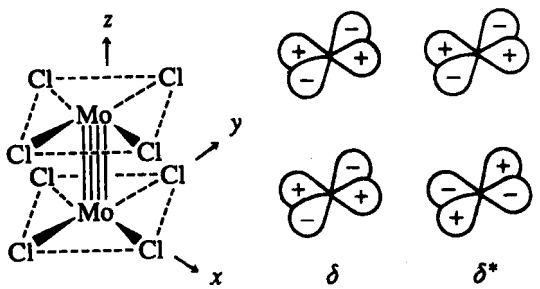
因此判断某一个跃迁是否电偶极矩允许的，以及偏振采取什么形式的问题，归结为判断式(5.3-5)中的三个积分中哪一些不为零。我们总可以根据查阅分子点群的特征标表来确定笛卡尔坐标属于什么表示。因此，按照 5.2 节的考虑，我们得到如下规则：

假若所研究的两个状态的表示直积是或包含一个 x、y 或 z 分别所属的不可约表示，则电偶极跃迁将被允许，且具有 x、y 或 z 偏振。

例证

$Mo_2X_8^{4-}$ 的金属基电子激发

$Mo_2X_8^{4-}$ 离子。例如 $Mo_2Cl_8^{4-}$ 具有下图所示的正方平行六面体结构，因而属于点群 D_{4h}。其最高占据分子轨道（*HOMO*）是 δ 轨道而最低未占据分子轨道（LUMO）是 δ^* 轨道，这两个轨道几乎完全由原子轨道 d_{xy} 按下图所示结合方式组成。



我们可以问电子的 $\delta \rightarrow \delta^*$ 跃迁是否允许，如果允许的话有何种偏振（右图中已绘出坐标系）。首先我们必须确定由 δ 和 δ^* 轨道组成基的不可约表示。利用 D_{4h} 的特征标表可以容易地做到这一点。这两个轨道中的每一个都组成一维表示（因而是不可约表示）的基。受到每一个对称操作（或每个类中的一个对称操作）作用时得出如下结果。1 表示轨道变成它自身（符号不变），而 -1 表示它变成负的自身（所有符号都改变）：

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
δ	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
δ^*	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1

查阅 D_{4h} 特征标表表明它们具有 $B_{1g}(\delta)$ 和 $B_{2u}(\delta^*)$ 对称性。

$\delta \rightarrow \delta^*$ 跃迁的强度决定于积分

$$\int \Psi_\delta(x,y,z)\Psi_{\delta^*}d\tau$$

的数值。

这里我们的任务是确定三个笛卡尔组分中的任意一个是否非零。因为在 D_{4h}对称性中 z 向量按照 A_{2u}表示变换而 x 和 y 合起来按照 E_u 表示变换，我们需要知道直积 $B_{1g}\times A_{2u}\times B_{2u}$或 $B_{1g}\times E_u\times B_{2u}$是否包含 A_{1g}表示。不难证明第一个直积等于 A_{1g}而第二个等于 E_g。因此，$\delta\rightarrow\delta^*$ 跃迁是 z 偏振的电子-偶极允许跃迁，而对于电向量在 xy 平面中的辐射是禁阻的。

习 题

5.1 对 D_{6h}群，写出下列直积表示的特征标，并确定组成它们的不可约表示：$A_{1g}\times B_{1g}$；$A_{1u}\times A_{1u}$；$B_{2u}\times E_{1g}$；$E_{1g}\times E_{2u}$；$E_{1g}\times B_{2g}\times A_{2u}\times E_{1u}$。

5.2 在确定振动选择定则中（10.6 节），我们需要确定$\int\psi_v^0 f\psi_v^1 d\tau$ 型的积分是否非零，这里函数 f 是 x，y，z，x^2，y^2，z^2，xy，yz，zx 或它们的任意组合或集合。此外，ψ_v^0 是全对称的，而 ψ_v^1 可以属于任何不可约表示。为了求出对称性为 C_{4v}和 D_{3d}的分子的非零积分，确定 ψ_v^1 可以属于哪些不可约表示。

5.3 在某些形式的谱学方面（例如圆二色性和磁圆二色性）需要知道哪些电子跃迁是磁偶极允许的。这种跃迁的算符具有 R_x，R_y 和 R_z 对称性。对于 T_d 对称性的分子确定哪一对状态能通过磁偶极允许跃迁相联系。

（刘春万 译）

第六章　对称性匹配的线性组合

6.1 引　言

几乎在化学工作者利用对称性条件借以了解化学键和分子力学的所有方法中——例如构造杂化轨道、构造分子轨道、寻求在配位场作用下适当的轨道集合和分析分子振动，所提到的这些课题包括在本书后半部的章节中——存在一个共同的问题。这个问题是取一个或几个正交函数的集合，它们一般或是原子轨道或是分子的内部坐标，并做出它们的正交归一化的线性组合，使之构成分子对称群不可约表示的基。

从第五章的内容显然可知，为什么要求这种组合。第一，只有这种函数，它们自身或组合构成波动方程的合适解，如 5.1 节中所证明的；第二，只有当波函数的对称性按不可约表示的基的意义明确定义时，我们才能使用 5.2 节的定理来确定哪些积分或矩阵元恒为零，而不必进行数字计算。

我们所需要的这种函数称为 *对称性匹配的线性组合* (SALC)。本章的目的是解释和叙述用一般方式构造这种线性组合的方法。因而特殊类型问题中匹配的细节在需要时就容易说明。

构造 SALC 的基本而普遍适用的工具是 *投影算符*。可以说，一个完整的投影算符能够生成一组完整的 SALC 而不带有人的介入。你只要开动机器，按下起动按钮，然后收集答案。但是完整的投影算符对每个操作要求知道整个矩阵，实际上我们更喜欢用只提供矩阵特征标的特征标表。有一个“不完整”的投影算符，它只利用特征标起作用，但世间没有免费的午餐(甚至群论也无能为力)，不可能利用这些算符自动地得到完整的 SALC。为了得到二维或更高维表示的完整结果，要求“人的介入”。下节中将介绍如何导出完整的和不完整的投影算符，然后介绍在逐渐变得复杂的情况下如何使用它们，并重点介绍与标准特征标表相结合的不完整算符为何总能提供一组完整的 SALC。

6.2 投影算符的导出

让我们假设有 l_i 个正交函数 φ_1^i，φ_2^i，…，$\varphi_{l_i}^i$ 的集合，它组成阶为 h 的群第 i 个不可约表示（维数为 l_i）的基。然后按定义，对这个群的任意算符 $\hat{R}$，我们可以写

$$\hat{R}\varphi_t^i = \sum_s \varphi_s^i \Gamma(R)_{st}^i \tag{6.2-1}$$

再把这个方程乘以 $[\Gamma(R)_{s't'}^j]^*$ 并把两边对群中所有操作求和，得

$$\sum_R [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* \hat{R}\varphi_t^i = \sum_R \sum_s \varphi_s^i \Gamma(R)_{st}^i [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* \tag{6.2-2}$$

注意这些 φ_s^i 是与 R 无关的函数，因此式（6.2-2）的右边可以写为

$$\sum_s \varphi_s^i \sum_R \Gamma(R)_{st}^i [\Gamma(R)_{s't'}^j]^*$$

于是，我们得到一系列 l_i 项，每一项是一个 φ_s^i 乘一个系数；每个系数本身表示为对群中操作 $\hat{R}$ 的乘积求和。但这些系数受广义正交定理（56 页）的约束，它表明

$$\sum_R \Gamma(R)_{st}^i [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{ss'} \delta_{tt'}$$

因此除 $\varphi_{s'}^i$ 之外，所有 φ_s^i 的系数都等于零，而且只有当 $i=j$ 和 $t=t'$ 时 $\varphi_{s'}$ 中的项才能存在。因此式（6.2-2）简化为

$$\sum_R [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* \hat{R} \varphi_t^i = (\frac{h}{l_j}) \varphi_{s'}^i \delta_{ij} \delta_{tt'} \tag{6.2-3}$$

我们现在引入符号

$$\hat{P}_{s't'}^j = \frac{l_i}{h} \sum_R [\Gamma(R)_{s't'}^j]^* \hat{R} \tag{6.2-4}$$

并把式（6.2-3）重新写为

$$\hat{P}_{s't'}^j \varphi_t^i = \varphi_{s'}^i \delta_{ij} \delta_{tt'} \tag{6.2-5}$$

算符 $\hat{P}_{s't'}^j$ 称为投影算符。它可以应用于任意函数 φ_t^i，而且只有当函数本身或其中的某几项为 $\varphi_{t'}^i$ 时，其结果才不为零。若 $\varphi_{t'}^i$ 是任意函数的分量，$\varphi_{s'}^j$ 应是它的“投影”，而其余的将被废除。因此我们有

$$\hat{P}_{s't'}^j \varphi_{t'}^j = \varphi_{s'}^j$$

在很重要的特殊情况下，我们用 $\hat{P}_{t't'}^j$，得到

$$\hat{P}_{t't'}^j \varphi_t^j = \varphi_{t'}^j \delta_{ij} \delta_{tt'} \tag{6.2—6}$$

它意味着 $\hat{P}_{tt'}^j$ 把 $\varphi_{t'}^j$ 从一个任意函数 φ_t^i 中投影出来。因此，利用基于 l_j 个对角矩阵元的投影算符，我们可以从某个任意函数 φ_t^i 生成第 j 个不可约表示的基函数。

完整投影算符的应用实例

为了叙述如何使用式（6.2-6），让我们考虑 C_{3v} 群（它与 $G_6^{(1)}$ 同构）中的一般函数 $xz+yz+z^2$。我们将用投影算符从这个任意函数求出一对函数，它们组成 E 表示的基。表示矩阵在表 6.1 中给出。表 6.2 表明任意函数 $xz+yz+z^2$ 在群中六个对称性算符作用下怎样变换。

表 6.1　C_{3v}群的 E 表示矩阵

操作	矩　阵	操作	矩　阵
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\sigma_v(xz)$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
C_3	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	σ_v'	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
C_3^2	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	σ_v''	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

我们将首先用投影算符 $\hat{P}_{11}^{E}$。

$$\begin{aligned}\hat{P}_{11}^{E}(xz+yz+z^2)=\frac{2}{6}\{&(1)(xz+yz+z^2)+[-\frac{1}{2}][-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)yz+z^2]\\&+[-\frac{1}{2}][\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]+(1)(xz-yz+z^2)\\&+[-\frac{1}{2}][-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\frac{1}{2}(1-\sqrt{3})yz+z^2]\\&+[-\frac{1}{2}][\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz+\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2\text{①}]\}\end{aligned}$$

我们现在把各项集中起来。xz，yz 和 z^2 各项的系数如下：

$$\begin{aligned}xz:&\frac{2}{6}[1+\frac{1}{4}(1+\sqrt{3})-\frac{1}{4}(\sqrt{3}-1)+1+\frac{1}{4}(1+\sqrt{3})-\frac{1}{4}(\sqrt{3}-1)]\\&=\frac{2}{6}[1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\sqrt{3}(\frac{1}{4}-\frac{1}{4}+\frac{1}{4}-\frac{1}{4})]\\&=\frac{2}{6}(3+0)=1\\yz:&\frac{2}{6}[1-\frac{1}{4}(\sqrt{3}-1)+\frac{1}{4}(1+\sqrt{3})-1-\frac{1}{4}(1-\sqrt{3})-\frac{1}{4}(1+\sqrt{3})]\\&=\frac{2}{6}[1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}-1-\frac{1}{4}-\frac{1}{4}+\sqrt{3}(-\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}-\frac{1}{4})]\\&=\frac{2}{6}(0)=0\\z^2:&\frac{2}{6}(1-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+1-\frac{1}{2}-\frac{1}{2})=\frac{2}{6}(0)=0\end{aligned}$$

① 原著误为 x^2——译者注

表 6.2 x，y，z 的一些简单函数的变换

算符	函数 x	y	z	$xz+yz+z^2$
E	x	y	z	$xz+yz+z^2$
C_3	$\frac{1}{2}(-x+\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y-\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[-(1+\sqrt{3})xz+(\sqrt{3}-1)yz]+z^2$
C_3^2	$\frac{1}{2}(-x-\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y+\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[(\sqrt{3}-1)xz-(1+\sqrt{3})yz]+z^2$
$\sigma_v(x)$	x	$-y$	z	$xz-yz+z^2$
σ_v'' ①	$\frac{1}{2}(-x-\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(y-\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[-(1+\sqrt{3})xz+(1-\sqrt{3})yz]+z^2$
σ_v' ②	$\frac{1}{2}(-x+\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(y+\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[(\sqrt{3}-1)xz+(1+\sqrt{3})yz]+z^2$

其次我们用投影算符 $\hat{P}_{22}^{E}$。

$$\begin{aligned}\hat{P}_{22}^{E}(xz+yz+z^2)=\frac{2}{6}\{&(1)(xz+yz+z^2)+[-\frac{1}{2}][-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)yz+z^2]\\&+[-\frac{1}{2}][\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]+(-1)(xz-yz+z^2)\\&+[\frac{1}{2}][-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\frac{1}{2}(1-\sqrt{3})yz+z^2]\\&+[\frac{1}{2}][\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz+\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]\}\end{aligned}$$

再集中各项和计算系数值，得

$$\begin{aligned}xz:&\frac{2}{6}[1+\frac{1}{4}(1+\sqrt{3})-\frac{1}{4}(\sqrt{3}-1)-1-\frac{1}{4}(1+\sqrt{3})+\frac{1}{4}(\sqrt{3}-1)]\\&=\frac{2}{6}[1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}-1-\frac{1}{4}-\frac{1}{4}+\sqrt{3}(\frac{1}{4}-\frac{1}{4}-\frac{1}{4}+\frac{1}{4})]\\&=\frac{2}{6}(0)=0\\yz:&\frac{2}{6}[1-\frac{1}{4}(\sqrt{3}-1)+\frac{1}{4}(1+\sqrt{3})+1+\frac{1}{4}(1-\sqrt{3})+\frac{1}{4}(1+\sqrt{3})]\\&=\frac{2}{6}[1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+\sqrt{3}(-\frac{1}{4}+\frac{1}{4}-\frac{1}{4}+\frac{1}{4})]\\&=\frac{2}{6}(3)=1\\z^2:&\frac{2}{6}(1-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-1+\frac{1}{2}+\frac{1}{2})=\frac{2}{6}(0)=0\end{aligned}$$

由此我们已经从函数 $xz+yz+z^2$ 投影出两个函数 xz 和 yz，它们组成 E 表示的一个基。组分 z^2 已被废除；它对于 E 表示的基集合不论整体或局部均无贡献。

① 原著误为 σ_v' ——译者注

② 原著误为 σ_v'' ——译者注

“不完整”投影算符

从上面的讨论显然可知，为了使用目前我们所推导出来的投影算符形式，必需知道矩阵的各个对角元素。这是不方便的，因为通常对于所讨论表示的每个矩阵，唯一容易得到的知识是一组特征标——所有对角矩阵之和。对于一维表示，这没有质的区别，但对于二维和三维情况，得到一个只利用特征标的投影算符是很方便的。从 $\hat{P}^j_{t't'}$ 的明确表示式开始不难导出所要求的算符，即

$$\hat{P}^j_{t't'}=\frac{l_j}{h}\sum_R[\Gamma(R)^j_{t't'}]^*\hat{R} \tag{6.2-7}$$

若我们对每边的全部 t' 值求和，得

$$\begin{aligned}\hat{P}^j=\sum_{t'}\hat{P}^j_{t't'}&=\frac{l_j}{h}\sum_{t'}\sum_R[\Gamma(R)^j_{t't'}]^*\hat{R}\\&=\frac{l_j}{h}\sum_R\{\sum_{t'}[\Gamma(R)^j_{t't'}]^*\}\hat{R}\end{aligned}$$

$$\hat{P}^j=\frac{l_j}{h}\sum_R\chi(R)^j\hat{R} \tag{6.2-8}$$

在这一推导中，我们已经使用了求和次序的可交换性和矩阵的特征标定义。

现在让我们看看当把 $\hat{P}^E$ 用于 $xz+yz+z^2$ 时发生什么。

$$\begin{aligned}\hat{P}^E(xz+yz+z^2)=&\frac{2}{6}\{(2)(xz+yz+z^2)+(-1)[-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)yz+z^2]\\&+(-1)[\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]+0+0+0\}\\=&\frac{2}{6}\{[2+\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})-\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)]xz\\&+[2-\frac{1}{2}(\sqrt{3}-1)+\frac{1}{2}(1+\sqrt{3})]yz+(2-1-1)z^2\}\\=&\frac{2}{6}(3xz+3yz+0z^2)\\=&xz+yz\end{aligned}$$

我们看到，这个算符已经废除了函数的无关部分，并投影出两个单独的函数 xz 和 yz 的线性组合，这一线性组合我们有可能通过应用投影算符 $\hat{P}^E_{11}$ 和 $\hat{P}^E_{22}$ 来求得。这是不足为奇的。我们只用一个算符，显然不能得出两个单独的结果。此外，因为这个算符是由一些单独的算符相加而推导出来的，由这些单独的算符所得结果之和正是我们必须预期的。由此，$\hat{P}^j$ 型的投影算符不可能像 $\hat{P}^j_{t't'}$ 型投影算符那样有效而明确。但它们通常足以解决实际问题，如在下节中我们将证明的。

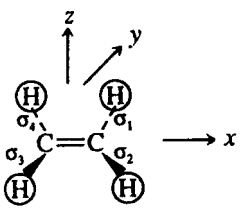
6.3　利用投影算符构造 SALC

投影算符的最重要而经常的用途是确立正确的方法把分子中单个原子的波函数组合成与分子对称性相对应的分子轨道。正如第五章所指出的，正确的分子轨道组成分子点群的不可

约表示的基是最为重要的。在处理具有一组对称性等价原子的分子时，我们遇到写出 SALC 的问题，例如苯中的 C 原子，SF_6 中的 F 原子，$Mo_2Cl_8^{4-}$ 中的 Cl 原子，每个等价原子的波函数对组成分子轨道都有贡献。我们应当知道的是（1）任何给定的一组等价原子轨道对之有贡献的各个不可约表示，（2）满足每个不可约表示对称性的原子轨道线性组合（LCAO）的明确形式。简言之，我们需要由原子轨道构造成的 SALC。本节将介绍一些如何做的例子。

只属于一维表示的 SALC：C_2H_4 中的 σ 键

显然，对于一维表示，特征标和全矩阵是一回事。因此，在这种情况下，“不完整”的投影算符是“完整的”，因而能明确而自动地提供合适的 SALC。我们将通过提问：乙烯中四个氢原子的 1s 轨道能组成怎样的 SALC 来加以说明。



在这种情况和所有其他情况下，实际构造成 SALC 之前有如下三个准备性的步骤：

（1）确定点群：D_{2h}

（2）把四个 H 的 1s 轨道用作表示的基，选定坐标并如右图所示标记 σ 函数，必须看到，四个 *基函数* 的集合，即 σ_1，…，σ_4 如何被每个对称操作作用。如果受到某个对称操作，例如 $C_2(z)$ 作用前和作用后的四个基函数都列成一个列向量，这的确是一种表述的方法，即 $C_2(z)$ 操作把 σ_1 从它的原始位置移到第三个位置，σ_2 移到第四个位置，σ_3 移到第一个位置，σ_4 移到第二个位置。

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix}\sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_1\\ \sigma_2\end{bmatrix}$$

作用前　　作用后

现在可以写出表示这一变换的矩阵

$$\begin{bmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_1\\ \sigma_2\end{bmatrix} \qquad \chi=0$$

显然，只有当这种矩阵把一个基函数变成它自身时它的所有对角线位置上才都是 1 而不是 0。$C_2(z)$ 操作把每一个基函数从它们的原始位置移到另外的地方，因此它所有的 1 都在对角线外的位置上。因而不必麻烦地写出整个矩阵就能看出它的特征标应该是 0。判断的标准是：*任何移动位置的基函数对特征标没有贡献*。因此，D_{2h} 中使 *任意* 基函数留在原位的仅有的操作是使所有基函数位置都不变的两个操作，即 E 和 $\sigma(xy)$，其特征标是 4。由此我们得出

下列可约表示：

E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
4	0	0	0	0	4	0	0

(3) 把它约化成它的不可约组分：$A_g+B_{1g}+B_{2u}+B_{3u}$。作好了这些准备之后，现在我们把适合于每一个不可约表示的投影算符 P^j(6.2-8)应用于 基组 的一个成员，即应用于四个 σ 函数的任意一个。此处和下面的例子中，我们将舍去数字因子 l_j/h，因为我们只对 SALC 的函数形式感兴趣；其归一化是一件常规的事，可以放到最后处理。对于每个表示有如下结果：

$$\begin{aligned}\hat{P}^{A_g}(\sigma_1)&=\overset{E}{(1)\sigma_1}+\overset{C_2(z)}{(1)\sigma_3}+\overset{C_2(y)}{(1)\sigma_4}+\overset{C_2(x)}{(1)\sigma_2}\\&\quad+\overset{i}{(1)\sigma_3}+\overset{\sigma(xy)}{(1)\sigma_1}+\overset{\sigma(xz)}{(1)\sigma_2}+\overset{\sigma(yz)}{(1)\sigma_4}\\&=2(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)\approx\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{P}^{B_{1g}}(\sigma_1)&=(1)\sigma_1+(1)\sigma_3+(-1)\sigma_4+(-1)\sigma_2\\&\quad+(1)\sigma_3+(1)\sigma_1+(-1)\sigma_2+(-1)\sigma_4\\&=2(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)\approx\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{P}^{B_{2u}}(\sigma_1)&=(1)\sigma_1+(-1)\sigma_3+(1)\sigma_4+(-1)\sigma_2\\&\quad+(-1)\sigma_3+(1)\sigma_1+(-1)\sigma_2+(1)\sigma_4\\&\approx\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3+\sigma_4\end{aligned}$$

$$\hat{P}^{B_{3u}}(\sigma_1)\approx\sigma_1+\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4$$

作为对这些结果的核对，可以用对称操作去作用每一个，以确信它符合所属表示的要求(即，变成+1 或−1 乘其自身)。

包括一个二维表示的情况：$PtCl_4^{2-}$中的 σ 键

我们再采取前三个步骤，得到：

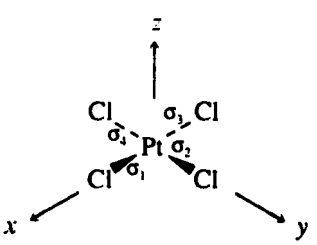
点群：D_{4h}

不可约表示：$A_{1g}+B_{1g}+E_u$

对于两个一维表示，方法是按常规进行的，但应注意，我们必须在下面两类中明确地应用 16 个操作中的每一个：

$$\hat{P}^{A_{1g}}(\sigma_1)\approx\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4$$

$$\hat{P}^{A_{1g}}(\sigma_1)\approx\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4$$



现在求 E_u 的 SALC，注意，只有 E，C_4^2，i 和 σ_h 等操作有 x 非零特征标，因此只有它们是需要考虑的。我们得到

$$\hat{P}^{E_u}(\sigma_1)=\overset{E}{(2)}\sigma_1+\overset{C_4^2}{(-2)}\sigma_3+\overset{i}{(-2)}\sigma_3+\overset{\sigma_h}{(2)}\sigma_1$$
$$\approx\sigma_1-\sigma_3$$

对于二维表示，我们要求两个正交的函数，它们合起来组成表示的基。我们已经有了一个，但我们要求出它的配偶。为此，我们回忆，组成表示的基的一组函数中的任意一个必须以下列两种方式之一被群的对称操作作用：

(1) 它变成±1乘其自身。

(2) 它变成该组函数中的另外一个或该组函数的组合。

如果考虑操作 E，C_2，$2C_2'$，i，σ_h 和 $2\sigma_v$ 的作用，我们会看到它们给出 $\pm1(\sigma_1-\sigma_3)$。这是对的，但没有用。然而，其余的操作具有第二种类型的作用，因此使我们能找到配偶函数：

$$\hat{C}_4(\sigma_1-\sigma_3)=(\sigma_2-\sigma_4)\quad 或\quad -(\sigma_2-\sigma_4)$$
$$\hat{C}_4''(\sigma_1-\sigma_3)=(\sigma_2-\sigma_4)\quad 或\quad -(\sigma_2-\sigma_4)$$
$$\hat{S}_4(\sigma_1-\sigma_3)=(\sigma_2-\sigma_4)\quad 或\quad -(\sigma_2-\sigma_4)$$
$$\hat{\sigma}_d(\sigma_1-\sigma_3)=(\sigma_2-\sigma_4)\quad 或\quad -(\sigma_2-\sigma_4)$$

因为为了给 E_u 表示提供基需要两个正交的函数，在这种简单的情况下我们显然已经到达了问题的终点。我们需要求的归一化的两个函数是

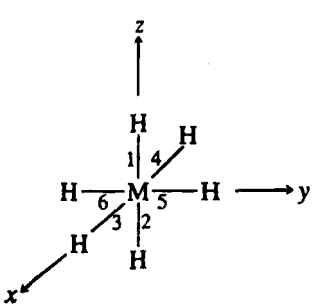
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)\quad 和\quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$$

三维表示 SALC 的例子

在一个假想的 O_h 对称性的 MH_6 分子中可以看到一组六个 M—H σ 键提供不可约表示 $A_{1g}+E_g+T_{1u}$的基（作为一道习题，证明它是如此）。与 T_{1u}表示相对应的三个 SALC 的表达式是怎样的？

为了解决这个问题，首先考虑到我们不必使用 O_h 的所有 48 个操作；可代之以处理纯转动子群 O 的 T_1 表示，O 只有一半的操作。让我们按下列简图所示标记各坐标轴和基函数：如果对 σ_1 和 σ_2 应用投影算符 $\hat{P}^{T_1}$，得：

$$\hat{P}^{T_1}(\sigma_1)=3\sigma_1+(2\sigma_1+2\sigma_2+2\sigma_2)-(\sigma_1+2\sigma_2)-(\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6+2\sigma_2)$$
$$=4\sigma_1-\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5-\sigma_6$$
$$\hat{P}^{T_1}(\sigma_2)=4\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5-\sigma_6$$



通过这两个函数相减，得 $4\sigma_1-4\sigma_2\approx\sigma_1-\sigma_2$ 显然，继续按照相同的方法对 σ_3，σ_4 然后对 σ_5，σ_6 作下去，得到如下一组归一化的 SALC：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_2),\quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3-\sigma_4),\quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6)$$

它们显然是相互正交的，而且容易证明它们的确按照 O_h 的 T_{1u}表示变换。最后这一步留作习题。

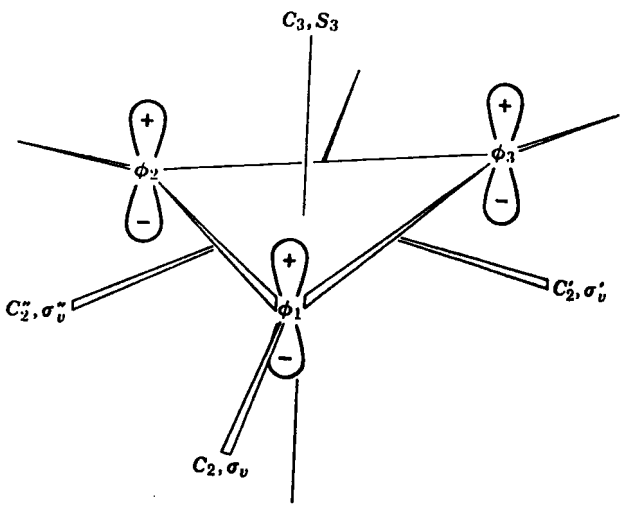
环形 π 体系：环丙烯基基团的 π 轨道

环丙烯基基团 C_3H_3 是最简单的带有非定域 π 体系的碳环，并可作为这类分子的典型。让我们观察个别碳原子的 $p\pi$ 轨道怎样组合成分子轨道——或至少是真实 π 分子轨道的直接前身。环形 π 体系将在第七章中作一般性的讨论，这一实例只试图说明用不同原子上的原子轨道构成 SALC 时，投影算符的用途。

实际构成 SALC 之前，通常的准备步骤给出如下结果。

点群：D_{3h}

表示（见下图）



E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
3	0	−1	−3	0	1

不可约组分：$A_2''+E''$

首先让我们对 φ_1 应用投影算符 $\hat{P}^{A_2''}$。由此得到

$$\begin{aligned}\hat{P}^{A_2''}\varphi_1 &\approx \varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_1+\varphi_3+\varphi_2+\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_1+\varphi_3+\varphi_2\\ &=4(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3)\\ &\approx \varphi_1+\varphi_2+\varphi_3\end{aligned}$$

读者把十二个群操作应用于以上函数，可以证明这一函数确实组成 A_2'' 表示的一个基。

显然，若把 A_2'' SALC 乘以 $1/\sqrt{3}$，就被归一化。因此 A_2'' 的最后结果是$(1/\sqrt{3})(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3)$。

对于 E'' 表示，再用 φ_1，我们有

$$\begin{aligned}\hat{P}^{E''}\varphi_1 \approx & (2)\hat{E}\varphi_1+(-1)\hat{C}_3\varphi_1+(-1)\hat{C}_3^2\varphi_1+(0)\hat{C}_2\varphi_1 \\ & +(0)\hat{C}_2'\varphi_1+(0)\hat{C}_2''\varphi_1+(-2)\hat{\sigma}_h\varphi_1+(1)\hat{S}_3\varphi_1 \\ & +(1)\hat{S}_3^5\varphi_2+(0)\hat{\sigma}_v\varphi_1+(0)\hat{\sigma}_v\varphi_1+(0)\hat{\sigma}_v''\varphi_1 \\ & =2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3\approx 2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3\end{aligned}$$

容易证明归一化函数是 $(1/\sqrt{6})(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3)$。和以前一样，这是两个函数中的一个，这两个函数合起来组成 E'' 表示的基。我们按照和以前相同的方法找到它的配偶。

若我们对这两个函数之一施行一个对称操作，它或者变成它自身的±1倍，变成它的配偶，或者变成它自身和配偶的线型组合。让我们选出一个操作，这一操作不把它们变成它自身的±1[①]倍，即 $\hat{C}_3$：

$$\hat{C}_3\left[\frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3)\right]\rightarrow\frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_2-\varphi_3-\varphi_1)$$

容易证明，第二个函数不是第一个的±1倍，但在这种情况下也不与它正交，像作为配偶所必须的那样。因此，第二个函数必须是第一个函数及其配偶的线性组合，我们可以用下面的方法找出配偶的表示式，即从第二个函数中减去第一个函数的适当倍数，使余数为配偶。

暂时忽略归一化，留在最后处理，就很容易做到这一点。因此我们如下进行：

$$\begin{aligned}&(2\varphi_2-\varphi_3-\varphi_1)-(-\frac{1}{2})(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3) \\ &=2\varphi_2-\varphi_3-\varphi_1+\varphi_1-\frac{1}{2}\varphi_2-\frac{1}{2}\varphi_3 \\ &=\frac{3}{2}\varphi_2-\frac{3}{2}\varphi_3\approx\varphi_2-\varphi_3\end{aligned}$$

这一函数可以归一化为 $(1/\sqrt{2})(\varphi_2-\varphi_3)$。它与第一个函数正交，因而它是一个合适的配偶：

$$\begin{aligned}&\int\frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3)\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_3)d\tau \\ &=\frac{1}{\sqrt{12}}\int(2\varphi_1\varphi_2-2\varphi_1\varphi_3-\varphi_2^2+\varphi_2\varphi_3-\varphi_3\varphi_2+\varphi_3^2)d\tau \\ &=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\int\varphi_1\varphi_2d\tau-2\int\varphi_1\varphi_3d\tau-2\int\varphi_2^2d\tau+\cdots) \\ &=\frac{1}{\sqrt{12}}[2(0)-2(0)-1+0-0+1]=0\end{aligned}$$

读者可以证明这对函数

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3),\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_3)$$

实际上组成 E'' 表示矩阵的基，并且其中的每一个都与对称性为 A_2'' 的 SALC 正交。

① 原著误为+1——译者注

一般的简化方法

方才所用的方法虽然是正规而可靠的，却是冗长的，特别是对于二维表示。认识转动对称性，即绕三阶或更高阶主轴转动时 SALC 的行为唯一决定它们的基本形式，便可以花费较少的劳动得到上面的结果。在其他对称操作下它们的行为是把单个轨道对 σ_h 或通过它的 C_2 等操作的固有对称性，附加到绕主轴纯转动的对称性质上去的直接结果。让我们具体考虑 $C_3H_3^+$的情况，由检验 D_{3h}的特征标表可以看出这一点。对于所有 A 型表示 A_1'，A_2' 和 A_2''，其特征标与 C_3 和 C_3^2 操作的相同；类似地，E' 和 E'' 表示在子群 C_3 中恒等。决定我们特殊地处理 A_2'' 和 E'' 的 SALC 的因素是 $p\pi$ 基函数的固有本质。

凭借上面的讨论，一种只考虑主轴纯转动对称性的方法，可以用来构造 SALC。对于 C_3H_3，我们用 C_3 群。这个群和所有的单轴纯转动群一样，是阿贝耳群。它的三个操作分成三类，而且它必定有三个一维不可约表示。一般说来，一个 C_n 群有 n 个一维表示（参看 4.5 节），因此，我们在这里对 C_3 群所证明的，可以推广到所有 C_n 群。

在子群 C_3 中，C_3H_3 的 $p\pi$ 轨道集合包括 A 和 E 表示。但后者在特征表中表现为两个联属的一维表示；对于每个一维组分，可以单独地写出投影算符。因此，我们用投影算符有可能直接而正规地得到属于 E 表示的每个 SALC。这是只用主轴转动对称性的优越性。现在让我们通过代数运算，来看看这一技巧如何加速我们构造 SALC 的工作。

对于 φ_1 应用投影算符 P^A，$P^{E(1)}$和 $P^{E(2)}$（忽略常数因子）得

$$
\begin{aligned}
\hat{P}^A\varphi_1 &\approx (1)\hat{E}\varphi_1 + (1)\hat{C}_3\varphi_1 + (1)\hat{C}_3^2\varphi_1 \\
&= (1)\varphi_1 + (1)\varphi_2 + (1)\varphi_3 \\
&= \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 \\
\hat{P}^{E(1)}\varphi_1 &\approx (1)\hat{E}\varphi_1 + (\varepsilon)\hat{C}_3\varphi_1 + (\varepsilon^*)\hat{C}_3^2\varphi_1 \\
&= \varphi_1 + \varepsilon\varphi_2 + \varepsilon^*\varphi_3 \\
\hat{P}^{E(2)}\varphi_1 &\approx (1)\hat{E}\varphi_1 + (\varepsilon^*)\hat{C}_3\varphi_1 + (\varepsilon)\hat{C}_3^2\varphi_1 \\
&= \varphi_1 + \varepsilon^*\varphi_2 + \varepsilon^*\varphi_3
\end{aligned}
$$

A 表示的 SALC 与我们前面充分利用 D_{3h}对称性而得到的 A_2'' 的 SALC 具有完全相同的形式。两个 E 的 SALC 实际上满足固有基函数条件，而且相互正交。然而，我们宁愿要实系数而不愿要复系数。由于这两组系数互为复数共轭的事实（参看 4.5 节），这一改变可以很简单地完成。因此，若我们把它们逐项相加，每对虚数组分都被消去，留下带有实数的 SALC。此外，若一组从另外一组逐项减去，将得到一组纯虚系数，公因子 i 消去后，留下另外一组实系数。这种相加和相减的方法只是从原始基函数集合组成新线性组合的一种情况，而且这是一件要做的完全合适而严格的事情。因此，我们把上面得到的两个 E 的 SALC 相加

$$
\begin{array}{c}
(\varphi_1 + \varepsilon\varphi_2 + \varepsilon^*\varphi_3) \\
+(\varphi_1 + \varepsilon^*\varphi_2 + \varepsilon\varphi_3) \\
\hline
2\varphi_1 + (\varepsilon+\varepsilon^*)\varphi_2 + (\varepsilon+\varepsilon^*)\varphi_3
\end{array}
$$

$$(\varepsilon+\varepsilon^*)=(\cos 2\pi/3+i\sin 2\pi/3)+(\cos 2\pi/3-i\sin 2\pi/3)$$
$$=2\cos 2\pi/3=2(-\frac{1}{2})=-1$$

于是，第一个新的 SALC 是

$$2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3$$

其次，我们把原始 E 的两个 SALC 相减，并用 i 来除

$$\begin{array}{r}(\varphi_1+\varepsilon\varphi_2+\varepsilon^*\varphi_3)\\ -(\varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2+\varepsilon\varphi_3)\\ \hline (\varepsilon-\varepsilon^*)\varphi_2-(\varepsilon-\varepsilon^*)\varphi_3\end{array}$$

$$\frac{\varepsilon+\varepsilon^*}{i}=\frac{(\cos 2\pi/3+i\sin 2\pi/3)-(\cos 2\pi/3-i\sin 2\pi/3)}{i}$$
$$=(2i\sin 2\pi/3)/i$$
$$=2\sin 2\pi/3=2(\frac{\sqrt{3}}{2})=\sqrt{3}$$

第二个新的 SALC 应与第一个正交，从而作为 E 表示的基，它的正式配偶有如下形式

$$\varphi_1-\varphi_3$$

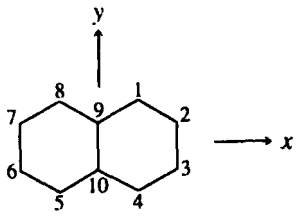
显然，当我们方才得到的 SALC 完全归一化时，它们恒等于前面利用 D_{3h}全部对称性得到的 SALC。此第二种更为简单的方法可以总结如下：

(1) 通过查阅特征标表，可写出一组原始的 SALC。每一个都有 $a\varphi_1+b\varphi_2+c\varphi_3$ 的形式，它们的系数是 E，C_3 和 C_3^2 的特征标。

(2)把 E 表示的一对 SALC 相加和相减(结果用 i 来除)得到两个新的相互正交的 SALC，它们全是实系数。

(3) 使 SALC 归一化。

习 题



6.1 考虑萘分子（点群 D_{2h}）。每个碳原子有一个 p_z 轨道贡献给分子的 π 分子轨道。取这十个 p_z 轨道作为基集合并回答下列问题：

(a) 它们怎样分为对称等价轨道的子集合？

(b) 每个子集合包括什么表示？

(c) 十个归一化的 SALC 是什么？

6.2 利用投影算符法确定由对称性为 D_{4h}的 $Mo_2X_8^{4-}$离子中的八个配体形成 M－Xσ 键所要求的 SALC。

6.3 考虑一个正五边形十二面体分子，$C_{20}H_{20}$。C－H 成键轨道的集合包含什么不可约表示？30 个 C－C 成键轨道的集合包含什么不可约表示？

6.4 PF_5 中可用于形成 P－F 键的 F 原子上的 σ 轨道构成的 SALC 是什么？

6.5 考虑八面体分子 MH_6，其中 σ 成键可以用 A_{1g}，E_g 和 T_{1u}对称性的分子轨道描述。T_{1u}集合的 SALC 已在第 88 页中的实例中导出。确定 A_{1g}和 E_g 组分的 SALC。

（刘春万　译）

第二部分　应　　用

第七章　分子轨道理论及其在有机化学中的应用

7.1　一般原理

在斯雷特、鲍林等发展的价键理论中，把所有的键都看作是双中心键，即存在于两个原子间的键。考虑这种键间的任何相互作用时，或多或少是对已知事实的事后解释。此外，在该理论中没有一种方法可以确定哪一对原子应该当作是成键的，哪一对原子是不成键的，只能以化学知识作基础来抉择。分子轨道理论至少在原则上由这样的概念开始，即在一个分子中的所有轨道都扩展到整个分子上，这就意味着，占据这些轨道的电子可以非定域于整个分子上。当然，该理论也允许这种可能性，一个或几个分子轨道（简称 MO）只在分子的某些部位可能具有相当大的波函数值。即定域成键是足以被分子轨道理论所概括的特殊情况，但是，定域作用不是像价键理论处理那样一开始就当作一个假定“加进”去的。

由于分子轨道理论一般是处理扩展到整个分子的轨道，所以在分子轨道理论中考虑分子的对称性质是很有用的。从分子对称性的因素可以决定分子轨道波函数的对称性质。利用这些知识，常常可能不需要作任何实际量子力学计算或只要作一些很简单的计算而得出很多关于成键的有用结论。如果要进行精确的计算，应用分子轨道的对称性质可以大大地减轻工作量，因为可以证明很多积分值必定等于零。

虽然无论所处理的分子的类型如何，基本原理是相同的，但在应用于处理有机、无机和有机金属分子的实际过程则有所不同。在本章中将介绍基本概念并叙述对有机分子的常规应用。下一章中将涉及重要的无机体系（配合物，金属－金属键，簇合物），和将有机和无机方法相结合处理的有机金属化合物。

LCAO 近似法

目前，把分子轨道概念简化成一种明确、实用形式的最通用近似法是原子轨道的线性组合（简称为 LCAO）近似法。每个分子轨道写成为各原子的原子轨道的线性组合。设第 i 个原子轨道为 φ_i，第 k 个分子轨道为 ψ_k，则 ψ_k 可写成

$$\psi_k=\sum_i c_{ik}\varphi_i \tag{7.1-1}$$

φ_i 是一组基函数，通常选择或调整它们使之归一化。今后我们将认为已经满足了这种性质，可以用下式来定义：

$$\int\varphi_i\,\varphi_i\,d\tau=1 \tag{7.1-2}$$

应用 LCAO－MO，由以下方法引入了一种特殊形式的波动方程，即所谓久期方程。将波动方程写成

$$\mathscr{H}\psi-E\psi=(\mathscr{H}-E)\psi=0 \tag{7.1-3}$$

再引入 ψ（的 LCAO 表示，得到

$$\sum_i c_i(\mathscr{H}-\mathrm{E})\varphi_i=0 \tag{7.1-4}$$

为了清楚起见(但并不失去一般性)，比较容易的是对只含两项的 LCAO-MO 情况继续作明确的推演；因此式（7.1-4）采取形式

$$c_1(\mathscr{H}-E)\varphi_1+c_2(\mathscr{H}-E)\varphi_2=0 \tag{7.1-5}$$

将方程（7.1-5）乘以 φ_1，并将左边对波函数的所有空间坐标积分

$$c_1\int\varphi_1(\mathscr{H}-E)\varphi_1\,d\tau+c_2\int\varphi_1(\mathscr{H}-E)\varphi_2\,d\tau=0 \tag{7.1-6}$$

为了简化符号，再引入下列定义：

$$H_{ii}=\int\varphi_i\,\mathscr{H}\varphi_i\,d\tau \tag{7.1-7}$$

$$H_{ij}=\int\varphi_i\,\mathscr{H}\varphi_j\,d\tau \tag{7.1-8}$$

$$S_{ij}=\int\varphi_i\,\varphi_j\,d\tau \tag{7.1-9}$$

积分 H_{ii}表示原子轨道 φ_i 的能量。积分 H_{ij}表示一对原子轨道间的相互作用能量。S_{ij}称为重叠积分。由于能量 E 只是一个数值，所以

$$\int\varphi_i\,E\varphi_j\,d\tau=E\int\varphi_i\,\varphi_j\,d\tau=ES_{ij} \tag{7.1-10}$$

方程（7.1-6）可以写成

$$c_1(H_{11}-E)+c_2(H_{12}-ES_{12})=0 \tag{7.1-11}$$

也可以将方程（7.1-5）乘以 φ_2 并进行积分，得到

$$c_1(H_{21}-ES_{21})+c_2(H_{22}-E)=0 \tag{7.1-12}$$

这两个方程形成一组 c_1 和 c_2 的齐次线性方程。它们显然有零解 $c_1=c_2=0$。在齐次线性方程理论中证明：只有当系数 c_1 的矩阵所形成的行列式等于零时才存在其它非零解（克拉姆定律）。得到所谓的久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix}=0 \tag{7.1-13}$$

H_{ii}，H_{ij}和 S_{ij}的数值可以在某种近似程度上作推测、估计或者计算，再由久期方程解出 E 值。从行列式代数（参看附录 I）知道一个 $n\times n$ 行列式将会得到一个能量的 n 次多项式。例如由方程（7.1-13）得到二次方程

$$(1-S_{12}^2)E^2-(H_{11}+H_{22}-2H_{12}S_{12})E+H_{11}H_{22}-H_{12}^2=0 \tag{7.1-14}$$

其中应用了关系式 $S_{ij}=S_{ji}$和 $H_{ij}=H_{ji}$。解这个方程得到两个根 E_1 和 E_2，可以证明（用变分理论）它们是基态和第一激发态能量的上限。

若将 E_1 值代入方程（7.1-11）和（7.1-12），则由这些方程可以解出系数 c_{11}和 c_{12}，而得出具有能量 E_1 的分子轨道 ψ_1。同样可以将 E_2 值代入以得到求系数 c_{21}和 c_{22}的方程，这些系数给出具有能量 E_2 的分子轨道 ψ_2。

总之，应用各种积分值 H_{ii}、H_{ij}、S_{ij}（通常称为矩阵元）无需知道 LCAO－MO 的明确形式即可借 LCAO－MO 近似法计算分子轨道的能量。知道能量值后就可能决定系数 c_{ij}，从而得到 LCAO-MO 的明显表示式。

休克尔近似法

上面介绍的 LCAO－MO 法本身是一种近似。即使如此，如果不作进一步近似，积分（7.1-7）、（7.1-8）和（7.1-9）的计算还是相当费时间的。常常要作某些简化和进一步的近似，其中最粗略的一种，作为一个学派，称之为休克尔近似法。对我们的目的来说，这种相对粗略的近似法已经足够了。它还有这样的优点，就是使我们可以对所有步骤（甚至直到数值结果）用对称性论据进行处理，而不至于受到代数和计算问题的阻碍。

要强调两点。首先，对称性论据本身是严格的，因而同样适用于人们所要达到的任何程度的严密计算。其次，幸好，休克尔近似法是一种成功的近似法；虽然看来比较粗糙，但得出了一些有用的结果。

休克尔近似法假定，所有的 $S_{ij}=0$，而且除第 i 个轨道和第 j 个轨道在相邻的原子上的情况以外，所有的 $H_{ij}=0$。使所有的 $S_{ij}=0$ 意味着可以很简单地得到 LCAO 的归一化因子。如果

$$\psi_i=N_i\sum_j a_{ij}\varphi_j$$

并要求

$$\int\psi_i\psi_i d\tau=1$$

我们得到

$$\begin{aligned}\frac{1}{N_i^2}&=\int\left(\sum_j a_{ij}\varphi_j\right)^2 d\tau\\&=\sum_j a_{ij}^2\int\varphi_i\,\varphi_j\,d\tau+\sum_{\substack{j,k\\(j\neq k)}}a_{ij}a_{ik}\int\varphi_j\,\varphi_k\,d\tau\end{aligned}$$

因为假定重叠积分等于零，所以第二个求和项为零。又因假定 φ_j 已经归一化，所以第一个求和项正好等于 $\sum_j a_{ij}^2$。因此

$$\frac{1}{N_i^2}=\sum_j a_{ij}^2$$

或者

$$N_i=\frac{1}{\sqrt{\sum_j a_{ij}^2}}$$

对于特殊的（但还是常见的）情况，这时候所有的 a_{ij}为±1，N 正好是 $1/\sqrt{n}$，其中 n 是在线性组合中原子轨道的数目。

休克尔近似法广泛应用于碳氢化合物的 π 轨道，这时常采用下列缩写：

$\alpha=H_{ii}$，与其他轨道发生相互作用以前一个电子在碳的 $p\pi$ 轨道中的能量

$\beta=H_{ij}$，相邻原子上轨道间的相互作用能量

如果取 α 为能量零点（亦即令它等于零）并取 β 为能量单位，则久期方程还可以进一步简化。可以证明，β 实质上是一个负值。因而对于一个分子轨道，若其能量以 β 为单位是正值，则其实际 能量是负值。所以在这种分子轨道中的一个电子比在一个孤立的 $p\pi$ 轨道中的电子更为稳定。

能级图

在很多情况下，将计算的分子轨道能量作成图 7.1 所示的图解是有帮助的。能级标度是垂直的，而每一个轨道用相当于轨道能量位置的一根短水平线来表示。双重简并的轨道用一对靠近的线表示。被电子占据的轨道则用线上画小圆圈来表示。

洪特规则和不相容原理

分子基态的分子轨道填充顺序遵守和在原子基态中轨道填充顺序相同的规律。因此，电子在进入最低未填满的能级时受到下列限制：一个单重能级只能容纳两个电子，而且它们的自旋必须有相反的符号（不相容原理）。当两个电子处于一对简并轨道时，两个简并轨道（如图 7.1 中 ψ_3 所示）各容纳一个电子，得出总自旋为 1（洪特规则）。

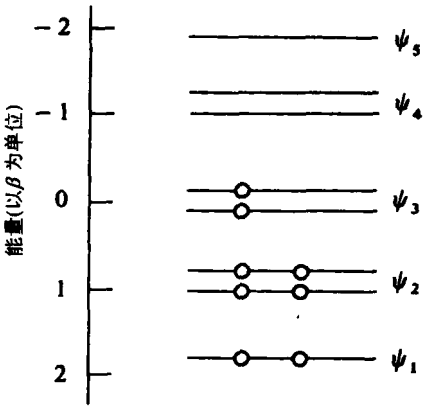


图 7.1 MO 能级图示例

轨道的成键特性

前面已经提到如何选择能量标度的零点问题，即方便的是选择在占据的各原子轨道间无相互作用的假想条件下体系的能量为零。于是，在真实状态的分子中，一些分子轨道具有较低的能量，一些分子轨道具有较高的能量，而在某些情况下一些轨道具有和取作零点的状态相同的能量。比单独的、不相互作用的原子轨道更稳定的分子轨道具有的实际能量比零小，因而称为 *成键* 轨道。具有实际能量大于零的轨道称为 *反键* 轨道，而任何具有能量恰好为零的轨道称为 *非键* 轨道。在图 7.1 中有一个强的成键分子轨道 ψ_1，一个不太强的成键双重简并分子轨道 ψ_2，一个非键双重简并分子轨道 ψ_3，一个中等强度的反键双重简并分子轨道 ψ_4，以及一个强的反键非简并分子轨道 ψ_5。

为了看出休克尔近似法如何使复杂问题的处理得到简单化，我们来考虑萘的 π 轨道。如图 7.2 所标记的十个 $p\pi$ 轨道，可以组合成十个线性独立的 π 分子轨道；因此，可以写出以下的一个 10×10 的久期行列式：

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} & \cdots & H_{1,10}-ES_{1,10} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E & & & \vdots \\ \vdots & & H_{33}-E & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ H_{10,1}-ES_{10,1} & \cdots & \cdots & \cdots & H_{10,10}-E \end{vmatrix}=0 \tag{7.1-15}$$

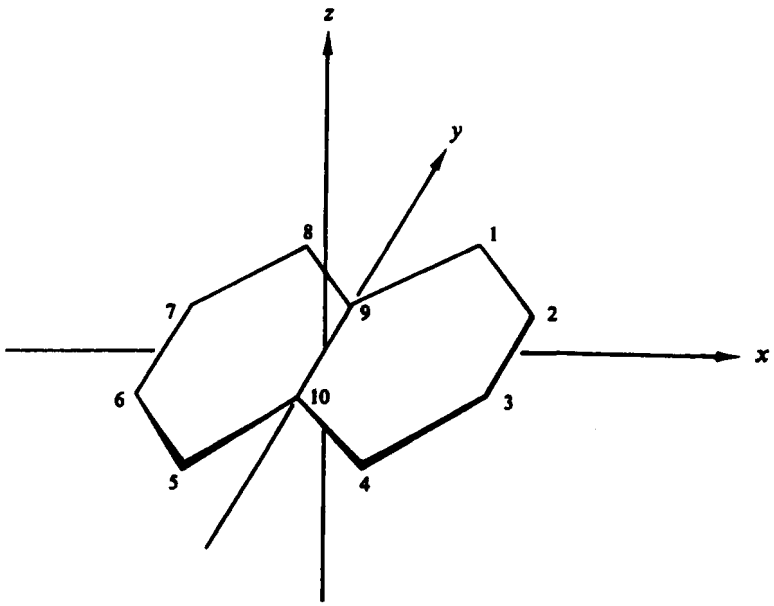


图 7.2　萘分子的笛卡尔坐标轴和原子标号

再引入休克尔近似法应用的 α，β 记号，通常取 α 为能量零点，并用 β 本身作为能量单位。显然有

$$H_{11}=H_{22}=H_{33}=\cdots=H_{99}=H_{10,10}=\alpha=0$$

$$S_{ij}=\delta_{ij}$$

$H_{ij}=H_{ji}=0$，但 H_{12}，H_{23}，H_{34}，H_{45}，H_{56}，H_{67}，H_{78}，H_{89}，$H_{9,10}$，H_{19}，$H_{4,10}$和 $H_{5,10}$等例外，它们都等于一个能量单位 β。

则久期方程为：

$$\begin{vmatrix} -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.1\text{-}16)$$

上式比（7.1-15）式简单些，在展开行列式得到的十次多项式方程中有很多项等于零。然而，基本而麻烦的事实是仍然要解一个十次方程。我们面临的不是一件很愉快的工作，如果不用数字计算机就会特别冗长繁琐。好在这种情况，以及分子具有对称性的其他情况下，正确应用对称性性质，则久期方程可以分解——即简化为一组较小的方程。现在我们要解释并说明如何用对称性进行分解的方法。

7.2 对称性分解久期方程

正如上述萘的情况所示，即使由非常粗略的近似（例如休克尔近似）进行了简化，对于含 n 个原子的分子的分子轨道久期方程一般仍包含一个没有分解的 n 阶行列式。显然希望分解这种行列式，而对称性考虑对此提供了一个系统和严格的方法。

从个别原子轨道基集合的阵列导出了像（7.1-15）那样的久期方程。因此，一般说来，所有的 H_{ij}和 S_{ij}都不是零。如同方程（7.1-16）那样，作为一种 *近似* 可令其中某些项等于零，但是，为什么有些含有个别原子轨道的整类积分或整个集合的积分会系统地消失，还是没有合乎逻辑的优先理由。

假定不用原子轨道的 $n\times n$ 阵列而用 n 个正交、线性组合的基集合轨道的 $n\times n$ 阵列去写出久期行列式。再假定——这是关键性的——我们要求这组线性组合是SALC，即要求每一个函数形成分子点群的不可约表示的基。于是，如第五章所示，所有

$$\int \psi_i \psi_j d\tau \quad 和 \quad \int \psi_i \mathscr{H} \psi_j d\tau$$

类型的积分完全等于零，除非 ψ_i 和 ψ_j 属于同一不可约表示。

为了构成一个对称性分解的久期方程，前面的考虑导致三个步骤：

（1）利用原子轨道的集合作为群表示的基，并约化所得的表示成为它的不可约组份。

（2）将基轨道组合成对应于各个不可约表示的线性组合。常常可以用在第六章所介绍的投影算符技术系统地构成这种 SALC。

（3）将这种 SALC 轨道按它们所属的给定表示排列在一起。利用这个排列表标记久期行

列式的行和列。只有当久期行列式中的元素处在属于同一不可约表示的行和列的交叉处时才不为零，而这些非零元素位于沿着主对角线上的方块中。因此，久期行列式就被分解了。

作为一个可以用对称性分解法减少计算工作的一个很有说服力的实例（这项工作对于在没有数字计算机而直接用笔和纸计算的人来说是不可能的），我们再度考虑萘分子。在第 7.1 节中已经说明，如果直接应用 10 个 $p\pi$ 轨道集合来构造 LCAO-MO，则 π 分子轨道的久期方程是 7.1-15 式的 10×10 行列式。

萘分子属于点群 D_{2h}。10 个 $p\pi$ 轨道的集合可以作为这个群表示 Γ_π 的基。这个可约表示可以分解为不可约表示：

$$\Gamma_\pi = 2A_u + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{3g}$$

当 10 个 $p\pi$ 轨道组合成 SALC（ψ_1 到 ψ_{10}），再按它们的对称类型依照次序排列出来，即

$$\underbrace{\psi_1,\ \psi_2}_{A_u},\quad \underbrace{\psi_3,\ \psi_4,\ \psi_5}_{B_{1u}},\quad \underbrace{\psi_6,\ \psi_7}_{B_{2g}},\quad \underbrace{\psi_8,\ \psi_9,\ \psi_{10}}_{B_{3g}}$$

再用这 10 个 SALC 去构成久期行列式，取图 7.3 所表示的形式，由于严格的对称性原因，其中所有空的、非对角线位置必须是零。

按照行列式的性质，如果整个行列式的数值是零，则每个方块必须分别等于零。因此 10×10 的行列式方程约化成两个 2×2 和两个 3×3 的久期方程。例如，A_u 对称性的两个分子轨道的能量可用简单的久期方程表示

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0$$

以后我们还要回到萘的 π 分子轨道被对称性分解的久期方程（第 172 页），并且解出它的能量、LCAO-MO 系数和其他有用的结果。

$$\begin{array}{c|cccccccccc}
 & \overbrace{\psi_1\quad\psi_2}^{A_u} & & \overbrace{\psi_3\quad\psi_4\quad\psi_5}^{B_{1u}} & & & \overbrace{\psi_6\quad\psi_7}^{B_{2g}} & & \overbrace{\psi_8\quad\psi_9\quad\psi_{10}}^{B_{3g}} & & \\
\hline
A_u\begin{cases}\psi_1\\ \psi_2\end{cases} & H_{11}-E & H_{12} & & & & & & & & \\
 & H_{21} & H_{22}-E & & & & & & & & \\
B_{1u}\begin{cases}\psi_3\\ \psi_4\\ \psi_5\end{cases} & & & H_{33}-E & H_{34} & H_{35} & & & & & \\
 & & & H_{43} & H_{44}-E & H_{45} & & & & & \\
 & & & H_{53} & H_{54} & H_{55}-E & & & & & \\
B_{2g}\begin{cases}\psi_6\\ \psi_7\end{cases} & & & & & & H_{66}-E & H_{67} & & & \\
 & & & & & & H_{76} & H_{77}-E & & & \\
B_{3g}\begin{cases}\psi_8\\ \psi_9\\ \psi_{10}\end{cases} & & & & & & & & H_{88}-E & H_{89} & H_{8,10} \\
 & & & & & & & & H_{98} & H_{99}-E & H_{9,10} \\
 & & & & & & & & H_{10,8} & H_{10,9} & H_{10,10}-E
\end{array}$$

图 7.3　萘的 π 轨道久期方程的对称性分解形式

7.3 碳环体系

我们从该体系中最熟知和最重要的苯分子开始讨论。这个分子属于点群 D_{6h}。当采用六个 $p\pi$ 轨道（每个碳原子上一个）的集合作为群 D_{6h}表示的基时，我们得到结果

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	0	0	−2	0	0	0	0	−6	2	0

我们定义了 C_2' 轴和 σ_v 为六角形中通过对面碳原子的对称元素 C_2'' 和 σ_d 为平分六角形对面棱边的对称元素。记住下述事实可以立刻得到上面的特征标，在用矩阵描述一个给定操作对六个轨道集合的影响时，可以按照以下的规则得出每个基轨道对于矩阵对角线的贡献：如果经过对称操作轨道移到另外一个位置，则其贡献为 0；如果轨道回到它本身，则为+1；如果轨道成为其本身的负值（即使其上下颠倒），则为−1。

这个表示约化如下（参看 4.3 节）：

$$\Gamma_\pi = A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}$$

因此我们必须作出上述对称类型的 LCAO，应用 D_{6h}的这些表示的投影算符可以做到这一点。然而，为了能更容易而又更一般地最后解决所提出的这类问题的方法，最好是从一个不太直接的观点来处理这项工作。

如 6.3 节中对 $(CH)_3$ 所指出的那样，我们要找寻的 LCAO 的所有主要对称性质都决定于单轴转动子群 C_6 的操作。当 6 个 $p\pi$ 轨道的集合作为群 C_6 表示的基时，得到以下的结果：

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^2
A	1	1	1	1	1	1
B	1	−1	1	−1	1	−1
E_1	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\Bigg\}$
E_2	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}\Bigg\}$
Γ_φ	6	0	0	0	0	0

$$\Gamma_\varphi = A + B + E_1 + E_2$$

首先注意到，$\chi(E)=6$ 而其他特征标都是零。理由是操作 E 使每个 φ_i 变为其自身、而每个 转动操作必定使 每个 φ_i 移到其他位置。显然，对于任何 n 元环在纯转动群 C_n 中都会得到这类结果。其次注意到，要将不可约表示的特征标相加以得到对称操作 E 为 $\chi=6$ 而对 E 以外的 每个 操作为 $\chi=0$ 的唯一方法是将特征标表的各列求和。从单轴纯转动群的不可约表示

的基本特性（参看 4.5 节）可以看出这是所有 C_n 群的一个通性。因此，上面对苯分子所得的结果只不过说明了下列的一般规则：

在具有转动对称性 C_n 的环状 $(CH)_n$ 分子中总有 n 个 π 分子轨道，它们分别属于 C_n 群的各个不可约表示。

在第 6.3 节讨论过的 $(CH)_3$ 体系是这个规则的另一个实例。

当考虑到苯分子的全部对称性和每个 $p\pi$ 轨道的固有对称性时，构成纯转动群 C_6 的 A，B，E_1 和 E_2 表示分别变为 D_{6h}群中的 A_{2u}，B_{1g}，E_{1g}和 E_{2u}表示。当要决定分子轨道的 LCAO 表示式时应用纯转动群［对于最简单的 $(CH)_3$ 已经在 6.3 节中说明了］的优点是显而易见的。因为每个所要求的线性组合单独地属于一个简单的一维表示，投影算符技术用起来很简单——的确，简单到只要察看一下特征标表就可以很快地写出结果。

考虑 任何 C_6 表示的投影算符作用于 φ_1（碳原子 1 上 $p\pi$ 的轨道）的效果：

$$\begin{aligned}\hat{P}\varphi_1 &= \chi(E)\hat{E}\varphi_1 + \chi(C_6)\hat{C}_6\varphi_1 + \chi(C_6^2)\hat{C}_6^2\varphi_1 + \chi(C_6^3)\hat{C}_6^3\varphi_1 \\ &\quad + \chi(C_6^4)\hat{C}_6^4\varphi_1 + \chi(C_6^5)\hat{C}_6^5\varphi_1 \\ &= \chi(E)\varphi_1 + \chi(C_6)\varphi_2 + \chi(C_6^2)\varphi_3 + \chi(C_6^3)\varphi_4 + \chi(C_6^4)\varphi_5 + \chi(C_6^5)\varphi_6\end{aligned}$$

第二个表示式就是按数目次序列出的六个 φ_i，每一个乘以六个操作之一的特征标（按照习用的次序 $E, C_6, C_6^2, \cdots, C_6^5$）。这对每个表示都必须是真实的。因此，群的各组特征标 就是 LCAO-MO 的系数。这显然是一个普遍的论证，适用于属于点群 D_{nh}（它们都有一个单轴的纯转动子群 C_n）的所有环状 $(CH)_n$ 体系。

为了具体化，让我们继续用苯作为一个例子，并写出其 ψ：

A：　$\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6$

B：　$\psi_2 = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6$

E_1　$\begin{cases}\psi_3 = \varphi_1 + \varepsilon\varphi_2 - \varepsilon^*\varphi_3 - \varphi_4 - \varepsilon\varphi_5 + \varepsilon^*\varphi_6 \\ \psi_4 = \varphi_1 + \varepsilon^*\varphi_2 - \varepsilon\varphi_3 - \varphi_4 - \varepsilon^*\varphi_5 + \varepsilon\varphi_6\end{cases}$

E_2：　$\begin{cases}\psi_5 = \varphi_1 - \varepsilon^*\varphi_2 - \varepsilon\varphi_3 + \varphi_4 - \varepsilon^*\varphi_5 - \varepsilon\varphi_6 \\ \psi_6 = \varphi_1 - \varepsilon\varphi_2 - \varepsilon^*\varphi_3 + \varphi_4 - \varepsilon\varphi_5 - \varepsilon^*\varphi_6\end{cases}$

从实用的观点看，在这种 LCAO－MO 中有两个缺点。首先，它们含有虚系数。其次，它们没有归一化为 1。

正如 6.3 节所解释过的，采用下列方法很容易将每对属于 E 型表示的 SALC 对转化成新的、具有实系数的线性组合：(1) 把它们相加，(2) 把它们相减，然后除以 i。因此，将 ψ_3 和 ψ_4 相加得到

$$(\psi E_1 a) = 2\varphi_1 + (\varepsilon+\varepsilon^*)\varphi_2 - (\varepsilon^*+\varepsilon)\varphi_3 - 2\varphi_4 - (\varepsilon+\varepsilon^*)\varphi_5 + (\varepsilon^*+\varepsilon)\varphi_6$$

可以简化为

$$\psi(E_1 a) = 2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6$$

第二个线性组合$(\psi_3 - \psi_4)/i$ 显然是

$$\psi(E_1b)=[(\varepsilon-\varepsilon^*)\varphi_2-(\varepsilon^*-\varepsilon)\varphi_3-(\varepsilon-\varepsilon^*)\varphi_5+(\varepsilon^*-\varepsilon)\varphi_6]/i$$
$$=-\sqrt{3}\varphi_2-\sqrt{3}\varphi_3+\sqrt{3}\varphi_5+\sqrt{3}\varphi_6$$

类似地，ψ_5 和 ψ_6 可以组合为

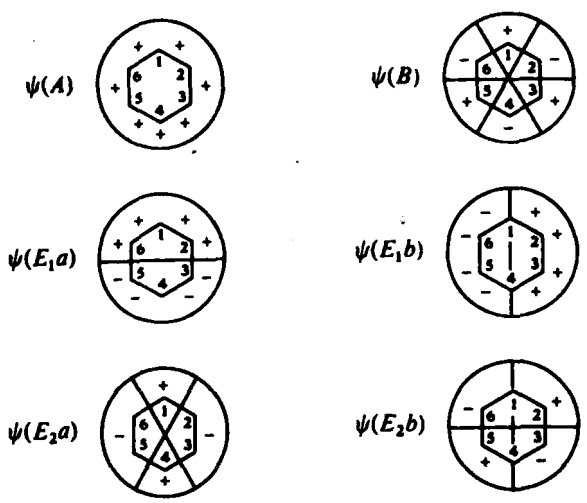
$$\psi(E_2a)=\psi_5+\psi_6=2\varphi-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6$$
$$\psi(E_2b)=\psi_5-\psi_6/i=-\sqrt{3}\varphi_2+\sqrt{3}\varphi_3-\sqrt{3}\varphi_5+\sqrt{3}\varphi_6$$

如 7.1 节所述，将这些分子轨道波函数归一化，并略去重叠积分，得到下面的最后表示式：

$$\psi(A)=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)$$
$$\psi(B)=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6)$$
$$\psi(E_1a)=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-2\varphi_4-\varphi_5+\varphi_6)$$
$$\psi(E_1b)=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_5-\varphi_6)$$
$$\psi(E_2a)=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)$$
$$\psi(E_2b)=\frac{1}{2}(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_6)$$

除了归一化外，分子轨道还应该是相互正交的。很容易证明上面所给出的分子轨道确实是如此，这是它们形成过程中的必然结果。

察看一些表示在环周围 ψ 的符号如何变化的图解是有益的。对于苯，利用上面构成的轨道可以作出下面的图解：



注意 E_1 轨道有一个节面而 E_2 轨道有两个节面。

现在可以利用在 7.1 节中讨论过的休克尔近似法计算这些分子轨道的能量。对于 ψ (A)

得到

$$E_A=\frac{1}{6}\ (6\alpha+12\beta)\ =\alpha+2\beta$$

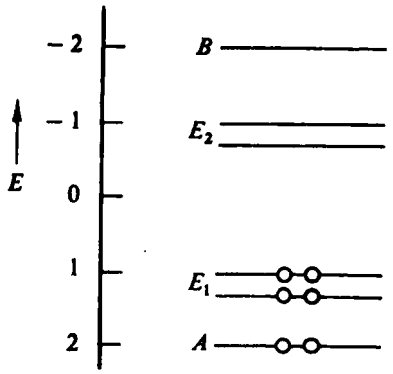
用类似的方法做下去得到苯的其他 LCAO－MO 的能量为

$$E_B=\alpha-2\beta$$

$$E_{E_{1a}}=E_{E_{1b}}=\alpha+\beta$$

$$E_{E_{2a}}=E_{E_{2b}}=\alpha-\beta$$

取 α 作为能量的零点，β 作为能量的单位，我们可以用能级图的形式来表示上述结果，即



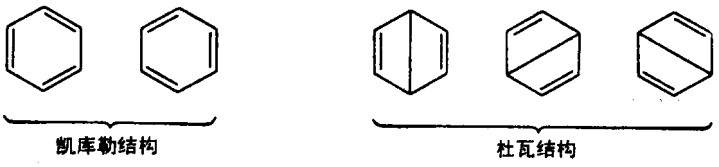
非定域能（共振能）

如果在苯中的六个电子各占据单个的 π 原子轨道而且没有相互作用，则各具有能量 α。总的能量为 6α，如果像上面所假定那样，以 α 为能量标度的零点，则能量是零。然而，当原子轨道相互作用产生分子轨道时，六个电子将按照洪特规则和泡利不相容原理占据这些分子轨道。开头两个电子进入 A 轨道，剩下的四个电子占据 E_1 轨道。体系的总能量为

$$E_T=2\ (2\beta)\ +4\ (\beta)\ =8\beta$$

由于 β 是负值，由此看出 π 成键使分子稳定了 8β。然而，除非我们可以估计 β 的数值，否则以 β 为单位表示能量并不是很有用的。以后再讨论以 β 为单位计算苯的非定域能。由于可以由实验估计非定域能，因此我们可以估算出 β。用计算的方法估计 β 是不现实的。

严格地说，非定域能或共振能的概念属于价键理论。它的定义是最稳定的正则结构（它是凯库勒结构之一）和实际能量之差。按照价键理论，假定可以通过考虑所有可能的正则结构之间的共振而对苯分子的实际能量加以计算。通常只认为其中能量相当低的那五个正则结构是有意义的。它们是两个等价的凯库勒结构和三个杜瓦结构：



然而，可以假定，按分子轨道理论计算的一个凯库勒结构的能量和实际能量之差也是共振能，只是为了保留分子轨道理论的基本概念，我们称它为非定域能。

我们已经证明了在苯中 6 个 π 电子体系的能量等于 8β。现在我们将以 β 为单位计算一个凯库勒结构的能量（即假想的环己三烯分子的能量）。在环己三烯结构中有三个定域的 π 键。当两个原子的 π 轨道（比如说 φ_1 和 φ_2）相互作用形成双中心键，得到两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2。为了使它们是实数、归一化而且是正交的，它们必须是

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_2)$$

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_2)$$

容易看出它们的能量是

$$E_1=\int\psi_1\mathscr{H}\psi_1 d\tau=\frac{1}{2}\left(\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_1 d\tau+\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_2 d\tau+\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_1 d\tau+\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_2 d\tau\right)$$

$$=\frac{1}{2}(2\alpha+2\beta)=\beta$$

$$E_2=-\beta$$

由于 ψ_1 是稳定的分子轨道，它将被两个 π 电子所占据，而其结合能是 2β。因此，在一个凯库勒结构中每一对定域 π 电子对于分子的能量贡献 2β，使得一个定域的环己三烯结构的总 π 电子的能量是 6β。但实际能量是 8β；因此共振能或非定域能是 2β。

实验上，用以下方法估计苯的非定域能。可以用热化学测定方法决定苯的实际生成焓。假想的环己三烯分子的能量可以利用其他分子（像乙烷和乙烯）中求得的 C—C，C=C 和 C—H 的键能去估计。这些能量间之差就是非定域能的“实验值”。由此可以估计出 $|\beta|$，因为

$$2|\beta|=\text{“实验的”非定域能}$$

对于苯得到的 $|\beta|$ 值是 75～84 千焦/摩尔①，它随键能的选择而定②。实际上，当用同样的方法处理其他芳香性分子（像萘、蒽）时得到相同的 $|\beta|$ 值，这种事实支持了这种信念：至少从经验上看 LCAO 方法是有效的。

其他属于点群 D_{nh} 的 $(CH)_n$ 型碳环体系中最有兴趣的是 n 等于 3，4，5，7 和 8 的这种体系。在某些情况下，真实体系（可以是阳离子、中性分子或阴离子）并不一定是 D_{nh} 对称性，但是若只作为一个出发点，常常为了某种目的把它们看作是这种对称性而加以处理。上面对苯所作的处理 *加必要的变更* 后可以应用于所有这种体系。在表 7.1 中总结了这些结果。应用这种处理方法以核对这些结果可以使学生得到训练。

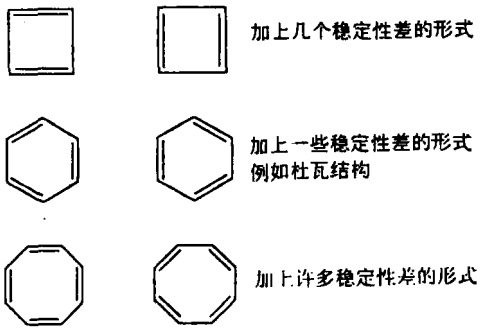
4n + 2 规则

从我们对体系 C_4H_4，C_6H_6 和 C_8H_8 所得到的结果可以推出一条关于 $(CH)_n$ 型平面碳环体系的芳香性规则。这个规则是由休克尔第一个发现的，而现在几乎成为众所周知的了。

① 原著单位为千卡/摩尔（下同）—译者注

② 关于估计 β 值的一些重要评述参看附录Ⅱ。

按照价键理论，任何碳原子数为偶数的这种体系，应预期有共振稳定作用，因为同系物中最初的三个分子存在下列图示的正则形式：



由于用价键方法对苯的共振能的计算表明，大部分共振能是由于所示的两个凯库勒结构之间的共振而引起的，可以想像它的同系物也会有相当的共振稳定能，而且直接的计算证实了这一点。然而，这一结论和实验事实不符，因为环丁二烯在放置较久时表现得不太稳定，而环辛四烯则以非平面型四烯烃的形式存在，该形式并不具有所考虑的这类共振稳定作用。

简单的 LCAO－MO 理论对这些事实提供一个直接而自然的解释。可以看出，C_4H_4，C_6H_6 和 C_8H_8 的能级图具有相同特征的能级配置，即一种对称分布，其中有一个强的成键非简并 A 能级，一个强的反键非简并 B 能级，A，B 能级之间有一组 E 能级。可以证明，在偶数 C_nH_n 体系中总是表现出这种式样，因此，为了得到一般的 $(\psi_A)^2\ (\psi_{E_1})^4\cdots\ (\psi_{E_x})^4$ 型的闭组态（即所有电子成对的这种组态），必须先填充最低的非简并 A 能级，再完全填满在它上面的最初 x 对简并能级，这就需要 $4x+2$ 个电子。由此得出结论：只有当 n 是一个可表示为 $4x+2$（$x=1, 2, 3, \cdots$）的数时才可以得到一个封闭组态，这时 n 既是 π 电子的数目又是 C_nH_n 的环大小。满足这个要求的 n 值是 6，10，14，…。对于其他的偶整数，即 4，8，12，…，我们总有一种 $(\psi_A)^2\ (\psi_{E_1})^4\cdots\ (\psi_{E_x})^2$ 型的电子组态。

具有 $4n$ 个电子的 C_4H_4 和 C_8H_8 之类的体系（作为具有 D_{nh}对称性的平面体系会是双基）当它们含有一组交替的单键和双键时比较稳定。因此 C_4H_4 显然是一个活泼的 长方形 分子，因为它有两个短键（双键）和两个长键（单键），而 C_8H_8 已经肯定有四个单键和四个双键。由于角张力和 H…H 排斥作用，平面型 C_8H_8 比船式的更不稳定，约差 71 千焦/摩尔①。已经证实，即使 $C_{16}H_{16}$也是一个聚烯体系而不是一个芳香体系，但 $C_{18}H_{18}$和某些有关的大环状 C_nH_n 体系（称为环烯）却有表现芳香特性的物理证据②）。

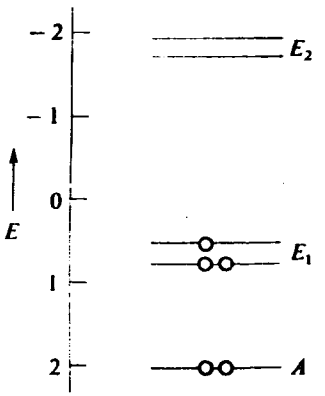
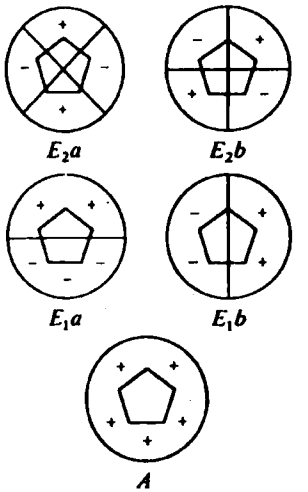
① M. J. S. Dewar, A. Harget and E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7521 (1969).

② 对环烯更广泛的评论参考 F. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. London*, **297A**, 173 (1967).

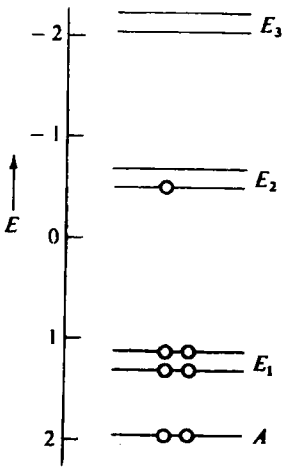
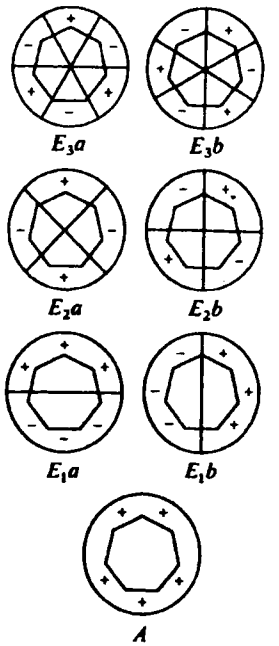
表 7.1 $(CH)_n$ 体系的休克尔分子轨道计算总结

体系（对称性）	LCAO－MO 表示式	能量	能级图（中性分子的电子分布）	轨道形状	非定域能 以 $\lvert\beta\rvert$ 为单位
C_3H_3 $(D_{3h})^a$	$\psi(A)=\frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3)$	$\alpha+2\beta$			$C_3H_3^+$ 2
	$\psi(Ea)=\frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3)$	$\alpha-\beta$			C_3H_3 1
	$\psi(Eb)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_3)$				$C_3H_3^-$ 0
C_4H_4 $(D_{4h})^b$	$\psi(A)=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)$	$\alpha+2\beta$			C_4H_4 0
	$\psi(Ea)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_3)$	α			
	$\psi(Ea)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_4)$				
	$\psi(B)=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4)$	$\alpha-2\beta$			

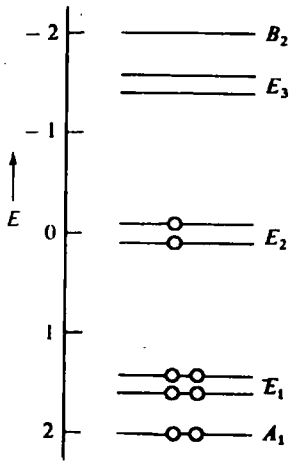
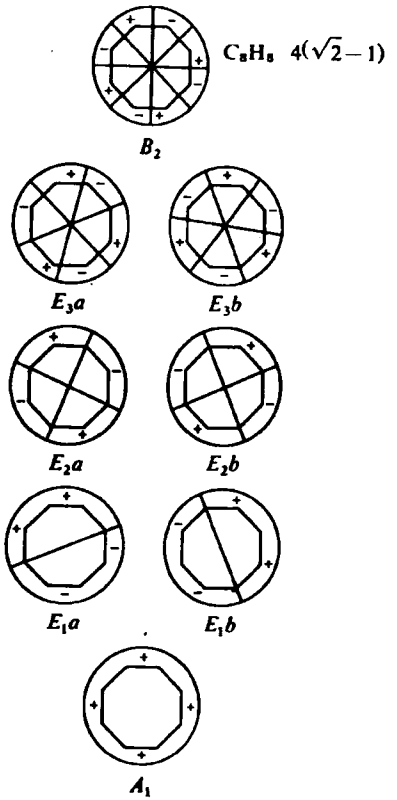
续表

体系（对称性）	LCAO－MO 表示式	能量	能级图（中性分子的电子分布）	轨道形状	非定域能 以 |β| 为单位
C_5H_5 (D_{5h})[c] $\omega=2\pi/5$	$\psi(A)=\frac{1}{\sqrt{5}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5)$	$\alpha+2\beta$			$C_5H_5^+$ 4 cos ω
	$\psi(E_1a)=\sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_1+\varphi_2\cos\omega+\varphi_3\cos2\omega+\varphi_4\cos2\omega+\varphi_5\cos\omega)$	$\alpha+(2\cos\omega)\beta$			C_5H_5 6 cos ω
	$\psi(E_1b)=\sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_2\sin\omega+\varphi_3\sin2\omega-\varphi_4\sin2\omega-\varphi_5\sin\omega)$				
	$\psi(E_2a)=\sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_1+\varphi_2\cos2\omega+\varphi_3\cos\omega+\varphi_4\cos\omega+\varphi_5\cos2\omega)$	$\alpha+(2\cos2\omega)\beta$			$C_5H_5^-$ 8 cos ω
	$\psi(E_2b)=\sqrt{\frac{2}{5}}(\varphi_2\sin2\omega-\varphi_3\sin\omega+\varphi_4\sin\omega-\varphi_5\sin2\omega)$				
C_6H_6 (D_{6h})	参看正文				

续表

体系（对称性）	LCAO—MO 表示式	能量	能级图（中性分子的电子分布）	轨道形状	非定域能 以|β|为单位
C_7H_7 $(D_{7h})^c$ $\omega=2\pi/7$	$\psi(A)=\frac{1}{\sqrt{7}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6+\varphi_7)$	$\alpha+2\beta$			$C_7H_7^+$ $8\cos\omega-2$
	$\psi(E_1a)=\sqrt{\frac{2}{7}}(\varphi_1+\varphi_2\cos\omega+\varphi_3\cos2\omega+\varphi_4\cos3\omega+\varphi_5\cos3\omega+\varphi_6\cos2\omega+\varphi_7\cos\omega)$ $\psi(E_1b)=\sqrt{\frac{2}{7}}(\varphi_2\sin\omega+\varphi_3\sin2\omega+\varphi_4\sin3\omega-\varphi_5\sin3\omega-\varphi_6\sin2\omega-\varphi_7\sin\omega)$	$\alpha+2\beta\cos\omega$			C_7H_7 $8\cos\omega-2\cos2\omega-2$
	$\psi(E_2a)=\sqrt{\frac{2}{7}}(\varphi_1+\varphi_2\cos2\omega+\varphi_3\cos3\omega+\varphi_4\cos\omega+\varphi_5\cos\omega+\varphi_6\cos3\omega+\varphi_7\cos2\omega)$ $\psi(E_2b)=\sqrt{\frac{2}{7}}(\varphi_2\sin2\omega-\varphi_3\sin3\omega-\varphi_4\sin\omega+\varphi_5\sin\omega+\varphi_6\sin3\omega-\varphi_7\sin2\omega)$	$\alpha+2\beta\cos2\omega$			$C_7H_7^-$ $8\cos\omega-4\cos2\omega-2$
	$\psi(E_3a)=\sqrt{\frac{2}{7}}(\varphi_1+\varphi_2\cos3\omega+\varphi_3\cos\omega+\varphi_4\cos2\omega+\varphi_5\cos2\omega+\varphi_6\cos\omega+\varphi_7\cos3\omega)$ $\psi(E_3b)=\sqrt{\frac{2}{7}}(\varphi_2\sin3\omega-\varphi_3\sin\omega+\varphi_4\sin2\omega-\varphi_5\sin2\omega+\varphi_6\sin\omega-\varphi_7\sin3\omega)$	$\alpha+2\beta\cos3\omega$			

续表

体系（对称性）	LCAO－MO 表示式	能量	能级图（中性分子的电子分布）	轨道形状	非定域能 以 |β| 为单位
C_8H_8 $(D_{8h})^d$	$\psi(A)=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6+\varphi_7+\varphi_8)$	$\alpha+2\beta$			C_8H_8 $4(\sqrt{2}-1)$
	$\psi(B)=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6+\varphi_7-\varphi_8)$	$\alpha-2\beta$			
	$\psi(E_1a)=\frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{2}\varphi_1+\varphi_2-\varphi_4-\sqrt{2}\varphi_5-\varphi_6+\varphi_8)$ $\psi(E_1b)=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_2+\sqrt{2}\varphi_3+\varphi_4-\varphi_6-\sqrt{2}\varphi_7-\varphi_8)$	$\alpha+\sqrt{2}\beta$			
	$\psi(E_2a)=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_7)$ $\psi(E_2b)=\frac{1}{2}(\varphi_2-\varphi_4+\varphi_6-\varphi_8)$	α			
	$\psi(E_3a)=\frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{2}\varphi_1-\varphi_2+\varphi_4-\sqrt{2}\varphi_5+\varphi_6-\varphi_8)$ $\psi(E_3b)=\frac{1}{\sqrt{8}}(\varphi_2-\sqrt{2}\varphi_3+\varphi_4-\varphi_6+\sqrt{2}\varphi_7-\varphi_8)$	$\alpha-\sqrt{2}\beta$			

a. 对 C_3H_3 体系的讨论参看 R. Breslow, *Angew. Chem.*, *Intern. Ed.* (*Engl.*), **7**, 565 (1968).

b. C_4H_4 体系是介稳的，它在长方形 (D_{2h}) 时有最小的能量；参看 P. Reeves, T. Devon and R. Pettit, J. *Am. Chem. Soc.*, **91**, 5890 (1969).

c. 在求得 C_5H_5 和 C_7H_7 体系的结果时，应用了关系

$$\sum_{k=0}^{n-1}\cos^2\frac{k2\pi}{n}=\sum_{k=0}^{n-1}\sin^2\frac{k2\pi}{n}=\frac{n}{2}$$

及其他非常熟悉的三角恒等式。虽然可以应用上述表示式以及对苯所叙述过的方法得到双重简并轨道的能量，但会碰到一些比较杂乱的三角代数。可以用较简单的方法，但其中包括了一些在本书中没有涉及的量子理论。参看 H. Eyring, J. Walter 和 G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*. John Wiley, 254-255 (1944).

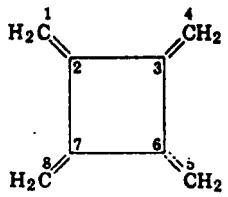
d. 环辛四烯 C_8H_8 当然是大家熟知的非平面和非芳香分子，可以完全把它看作为共轭的，但却是非芳香的丁烯。然而，用分子轨道法处理假想的平面型 $(CH)_8$ 分子是很有趣的，因为涉及到这种自由分子构型的不稳定性问题，以及由于生成阴离子 $C_8H_8^-$ 和 $C_8H_8^{2-}$ 而使这种构型稳定化的可能性问题。关于闭壳层构型的双阴离子是平面型的，这一点已经有了证明。[参看 M. J. S. Dewar, A. Harget 和 E. Haselbach., J. *Am. Chem. Soc.*, **91**, 752 (1969) 及其中所引文献]。

7.4 更普遍的LCAO－MOπ成键情况

四次甲基环丁烷

这个分子提供了表明简单的休克尔分子轨道理论具有预测能力的一个有趣而非常可靠的例证；它也可以作为一个如何在更普遍的情况下应用对称性方法的第一个好例子。在1952年曾经预料这个分子大约具有126千焦/摩尔的非定域能①。1962年就被合成出来了，并证明它是稳定的②。

假定分子是平面型的，而且我们采用下图的标号方法。



该分子属于点群 D_{4h}。利用8个碳原子的 $p\pi$ 轨道集合作为基，我们可以得到一个可约表示，其中包括 π 分子轨道所属的不可约表示。

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_π	8	0	0	0	−4	0	0	−8	0	4

$$\Gamma_\pi = 2A_{2u} + 2B_{1u} + 2E_g$$

这里有一个很重要的特征，我们可以加以利用。可以看出，标号为1，4，5和8的一组四个次甲基碳原子本身具有 D_{4h} 对称性，而在环中标号为2，3，6和7的一组四个碳原子本身也构成了具有 D_{4h} 对称性的一种集合。再者，一组中的原子和另一组中的任一原子没有对称性的等价关系。外部的原子不会由于任何对称操作而和任何内部原子交换。因此每一碳原子组都可以分别作为群表示的基，如果这样做，我们可以由每一原子组得到一个表示 Γ_π'，它可约化为

$$\Gamma_\pi' = 2A_{2u} + B_{1u} + E_g$$

这意味着，如果把一个 A_{2u} 分子轨道的表示式写成所有八个轨道的组合，即

$$\psi_{A_{2u}} = N(a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + a_3\varphi_3 + a_4\varphi_4 + a_5\varphi_5 + a_6\varphi_6 + a_7\varphi_7 + a_8\varphi_8)$$

则我们可以把它分成两个部分，一个只是由内轨道集合组成的，而另一个只是由外轨道集合组成的，即

$$\psi_{A_{2u}} = \underbrace{N(a_2\varphi_2 + a_3\varphi_3 + a_6\varphi_6 + a_7\varphi_7)}_{\text{内集合}} + \underbrace{N(a_1\varphi_1 + a_4\varphi_4 + a_5\varphi_5 + a_8\varphi_8)}_{\text{外集合}}$$

① G. W. Griffin and L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Son.*, **84**, 3398 (1962).

② J. D. Roberts, A. Streitwieser, Jr. and C. M. Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4579 (1952).

由于对称操作不能交换这两组轨道，在 A_{2u}分子轨道表示式中的每一个子集合本身必须具有 A_{2u}对称性。因此为了构成整个分子的 A_{2u}对称性轨道，我们可以首先由在各个子集合中的原子轨道构成局部轨道，再把局部轨道组合成一个完全的分子轨道。同样的推理适用于任何其他对称性的分子轨道。

于是我们当前的问题则是把四个外轨道线性组合起来使具有 A_{2u}，B_{1u}和 E_g 对称性，而且还要把四个内轨道线性组合起来使具有同样的对称性。和在碳环中的情况一样，只要利用对应的 C_4 转动群代替 D_{4h}群就可以简化这个过程，因为前者可以区别这些轨道。也就是说，如果在 C_4 群中构成一个有 A 对称性的轨道，则它自动地变成在 D_{4h}中具有 A_{2u}对称性的轨道，这是因为 $p\pi$ 轨道本身固有的对称性的结果，即相对于分子平面反映的反对称特性的结果。

记住了这些考虑，则构造正确子集合线性组合的过程和碳环体系完全相似。原子轨道的正确系数就是表示的特征标。对应 E 轨道我们将得到一些虚系数，但是可以通过采取适当的线性组合而把它们消除。因此几乎只要直接察看 C_4 群的特征标表就可以写出

$$\psi_{A^i}=\frac{1}{2}(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)$$

$$\psi_{A^o}=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)$$

$$\psi_{B^i}=\frac{1}{2}(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_6-\varphi_7)$$

$$\psi_{B^o}=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_8)$$

$$\psi_{Ea^i}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_6)$$

$$\psi_{Eb^i}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3-\varphi_7)$$

$$\psi_{Ea^o}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_5)$$

$$\psi_{Eb^o}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_4-\varphi_8)$$

其中我们用上标 i 和 o 分别表示组合是由内轨道和外轨道构成的。

可以利用这些有正确对称性的分子轨道解久期方程，并得到分子轨道的能量。因此对于 A 轨道有方程

$$\begin{vmatrix} H_{A^iA^i}-E & H_{A^iA^o} \\ H_{A^oA^i} & H_{A^oA^o}-E \end{vmatrix}=0$$

利用休克尔近似法很容易算出这个行列式的元素

$$\begin{aligned}
H_{A^iA^i}&=\int\psi_{A^i}\mathscr{H}\psi_{A^i}d\tau \\
&=\frac{1}{4}\int(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)\mathscr{H}(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)d\tau \\
&=\frac{1}{4}\left(\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_2d\tau+\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_3d\tau+\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_6d\tau+\cdots+\int\varphi_7\mathscr{H}\varphi_7d\tau\right) \\
&=\frac{1}{4}(\alpha+\beta+0+\cdots+\alpha)
\end{aligned}$$

$$=\frac{1}{4}(4\alpha+8\beta)=\alpha+2\beta$$

$$H_{A^oA^o}=\int\psi_{A^o}\mathscr{H}\psi_{A^o}d\tau$$

$$=\frac{1}{4}(\int\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)\mathscr{H}(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)d\tau$$

$$=\frac{1}{4}(4\alpha)=\alpha$$

$$H_{A^iA^o}=H_{A^oA^i}=\int\psi_{A^o}\mathscr{H}\psi_{A^i}d\tau$$

$$=\frac{1}{4}\int(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)\mathscr{H}(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)d\tau$$

$$=\frac{1}{4}(4\beta)=\beta$$

和以前一样，为方便起见，选 α 作为能量的零点，并以 β 作能量的单位，则 A 轨道的久期方程为

$$\begin{vmatrix}2-E & 1\\ 1 & -E\end{vmatrix}=0$$

把它展开为二次方程，并求解

$$E^2-2E-1=0,\ E_A=(1+\sqrt{2}),\ (1-\sqrt{2})$$

对 B 对称性的轨道，按照同样的步骤，则得到

$$\begin{vmatrix}H_{B^iB^i}-E & H_{B^iB^o}\\ H_{B^oB^i} & H_{B^oB^o}-E\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}-2-E & 1\\ 1 & -E\end{vmatrix}=0$$

它的解是

$$E_B=(\sqrt{2}-1)\ 及\ (-\sqrt{2}-1)$$

对于 E 轨道我们得到两个二维行列式，一个包含 Ea 轨道，另一个包含 Eb 轨道。只需要解其中的一个。选 Ea 行列式，则有

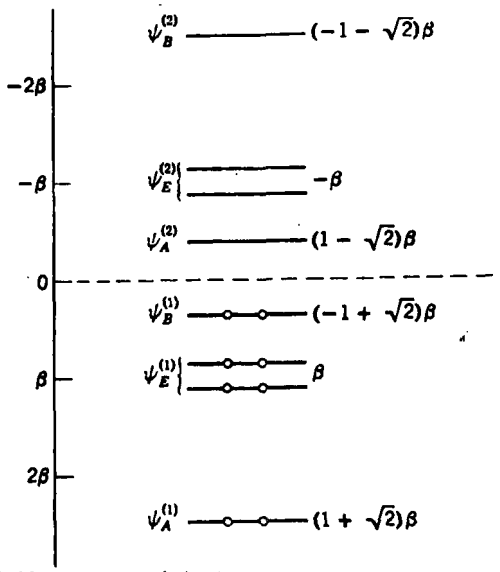
$$\begin{vmatrix}H_{E^iE^i}-E & H_{E^iE^o}\\ H_{E^oE^i} & H_{E^oE^o}-E\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}-E & 1\\ 1 & -E\end{vmatrix}=0$$

它的根是

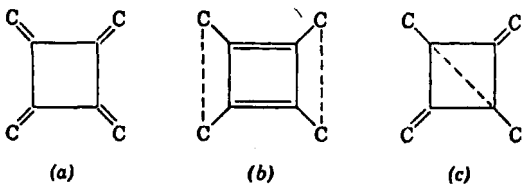
$$E_E=\pm1$$

记住，β 本身是负的，我们可以利用这些结果构成下面的能级图，其中 8 个电子填充到较低的 4 个轨道。可见能级的次序是这样的，所有的成键能级（能量<0 的能级）恰恰被填满，而且所有的电子都必须是自旋成对的。

很容易计算出离域能。在定域双键中 4 对电子的最稳定排列无疑是下面标记为（a）的那种排列，所有其他排列［像（b）或（c）］包含的短而强的双键数都不到四个。由在 7.3 节对苯的凯库勒结构所用的论证很容易看出，若取 $\alpha=0$，则这种排列的能量是 8β。占据上述能级图中的所有轨道的这 8 个电子的总能量是 $[2(1+\sqrt{2})+4(1)+2(\sqrt{2}-1)]\beta=9.656\beta$



因此共振能和非定域能是 1.66β，取 $|\beta|=84$ 千焦/摩尔，则非定域能约为 138 千焦/摩尔。



最后，为了可以计算基态电子分布的某些性质，如 π 键级，我们回到推导被占据分子轨道的实际表示式这项工作。例如，具有能量 $(1+\sqrt{2})\beta$ 的 $\psi_A^{(1)}$，它既不是具有能量 2β 的 ψ_{A^i}，也不是具有能量为 0 的 ψ_{A^o}。$\psi_A^{(1)}$ 是二者的线性组合，因此问题就在于求出适当的混合系数。如前所述，为此，我们再回到引出久期方程的联立方程。对于 A 对称性的轨道为

$$c_i(H_{A^iA^i}-E)+c_oH_{A^iA^o}=0=c_i(2-E)+c_o$$

和

$$c_iH_{A^iA^o}+c_o(H_{A^oA^o}-E)=0=c_i-c_oE$$

其中任何一个方程都可以用来表示 c_i 和 c_o 的比，即

$$c_i/c_o=-1/(2-E)$$

或

$$c_i/c_o=E$$

如 E 值正确，这两个方程必定得到同样的比值。代入 $\psi_A^{(1)}$ 的能量 $(1+\sqrt{2})$，得到

$$c_i/c_o=-1/(2-1-\sqrt{2})=-1/(1-\sqrt{2})=1/0.414=2.414$$

$$c_i/c_o=1+\sqrt{2}=2.414$$

其比值确实相等。把这个关系和归一化条件

$$c_i^2+c_o^2=1$$

结合起来，可得 c_o 和 c_i 的准确值

$$c_o=0.382 \text{ 和 } c_i=0.924$$

那么，$\psi_A^{(1)}$ 分子轨道的最后表示式为

$$\psi_A^{(1)} = c_i\psi_{A^i} + c_o\psi_{A^o}$$
$$= (0.924)(1/2)(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)+(0.382)(1/2)(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)$$
$$= 0.191(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)+0.462(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)$$

用同样的方法进行处理，得到其他被占据分子轨道表示式如下：

$$\psi_B^{(1)} = 0.462(\varphi_1-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6)+0.191(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_6-\varphi_7)$$
$$\psi_{Ea}^{(1)} = 0.500(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_5-\varphi_6)$$
$$\psi_{Eb}^{(1)} = 0.500(\varphi_3+\varphi_4-\varphi_7-\varphi_8)$$

作为应用这种LCAO—MO的例子，让我们计算四次甲基环丁烷中的键级。两个原子之间键级的定义是：在各个所占据的分子轨道中两个原子的原子轨道系数的乘积之和，其中每个乘积还必须加权，即乘以占据该分子轨道的电子数。因此，对于等价环上的一个键，比如 C_2 和 C_3 之间的键，有

$$\begin{aligned}
\psi_A^{(1)}&: 2\times(0.462)(0.462) &&= 0.428\\
\psi_B^{(1)}&: 2\times(0.191)(-0.191) &&= -0.074\\
\psi_{Ea}^{(1)}&: 2\times(0.500)(0) &&= 0.000\\
\psi_{Eb}^{(1)}&: 2\times(0.500)(0) &&= \underline{0.000}\\
& && \quad\ \ 0.354
\end{aligned}$$

对于环外部的一个键，如 C_1 和 C_2 之间的键，有

$$\begin{aligned}
\psi_A^{(1)}&: 2\times(0.191)(0.462) &&= 0.176\\
\psi_B^{(1)}&: 2\times(0.462)(0.191) &&= 0.176\\
\psi_{Ea}^{(1)}&: 2\times(0.500)(0.500) &&= 0.500\\
\psi_{Eb}^{(1)}&: 2\times(0)(0) &&= \underline{0.000}\\
& && \quad\ \ 0.852
\end{aligned}$$

从这些数字可以看出，π 电子定域在环外部的键比定域在环上的键更为密集。

二环辛三烯

这种化合物是在1960年第一次报道的，它可能的结构①示于图7.4（a）中。它属于点群 D_{3h}。曾经叙述过它的LCAO-MO处理②。但是不如这里所解释的那么详细。

图7.4（b）画出了六个带标号的 $p\pi$ 原子轨道集合，它是用于构造 π 分子轨道的。利用这些原子轨道作为点群 D_{3h} 表示的基，得到下列结果：

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	0	0	0	-2

$$\Gamma_\pi = A_2' + A_1'' + E' + E''$$

应该注意，在这个分子中，所有 $p\pi$ 轨道都是等价轨道集合中的成员；有些对称操作会使其中

① H. E. Zimmerman and R. M. Paufler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1514(1960).

② C. F. Wilcox, Jr., S. Winstein and W. G. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5450 (1960).

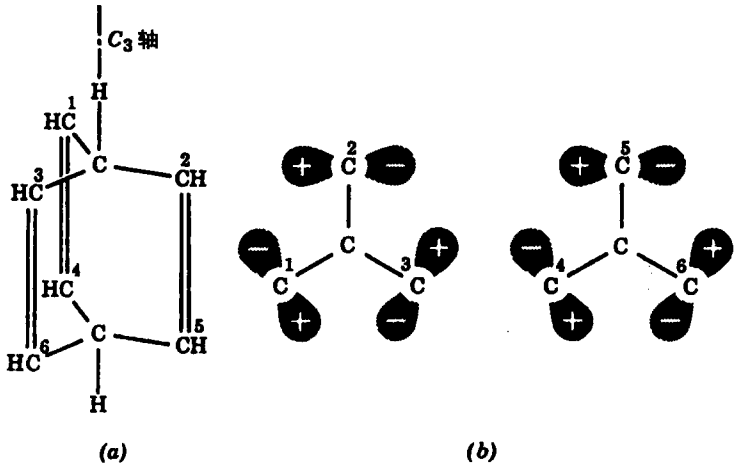


图 7.4 (*a*) 二环辛三烯的分子结构和碳原子标号；
(*b*) 用于分子轨道处理中的 $p\pi$ 轨道 (φ_i) 的取向示意图

任何两个轨道进行交换。因此，在组成适当对称性的分子轨道时，需要考虑所有 6 个轨道；事实上，用少于 6 个轨道完全不可能组成有正确对称性的轨道。现在我们说明怎样才能较容易地做到这一点。

首先注意到，所有 A 型轨道（在 D_{3h}中的）对构成子群 C_3 的转动具有相同的对称性；E' 和 E'' 各轨道对于这些转动也具有相同的性质。因此可以利用 C_3 群建立一些在这个范围内 是正确的线性组合。由于这些绕着C_3轴的转动不会使φ_1，φ_2，φ_3 轨道中的任何一个和 φ_4，φ_5，φ_6轨道交换，我们 暂时 可以分别处理这两组轨道。因此，我们首先写出相当于 C_3 的 A 和 E 表示的线性组合。如 7.3 节所述，对于这种环状体系，特征标就是正确的组合系数，由察看 C_3 群的特征标表可以写出

$$A:\ \varphi_1+\varphi_2+\varphi_3 \quad 和 \quad \varphi_4+\varphi_5+\varphi_6$$

$$E:\ \begin{Bmatrix}\varphi_1+\varepsilon\varphi_2+\varepsilon^*\varphi_3\\ \varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2+\varepsilon\varphi_3\end{Bmatrix} \quad 和 \quad \begin{Bmatrix}\varphi_4+\varepsilon\varphi_5+\varepsilon^*\varphi_6\\ \varphi_4+\varepsilon^*\varphi_5+\varepsilon\varphi_6\end{Bmatrix}$$

再利用在 7.3 节中解释过的方法，取上面 E 轨道表示式的线性组合以得到实系数，得出

$$E:\ \begin{Bmatrix}2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3\\ \varphi_2-\varphi_3\end{Bmatrix} \quad 和 \quad \begin{Bmatrix}2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6\\ \varphi_5-\varphi_6\end{Bmatrix}$$

我们不急于把它们归一化，因为它们还不是正确的波函数。

再回到 D_{3h}的特征标表，并注意到，一个 A_2' 轨道在通过水平对称面反映时应该复原。这个对称操作对于每个个别的原子轨道的效果如下：

$$\sigma_h(\varphi_1)\rightarrow\varphi_4 \qquad \sigma_h(\varphi_4)\rightarrow\varphi_1$$

$$\sigma_h(\varphi_2)\rightarrow\varphi_5 \qquad \sigma_h(\varphi_5)\rightarrow\varphi_2$$

$$\sigma_h(\varphi_3)\rightarrow\varphi_6 \qquad \sigma_h(\varphi_6)\rightarrow\varphi_3$$

因此，我们必须利用个别原子轨道的上述变换性质，把对于三重转动具有 A 对称性的这两个轨道组相互结合起来，成为一个在通过 σ_h 反映时能复原的轨道。显然，正确的结果必须是

$$\psi_{A'}=\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6$$

从特征标表可以看出，一个 A_1' 轨道也会具有到目前为止我们有意识引入 LCAO 的这种对称性质。然而，A_1' 轨道和 A_2' 轨道在绕着一个二重轴转动或对于 σ_v 反映时表现不同。p 轨道固有的对称性说明了我们求出的是 A_2' 型轨道而不是 A_1' 型轨道，以后无需我们再明确地去寻找了。容易证实，我们所求出的是 A_2' 轨道。如果对于通过碳 1 和碳 4 的 σ_v 进行反映，则原子轨道变换如下：

$$\sigma_v(\varphi_1)\rightarrow-\varphi_1 \qquad \sigma_v(\varphi_4)\rightarrow-\varphi_4$$
$$\sigma_v(\varphi_2)\rightarrow-\varphi_3 \qquad \sigma_v(\varphi_5)\rightarrow-\varphi_6$$
$$\sigma_v(\varphi_3)\rightarrow-\varphi_2 \qquad \sigma_v(\varphi_6)\rightarrow-\varphi_5$$

所以

$$\begin{aligned}\sigma_v(\psi_{A'})&=\sigma_v(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)\\&=(-\varphi_1-\varphi_3-\varphi_2-\varphi_4-\varphi_6-\varphi_5)\\&=-(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)\\&=-\psi_{A'}\end{aligned}$$

因此，正如所说过的，这个轨道是个 A_2' 轨道。在休克尔近似中正确的归一化常数是$\frac{1}{\sqrt{6}}$。

A_1'' 轨道通过 σ_h以及 σ_v的反映必定变号，显然具有形式

$$\psi_{A_1''}=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)$$

类似地，在 σ_h 下 E' 和 E'' 表示的特征标分别为 2 和 -2，这说明了一对 E' 的每个组分在通过 σ_h 反映时会复原，而 E'' 的每个组分在 σ_h 反映时和它本身差个负号。将上面对于三重转动具有 E 对称性的表示式进行组合就可以满足这些要求：

$$\psi_{E'a}=2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6$$
$$\psi_{E'b}=\varphi_2-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_6$$
$$\psi_{E''a}=2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3-2\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6$$
$$\psi_{E''b}=\varphi_2-\varphi_3-\varphi_5+\varphi_6$$

把所有上面的结果收集在一起并对每个轨道归一化，我们得到二环辛三烯的 LCAO-MO 最后结果如下：

$$\psi_{A_2'}=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)$$

$$\psi_{A_1''}=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)$$

$$\psi_{E_a'}=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)$$

$$\psi_{E_b'}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_6)$$

$$\psi_{E_a''}=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3-2\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)$$

$$\psi_{E_b''}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_5+\varphi_6)$$

现在，考虑这些分子轨道的能量。如果我们利用休克尔近似计算能量，设除了 $H_{14}=H_{41}$、$H_{25}=H_{52}$和 $H_{36}=H_{63}$以外所有其他共振积分等于零。则得到下列结果：

轨道	能量	轨道	能量
A_1''	$\alpha-\beta$	A_2'	$\alpha+\beta$
E''	$\alpha-\beta$	E'	$\alpha+\beta$

因此在这种近似中 A_1'' 轨道和 E'' 轨道偶然简并，而 A_2' 轨道和 E' 轨道偶然简并。

然而，在这种情况下，应用休克尔近似使得应用分子轨道处理的整个过程不得要领，因为得到完全和我们假定分子含有三个孤立的双键所得的答案相同。每个双键可以认为是形成两个双中心分子轨道的结果，这两个分子轨道中一个具有能量 $\alpha+\beta$（成键）而另一个具有能量 $\alpha-\beta$（反键）。所以在休克尔近似中二环辛三烯不具有共振稳定能。

分子轨道处理的优点是可以比较容易地把它推广到考虑双键之间的相互作用。为此，我们认为两个轨道间（如 φ_1 和 φ_2）的相互作用能量，即积分$\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_2 d\tau$ 并不完全是零，而是具有一定的数值（比如说 β'）。同样，像$\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_5 d\tau$ 这种积分也有一定的数值，我们称它为 β''。如果再计算能量时包括这些数值，得到的结果会有些不同。对于 $\psi_{A_1''}$得到

$$\begin{aligned}E_{A_1''}&=\frac{1}{6}\int(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)\mathscr{H}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)d\tau\\&=\frac{1}{6}(\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_1 d\tau+\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_2 d\tau+\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_3 d\tau-\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_4 d\tau\\&\quad-\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_5 d\tau-\int\varphi_1\mathscr{H}\varphi_6 d\tau+\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_1 d\tau+\cdots)\\&=\frac{1}{6}(\alpha+\beta'+\beta'-\beta-\beta''-\beta''+\beta'+\cdots)\\&=\alpha-\beta+2\beta'-2\beta''\end{aligned}$$

同样，对于 $\psi_{E_b''}$得到

$$\begin{aligned}E_{E_b''}&=\frac{1}{4}\int(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_5+\varphi_6)\mathscr{H}(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_5+\varphi_6)d\tau\\&=\frac{1}{4}(\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_2 d\tau-\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_3 d\tau-\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_5 d\tau\\&\quad+\int\varphi_2\mathscr{H}\varphi_6 d\tau-\int\varphi_3\mathscr{H}\varphi_2 d\tau+\cdots)\\&=\frac{1}{4}(\alpha-\beta'-\beta+\beta''-\beta'+\cdots)\\&=\alpha-\beta-\beta'+\beta''\end{aligned}$$

因此，当对这些附加的相互作用作了补充后，我们发现偶然的简并消除了。用同样的方法，得到 A_2' 和 E'' 轨道的能量为

$$E_{A_2'}=\alpha+\beta+2\beta'+2\beta''$$

$$E_{E'}=\alpha+\beta-\beta'-\beta''$$

我们再来看，考虑了这种双键间的相互作用后对计算出来的共振能会有什么影响。

β 值实质上是负的，因为它度量了相邻 $p\pi$ 原子轨道间的相互作用，这些轨道以成键的形式取向［图 7.5 (a)］。积分 β' 度量了如图 7.5 (b) 所取向的 p 轨道间的相互作用。可以看出这种相互作用是反键的，所以 β' 是正的，而且它的绝对值应该比 β 小，因为该轨道分得更开，从而重叠较少。可以利用重叠积分粗略地估计比值 $-\beta/\beta$，它大约是 0.1。利用重叠积分也可以证明 β'' 更小，目前我们将完全把它忽略不计。考虑了这些因素，可以作出下面的能级图，其中和通常一样取 α 为能量的零点：

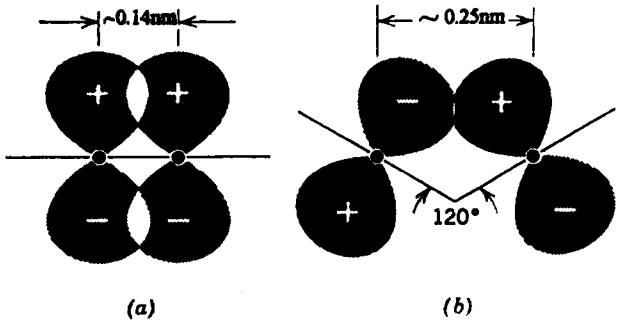
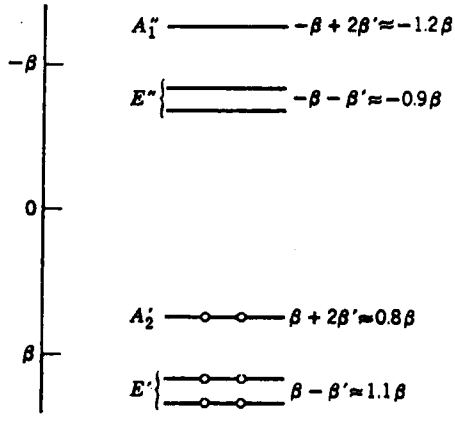


图 7.5　(a) 在二环辛三烯中相邻成键碳原子上轨道的相对取向；
(b) 在二环辛三烯中两个不相邻成键碳原子上轨道的相对取向



占据图上所示这些轨道的六个电子的能量为

$$4(\beta-\beta')+2(\beta+2\beta')=6\beta$$

即使用了有 β'' 的完全表示式时也得到相同的结果。因此结论是：虽然双键之间的相互作用使得能级有些位移，但是不会造成分子的稳定性增加。非定域能仍然是零。

7.5 一个实例：萘

为了总结和说明以前所讲的分子轨道理论方法，最好是举一个足够详尽而又仍然是不用计算机数字解范围内的实例。萘分子适合这个目的，这里我们对萘分子按休克尔近似的分子轨道计算作一简短介绍。此外，为了引入关于不饱和有机分子的电子光谱的某些基本概念(包括组态相互作用概念)，萘分子也可以作为一个很好的对象。这些材料将在下一节中考虑。读者如果掌握了 7.1-7.4 节中的材料，则在验算本节中给出的所有结果时不会有什么困难。这些结果也是 7.6 节的基础。

如前所述，萘分子属于点群 D_{2h}，在 7.2 节中已经说明了其坐标轴及原子的标记方法。$p\pi$ 轨道 φ_1，φ_2，…，φ_{10}形成了三个子集合，每个子集合的成员彼此都是对称性等价的，但是与其他子集合的成员并不等价。这些子集合和以它们为基的不可约表示为：

集合 1：φ_1，φ_4，φ_5，φ_8	A_u，B_{1u}，B_{2g}，B_{3g}
集合 2：φ_2，φ_3，φ_6，φ_7	A_u，B_{1u}，B_{2g}，B_{3g}
集合 3：φ_9，φ_{10}	B_{1u}，B_{3g}

因此，有两个 A_u 分子轨道，两个 B_{2g}分子轨道，三个 B_{1u}分子轨道和三个 B_{3g}分子轨道。通过构造与这些表示相当的 SALC，求解 10×10 行列式的困难问题就还原成容易处理的工作，只要解两个二次方程和两个三次方程。这在第 7.2 节中已经举例说明了。

可以用投影算符的方法求得 SALC。因为只包含一维表示，所以手续是很简单的。例如

$$\begin{aligned}\hat{P}^{B_{2g}}\varphi_2 &\approx (1)\hat{E}\varphi_2+(-1)\hat{C}_2^z\varphi_2+(1)\hat{C}_2^y\varphi_2+(-1)\hat{C}_2^x\varphi_2\\ &\quad+(1)\hat{i}\varphi_2+(-1)\hat{\sigma}^{xy}\varphi_2+(1)\hat{\sigma}^{xz}\varphi_2+(-1)\hat{\sigma}^{yz}\varphi_2\\ &=\varphi_2-\varphi_6-\varphi_7+\varphi_3-\varphi_6+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_7\\ &\approx\varphi_2+\varphi_3-\varphi_6-\varphi_7\\ &\approx\frac{1}{2}(\varphi_2+\varphi_3-\varphi_6-\varphi_7)\end{aligned}$$

SALC 的完全集合如下（它们也是习题 6.1 的解）：

$$\begin{aligned}A_u:\psi_1&=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_8)\\ \psi_2&=\frac{1}{2}(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_6-\varphi_7)\\ B_{1u}:\psi_3&=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)\\ \psi_4&=\frac{1}{2}(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)\\ \psi_5&=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_9+\varphi_{10})\\ B_{2g}:\psi_6&=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_4-\varphi_5-\varphi_8)\end{aligned}$$

$$\psi_7=\frac{1}{2}(\varphi_2+\varphi_3-\varphi_6-\varphi_7)$$

$$B_{3g}:\psi_8=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_4-\varphi_5+\varphi_8)$$

$$\psi_9=\frac{1}{2}(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_6+\varphi_7)$$

$$\psi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_9-\varphi_{10})$$

由此可以建立下列久期方程：

$$A_u:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta\\ \beta & \alpha-\beta-E\end{vmatrix}=0$$

$$B_{1u}:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & \sqrt{2}\beta\\ \beta & \alpha+\beta-E & 0\\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha+\beta-E\end{vmatrix}=0$$

$$B_{2g}:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta\\ \beta & \alpha-\beta-E\end{vmatrix}=0$$

$$B_{3g}:\begin{vmatrix}\alpha-E & \beta & \sqrt{2}\beta\\ \beta & \alpha-\beta-E & 0\\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha-\beta-E\end{vmatrix}=0$$

可以把这些行列式展开为多项式（以 β 为能量单位，以 α 为能量的零点）：

$A_u:E^2+E-1=0;E=\frac{-1\pm\sqrt{5}}{2}=-1.618,+0.618$

$B_{1u}:(E-1)(E^2-E-3)=0;E=1$

$$E=\frac{1\pm\sqrt{13}}{2}=2.303,-1.303$$

$B_{2g}:E^2-E-1=0;E=\frac{1\pm\sqrt{5}}{2}=1.618,-0.618$

$B_{3g}:(E+1)(E^2+E-3)=0;E=-1$

$$E=\frac{-1\pm\sqrt{13}}{2}=-2.303,1.303$$

从这些结果得到图 7.6 所示的能级图。以 β 为单位的非定域能为

$$2(2.303+1.618+1.303+1.000+0.618)-10=3.684$$

然后，从 ψ_1 到 ψ_{10}的 SALC 可以组合成分子轨道。对于 A_u 分子轨道，其联立方程（由之可以导出久期方程）如下：

$$c_1(\alpha-E)+c_2\beta=0$$

$$c_1\beta+c_2(\alpha-\beta-E)=0$$

取 α 为能量的零点，并以 β 为能量的单位，得到比值 c_1/c_2 的表示式：

$$c_1/c_2=1/E=1+E$$

对于能量为 0.618 的 A_u 轨道 $\psi_{A_u}^{(1)}$，得出 $c_1/c_2=1.618$，归一化条件要求 $c_1^2+c_2^2=1$。解出 c_1 和 c_2 得到 $c_1=0.850$ 和 $c_2=0.526$；因此，成键的 A_u 分子轨道写为

$$\begin{aligned}\psi_{A_u}^{(1)}&=0.850\psi_1+0.526\psi_2\\&=0.425(\varphi_1-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_8)+0.263(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_6-\varphi_7)\end{aligned}$$

按照同样的方法对萘的所有分子轨道进行处理，得到表 7.2 所示的结果。学生可以通过验证其中一些结果，以检查他对过程的理解程度。

在萘中有四种类型非等价的 C—C 键，可以用 C_1—C_2、C_2—C_3、C_4—C_{10}和 C_9—C_{10}来代表。应用在表 7.2 中的分子轨道表示式，可以计算每种键型的 π 键级。和前面对四次甲基环丁烷的处理一样，定义原子 m 和原子 n 之间所形成的键的键级 p_{mn}为每个被占据分子轨道贡献的总和，而每个分子轨道的贡献用该分子轨道中 φ_m和 φ_n 的系数乘积的两倍（因为有两个电子）来表示。萘分子中的 p_{12}为

$\psi_{B_{1u}}^{(1)}$：$2\times(0.301\times0.231)=0.139$

$\psi_{B_{2g}}^{(1)}$：$2\times(0.263\times0.425)=0.225$

$\psi_{B_{3g}}^{(1)}$：$2\times(0.400\times0.174)=0.139$

$\psi_{B_{1u}}^{(2)}$：$2\times(0.000\times0.408)=0.000$

$\psi_{A_u}^{(1)}$：$2\times(0.425\times0.263)=\underline{0.225}$

0.728

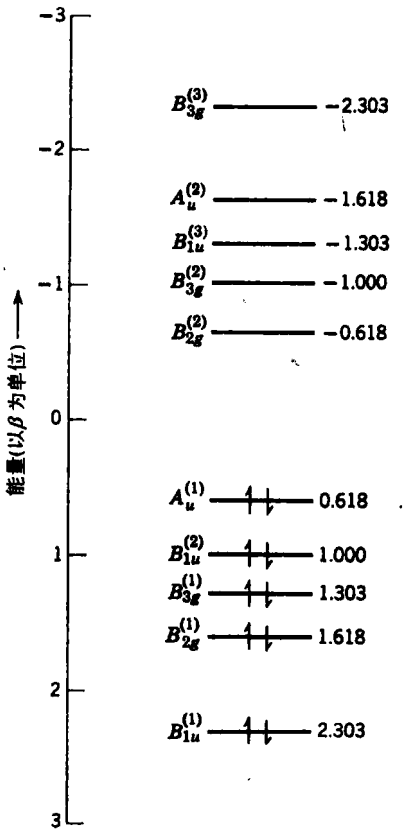


图 7.6 萘的 π 轨道能级图

其他键的键级可以用同样的方法计算出来，得到的结果用下面的图解表示：

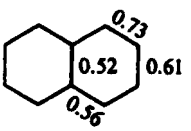


表 7.2　萘的分子轨道

分子轨道	能量 以 β 为单位 ($\alpha=0$)	LCAO 表示式
$\psi_{B_{1u}}^{(1)}$	2.303	$0.301(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)+0.231(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)+0.461(\varphi_9+\varphi_{10})$
$\psi_{B_{2g}}^{(1)}$	1.618	$0.263(\varphi_1+\varphi_4-\varphi_5-\varphi_8)+0.425(\varphi_2+\varphi_3-\varphi_6-\varphi_7)$
$\psi_{B_{3g}}^{(1)}$	1.303	$0.400(\varphi_1-\varphi_4-\varphi_5+\varphi_8)+0.174(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_6+\varphi_7)+0.347(\varphi_9-\varphi_{10})$
$\psi_{B_{1u}}^{(2)}$	1.000	$0.408(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)-0.408(\varphi_9+\varphi_{10})$
$\psi_{A_u}^{(1)}$	0.618	$0.425(\varphi_1-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_8)+0.263(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_6-\varphi_7)$
$\psi_{B_{2g}}^{(2)}$	−0.618	$0.425(\varphi_1+\varphi_4-\varphi_5-\varphi_8)-0.263(\varphi_2+\varphi_3-\varphi_6-\varphi_7)$
$\psi_{B_{3g}}^{(2)}$	−1.000	$0.408(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_6+\varphi_7)-0.408(\varphi_9-\varphi_{10})$
$\psi_{B_{1u}}^{(3)}$	−1.303	$0.400(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)-0.174(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)-0.347(\varphi_9+\varphi_{10})$
$\psi_{A_u}^{(2)}$	−1.618	$0.263(\varphi_1-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_8)-0.425(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_6-\varphi_7)$
$\psi_{B_{3g}}^{(3)}$	−2.303	$0.301(\varphi_1-\varphi_4-\varphi_5+\varphi_8)-0.231(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_6+\varphi_7)-0.461(\varphi_9-\varphi_{10})$

7.6　萘的电子激发作用：选择定则和组态相互作用

从能级图 7.4 可以看出，萘的最低能级跃迁预计是从 $A_u^{(1)}$ 轨道激发一个电子到 $B_{2g}^{(2)}$轨道。能量应当等于这两个轨道间的能量差，即 $0.618-(-0.618)=1.236\beta$①。下面两个跃迁（包括从 $A_u^{(1)}$ 激发到 $B_{3g}^{(2)}$和从 $B_{1u}^{(2)}$激发到 $B_{2g}^{(2)}$）预料有相同的能量，即 1.618β，但实际上并非如此。在这一节中，我们将更密切地注意萘的三个最低的电子激发作用，并且将要讨论选择定则、偏振作用以及所谓组态相互作用对其中两个跃迁的影响。

为了理解分子的电子光谱，我们首先必须认识到，虽然到目前为止只从电子的 *组态* 进行思考是方便的（即电子填充单电子轨道上的方式），但是这对于描写电子的跃迁并没有 *直接* 提供一个满意的基础。单电子轨道和电子组态本身是虚构的：只有电子组态引出的 *状态* 才是真实的。真正的波函数必须描述 *状态* 而不是描述各轨道（除非只存在一个电子）或组态。因此，当我们用对称性论证分析萘或任何其他分子中的电子跃迁时，经常要考虑的正是状态的对称性；而不是直接考虑我们所标记的各个电子的轨道对称性。但是，我们可以由被占据轨道的对称性确定状态的对称性。在这种初步的讨论中我们要强调空间对称性。所以我们将不明显地考虑电子自旋，而只考虑与基态具有相同的自旋量子数的激发态，即自旋量子数为零的激发态。因而，状态的标记只与电子密度的空间分布或轨道分布有关。

最后，引入一种标记方法，以便尽可能简单地确定电子组态。一个电子占据 B_{1u}轨道用 b_{1u} 表示，小写字母表示这是 *单* 电子轨道的对称性而不是真实 *状态* 波函数的对称性。当两个电子占据同一轨道时写成 b_{1u}^2。按这种方法，基态萘分子的电子组态写成

$$b_{1u}^2 b_{2g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}'^2 a_u^2$$

① 这时应该注意附录 Ⅱ 中关于 β 值的注释。

必须注意，电子由左至右是按它们所占据轨道能量的增加次序列出来的，不同的 b_{1u}轨道用一撇来区分，而不用一种较为麻烦的上标数字，因为那样就会和表示存在两个电子的标记混淆。

重要的是要认识到，任何完全填满轨道（如上所考虑那样）的那种电子组态只能得出一个状态，而且这个状态是全对称的①。因此，萘分子的基态具有 A_{1g}对称性。

较低的单个激发组态

在一个激发组态中，一个或几个电子占据了最低可用轨道以外的轨道。在 单个 激发组态中只有一个电子从基组态中它所占据的轨道激发到一个较高能量的轨道。大多数观察到的电子跃迁是从基态到由单个激发组态所产生的状态。此外，在通常观察到的光谱区域（可见，近紫外）中最可能的跃迁是迁移到由具有最低能量的激发组态所产生的一些状态。考虑了轨道的能量后（在从基组态到激发组态时电子在这些轨道上的分布有了变化）可以近似地估计跃迁时能量的改变。

萘的三个能量最低的、单个激发组态及其能量（以基态能量作为零点）如下：

$$B_{2u}:b_{1u}^2b_{1g}^2b_{3g}^2b_{1u}'^2a_ub_{2g} \qquad E=0.618-(-0.618)=1.236$$

$$B_{3u}:b_{1u}^2b_{1g}^2b_{3g}^2b_{1u}'^2a_ub_{3g} \qquad E=0.618-(-1.000)=1.168$$

$$B_{3u}:b_{1u}^2b_{1g}^2b_{3g}^2b_{1u}'a_u^2b_{2g} \qquad E=1.000-(-0.618)=1.618$$

左边是各个组态所产生状态的对称性。用下面的方法确定状态的对称性。首先，我们略去在全被占满轨道中的所有电子，因为，在所有情况下，整个组态中的这一部分总是全对称的。其次，我们借助于这样的事实：对剩下的电子可以写出其乘积波函数。在上面三种情况下，这些乘积波函数是 a_ub_{2g}，a_ub_{3g}和 $b_{1u}'b_{2g}$，其对称性可以用在第 5.2 节中说明过的直积表示方法得到。

选择定则和偏振作用

从基态跃迁到上述的各激发态可能允许，也可能禁阻（在第 5.3 节讨论的含义上）。我们可以应用那里介绍的判据找出哪种跃迁是允许的，并且确定其偏振作用。

电偶极矩允许跃迁的判据是基态和激发态的直积表示为（或者包含了）这样一个不可约表示：有一个或更多的笛卡尔坐标是属于它的。因为基态属于全对称表示，直积表示在各个情况下都和激发态所属的表示相同；它们是 B_{2u}，B_{3u}和 B_{3u}。正如 D_{2h}特征标表所显示的，y 坐标属于 B_{2u}表示，x 坐标属于 B_{3u}表示。

因此 $A_{1g}\rightarrow B_{2u}$和两种 $A_{1g}\rightarrow B_{3u}$跃迁是电偶极矩允许的。在所有情况下（参看图 7.2）跃迁都是“平面内”偏振的，第一个跃迁发生的辐射吸收以它的电向量沿着 y 轴或分子的短轴振动，另外两个跃迁具有 x 轴或“长轴”偏振作用。

① 当只包含非简并轨道时，只要应用轨道的直积表示就很容易说明这一点。当包含简并轨道时也同样是成立的，但要求更加高深的证明方法。

实验上，在近紫外区观察到三种跃迁，而且偏振测量说明了其中之一是“短轴”偏振的，而另外两个是“长轴”偏振的。结果列于表 7.3。

表 7.3　萘的电子跃迁

能量，厘米$^{-1}$	偏振作用	标记
31，800	长轴	$A_{1g}\rightarrow B_{3u}$
34，700	短轴	$A_{1g}\rightarrow B_{2u}$
45，200	长轴	$A_{1g}\rightarrow B_{3u}$

组态相互作用

虽然表 7.3 的结果一般是和理论一致，但是有一个明显的差别。从轨道能量我们估计两个 $A_{1g}\rightarrow B_{3u}$跃迁具有相同的能量，而这个能量比 $A_{1g}\rightarrow B_{2u}$跃迁的高，然而，实验表明 $A_{1g}\rightarrow B_{2u}$跃迁的能量处在两个 $A_{1g}\rightarrow B_{3u}$跃迁的能量之间。其原因是由于组态相互作用。

组态相互作用只不过是表明了这样一个规则（参看节 5.3），形式为

$$\int \psi_1 \mathscr{H} \psi_2 d\tau$$

的积分只有当 ψ_1 和 ψ_2 属于同一不可约表示时才具有非零值。前面我们强调了相反的论题，即当 ψ_1 和 ψ_2 属于不同的不可约表示时积分 *必定* 等于零。现在我们涉及这样的事实，只有在特殊情况下——有时是偶然的——当两个波函数 *具有* 相同的对称性时这种积分也等于零。在当前的情况下，这意味着，两个激发的 B_{3u}对称性组态彼此间有净的相互作用。结果是任意一个真正的 B_{3u} *状态* 都不是纯粹地从激发的 B_{3u} *组态之一* 导出来的，而我们也一直含蓄地那样假定。实际上不应该如此，而应该有组态混合和能级分裂，它们是用二级久期方程

$$\begin{vmatrix} E^0-E & H_{12} \\ H_{12} & E^0-E \end{vmatrix}=0$$

来描述，其中

$$H_{12}=\int \psi_{B_{3u}} \mathscr{H} \psi'_{B_{3u}} d\tau$$

显然，对于这两个状态就导致两个不同的能值 $E^0\pm H_{12}$，而不是相同的能量 E^0。整个情况在形式上和在求两个相同对称性的单个轨道的能量时所存在的 2×2 行列式方程相类似。然而，实际上有一些差别，因为没有估计相互作用能 H_{12}大小的简单方法。这是由于电子间的排斥作用和难于精确计算所引起的。

两种激发组态混合，并且使能级分裂的这种作用称为组态相互作用，对当前这个例子用图 7.7 的能级图来加以说明。

的确，刚才所考察的组态相互作用的例子在这样的意义上是特殊的，在相互作用以前这两个相互作用的组态具有相同的能量。按其最一般的形式，组态相互作用涉及 *任何* 两个具有相同对称性的组态。相互作用的结果总是在这两个状态之间产生一个能量差，这个能量差比两个组态间的能量差要大。

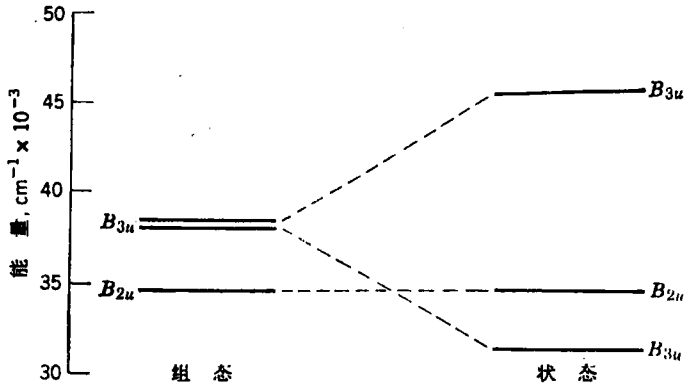


图 7.7 能级图，它表示萘的 B_{3u}激发态如何在组态相互作用后导致两个分离很宽的 B_{3u}态。能量的度量是以基态能量作为零点

当不是电子状态之间而是在振动状态之间发生这类相互作用时，则称为费米共振；后面还要对它进行讨论（见 10.8 节）。事实上，如同在价键理论中所应用的那样，整个共振稳定作用的定性概念在任何其他形式下都是由于同样的原理。

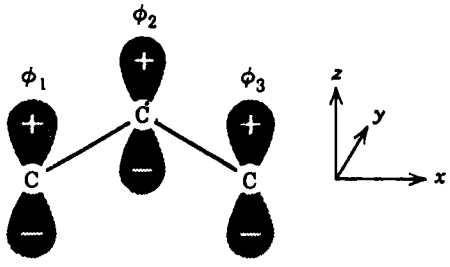
7.7 三中心成键

现在认识到有很多这样的分子，在其中的成键必须涉及到把三原子单元当作一个最小的单元来考虑。换句话说，必须认为这三个原子是一个不可分割的实体而不是一对具有一个共同原子的双中心体系。因此我们假定电子可以在整个三原子的骨架上非定域，而不是只定域在其中两个原子之间，如果三原子骨架本身组成一个完整的分子或离子，则在严格的含义上我们处理的是分子轨道。如果三原子实体只不过是一个大分子的一部分，则在考虑到电子在整个分子上非定域的可能性后，我们分析的就不是一种严格的分子轨道。尽管如此，对所选择的三原子基团所用的原理和结果，和当三原子就是整个分子时所得到的结果并没有原则的区别。

作为三中心成键的例子，我们将选取：

(i) 开式三中心成键，例如烯丙基离子 $[H_2CCHCH_2]^-$的 π 体系和二硼烷中的桥式成键。

(ii) 闭式三中心成键，例如在某些硼氢化合物中存在的 B—B—B 型键中的一种。



开式三中心成键

左图表示了烯丙基离子的原子核骨架、$p\pi$ 原子轨道和一组参考轴：

该离子属于 C_{2v}点群，而且这三个 $p\pi$ 轨道集合形成下列表示的基：

C_{2v}	E	C_2	σ_{yz}	$\sigma_{(xy)}$
Γ_π	3	−1	1	−3

$$\Gamma_\pi = A_2 + 2B_1$$

现在需要写出属于这些表示的 SALC。对 φ_1 应用投影算符并归一化，立刻得到

$$\psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3)$$

$$\psi_{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_3)$$

由于 φ_2 是唯一的，它本身必定形成 B_1 表示的基。考察它的各个对称操作下的行为就很容易证明这一点。因此 B_1 对称性的另一个 SALC 是

$$\psi'_{B_1} = \varphi_2$$

则对 B_1 轨道要解的久期方程是

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

行列式的元素计算如下：

$$H_{BB} = \int \varphi_2 \mathscr{H} \varphi_2 d\tau = \alpha$$

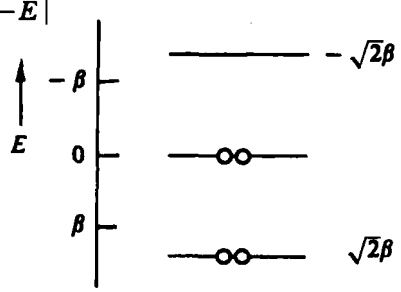
$$\begin{aligned} H_{BB'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int (\varphi_2) \mathscr{H} (\varphi_1 + \varphi_3) d\tau \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\int \varphi_2 \mathscr{H} \varphi_1 d\tau + \int \varphi_2 \mathscr{H} \varphi_3 d\tau \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta + \beta) = \sqrt{2}\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{B'B'} &= \frac{1}{2} \int (\varphi_1 + \varphi_3) \mathscr{H} (\varphi_1 + \varphi_3) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \left(\int \varphi_1 \mathscr{H} \varphi_1 d\tau + \int \varphi_1 \mathscr{H} \varphi_3 d\tau + \int \varphi_3 \mathscr{H} \varphi_1 d\tau + \int \varphi_3 \mathscr{H} \varphi_3 d\tau \right) \\ &= \frac{1}{2} (\alpha + 0 + 0 + \alpha) = \alpha \end{aligned}$$

和通常一样，取 $\alpha = 0$，并代入行列式得到

$$\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & -E \end{vmatrix} = 0$$

它的根是 $\pm\sqrt{2}\beta$。



通过观察可以看出，单重 A_2 轨道（它只含有非相邻的一对轨道 φ_1 和 φ_3）具有能量 α（$=0$）。

现在可以作出烯丙基离子的能级图（见左图）。在定域形式 $H_2\overset{\oplus}{C}—CH=CH_2$ 中的烯丙基离子的能量为 $2\alpha + (2\alpha + 2\beta)$，或者令 $\alpha = 0$，则能量

为 2β。如上所述，分布的电子能量为 $2\sqrt{2}\beta$。因此计算的非定域能为 $(2\sqrt{2}-2)\beta=0.828\beta$ $\approx$67 千焦/摩尔。

为了求得被占据的 B_1 轨道的实际形式，我们首先写出联立方程，由它可以得到 B_1 的久期方程：

$$c_1(H_{BB}-E)+c_2H_{BB'}=0$$
$$c_1H_{BB'}+c_2(H_{B'B'}-E)=0$$

可以将适当的 E 值（$\sqrt{2}$，以 β 为单位）和 H 值代入这些方程之一，导致一个比值 c_1/c_2 的方程。例如，从其中第一个方程得到

$$c_1(0-\sqrt{2})+c_2\sqrt{2}=0$$
$$-\sqrt{2}c_1+\sqrt{2}c_2=0$$
$$c_1=c_2$$

归一化要求

$$c_1=c_2=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

因此得到

$$\psi_{B_1}^{(1)}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_3)+\varphi_2\right]$$
$$=\frac{1}{2}(\varphi_1+\sqrt{2}\varphi_2+\varphi_3)$$

同样可以证明，反键的 B_1 轨道 $\psi_{B_1}^{(2)}$ 为

$$\psi_{B_1}^{(2)}=\frac{1}{2}(\varphi_1-\sqrt{2}\varphi_2+\varphi_3)$$

结果的推广

到目前为止我们只处理了这样一种特殊的 π 成键情况：其中三个相同的原子应用相同的 π 轨道组成三中心体系。容易半定量地推广这种结果。举几个例子就足以说明如何做到这一点。

假定有一个各具有一个 π 轨道、但中心原子和端点原子不同的三原子体系，例如 NO_2 或 NO_2^-。对称性仍然是 C_{2v}，因而我们仍然预期分子轨道是属于 C_{2v}的 A_2 和 $2B_1$ 的表示。只是由于对称性原因，A_2 轨道的表示式仍然是

$$\psi_{A_2}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_3)$$

它的能量是 α_O，其下标表示这是一个氧原子 p 轨道的能量。我们还可以建立两个同样的具有 B_1 对称性轨道的线性组合。久期行列式的元素具有如下的数值：

$$\begin{vmatrix}\alpha_N-E & \sqrt{2}\beta\\ \sqrt{2}\beta & \alpha_O-E\end{vmatrix}=0$$

由于现在具有两个不同的 α，我们不能得到以前所得到的那种非常简单的结果，但是定性地它

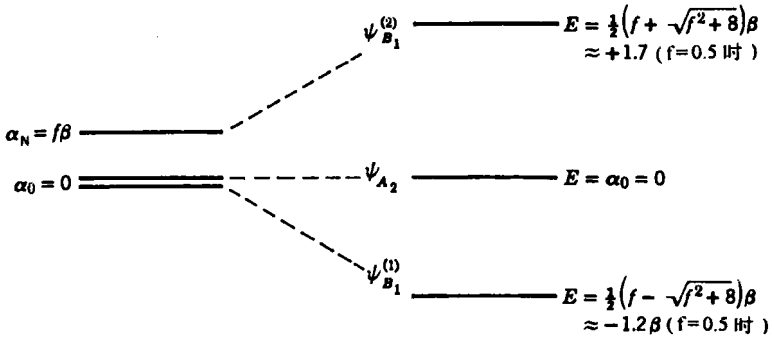


图 7.8　NO_2 中 π 成键的能级图

和图 7.8 所表示的结果非常类似。这时两个 B_1 轨道相对于 A_2 轨道不再对称。能级图不对称的程度与 α_N 和 α_O 差别的大小有关。在图 7.8 中，其差别以 β 为单位表示为 $f\beta$。实验数据证实 f 的数值可能在 $0<f<1$ 的范围内。假定 $f=0.5$，能级的相对位置如图 7.8 所示。

我们现在不考虑 π 成键而考虑某些 σ 成键的情况。发现三中心 σ 成键方式可以应用于硼氢化物，某些很强的氢键情况，以及很多像 XeF_2 和 SF_4 之类的较重的、后过渡金属元素的化

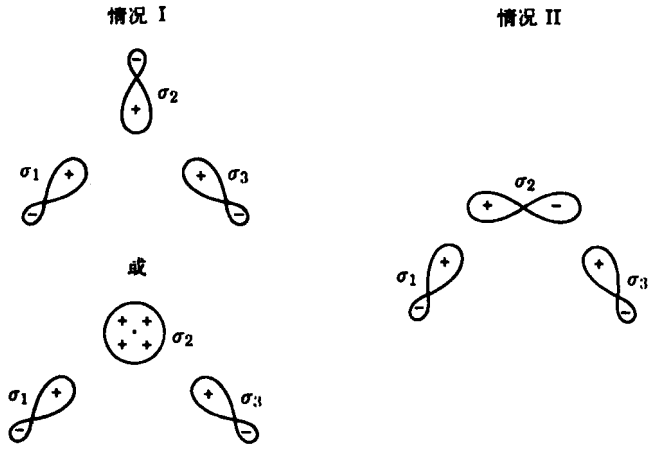
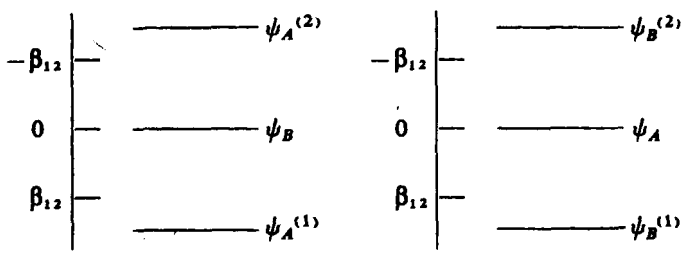


图 7.9　三中心成键的两种基本情况
情况 I：中心原子具有对称轨道
情况 II：中心原子具有反对称轨道

合物。基本上可以发生如图 7.9 所示的两种情况。在情况 I，中心原子具有一个对于垂直于 $B\cdots B$ 线的平面的反映，是对称的轨道；而在情况 II，中心原子具有一个反对称轨道。应该特别注意，即使假定体系有时是线性的，这里所感兴趣的结果也不会有变化。对我们来说轨道对称性中重要的只是对下述平面的反映行为：该平面通过中心原子并垂直于端点原子的连线。该连线是否碰巧通过中心原子是无关紧要的。因此，事实上我们应用 C_{2v} 和 $D_{\infty h}$ 这两者（其中之一是体系的全对称群）的子群 C_s。显然 C_s 对称性只可能区分对称轨道（A）和反对称轨道（B），但这种对称知识对我们的需要来说已经足够了。假定所有三个轨道具有相同的 α（我们

令它等于零)，很容易得到情况 I 和情况 II 的结果如下：

情况 I	情况 II
1. SALC	
A: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1+\sigma_3)$, σ_2	A: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1+\sigma_3)$
B: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$	B: $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$, σ_2
2. 久期方程和能量	
A: $\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta_{12} \\ \sqrt{2}\beta_{12} & \beta_{13}-E \end{vmatrix}=0$	A: $E=0$ $(\beta_{13}=0)$
$E=\pm\sqrt{2}\beta_{12}$ $(\beta_{13}=0)$	B: $\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta_{12} \\ \sqrt{2}\beta_{12} & \beta_{13}-E \end{vmatrix}=0$
B: $E=0$ $(\beta_{13}=0)$	$E=\pm\sqrt{2}\beta_{12}$ $(\beta_{13}=0)$
3. 分子轨道表示式	
$\psi_A^{(1)}=\frac{1}{2}(\sigma_1+\sqrt{2}\sigma_2+\sigma_3)$	$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1+\sigma_3)$
$\psi_A^{(2)}=\frac{1}{2}(\sigma_1-\sqrt{2}\sigma_2+\sigma_3)$	$\psi_B^{(1)}=\frac{1}{2}(\sigma_1+\sqrt{2}\sigma_2-\sigma_3)$
$\psi_B=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$	$\psi_B^{(2)}=\frac{1}{2}(\sigma_1-\sqrt{2}\sigma_2-\sigma_3)$
4. 能级图	



察看一下结果后就十分清楚，这两种似乎不同的情况在它们的最后结果中实质上是相似的；只是标记不一样。此外，还要记住，改变中心原子的 α 值使它和端点原子的有所不同，则只不过对最后结果有一点定性的影响（除非使得 α 的差值很大）。我们看出，在所有开式三中心成键的情况下，实质上涉及同样的一组能级；一个成键能级，一个近似的非键能级，一个反键能级。可以看出，关于如果 α 值差别很大时会发生什么情况的问题实际上并不重要，因为差别很大将导致不良的成键和不稳定性。

按所包含的电子对数目，有两类普遍的三中心成键。如果只有一对电子(例如在 B_2H_6 中的 B—H—B 键)则电子将占据成键的三中心分子轨道。成键分子轨道的表示式 $\frac{1}{2}(\sigma_1+\sqrt{2}\sigma_2+\sigma_3)$ 表明了在这种情况下电荷的分布大致均匀。因此我们实质上有一个非极性体系，它以两个成键电子去联结两对原子。

在第二类重要的三中心成键中，总共四个电子占据分子轨道。一对进入成键分子轨道，倾向于得到相当均匀的电荷分布以及强烈的成键贡献。第二对电子进入非键分子轨道，这时电子对于键的强度影响很小，但是对于键的极性有很大的影响。非键轨道的表示式为

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 \pm \sigma_3)$$

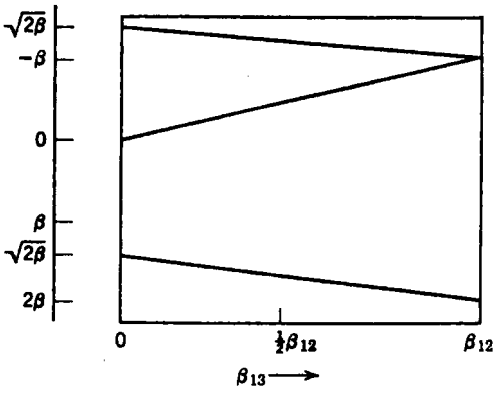
它的电子完全集中在端点原子上，从而使得它们比中心原子更负些。电子存在于非键分子轨道和成键分子轨道导致这样一种情况，人们可以说键具有“离子特性”。关于这些概念的普遍而富有成效的应用，读者可以参阅研究性和评论性文献中的各种论述①。

闭式三中心成键

直到目前的处理中，我们忽略了端点原子间任何的直接相互作用。开式三中心成键可以定义为忽略这种作用是正确的情况。当 β_{13}对结果的影响大到不能忽略时，就得到闭式三中心成键。在前面对开式三中心成键的情况 Ⅰ 和情况 Ⅱ 所写出的久期方程中包括了 β_{13}，但是在求解能量时又令它等于零。假如现在处理情况 Ⅰ 的一个极端情况，并且假定 $\beta_{13}=\beta_{12}$。A 轨道的久期方程采取形式

$$\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \beta-E \end{vmatrix}=0$$

它的根是$-\beta$和 2β。同时 B 轨道能量也有了变化，变为$-\beta$而不是 0（对于 $\alpha=0$）。由于当 β_{13}的大小变化时分子轨道的能量必须连续地变化，我们可以作出如右的相关图：



可以看出，当令 $\beta_{13}=\beta_{12}$、并将所有的原子标以相同的 α 值，则我们至少赋予体系 C_3 对称性。因此，由处理在三个原子上（由三次对称轴相关联）的三个等价 σ 轨道体系可以直接得到这种极限情况的结果。在那种情况下，我们将认为这两个具有相同能量（$-\beta$）的轨道是一对双重简并组态的两个组分。如果我们重新处理烯丙基（包括 $\beta_{13}=\beta_{12}$）则发生完全相似的情况，只是在不重要的细节上有点差别。这里的极限情况相当于环丙烯基 π 体系的情况。

7.8　环合反应的对称性“选择定则”

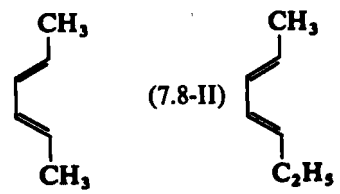
在 5.1 节中已经证明，可接受的分子波函数应该形成被研究分子所属点对称群的不可约表示的基。在本章最初几节中曾应用这个最基本的对称性限制以推求各种满意的分子在其基

① 作为开始，特别好的一篇文章是 R. E. Rundle, *Record. Chem. Prog.*, **23**, 195 (1962).

态或激发态的波函数。化学科学不仅涉及分子是什么，而且还要涉及这些分子是如何活动的——即涉及化学反应的问题。原则上，反应体系必须在每一步都符合量子理论的要求，其中包括对称性限制，但是一般要明确地分析反应体系则复杂得令人生畏。然而，在某些重要的情况下可以比较直接引入对称性考虑，而且经过适当的分析可以发现很有效和很普遍的规律。虽然有些人讨论过这类定则，但是伍德瓦德和霍夫曼对它曾做了最全面的研究，因此这个定则常称之为“伍德瓦德－霍夫曼定则”。这两个作者对这个题目曾经发表了广泛的论述①。

伍德瓦德－霍夫曼型基于对称性的“选择定则”适用于满足下面两个条件的情况：(1) 反应必须以协同过程作为它的速率决定步骤。意即指这样一个过程：反应物彼此靠近，并且连续地、逐渐地相遇而转化成生成物，没有任何中间体或任何非反应物（例如，催化剂）的干扰。(2) 在协同过程的整个进程中，整个反应体系必须保持一个或更多的对称元素。因此体系的波函数必须连续地符合这些保留的对称元素所加于它们的要求。

实际情况是第二个条件并不一定要严格满足。如果原子的反应骨架本身已具有某些对称元素，基于这些元素的定则也常常适用于这种情况，即使在某些骨架原子上发生取代而形式上破坏了骨架的对称性。当取代物在电子结构含义上彼此差别不大时确实是这样。例如，二烯 7.8-I 具有 C_{2v}对称性。如果一个甲基被一个乙基代替而得到 7.8-Ⅱ，则对称性减少到不高于 C_s。然而，CH_3 和 C_2H_5 的电子相似性意味着，7.8-Ⅱ骨架的电子结构和 7.8-Ⅰ的相差很小。对于 7.8-Ⅰ严格适用的对称性定则实际上对于 7.8-Ⅱ也是适用的。然而，如果 7.8-Ⅰ中的一个甲基被一个和 CH_3 电子结构很不同的基（比如 COOH 或 F）所取代，则将基于 C_{2v}对称性的定则转用到取代化合物就可能成问题了。化学工作者必须应用他的判断力，并且在涉及破坏对称性的取代基时必须小心，但是目前的经验表明，对于理想对称性的较大偏差是可以容忍的。



在可以用伍德瓦德－霍夫曼定则处理的各类反应中，通过加热或光化学方法使开链的烯烃转化成环状化合物的环合作用特别重要，因而可以很好地用它们来说明这种分析的原理。所以我们将从乙烯的二聚合作用开始讨论双分子的和单分子的环合作用，再转而讨论重要而有名的狄耳斯－阿耳德反应。

乙烯的二聚作用

这是烯烃环合作用中最简单的实际例子。反应可图示为

$$\| + \| \rightarrow \square \qquad (7.8\text{-}1)$$

如果反应分子按它们的分子平面平行地彼此靠近再转化为具有平面 C_4 骨架的环丁烷产物，保留的对称元素有好几个。直至确实到达了产物分子，其对称性是 D_{2h}；对于具有平面环的最后产物，对称性是 D_{4h}。因为 D_{2h}是 D_{4h}的子群，产生 D_{2h}的对称元素是保留对称元素。

可以只用三个对称元素生成 D_{2h}群，即三个对称面，平面中的每一对反映生成一个 C_2 转

① R. B. Woodward and R. Hoffmann, Angew. Chem., *Intern. Ed. Engl.*, **8**, 781, (1969). *Idem.*, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, FRG, **1970**.

动，它绕着由面的交线所形成的轴转动；因此波函数相对于平面的对称性将自动地决定它相对于转动的对称性，因而不需要明确地考虑转动对称性。

我们所考虑的反应是将两个 π 键转化为两个 σ 键——或者更精确地说，是将两个电子从 π 成键轨道迁移到 σ 成键轨道。分子中所有其他的键或多或少保持不变，因而可以不加考虑。我们集中注意于发生明显变化的电子和轨道。这种方法，对于所有类似的分析也是适用的。再者，因为所有要考虑的原子轨道都处于包含四个碳原子的平面内，所有包含的原子轨道或分子轨道（σ 或 π）对于该平面的反映都是对称的。因此对于这个平面的对称性是不变的，从而可以把它略去。只需要考虑其他两个垂直于碳原子平面的对称性，即只要考虑 D_{2h}和 D_{4h}这两个群的子群 C_{2v}对称群就足够了，因此只要应用定义 C_{2v}群的两个相互垂直的平面就可以作出后面的论证。

由碳原子的 $p\pi$ 轨道重叠而形成各个 C—C π 键；正的重叠导致成键轨道，它获得了稳定能量 $|\beta|$ 并含有两个电子。还有空的反键轨道，它具有负的重叠；它的不稳定能量是 $|\beta|$。当两个乙烯分子离得如此之远，以至它们之间的相互作用可以忽略不计时，则在图 7.10 中左边

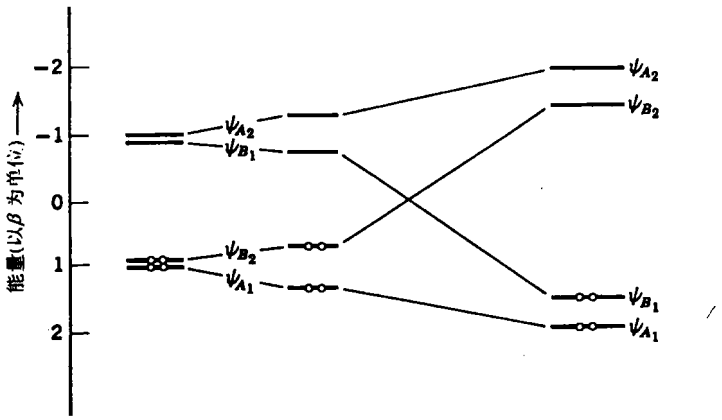


图 7.10　乙烯二聚作用的轨道相关图　左边：两个相离得很远的乙烯分子。中间：两个靠近得足以引起相互作用的乙烯分子。右边：环丁烷，电子组态是对应于每个阶段的基态

所表示的能级图是适用的。两个成键 π轨道是简并的，两个反键 π 轨道也是简并的。然而，当乙烯分子接近并开始相互作用时，则能级图变为如图 7.10 中间所表示的方式。

参考示意图 7.11 就很容易理解能量的变化和轨道对称性标记的理由。将这些示意图和 C_{2v}的特征标表比较就可以清楚，画出的函数具有它们已标记的表示所要求的对称性。还可以看出，当乙烯分子密切接近到足以发生某些分子间的重叠时，ψ_{A_1}中包含的正重叠和 ψ_{B_2}中包含的负重叠会使得它们的能量发生如图 7.10 所示的分裂。

现在转而讨论 σ 键，要生成环状产物必然产生 σ 键。图 7.12 表示了它们的示意图。图 7.10 的右边以半定量的方式表示 σ 轨道的相对能量。它们彼此间的相对能量决定于相对重叠的程度，这种重叠程度是显而易见的。它们相对于 π 轨道的能量是定性地考虑了这样的事实来决定的：σ 重叠大于 π 重叠，因此 σ 键比 π 键强。

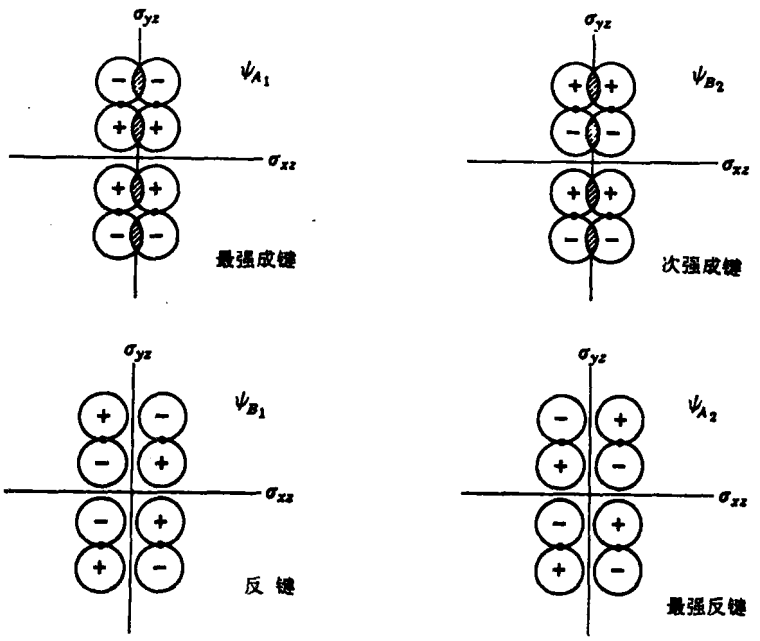


图 7.11 两个相互接近的乙烯分子的 $p\pi$ 轨道示意图

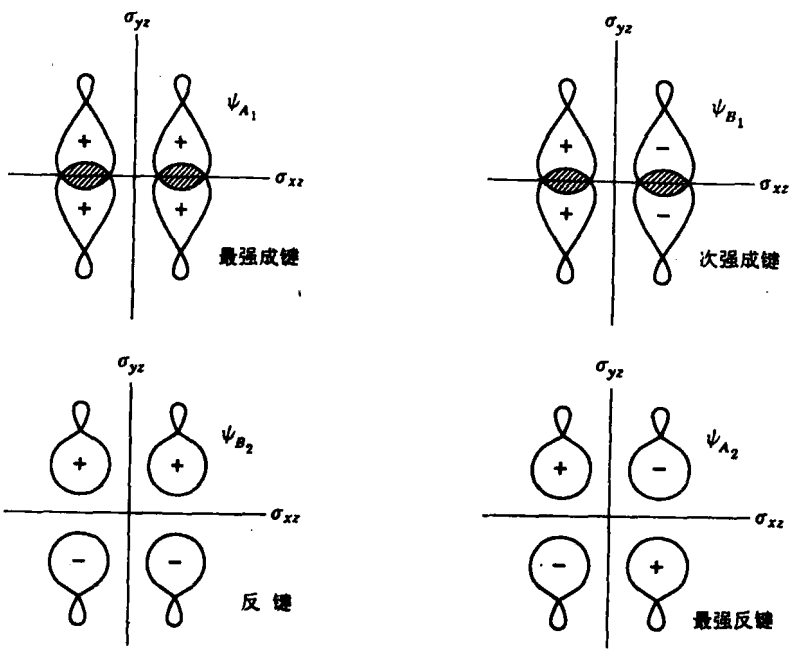


图 7.12 平面型 C_4H_8 分子中形成新 σ 键的示意图

察看所作出的 7.10 图，显示出一个很有意义的不协调情况。按其现有的形式，该图表示出体系的每个阶段都具有能量最低的电子组态（即基态的电子组态）。由于当不同相互作用的相对重要性发生变化而导致图 7.10 中从左至右（或从右至左）的变化时，两个对称面 σ_{xz} 和 σ_{yz} 仍然继续存在，因此，每种对称类型的轨道应该连续相关。表明这种相关的线已画于图中。然而，我们看到的是 B_2 轨道从它左边的成键本性变到右边的反键本性。所以，按照所示的轨道相关性，占据 B_2 对称性轨道的两个电子应该最后上升到一个反键轨道中去，因而所生成的环丁烷分子应该是在高能激发态而不是在基态。当然，它会再通过辐射或其他方式失去能量而达到基态，然而要点是在协同变换进程中要求开始有足够的能量而达到激发。所要求的能量是如此之大，以致由热激发是不可能的，因而反应是“加热禁阻的”。这和实验事实是一致的：乙烯二聚合作用变成环丁烷和其他实质上类似的单烯烃分子的分子间聚合反应，即使它们在热力学上是有利的，在纯粹由加热以产生活化作用的条件下也并不以有效的速率进行。

虽然前面的论证就它所及的范围来说都是正确的，并且对于乙烯二聚合作用的阻化作用根源得到一个满意的说明，但是还可能，而且也值得把这个问题的分析深入一步以使对这类问题有更好的理解。如同在 7.6 节中所强调过的，为了理解分子的电子结构，用轨道描述法以导出电子组态特性是一个有限而又不完全满意的方法。经常需要明确地注意由组态所引起的状态。当不包括简并度时，可以通过形成各种可占据轨道的直积表示而很容易求得状态的对称性。现在来推求乙烯二聚合反应中反应物和生成物的最低能态的对称性。这时我们要用到前面引入的（7.6 节）简写符号，比如说在 A_2 轨道中的一个电子用 a_2 来表示，两个电子占据该轨道则用 a_2^2 来表示。

如图 7.10 所示，在两个弱相互作用的乙烯分子中 π 电子的能量最低的组态是 $a_1^2b_2^2$。直积 $A_1\times A_1\times B_2\times B_2$ 的表示显然是 A_1。下一个最稳定的组态必定是 $a_1^2b_2b_1$，它唯一地定义一个 A_2 对称性状态。这里我们感兴趣的唯一其他组态是这样一种组态，它和生成物的基组态直接相关，亦即 $a_1^2b_1^2$ 组态，由它得到 A_1 对称性状态。按同样的方式得到生成物的最低和次低组态，以及生成物的这种组态，它和反应物的基组态直接相关，它们的状态表示如下：

$$a_1^2b_1^2\rightarrow A_1$$
$$a_1^2b_1b_2\rightarrow A_2$$
$$a_1^2b_2^2\rightarrow A_1$$

现在可以作出如图 7.13 所示的状态相关图。这里要注意的关键性特点是由于所谓的 *不相交规则*，不能也确实不会发生下述情况，即从直接轨道相关看来好像会发生的那种 A_1 和 A_1 相关。图中虚线所表示的两条连接两个相同对称性状态的线，由于电子排斥作用不会相交。而是当它们接近时彼此回避，以致两边的最低 A_1 状态彼此相关，如图中实线所示。这种排斥作用实质上和在 7.6 节所讨论的萘分子中所包含的组态相互作用相类似。的确，不相交规则只不过是组态相互作用的一个直接的特例。

从图 7.13 可以看出，加热活化的二聚作用，即基态到基态的过程由于存在相当的能垒而受到阻碍。我们得到和前面一样的结论，即热反应是“禁阻的”，但是图 7.13 告诉我们更多的东西。可以看出，如果反应分子之一受到光激发，因此由两个反应分子所组成的体系处于它的第一个激发态（A_2 对称性），它不要作进一步电子激发就可以直接和生成物的第一激发态

（也是 A_2 对称性）相关。因此，反应是光化学上“允许的”。虽然这个结论可以从图 7.10 作出，但是在图 7.13 中表现得更加清楚而确定。在辐照下，烯烃分子间以有效的速率进行着二聚作用的这类问题已经是一个实验事实了。

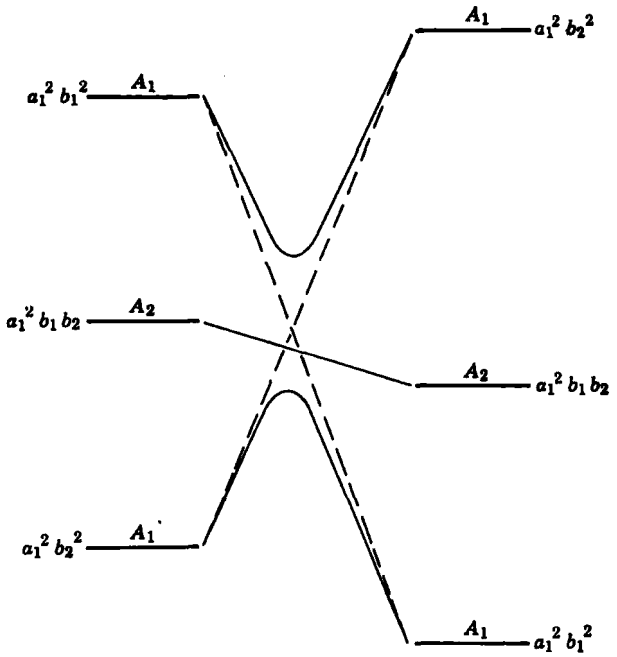
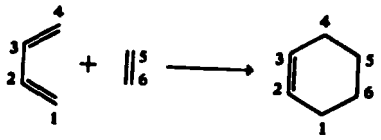


图 7.13 乙烯二聚作用反应中电子状态相关图 左边：两个乙烯分子中的 π 电子状态；右边：在环丁烷分子中新的 σ 电子状态

狄耳斯—阿德尔反应

这类反应的最简单形式可以表示为



(7.8—2)

实验数据表明这类反应明显地按协同方式，在温和条件下（常常在低于 0℃的温度下）以热反应的方式进行，而且一般它不被可见光和紫外光辐照所加速。

为了发生协同反应，双烯和烯烃必须按照图 7.14 所示的方式彼此接近。在这个构型中仅保存的对称元素是一个对称面，它垂直于双烯中的单键和反应物及生成物单烯中的双键。必须将所有在反应进程中发生变化的轨道对于这个对称元素进行分类。这里所作的分析显然按照乙烯二聚反应相类似的途径进行，因而可以用较简练的方式加以介绍。

在习题 7.2 中要求学生证明以下事实：丁二烯的 π 分子轨道具有如下所示的形式和相对能量。对称性的标记是相对于垂直的平面而言，A 为对称，B 为反对称。

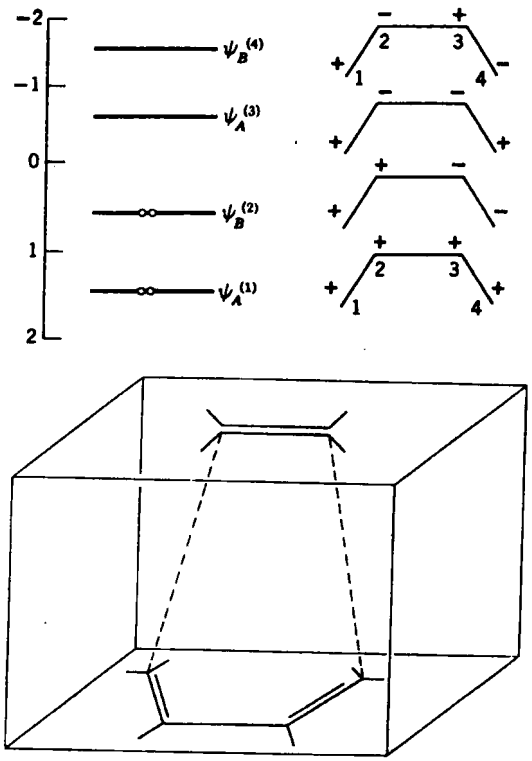
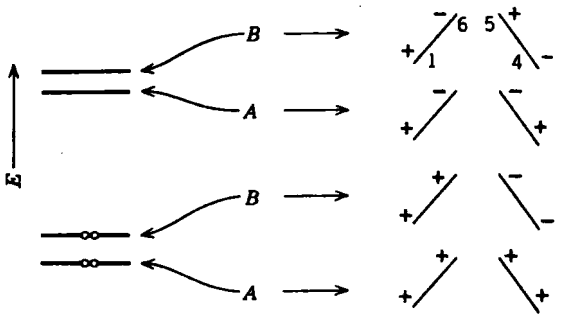


图 7.14　协同的狄耳斯-阿德尔反应所要求的作用构型

对于在反应物和生成物单烯中的 π 键，成键轨道是 A 对称性，反键轨道是 B 对称性。最后，下面表示了新形成的 σ 轨道（原子对 1，6 和 4，5 之间）的对称性和它们的相对能量：



在图 7.15 中总结了所有前面讨论的轨道对称性和相对能量。从这个轨道相关图可以看出，反应物中所有充满的成键轨道和生成物基态中的成键轨道相关，因此预期反应是加热允许的，这和实验是一致的。

可以更一般地证明，对于具有 m_1 和 m_2 个 π 电子的两个烯烃分子，相互靠近生成具有 $(m_1+m_2-4)/2$ 个 π 键的环状烯烃，如下图所示，

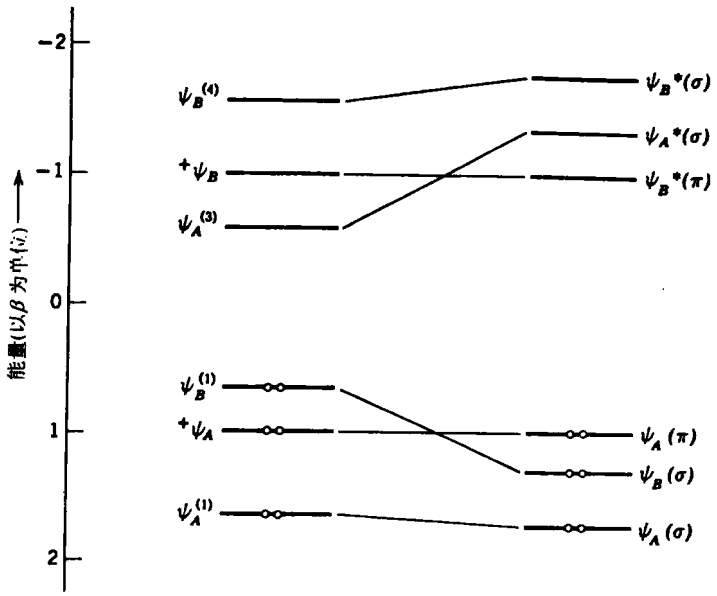
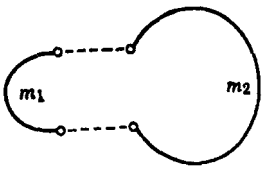


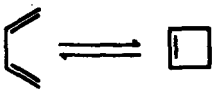
图 7.15　狄耳斯-阿德尔反应的轨道相关图左边的 $^+\psi_A$ 和 $^+\psi_B$ 是乙烯的轨道而其他是丁二烯的轨道；右边是生成物的轨道

当 $m_1+m_2=4n+2$ 时（例如在狄耳斯-阿德尔反应中 4+2=6）反应是加热允许的。反之，当 $m_1+m_2=4n$ 时（例如乙烯的二聚作用中 2+2=4）反应是加热禁阻的，但却是光化学允许的。对于这个一般规则的讨论可以参考伍德瓦德—霍夫曼的专论。

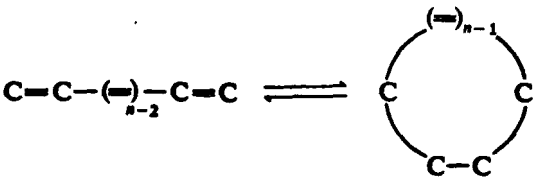


分子内环合作用：丁二烯—环丁烯互变

反应选择定则的另一个例子是一个开链的、共轭多烯发生分子内转变，这时候共轭多烯转变成为少了一对 π 电子的环状烯烃。最简单的例子是丁二烯-环丁烯互变，一般说来，有如下反应：

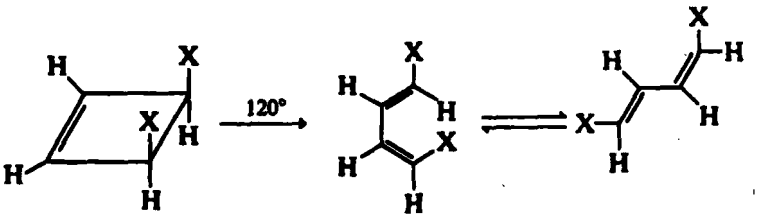


(7.8-3)



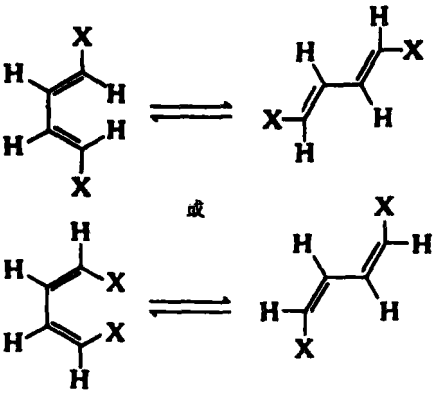
(7.8-4)

当用 1,4-二取代丁二烯加热进行类似于 7.8-3 的反应时，其立体化学的专属性是很强的。当 X=CH_3 或 COOR 时，有：



(7.8-5)

而不是



用空间作用去解释是不能满意的，因为第二个异构体从空间的角度看和所得的那种一样好，甚至更好。而且—COOR 和—CH_3 基团具有非常不同的诱导性质，所以反应的进程看来和烯烃体系的某些内在特征有关。

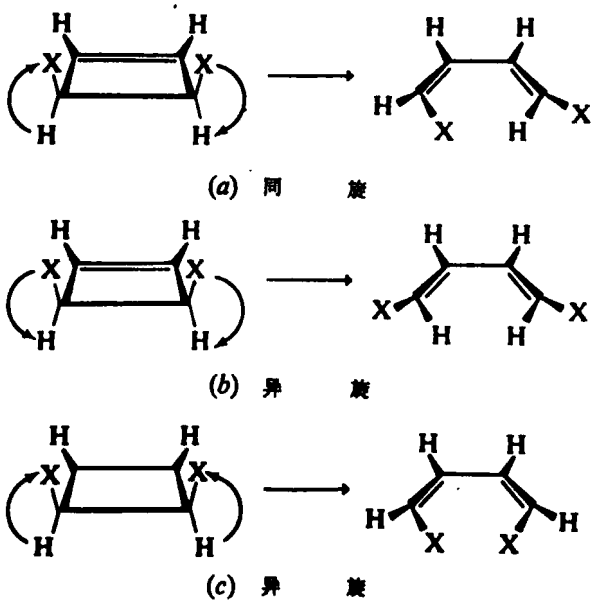


图 7.16　同旋开环和异旋开环

反应 7.8-5 所得到的生成物是由于协同断键和转动重排［如图 7.16 (*a*) 所示］所引起的。在这个过程中两个转动是按同样的方向进行的，所以这种过程称为 *同旋*。图 7.12 (*b*) 和图 7.12 (*c*) 所示的过程将导致其他异构体，在加热反应时并不会明显地形成这种生成物到可察觉的程度。后面这种过程包含按相反的方向转动，因而称为 *异旋*。我们可以用下面的话来简洁地总结实验结果：开环的同旋过程是加热允许的，而异旋过程是加热禁阻的。我们现在来对这种简单而严格的事实寻找一个解释。

在异旋过程中体系有一个保留的对称元素：一个垂直于碳原子骨架的平面。在同旋过程中一个保留的对称元素是 C_2 轴，它是原来双键的等分线。所涉及的对称群分别为 C_2 和 C_3，因此波函数的对称性在各种情况下必须对于有关的对称操作是对称的（A' 或 A）或者是反对称的（A'' 或 B）。图 7.17 说明了这两种情况下轨道的对称性相互关系。轨道的对称性和相对能量是显而易见的，因而不必要作进一步解释。已经在第 141 页中给出了丁二烯 π 轨道的能量和对称性。

图 7.17 表明，在同旋开环时成键轨道只和成键轨道相关，所以反应是加热允许的。反之，在异旋开环时由于成键轨道和反键轨道相关，所以不能得到基态的生成物，因此这个过程应该是加热禁阻的，这仍然和实验是一致的。

最后，让我们注意如图 7.18 所示的相应的状态相关图。在构造这个相关图时应用了直积规则：

$$\left.\begin{array}{l} A\times A=A \\ B\times B=A \\ A\times B=B \end{array}\right\}\text{对于 } C_2$$

$$\left.\begin{array}{l} A'\ \times A'\ =A' \\ A''\ \times A''\ =A' \\ A'\ \times A''\ =A'' \end{array}\right\}\text{对于 } C_5$$

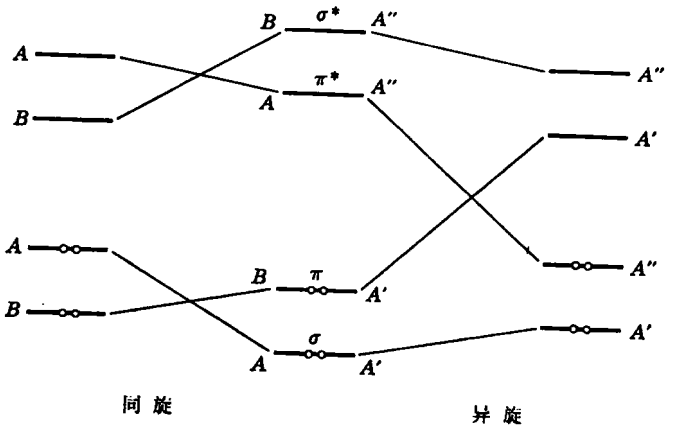


图 7.17 环丁烯的同旋环断裂和异旋环断裂的轨道相关图

这个图证实了我们前面的结论，即同旋开环是加热允许的，而异旋开环是加热禁阻的。然而，它还表明了有一个电子被激发的环丁烯分子可以发生允许的异旋开环而不会发生同旋开环。

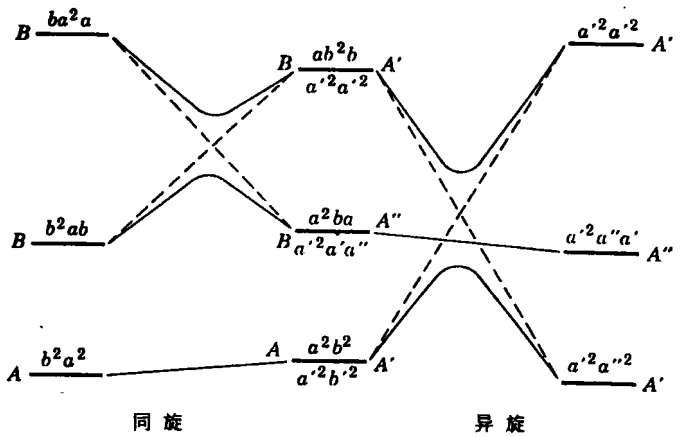


图 7.18 环丁烯同旋开环和异旋开环的状态相关图

可以把上面所得的结果推广到普遍情况，即具有 m 个 π 电子（对于环己二烯来说，$m=4$）的环状共轭烯烃开环成一个具有 $m+2$ 个 π 电子（己三烯）的直链多烯烃，这时得到下列选择定则。当 $m=4n+2$（$n=0$，1，2，…）时开环（或闭环）是加热同旋而光化学异旋（如

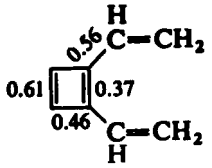
我们刚才对 $n=0$ 所看到的情况），而当 $m=4n$（$n=1$，2，…）时反应是加热异旋而光化学同旋。进一步的讨论参看伍德瓦德和霍夫曼的专论。

习　题

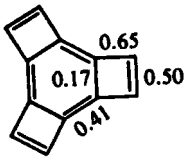
7.1　推导表 7.1 中列出的 C_4H_4 和 C_8H_8 体系的结果。

7.2　证明对于丁二烯［它既可以按反式平面型（C_{2h}）、亦可以按顺式平面型（C_{2v}）来处理］，四个分子轨道的能量是 1.62β，0.62β，-0.62β 和 -1.62β，非定域能是 $0.48|\beta|$，而 π 键级为 0.88 和 0.46。

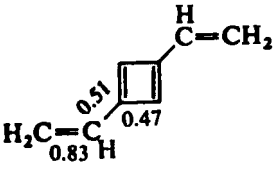
7.3　下列分子可以作为对碳氢化合物应用休克尔近似的进一步实习。在每种情况下都列出了 π 键级、非定域能（以 $|\beta|$ 为单位），并当分子具有三重基态时，以（T）标明。



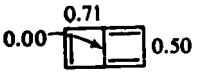
1.21(T)



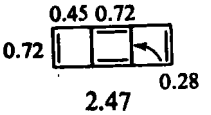
2.25



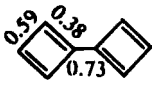
1.15(T)



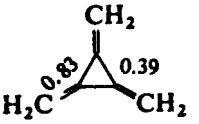
1.66



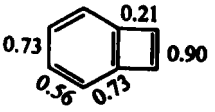
2.47



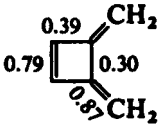
1.25(T)



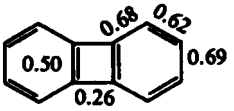
1.30



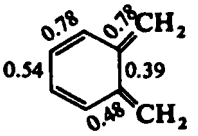
2.38



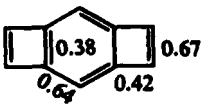
1.21



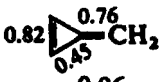
4.51



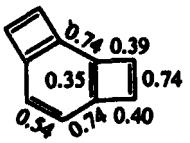
1.95



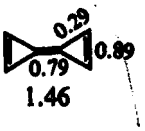
2.68(*T*)



0.96

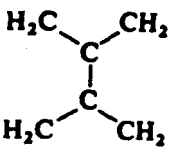


3.07



1.46

7.4 可用光谱方法检测四次甲基乙烷 [*P. Dowd* 等，*J. Am. Chem. Soc.*，108，7416 (1986)]。假定它是平面形，怎样作出简单的休克尔计算以预测它的非定域能和自旋多重性。



7.5 研究关于烯丙基阴离子和乙烯分子形成环戊二烯阴离子反应的对称性限制。如果反应不是加热允许的，则对于允许的光化学反应，应该单独激发那种反应物？

7.6 科伯重排如下：

进行适当的对称性分析以表明它是加热允许的。

（游效曾 译）

第八章　无机和金属有机化合物的分子轨道理论

8.1 引言

在第七章中介绍了分子轨道理论，并且着重讨论了它对有机体系的应用，其中主要讨论扩展到整个平面骨架的 π 体系。现在我们来讨论两类主要的无机化合物和一类金属有机化合物。

我们从这样一大类无机分子体系（其中也包括少数有机分子，如甲烷等）开始，其中心原子 A 被 n 个其它原子组，如 B_n、B_bC_{n-b}、$B_bC_cD_{n-b-c}$等所包围，所有原子都和中心原子键合，而彼此之间并不键合。属于这一类的是些单核配合物，多核配合物（其中金属和金属的直接相互作用可以忽略），像 NO_3^-和 SO_4^{2-}之类的含氧阴离子，以及所有的像 BF_3、PF_5、SF_4、XeF_4、SO_3、OsO_4 和 PCl_3S 之类的分子型卤化物、氧化物、硫化物等。

另一类将要讨论的分子是如多面体硼烷阴离子 $B_nH_n^{2-}$之类的簇合物，以及一些如金属羰基簇合物之类的金属配合物。

最后，我们简要讨论金属有机化合物，在这类化合物中，非饱和碳环体系与金属原子结合，如二茂铁 $(C_5H_5)_2Fe$ 和相关化合物。

8.2 原子轨道的变换性质

A（B，C，…）$_n$ 分子所属的对称群是由 A 附近各原子的排列所决定。由于原子 A 的位置是独特的，所以它必须位于所有的对称轴和对称平面上。因此，在形成 A－(B，C，…）键时，A 原子所用的轨道必须按以下方式讨论和分类：即按照由通过 A 原子的各对称轴及对称平面所产生的一组对称操作来分类，也就是按照分子的全部对称性来分类。因此我们第一件工作就是考察原子轨道的波函数，并考虑在分子 A(B，C，…)$_n$所属点群的各种对称操作下它们的变换（对称性）性质。

已经精确地知道了氢原子的波函数。它们是电子的三度空间坐标的函数。当选择这些坐标为极坐标时（笛卡尔坐标轴的关系如图 8.1 所示），波函数具有最简单的形式。在笛卡尔坐标中位于 x，y，z 处的一点由于与坐标系原点的径向距离 OP——即 r（总认为是正的），z 轴和 OP 线间的角 θ，以及 x 轴和 OP 在 xy 平面上的投影间的夹角 φ 角所确定。

氢原子中电子的波函数总是两个函数的乘积。首先是径向函数 $R(n, r)$，它与主量子数 n 和坐标 r 有关。再是角度部分 $A(\theta, \varphi)$，它和 n 及 r 无关，而是 θ 和 φ 的函数。假如 $R(n, r)$ 和 $A(\theta, \varphi)$ 都分别归一化为 1[①] 即

① 应该记住，在极坐标中微体积元是 $r^2\sin\theta dr d\theta d\varphi$

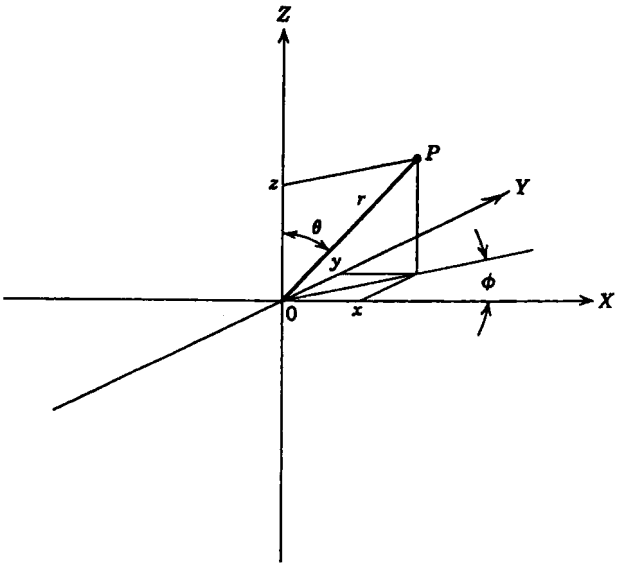


图 8.1 P 点的极坐标 r，θ，φ 和笛卡尔坐标的关系图解

$$\int_0^{\infty} [R(n, r)]^2 r^2 dr = 1$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} [A(\theta, \varphi)]^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

则它们的乘积——完整的轨道波函数——也是归一化为 1。

因为没有对称操作可以改变 $R(n, r)$ 的数值，我们不需要再进一步考虑径向波函数。对称操作只改变角波函数，所以我们现在更详细地考虑它们。应该注意到，由于 $A(\theta, \varphi)$ 与 n 无关，对于给定一种类型的所有 s，所有 p，所有 d 等轨道的角波函数是相同的，和它所属壳层的主量子数无关。表 8.1 列出了 s，p 和 d 轨道的角波函数。

如前所述，在 5.1 节的最后一段所给出的一个例子中，称具有角度关系 $\sin\theta\cos\varphi$ 的 p 轨道为 p_x 轨道，因为函数 $\sin\theta\cos\varphi$ 具有和笛卡尔坐标 x 相同的变换性质。现在，我们将讨论轨道的变换性质，从而更全面地讨论各种轨道的记号。为此，我们应该看出一个点的坐标 x，y 和 z（参看图 8.1）与它的极坐标的关系如下：

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi \\ y &= r\sin\theta\sin\varphi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \tag{8.2-1}$$

这些关系意味着，由于 x 等于 $\sin\theta\cos\varphi$ 乘上一个常数，此常数在点群的任何变换下不会改变，所以 $\sin\theta\cos\varphi$ 必须和 x 以相同的方式变换。在这个基础上，就清楚了为什么给 p 轨道加下标 x，y 和 z。

d 轨道和 f 轨道的记号也可以利用关系式（8.2-1）推导。例如：

(1) $\sin^2\theta\sin2\varphi=2\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi$

$$=2(\sin\theta\cos\varphi)(\sin\theta\sin\varphi)$$

$$=2(x/r)(y/r)=(2/r^2)xy$$

$$=\text{常数}\cdot xy$$

(2) $3\cos^2\theta-1=3\cos^2\theta-\cos^2\theta-\sin^2\theta$

$$=2\cos^2\theta-\sin^2\theta$$

现在

$$(x/r)^2=\sin^2\theta\cos^2\theta$$

$$(y/r)^2=\sin^2\theta\sin^2\varphi$$

则

$$(1/r^2)(x^2+y^2)=\sin^2\theta\ (\sin^2\varphi+\cos^2\varphi)$$

$$=\sin^2\theta$$

所以，我们可以写为：

$$3\cos^2\theta-1=2(z^2/r^2)-(1/r^2)(x^2+y^2)$$

$$=\text{常数}\cdot(2z^2-x^2-y^2)$$

因此，d 轨道角波函数是常数乘 $3\cos^2\theta-1$，可以写为 $d_{2z^2-x^2-y^2}$。由于在大多数群中 z^2 和 x^2+y^2 按同样的方式变换，$2z^2-x^2-y^2$ 将按和 z^2 相同的方式变换，因而用较简捷的记号 dz^2。

(3) $\sin^2\theta\cos\theta\sin2\varphi=\sin^2\theta\cos\theta(2\sin\varphi\cos\varphi)$

$$=2(\sin\theta\cos\varphi)\ (\sin\theta\sin\varphi)\ \cos\theta$$

$$=2\cdot x\cdot y\cdot z$$

因此，具有上面角波函数的轨道称为 f_{xyz}轨道。

由于轨道符号的多项式下标告诉我们轨道是按和下标相同的方式变换的，在注意到特征

表 8.1　s，p，d 和 f 轨道的角波函数 $A(\theta,\varphi)$（归一化为 1）

轨道			$A(\theta,\varphi)$	
字母类型	完整多项式 α	简化多项式	归一化因子	角函数
s			$\frac{\sqrt{1/\pi}}{2}$	
p	z		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\cos\theta$
	x		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin\theta\cos\varphi$
	y		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin\theta\cos\varphi$

续表

轨道			$A(\theta,\varphi)$	
字母类型	完整多项式 a	简化多项式	归一化因子	角函数
d	$2z^2-x^2-y^2$	z^2	$\frac{\sqrt{5/\pi}}{4}$	$(3\cos^2\theta-1)$
	xz		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin\theta\cos\theta\cos\varphi$
	yz		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$
	x^2-y^2		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos2\varphi$
	xy		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\sin2\varphi$
f^b	xyz		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos\theta\sin2\varphi$
	$x(z^2-y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin\theta\cos\varphi(\cos^2\theta-\sin^2\theta\sin^2\varphi)$
	$y(z^2-x^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin\theta\sin\varphi(\cos^2\theta-\sin^2\theta\cos^2\varphi)$
	$z(x^2-y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos\theta\cos2\varphi$
	$x(5x^2-3r^2)$	x^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$\sin\theta\cos\varphi(5\sin^2\theta\cos^2\varphi-3)$
	$y(5y^2-3r^2)$	y^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$\sin\theta\sin\varphi(5\sin^2\theta\sin^2\varphi-3)$
	$z(5z^2-3r^2)$	z^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$5\cos^3\theta-3\cos\theta$

a $r^2=x^2+y^2+z^2$

b 对 f 轨道的进一步的讨论参看附录Ⅳ。

标表右边某列中轨道的标记后，我们可以立刻确定处在坐标系中心一个原子上任何轨道的变换性质（如果它是一个 p 轨道或 d 轨道）。s 轨道总是按照全对称表示变换，因为它与角度无关。对于 f 轨道，通常的特征标表并不直接给出所要求的信息，因为，并不经常用到 f 轨道。然而，当需要时，对于任何给定的群可以标记每个 f 轨道使之属于适当的不可约表示。例如，考虑 D_{2h}中 f_{xyz}的轨道。函数 xyz 在 E，$C_2(z)$，$C_2(x)$和 $C_2(y)$操作下变换为$+1$ 乘以它自身，而在 i，$\sigma(xy)$，$\sigma(xz)$和 $\sigma(yz)$操作下变换到-1 乘以它自身。因此，它是 A_u 表示的基。在以下几节，我们将不明显地讨论 f 轨道，但是必须强调，当包括 f 轨道时，并不要求任何新的原理。

作为对 p 轨道和 d 轨道直接应用特征标表的一个例子，我们将考虑在 PCl_3 分子中的磷原子。从 C_{3v}群的特征标表，我们立刻知道磷的轨道属于下列表示：

A_1：s，p_z，d_{z^2}

A_2：没有

E：$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$，(d_{xz}, d_{yz})，(p_x, p_y)

应该记住，当我们说某轨道（或一组轨道）“属于”某一不可约表示时，意味着，它是那个不可约表示的基。

前面所作原子轨道对称性的讨论，曾指明是属于氢原子的单电子轨道。然而，这些原理可用于多电子原子的处理。这些原子的波函数可以写作单电子波函数的乘积。对于多电子原子中的每一个电子我们写出一个波函数，它是由角函数与径向函数组成的；角函数与氢原子中同类电子的角函数相同，而径向函数则由于电子之间的相互屏蔽和排斥效应，而和氢原子中同类电子的径向函数有所不同。重要之点在于，由于在多电子原子中，一个电子的角性质可以认为和氢原子中相应电子的角性质相同，所以用来构成原子总波函数的单电子波函数的对称性，与解氢原子波动方程得出的简单而精确的单电子波函数具有相同的变换性质。

8.3　AB_n 型分子的 σ 成键分子轨道：四面体分子 AB_4 的情况

通常认为 AB_n 型分子中的 n 个 A—B σ 键是相对独立的部分，无疑这种观点实际上是有用的。这种观点大体上是正确的，因为电子对确实聚集在原子 A 和 n 个 B 原子的 n 个区域之间。但这种完全基于定域键的概念是既不正确也不恰当。正像已经指出的那样，分子轨道的概念从开始就给出了一个一般并且不受限制的模型，这种模型符合所有的对称性要求。通过计算，可以知道波函数究竟是怎样的。波函数主要定域在金属原子对之间的可能性并没有完全排除，但是其分析不是基于这种结果。

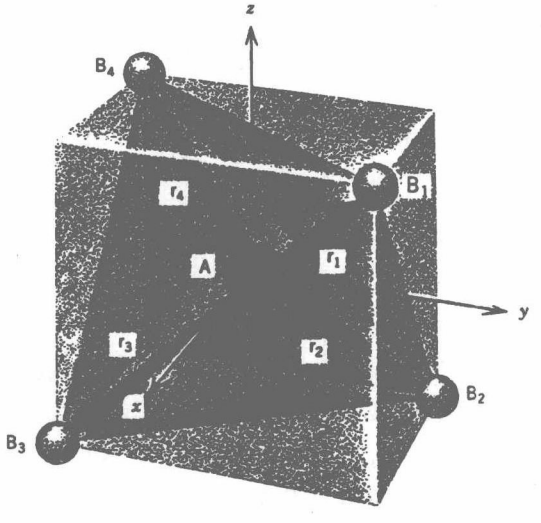


图 8.2　向量 $\mathbf{r}_1$，$\mathbf{r}_2$，$\mathbf{r}_3$ 和 $\mathbf{r}_4$ 代表四面体分子 AB_4 中从原子 A 到原子 B 的四个 σ 键

让我们首先看一下如何确定 σ 分子轨道的对称性，然后利用原子 A 和 B 的原子轨道来形成合适的分子轨道。或许直接接触一个四面体分子 AB_4 的例子最容易解释这个问题。

我们首先必须找出以全部 σ 轨道形成基的那个可约表示。可形成分子轨道的中心 A 原子轨道（和相应 B 原子的 SALC），一定属于对这个可约表示有贡献的表示（即形成该表示的基）。所以我们一开始就把分子点群所有的操作应用到这一组 σ 轨道。为此，我们用从原子 A 指向 B 的向量来表示每一个 σ 轨道，并且如图 8.2 所示，用 $\mathbf{r}_1$，$\mathbf{r}_2$，$\mathbf{r}_3$，$\mathbf{r}_4$ 来表示这些向量。应用恒等操作，得到

$$
\begin{aligned}
\mathbf{r}_1 &\rightarrow \quad \mathbf{r}_1+0\mathbf{r}_2+0\mathbf{r}_3+0\mathbf{r}_4 \\
\mathbf{r}_2 &\rightarrow \quad 0\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2+0\mathbf{r}_3+0\mathbf{r}_4 \\
\mathbf{r}_3 &\rightarrow \quad 0\mathbf{r}_1+0\mathbf{r}_2+\mathbf{r}_3+0\mathbf{r}_4 \\
\mathbf{r}_4 &\rightarrow \quad 0\mathbf{r}_1+0\mathbf{r}_2+0\mathbf{r}_3+\mathbf{r}_4
\end{aligned}
$$

右边系数组成的矩阵是四维的单位矩阵，因而 $\chi(E)=4$。

如果使这一向量的集合绕着与 r_1 重合的 C_3 轴转动 $2\pi/3$，我们得到

$$
\begin{aligned}
\mathbf{r}_1 &\rightarrow \quad \mathbf{r}_1+0\mathbf{r}_2+0\mathbf{r}_3+0\mathbf{r}_4 \\
\mathbf{r}_2 &\rightarrow \quad 0\mathbf{r}_1+0\mathbf{r}_2+\mathbf{r}_3+0\mathbf{r}_4 \\
\mathbf{r}_3 &\rightarrow \quad 0\mathbf{r}_1+0\mathbf{r}_2+0\mathbf{r}_3+\mathbf{r}_4 \\
\mathbf{r}_4 &\rightarrow \quad 0\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2+0\mathbf{r}_3+0\mathbf{r}_4
\end{aligned}
$$

这时系数所组成矩阵的特征标 $\chi(C_3)$ 等于 1。

对 C_2，S_4 和 σ_d 用同样的方法处理，我们将对所列出的操作得到下列一组特征标：

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{四面体}$	4	1	0	0	2

参考 T_d 的特征标表，说明这个表示可以按下列方式约化：

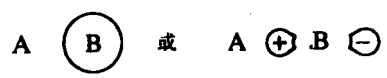
$$\Gamma_{四面体}=A_1+T_2$$

这意味着，必须选择与四个 σ 轨道等价的四个分子轨道以使其包括一个 A_1 对称性的轨道及一组三个属于 T_2 表示的轨道。特征标表也告诉我们，分别属于上面两个表示的 A 原子轨道有

A_1 轨道	T_2 轨道
s	$(p_x,\ p_y,\ p_z)$
	$(d_{xy},\ d_{xz},\ d_{yz})$

因此我们可以看出，要形成一组完整的有方向的四面体 σ 键，原子 A 必须提供一个 s 轨道及一组 p 轨道或 d 轨道或二者兼而有之。让我们假设中心原子 A 适宜于采取一组 p 轨道。所以我们可以认为是处理 CH_4，SiF_4，$AlCl_4^-$ 或 $ZnCl_4^{2-}$。

我们已经知道中心原子 A 的哪些原子轨道可以用来形成 A_1 和 T_2 对称性的分子轨道。然后需要从四个 B 原子上合适的 σ 轨道来构造 SALC，以使属于上述相同的表示。作为 B 原子上的 σ 轨道，可以选择指向 A 原子并绕着轴向方向呈圆柱对称的任何原子轨道。这可以是如下所示的一个 s 轨道或 p 轨道：



我们也知道如何利用投影算符技巧来构成 SALC。对 A_1 的 SALC 而言非常简单，但对 T_2 的 SALC 来说则比较费时。在 T_2 以及许多其他情况下有一个比较简单的方法来形成 SALC。

首先考虑 A_1 的 SALC，其对称性必与 A 原子的 s 轨道相同。这要求对任何对称操作都必须是正的而且是不变的，从而 σ 一定是 $\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4$。$T_2$ 的 SALC 必须与原子 A 的 p 轨道对称性匹配。所谓匹配意味着 p 轨道为正时具有正值，p 轨道为负时具有负值。为了以 1∶1 的方式匹配 p 轨道，其组合显然为：

$$p_z:\ \sigma_1-\sigma_2-\sigma_3+\sigma_4$$
$$p_x:\ \sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4$$
$$p_y:\ \sigma_1+\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4$$

可以获得按要求与 d 轨道相匹配的三个类似的 SALC。这三个 SALC 全部相互正交，而且与 A_1 的 SALC 正交，正像三个 p 轨道与 s 轨道全部相互正交一样。

现在我们能够使 A 的原子轨道与四个 B 原子的相应对称性的 SALC 相重叠来形成分子轨道。对每种情况，我们可以把中心原子轨道与 SALC 放在一起来给出正的或负的重叠，从而形成成键或反键分子轨道。两种轨道具有相同对称性，但能量完全不同。成键组合 ψ_b 能量下降，而反键组合 ψ_a 能量上升了同一数量（在一级近似下），各自的能量变化是从相互作用原子轨道的平均能量来度量的。对于 A_1 分子轨道示于图 8.3。

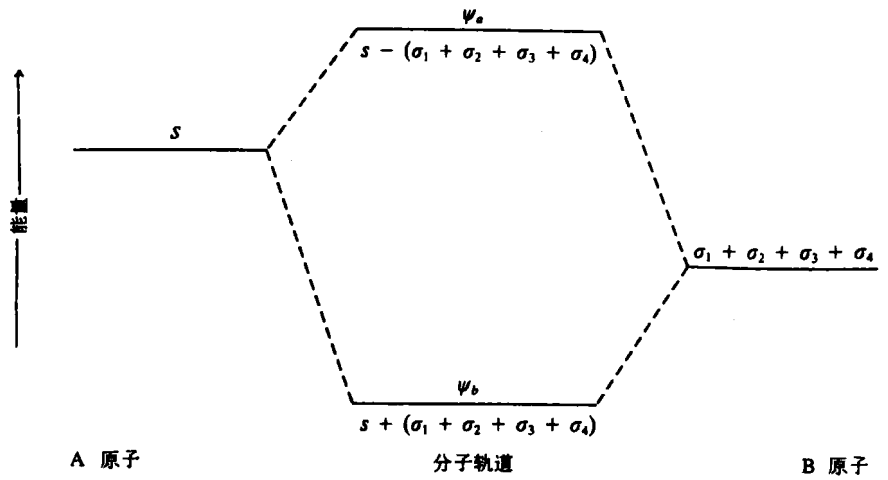


图 8.3　通过中心原子 s 轨道与配体轨道 *SALC* 的组合得到正的或负的重叠，分别得到了 ψ_b 和 ψ_a 所写出的这种表示式仅意味着符号关系；而实际的 ψ_b 和 ψ_a 表示式含有不同的系数

在 T_2 成键组分的类似图中 p 轨道处在较高的能量，但由于我们忽略了 σ_i 轨道彼此间直接相互作用的处理，我们将 T_2SALC 放置在和 A_1SALC 能量附近。若将 T_2 的贡献加在图 8.3 就得到图 8.4 所示的完全分子轨道能级图。图 8.5 中定性地描绘了 T_2 类 σ 分子轨道图。

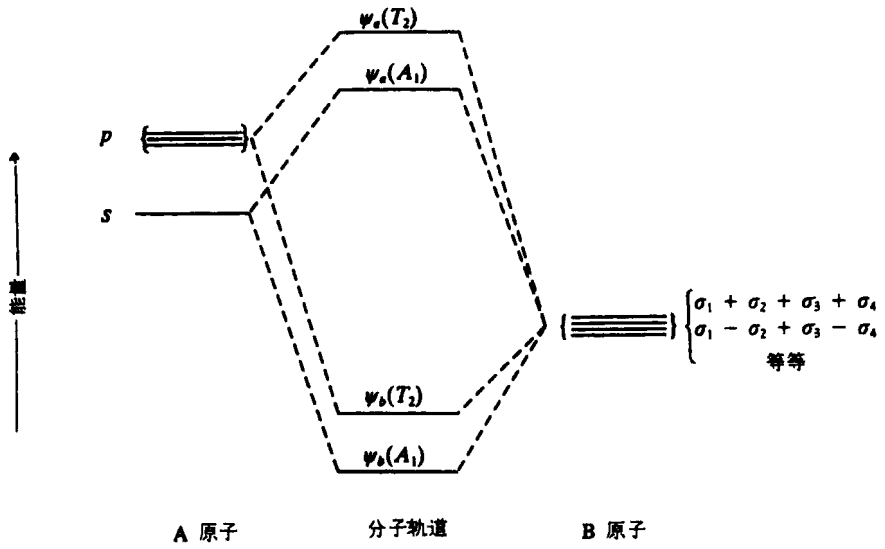


图 8.4 表明四面体分子 AB_4 中 A_1 和 T_2 相互作用的分子轨道能级图

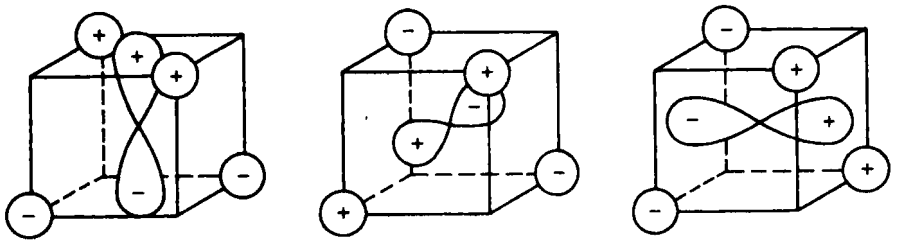


图 8.5 AB_4 分子中三个 T_2 类 σ 分子轨道的定性表示

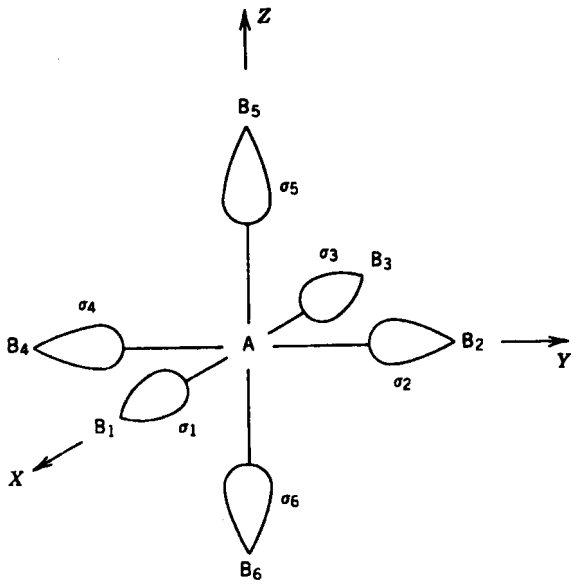
8.4 其他 AB_n 型分子的 σ 成键分子轨道

八面体 AB_6

当完全解释了四面体 AB_4 型分子后，用来处理任何 AB_n 型分子 σ 成键轨道的原理就应该很清楚了。我们首先来看一下很重要的一类八面体分子 AB_6。容易看出这组六个 σ 成键轨道给出如下表示

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

很容易确定这种表示，因为有一种只要通过观察的简单方法就可以确定每一特征，而不需要写出完整的矩阵。如果把一个对称操作运用到一组 σ 轨道集合（或者代表它们的向量）上



去，某个轨道保持不变，则表现在矩阵中对角元素等于 1。然而，如果这个向量和某一其他向量由于操作而相互交换，则两个相应的对角元素等于零。因此，我们可以运用下面简单的规则来决定与给定操作相对应的矩阵的特征标：

特征标等于不被操作移位的向量数目。

对八面体的一组 σ 轨道，恒等操作 $\hat{E}$ 使所有轨道未移位，所以 $\chi=6$。所有与任何键不重合的转动操作使所有 σ 轨道移位，因而 $\chi=0$。绕着 x，y，z 轴（即键轴）的转动使两个键未动，而其他键均移动（正像 σ_d 反映一样），所以 $\chi=2$。σ_h 反映面含有四个未移动的键，所以对于 σ_h，$\chi=4$。

现在可约表示可以约化为：

$$\Gamma_\sigma=A_{1g}+E_g+T_{1u}$$

为构成一组完整的 σ 键，我们要求中心 A 原子的原子轨道及 B 原子的 SALC 均应属于这些不可约表示。当检查 O_h 特征标表的右边时，我们发现 s，p 或 d 原子轨道与下列相应的表示相匹配：

$$A_{1g}:\ s$$
$$E_g:\ (d_{z^2},\ d_{x^2-y^2})$$
$$T_{1u}:\ (p_x,\ p_y,\ p_z)$$

因而可以构造出全部分子轨道，因为各中心原子所有的轨道均被用上了。当然毫无疑问，所需的 SALC 可由 B 原子的 σ 轨道来形成，因为用上述方法，这组基轨道本身可以给出同一表示。

为写出全部 SALC 的实际表达式，我们当然可求助于投影算符。在 6.3 节已作出了 T_{1u}的

SALC。这里不做出 E_g 的 SALC（但可以作为一个好的练习推荐给学生），而是转向在 AB_4 型四面体分子中已用过的对称性匹配方法。在这个过程中，我们要找出那些在图形上与中心原子的原子轨道相匹配的基轨道组合。

对 A_{1g}的 SALC，它一定与全对称原子轨道匹配，显然（与四面体分子类似）所有基轨道必须是正的符号，并且具有相同的权重系数。所以归一化的 A_{1g} SALC 必须是：

$$\sqrt{\frac{1}{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$$

对于 E_g 的 SALC，我们要求与 d_{z^2}、$d_{x^2-y^2}$轨道相匹配的组合，前者沿着 z 轴具有正的瓣片，其系数是 xy 平面上周环负区域的二倍。为此，我们需要如下归一化的 SALC：

$$\sqrt{\frac{1}{12}}(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)$$

为与 $d_{x^2-y^2}$轨道匹配，显然要求：

$$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$$

对于 T_{1u} SALC，我们要求与中心原子的 p 轨道对称性一一匹配，所以通过观察，我们可以写出如下组合，这与前面 6.3 节利用较为繁琐的投影算符技巧得到的完全相同：

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\ (\sigma_1-\sigma_3)$$

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\ (\sigma_2-\sigma_4)$$

$$\sqrt{\frac{1}{2}}\ (\sigma_5-\sigma_6)$$

中心原子的原子轨道与对称性匹配的配体原子 SALC 必须同相地（相加）组合来构造成键分子轨道，而反相地（具有相反符号）则构造出反键分子轨道。对典型的过渡金属的情况，最后结果可用简图来说明。如图 8.6 所示，其中心原子的 d 轨道能量比 s，p 轨道的低。

三角双锥分子 AB_5

三角双锥分子属于 D_{3h}点群。它完全不同于四面体分子 AB_4 和八面体分子 AB_6，因为其中所有配体，B 原子是不等价的。如果用图 8.7 的数字标号，可以证明，对于全部 σ 键我们得到 $\Gamma_\sigma^{总}$（总的表示），但由于两个轴向键及三个赤道键组成完全独立的集合（即不被任何对称操作所交换），它们可以分别地用来给出表示 $\Gamma_\sigma^{轴向}$和 $\Gamma_\sigma^{赤道}$。当然这两个表示相加应得到 $\Gamma_\sigma^{总}$。然后，通过常规的步骤，我们将这三个表示分解成其不可约组分。

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma_\sigma^{总}$	5	2	1	3	0	3	$(=2A_1'+A_2''+E')$
$\Gamma_\sigma^{轴向}$	2	2	0	0	0	2	$(=A_1'+A_2'')$
$\Gamma_\sigma^{赤道}$	3	0	1	3	0	1	$(=A_1'+E')$

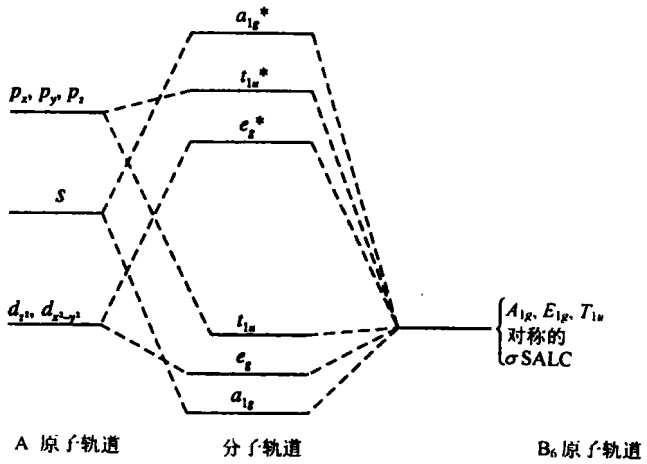


图 8.6　八面体 AB_6 分子轨道示意图（仅含 σ 成键轨道）。分子轨道下标的使用与原子轨道的相同，* 代表反键轨道

下面我们寻找 D_{3h} 特征标表中哪些中心原子轨道符合这些要求，从而得到如下结果：

A_1'	A_2''	E
s	p_z	(p_x, p_y)
d_{z^2}		$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

所以在通常由 s，p，d 轨道组成的价层中，可以找出所有用以形成一组完整分子轨道的原子轨道，但具体怎样做有两点还不明确：首先很明显，有两组 E 轨道可供选择。实际上可能二者都有所贡献，但在许多情况下，只有其中之一可能由于其形状或能量性质与 B 原子的 E 型 SALC 性质更好地匹配，而呈现主要贡献。对于 PF_5 分子，p 轨道应是最好的，为了简化我们就采取这组 p 轨道。

另一个不明确性较为微妙。组成一个赤道和一个轴向分子轨道都要求一个 A_1' 轨道，而且我们有两个 A_1' 原子轨道可资使用。但哪个轨道用于和哪一个组合呢？实际上，每个轨道在每个组合中都可能有贡献，真正的问题是如何确定它们的分配。对称性无法回答这个问题，只有通过一个实际的计算才能确定其分配。作为一个粗糙的猜测，我们或许期待 d_{z^2} 轨道在轴向型 A_1' 分子轨道中起更重要的作用，因为其主要幅度在 $\pm z$ 方向，然而 s 轨道在空间任何方向都有相同的幅度，从而并无主次之别。

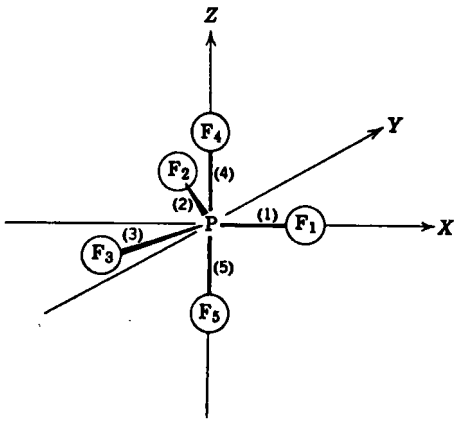


图 8.7　PF_5 的坐标轴和标号

尽管这种不明确性，通过观察轴向成键可以写出 B 原子的 SALC，因为无论中心原子用 d_{z^2}，s 或二者的混合物，其形式必须是 $\sigma_4+\sigma_5$。A_2''SALC 必须与 p_z 轨道匹配，所以其形式为 $\sigma_4-\sigma_5$。对平面内分子轨道，A_1' 对称性必须对所

有对称操作是对称的，所以形式为 $\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3$。$E$ 型 SALC 既可以通过写出和 p_x，p_z 轨道（注意到三角形式）相匹配的组合而导出，也可以借用 6.3 节对 C_3 对称性通过投影算符方法而导出的结果。归一化后的全部 SALC，以及可以和它混合而形成分子轨道的中心原子轨道是：

A_1'（轴向）：$\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_4+\sigma_5)$ $\pm d_{z^2}$

A_2''（轴向）：$\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_4-\sigma_5)$ $\pm p_z$

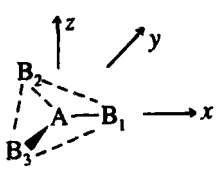
A_1'（赤道）：$\sqrt{\frac{1}{3}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)$ $\pm s$

E（赤道）：$\left.\begin{array}{l}\sqrt{\frac{1}{6}}(2\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3)\\ \sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_2-\sigma_3)\end{array}\right\}$ $\pm\left\{\begin{array}{l}p_x\\ p_x\end{array}\right.$

其他 AB_n 型分子简述

前面详细讨论过的四面体 AB_4、八面体 AB_6 及三角双锥 AB_5 等三个体系，应该能够详尽地阐述了通常如何得到 AB_n 分子的 σ 成键分子轨道。下面以总结的形式列出一些其他的重要结果。学生可通过推导这些结果而得到有价值的练习。应该注意，平面三角形 $AB_3(D_{3h})$ 这一类重要分子已隐含在三角双锥 AB_5 的讨论中，然而，下面还是明确地给出其结果。

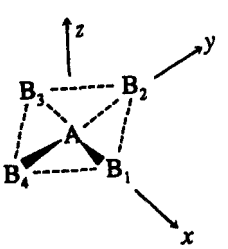
AB_3，三角形（BF_3，CO_3^{2-}，SO_3）



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$2\sigma_v$
Γ_σ	3	0	1	3	0	1

不可约表示	A 原子轨道	B 原子的 SALC
A_1'	s，d_{z^2}	$\sqrt{\frac{1}{3}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)$
E'	$(p_x,\ p_y)$ $(d_{xy},\ d_{x^2-y^2})$	$\sqrt{\frac{1}{6}}(2\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3)$ 和 $\sqrt{\frac{1}{2}}\ (\sigma_2-\sigma_3)$

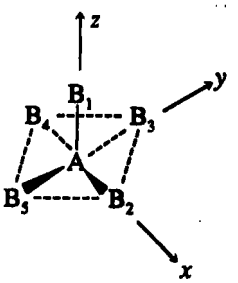
AB_4，正方形（$AuCl_4^-$，$PtCl_4^{2-}$，XeF_4，$Ni(CN)_4^{2-}$）



D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_σ	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

不可约表示	A 原子轨道	B 原子的 SALC
A_{1g}	s，d_z^2	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$
B_{1g}	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$
E_u	(p_x, p_y)	$\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$ 和 $\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$

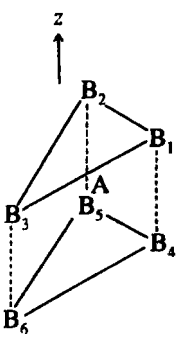
AB_5，四方锥形（$Ni(CN)_5^{3-}$，$InCl_5^{2-}$）



C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma\sigma^{总}$	5	1	1	3	1
$\Gamma\sigma^{轴}$	1	1	1	1	1
$\Gamma\sigma^{基}$	4	0	0	2	0

不可约表示 $\Gamma\sigma^{轴}$	$\Gamma\sigma^{基}$	A 原子轨道	B 原子的 SALC
A_1		d_{z^2}，p_z	σ_1
	A_1	s	$\frac{1}{2}(\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5)$
	B_1	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_3+\sigma_4-\sigma_5)$
	E	(p_x, p_y)	$\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$ 和 $\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_3-\sigma_5)$
		(d_{xz}, d_{yz})	

AB_6，三角锥形［MoS_2，WS_2，$Re(PhC(S)C(S)Ph)_3$］



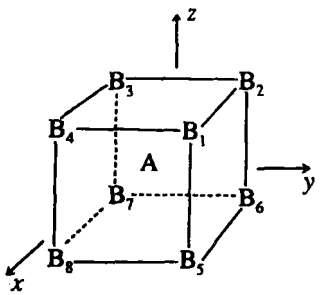
D_{3h}	E	$2C_3$	$2C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma\sigma$	6	0	0	0	0	2

不可约表示	A 原子轨道	B 原子的 SALC
A_1'	s，d_{z^2}	$\sqrt{\frac{1}{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$
A_1''	p_z	$\sqrt{\frac{1}{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5-\sigma_6)$

续表

不可约表示	A 原子轨道	B 原子的 SALC
E	(p_x, p_y)	$\sqrt{\frac{1}{12}}(2\sigma_1+2\sigma_4-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_5-\sigma_6)$ 和 $\frac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_3+\sigma_5-\sigma_6)$
E''	(d_{xz}, d_{yz})	$\sqrt{\frac{1}{12}}(2\sigma_1-2\sigma_4-\sigma_2-\sigma_3+\sigma_5+\sigma_6)$ 和 $\frac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_3-\sigma_5+\sigma_6)$

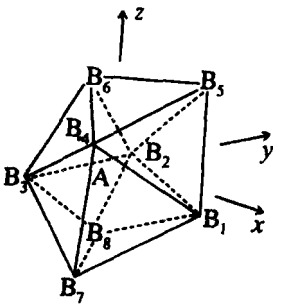
AB_8 立方形



O_h	E	$8C_3$	…	$6\sigma_d$
Γ_σ	8	2	…0…	4

不可约表示	A 原子轨道	B 原子的 SALC
A_{1g}	s	$\sqrt{\frac{1}{8}}(\sigma_1+\cdots+\sigma_6)$
T_{2g}	(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})	$\sqrt{\frac{1}{8}}(\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3+\sigma_4-\sigma_5+\sigma_6+\sigma_7-\sigma_8)$ 等
A_{2u}		$\sqrt{\frac{1}{8}}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5+\sigma_6-\sigma_7+\sigma_8)$
T_{1u}	(p_x, p_y, p_z)	$\sqrt{\frac{1}{8}}(\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5-\sigma_6-\sigma_7+\sigma_8)$ 等

AB_8，十二面体 $[Mo(CN)_8{}^{4-}$，$TaCl_4(dmpe)_2{}^+]^a$



D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
Γ_σ	8	0	0	0	4

a) dmpe=1，2-双（二甲基磷）乙烷

不可约表示	A 原子轨道	B 原子的 SALC
A_1	s	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$
A_1	d_{z^2}	$\frac{1}{2}(\sigma_5+\sigma_6+\sigma_7+\sigma_8)$

续表

不可约表示	A 原子轨道	B 原子的 $SALC$
B_2	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$
B_2	p_z	$\frac{1}{2}(\sigma_5+\sigma_6-\sigma_7-\sigma_8)$
E	$(p_x,\ p_y)$	$\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$ 和 $\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$
E	$(d_{xy},\ d_{yz})$	$\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_5-\sigma_6)$ 和 $\sqrt{\frac{1}{2}}(\sigma_7-\sigma_8)$

这个例子有几个值得注意的特征。八个 B 原子构成了两个不等价的子集合：B_1-B_4 和 B_5-B_8。然而，每个子集合给出相同的表示（4 0 0 0 2），从而导致相同形式的 SALC，它们要求有相同对称性类型的中心原子轨道与之相互作用。在以上的结果中，我们将每个 SALC 与原子轨道相对放置，当考虑原子轨道的形状时，看起来其重叠程度是最好。例如，由压扁四面体（B_1-B_4）的原子所形成的 E SALC 与 p_x 和 p_y 轨道重叠程度，比拉长的四面体（B_5-B_8）的原子所形成的 E SALC 的更好。当然，这仅是一个粗略的近似，实际的计算无疑地将表明所有相同对称性的轨道都受到某种程度的混合。

8.5 杂化轨道

由于两个原因 AB_n 型分子中 σ 成键的分子轨道的处理方法被广泛地认为是最普遍有用的。首先，关于基轨道和分子轨道的对称性性质都是严格的。第二，在这个基于对称性的框架中，如果作足够精细的计算，则结果的数字准确性可以达到任何要求的水平。

另一方面，分子轨道的分析结果 *似乎* 与 CH_4 或 SF_6 分子中所有的 σ 键等价的明显事实不符。实际上，这 *并非* 不一致。假如分子中的电子密度用所有全充满分子轨道（如 CH_4 中 A_1 和 T_2 分子轨道）的波函数来计算，所有键的等价性将是明显的。同时，这些等价键是由于不等分子轨道中存在电子而引起的事实也被光电子能谱实验所证实。

假如基于甲烷价层电子（除碳的 1*s* 电子以外的所有电子）是等价的，甲烷光离子化谱将只显示一个峰。实际上，如图 8.8 所示，它显示两个峰，分别对应于 A_1 和 T_2 分子轨道的能量和强度。

很久以前，就能对最简单的分子进行分子轨道计算，化学键的等价性导致 AB_n 分子中不同成键概念的发展，其中心原子上的不等价原子轨道组成 *杂化轨道*。这些杂化轨道提供了指向一组对称性等价 B 原子的一组 *等价* 叶瓣（lobes）。显然，所有 A—B 键对等价 B 原子是 *等价* 的。

尽管由于计算化学的发展使分子轨道方法更为方便和广泛使用，然而杂化轨道方法还是有价值并受到关注。而且它在分子对称性方面有坚实的基础。所以有必要对它进行解析和阐明。为此，让我们来看一个平面三角形 D_{3h} 对称性的 AB_3 分子。

为了确定怎样形成一组指向三角形顶点的杂化轨道，我们完全按分子轨道处理相同的方

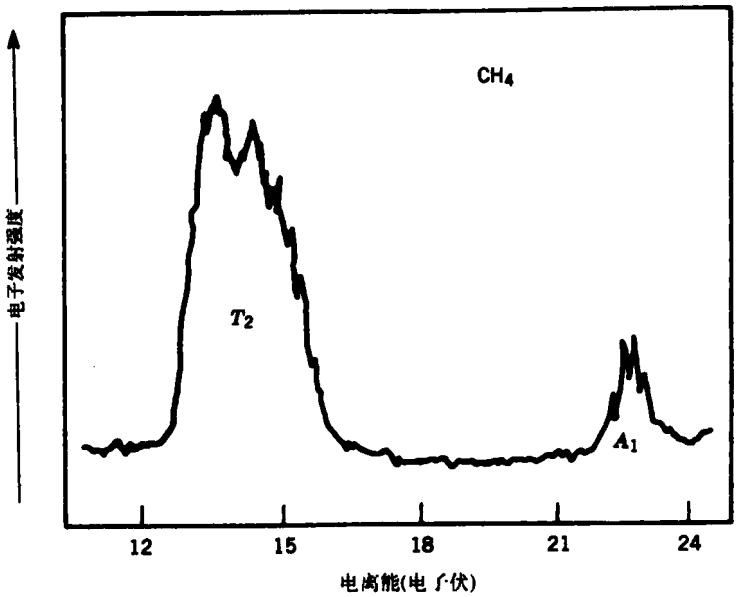


图 8.8 CH_4 的光电子能谱，取自A. W. Potts 和 W. C. Price，*Proc. R. Soc.*，*London*，**A 326**，165 (1972)。T_2 的电离作用（～14eV）比 A_1 的电离作用（～23eV）强，部分的原因是两者集居度的比为 3：1。谱峰加宽是由于 Jahn-Teller 效应。

式进行。应用三个 σ 键作为表示的基，约化这个表示，得到第 158 页的结果。然而我们以不同方式来使用这些结果。可以得出结论，s 轨道可与两个 p 轨道组合来形成三个从中心原子 A 指向 B 原子的等价叶瓣。我们通过下列方法可以找到这些组合的代数表示式。

表示为 Φ_1，Φ_2 和 Φ_3 的杂化轨道（见图 8.9），可以按原子的 s，p_x，p_y 轨道由下列方程来描述：

$$\Phi_1=c_{11}s+c_{12}p_x+c_{13}p_y$$
$$\Phi_2=c_{21}s+c_{22}p_x+c_{23}p_y$$
$$\Phi_3=c_{31}s+c_{32}p_x+c_{33}p_y$$

现在我们的问题是求出系数 c_{ij}的值，所用方法如下。我们要寻找的一组系数形成一个矩阵，而上面这一组方程可以写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix}\Phi_1\\ \Phi_2\\ \Phi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11} & c_{12} & c_{13}\\ c_{21} & c_{22} & c_{23}\\ c_{31} & c_{32} & c_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}s\\ p_x\\ p_y\end{bmatrix}$$

这个矩阵告诉我们如何选取一组原子波函数（它们各自属于一个特定的不可约表示并且按一定的次序排列），再把它们组合成一组三个等价的函数。显然可以进行相反的变换，并用矩阵的形式表示，即：

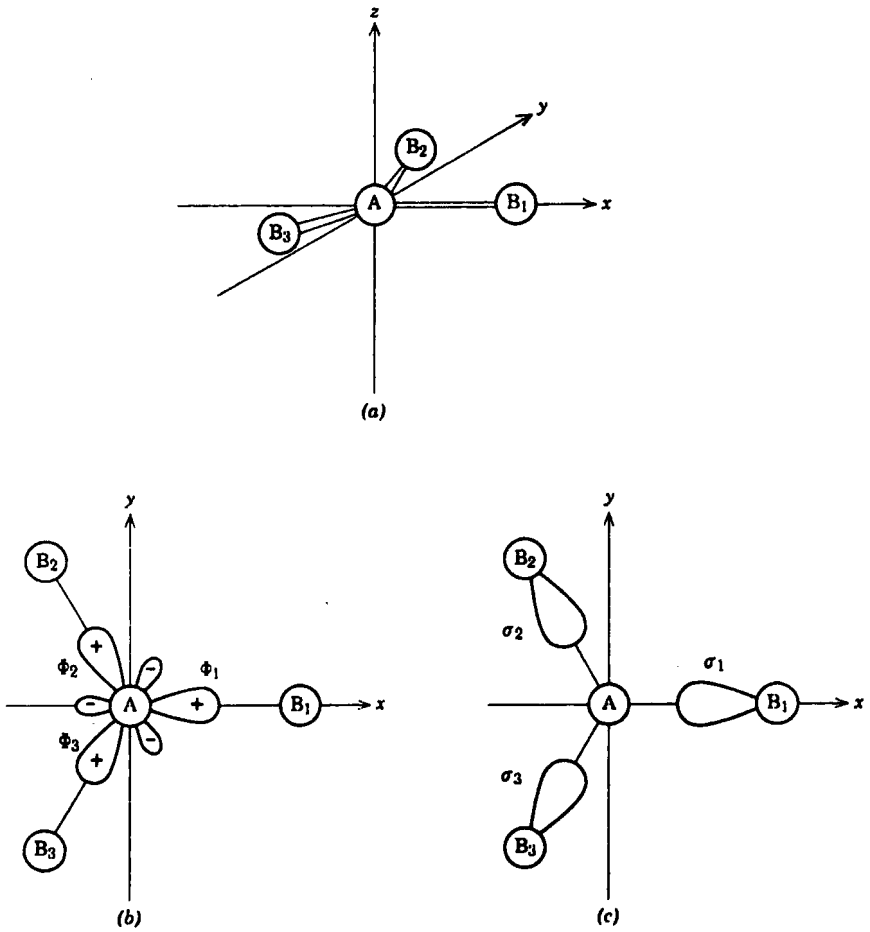


图 8.9　(*a*) 在直角坐标系中 AB_3 分子的取向 (*b*) 等价杂化轨道 Φ_1，Φ_2，Φ_3 (*c*) 在相邻原子上的一组等价 σ 轨道，σ_1，σ_2，σ_3

$$\begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \end{bmatrix}$$

其中 $\mathscr{D}$ 矩阵是 $\mathscr{C}$ 矩阵的逆矩阵。因此，决定 $\mathscr{C}$ 矩阵元的一种方法是找出 $\mathscr{D}$ 矩阵再取它的逆矩阵。这是一个很简单的过程，因为正交矩阵的逆就是转置。因此如果我们知道如何得到 $\mathscr{D}$ 矩阵则我们很容易得到 $\mathscr{C}$ 矩阵。略为回顾就明白，我们已经知道了如何得到 $\mathscr{D}$ 矩阵。$\mathscr{D}$ 矩阵描述了将三个为一组的等价基函数转换成一组具有原子轨道对称性的线性组合的变换关系，后者本身具有对应于分子对称群的某些不可约表示的对称性。我们已经知道，投影算符可以生成这种对称性匹配的线性组合，它的系数就是所求矩阵的矩阵元。因此，如果我们应用投影算符技术将一组等价的 σ 轨道——或者是中心原子上的杂化轨道，或者是在相邻原子上的 σ 轨道——变换成 SALC，我们就得到一组构成 $\mathscr{D}$ 矩阵的系数。现在我们可以说明系统

地形成杂化轨道过程中的三个步骤：

1. 从相邻原子上的等价轨道集合形成SALC。如上面所注意到的，并在图8.9中所强调的，我们既可以用原子A上的杂化轨道，也可以用B原子上的σ轨道，因为它们的对称性是相同的。我们选取相邻原子上的轨道，因为，对它们应用投影算符的方法是与前面第六章中已解释过的方法完全相同。得到的结果是：

$$\psi_1(A_1') = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)$$

$$\psi_2(E_a') = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3)$$

$$\psi_3(E_b') = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_3)$$

2. 写出这些系数的矩阵，并取其逆矩阵。矩阵是：

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

该矩阵的逆矩阵（即上式的转置）是：

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

3. 将得到的矩阵应用于原子轨道的列向量（按它们所属表示的正确次序）以生成杂化轨道。因此得出：

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} (1/\sqrt{3})s+(2/\sqrt{6})p_x \\ (1/\sqrt{3})s-(1/\sqrt{6})p+(1/\sqrt{2})p_y \\ (1/\sqrt{3})s-(1/\sqrt{6})p_x-(1/\sqrt{2})p_y \end{bmatrix} \begin{matrix} =\Phi_1 \\ =\Phi_2 \\ =\Phi_3 \end{matrix}$$

这些杂化轨道通常记为sp^2杂化，不用说，上面所示的就是明确的混合形式。用非常相似的方法，sp^3杂化产生四个等价的指向四面体顶点的杂化轨道。实际上通过观察就可以写出这些明确的形式。按图8.2的坐标系，并将杂化轨道采取和向量r_i相同的编号，则可以写出

$$\Phi_1=\frac{1}{2}(s+p_x+p_y+p_z)$$

$$\Phi_2=\frac{1}{2}(s-p_x+p_y-p_z)$$

$$\Phi_3=\frac{1}{2}(s+p_x-p_y-p_z)$$

$$\Phi_4=\frac{1}{2}(s-p_x-p_y+p_z)$$

其它重要类型的杂化轨道

有几种其他 AB_n 分子的对称性，对这些分子通常要求 A 原子的杂化轨道。其结果总结如下。

AB_4，平面型　要求 $A_{1g}+B_{1g}+E_u$ 原子轨道。这两种可能的组合为 $d_{z^2}+d_{x^2-y^2}+p_x+p_y$ 及 $s+d_{x^2-y^2}+p_x+p_y$。通常选取后者并简称为 dsp^2 杂化。然而并非任意 d，p 轨道都可以选用而只有上述指定的轨道才可选用。

AB_5，三角双锥要求对应于 $2A_1'+A_2''+E'$（点群 D_{3h}）的原子轨道。有两个可能的 A_1' 轨道（s，d_{z^2}），一个 A_2'' 轨道（p_z）及两个可选的 E' 轨道，（p_x，p_y）或（d_{xy}，$d_{x^2-y^2}$）。可称为 dsp^3 或 d^3sp 杂化。

AB_6，八面体　这可能是最熟知的类型，其 $A_{1g}+E_g+T_{1u}$ 轨道是由 s，（d_{z^2}，$d_{x^2-y^2}$）和（p_x，p_y，p_z）轨道组成，在化学文献中常称为 d^2sp^3 杂化。

8.6　AB_n 型分子中的 π 成键分子轨道

对于许多 AB_n 型分子重要的是 π 成键以及 σ 成键。特别是诸如羰基金属及含氧金属化合物。对四面体及八面体化合物，如 MnO_4^-、$Ni(CO)_4$ 和 $Cr(CO)_6$ 以及 $MoOCl_4^-$ 离子，不包括金属和配体间 π 成键的分子轨道处理将毫无价值可言。所以我们现在来讨论这个主题。尽管 π 成键分子轨道处理的基本原理与 σ 成键的一样，还是有必要了解一下 π 成键的详细情况，特别对重要的四面体 AB_4 及八面体 AB_6 分子。

四面体 AB_4　为确定 π 成键的可能性，我们必须首先确定 B 原子上一组完整 π 轨道所构成的群表示。图 8.10 表示了代表 p_x，p_y 轨道的向量，即每一个 B 原子上垂直于 A－B σ 键的 p 轨道。每对向量围绕其自身的 z 轴的取向是这样选取的：y 向量都平行于配合物总体坐标系的 xy 平面。以这组向量作为基，我们得到如下结果：

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_π	8	－1	0	0	0

$$\Gamma_\pi=E+T_1+T_2$$

（C_3 下的特征标－1 来自描述绕 z 轴的 C_3 操作将 x 和 y 混合的矩阵，见表 6.1）。

这意味着 E、T_1 和 T_2 对称性的 SALC 可由 8 个 B 原子的 π 轨道来构成，但只有那些与中心 A 原子可以相互作用的 SALC 轨道才能形成 π 分子轨道。（严格地说，B 原子上的一个 SALC

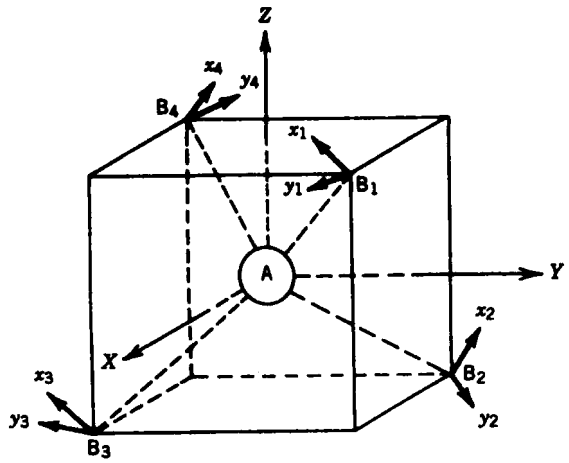


图 8.10 代表四面体 AB_4 分子四个 B 原子上 π 型 p 轨道的一组向量

也是一个分子轨道，但它是非键轨道）。观察 T_d 特征标表可以看出下列原子轨道是可用的：

E：$(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$

T_1：无

T_2：(p_x, p_y, p_z)，(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})

这个结果可以有两个重要推论：首先，不可能形成一组 完全 的 π 键（即每个 B 原子有二个），因为 A 原子上并无 T_1 对称性的轨道（和往常一样假定只考虑 s，p 和 d 轨道）。第二，π 成键并非完全与 σ 成键无关，因为两者都要求 T_2 分子轨道。有两组 T_2 型原子轨道，所以可能同时有 T_2 对称性的 σ 和 π 分子轨道。一般情况下，p 和 d 轨道对二者均有贡献，虽然在特殊情况下可能只发生少许混合。

定性地适用于第一系列过渡金属配合物的 MCl_4^{2-} 能级图示于图 8.11。

八面体 AB_6 与以前一样，我们用一组向量（图 8.12）表示 B 原子上的 π 轨道来确定对应一组（12 个）完整的 A—B π 键。可以得出如下结果：

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	−4	0	0	0	0	0

$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

我们现在来考查 O_h 特征标表右边以发现 A 原子的哪些原子轨道可用来匹配这些要求。在一组 s，p，d 中，没有能与 T_{1g} 或 T_{2u} 匹配的。对 T_{2g} 和 T_{1u}，我们分别有 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) 和 (p_x, p_y, p_z)。假如我们回顾一下对八面体 AB_6 分子的 σ 成键处理，可以看出这里也需要 T_{1u}。考虑到要求强 σ 键，及 p 轨道形状非常适于形成 σ 键的事实，通常这就是其主要作用。所以我们只剩下处理 T_{2g} 型 A—B π 成键。

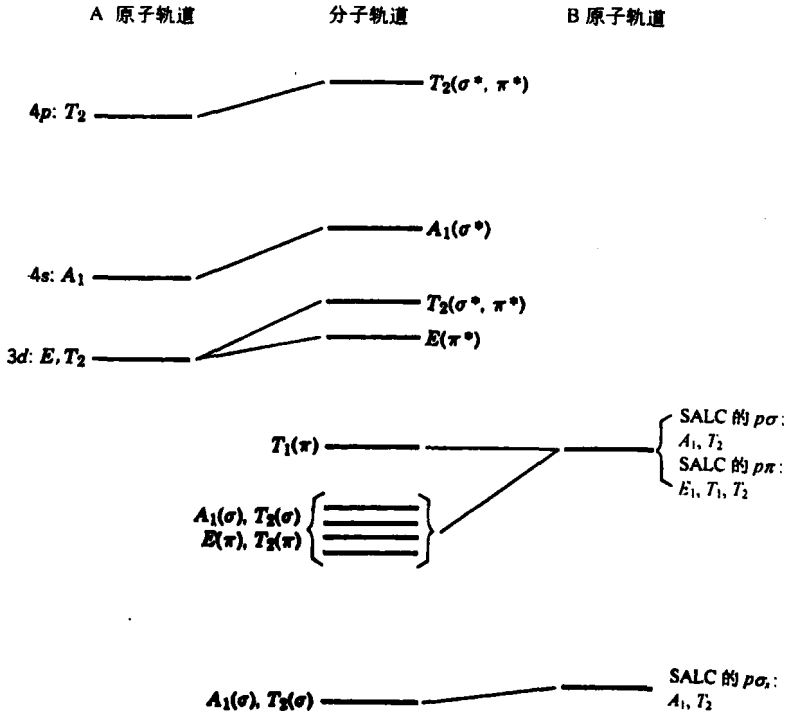


图 8.11　四面体 AB_4 分子或配合物的近似分子轨道图，其中 A 为第一过渡金属系的 +2 价离子，B 是 O 或 Cl 原子。

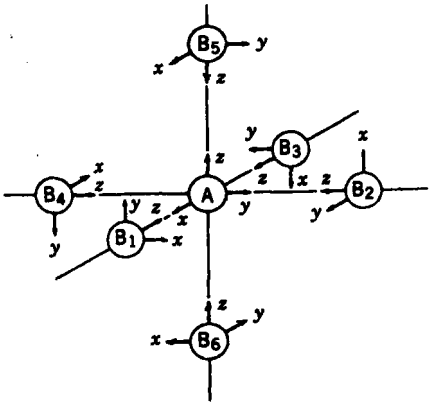


图 8.12　八面体 AB_6 分子或配合物离子的坐标系

为了得到和原子 A 的 T_{2g}（即 d_{xy}，d_{xz}，和 d_{yz}轨道）相匹配的 SALC，如图 8.13 所示，通过观察就可以容易地写出如下结果：

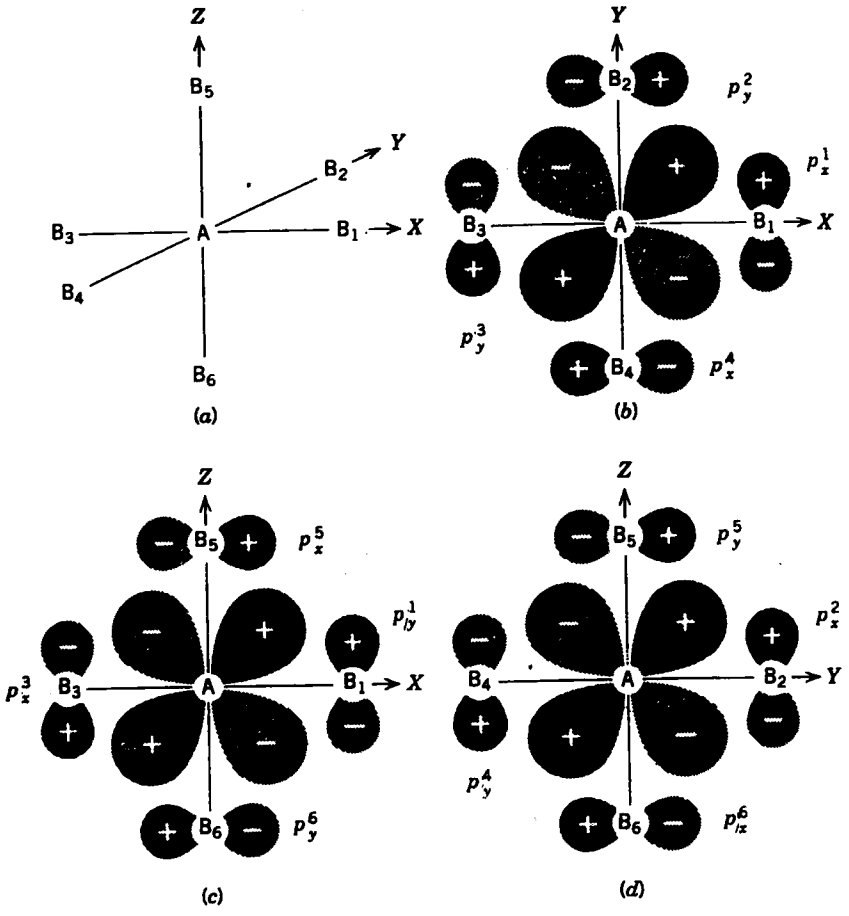


图 8.13 通过和 A 原子 T_{2g}轨道（d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}）匹配来说明如何导出 B 原子 π 轨道的 T_{2g} SALC

$$\psi_{T_{2g}}=\begin{Bmatrix}\frac{1}{2}(p_y^1+p_x^5+p_x^3+p_y^6)\\ \frac{1}{2}(p_x^2+p_y^5+p_y^4+p_x^6)\\ \frac{1}{2}(p_x^1+p_y^2+p_y^3+p_x^4)\end{Bmatrix}\quad 匹配\quad \begin{Bmatrix}d_{xz}\\ d_{yz}\\ d_{xy}\end{Bmatrix}$$

当这两组 T_{2g}轨道按正重叠组合时（如图 8.13）可以得到成键分子轨道，按负重叠组合则得到反键分子轨道，我们就完成了八面体 AB_6 分子的 π 成键处理。剩下的 T_{1u}，T_{2u}及 T_{1g}的 SALC 实质上是非键的。把这些分子轨道加入到前面得到的图 8.6 的 σ 成键图，我们就可以得到图 8.14 所示的完整八面体 AB_6 分子轨道图。这里所述情况是充满的配体 π 轨道比金属 T_{2g} 轨道能量低。这些 π-给予配体降低了金属 T_{2g}轨道的稳定性而且使一些 π 电子密度转移到金属原子。也有一些具有空轨道能量比金属 T_{2g}要高的配体（CO，NO，膦基），他们稳定金属

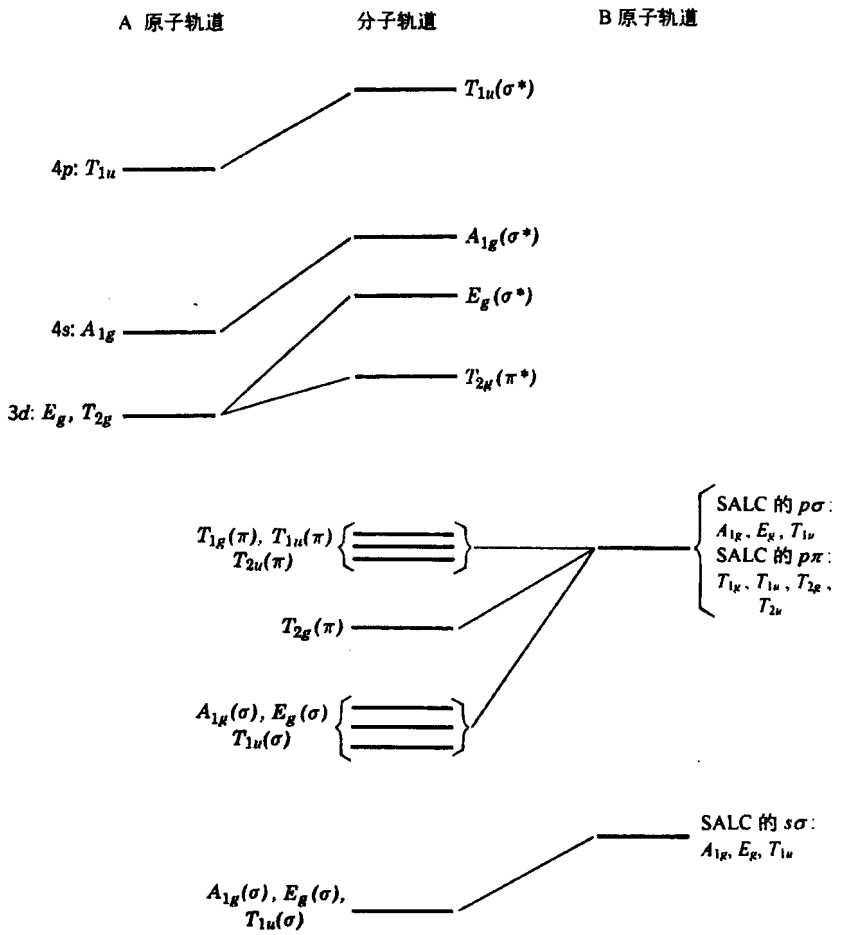


图 8.14　一个八面体 AB_6 分子或离子的近似分子轨道示意图。其中 A 是一个第一过渡金属系的+2 或+3 价离子，而 B 是 F，O 或 Cl 原子

T_{2g}轨道，并且从配体接受一些 π 电子密度。

8.7　笼状化合物及簇合物

簇合物是由一组原子组成的多边形或多面体排布的化合物，其中配位原子在外围和它们连在一起。在大多情况下，一般中心无原子，虽然在一些重要情况下存在如 H，Be，B，C，N 或 Si 等小的中心原子。对于空心簇合物，建造符合簇合物对称性分子轨道的问题在形式上与确定 AB_n 型分子中一组配体 B 原子 SALC 的情况类似。

这一节我们处理几个基本类型，每一种选择一个典型例子来说明如何进行对称性考虑。

多面体硼烷：典型例子 $B_6H_6^{2-}$

现今许多金属原子簇化合物的文献应用了从分子轨道理论处理多面体硼烷 $B_nH_n^{2-}$ 负离子的成键概念。我们来讨论这类体系，图 8.15 表示了一些最重要的例子。我们通过处理 $B_6H_6^{2-}$ 负离子来说明处理这类体系的一般方法。

每个硼原子有 4 个价层轨道，s，p_x，p_y，和 p_z。对每一个硼原子选择一个局部坐标系，使其 z 轴指向八面体的中心，x 和 y 轴像图 8.12 中处理八面体 AB_6 配合物的配体原子一样来安排。显然，6 个 p_z 轨道、6 个 s 轨道及 6 对 p_x，p_y 轨道所形成的基的表示完全与八面体 AB_6 分子中 σ 和 π 成键的 SALC 一样，从而我们可以得到相同的不可约表示，如下所示：

6 个 s 轨道： $A_{1g}+E_g+T_{1u}$
6 个 p_z 轨道： $A_{1g}+E_g+T_{1u}$ } 径向型

12 个 p_x，p_y 轨道：$T_{1g}+T_{2g}+T_{1u}+T_{2u}$ 切向型

这里我们将直接指向簇合物内或外的轨道称为径向型轨道，而将主要在表面的轨道称为切向型轨道。

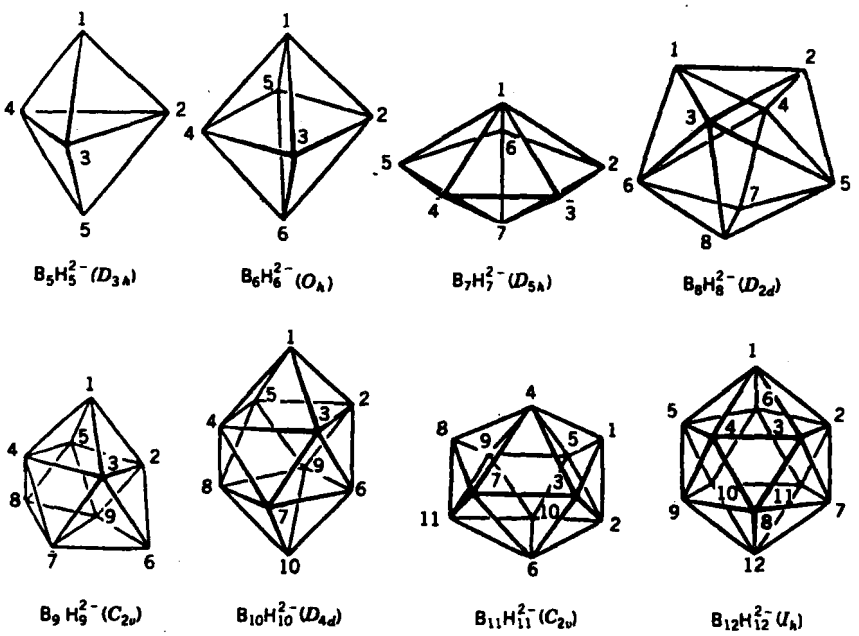


图 8.15 封闭形 $B_nH_n^{2-}$ 负离子($n=5\sim12$)的形状，每个图标示出了惯用的编号及点群

其次我们注意到为形成一组 B—H 键，必须应用一组 s 轨道、一组 p_z 轨道或者二者的混合，所以仅剩下一组指向八面体中心的径向型轨道。从这些轨道（图 8.16）形成的 A_{1g} SALC 将是强成键分子轨道，因为每个原子轨道与最近的四个相邻的以及一个和它相反方向的轨道正重叠。其它 E_g 和 T_{1u} 对称性的 SALC（图 8.16），或者是由于和相邻轨道的负重叠而呈现明显的反键（E_g），或者是由于它是穿过八面体的弱负重叠而呈现弱反键性质（T_{1u}）。

最后，我们构造由 12 个切向型（p_x 或 p_y）轨道形成的分子轨道。对 T_{2g}型从我们在八面体 AB_6 分子的 π 成键讨论中已得到其形状。其它类型可以应用投影算符得到，每种情况的代表性例子示于图 8.16。对这些轨道，图示的重叠情况表明 T_{2g}和 T_{1u}是成键的，而 T_{1g}和 T_{2u}是反键的。

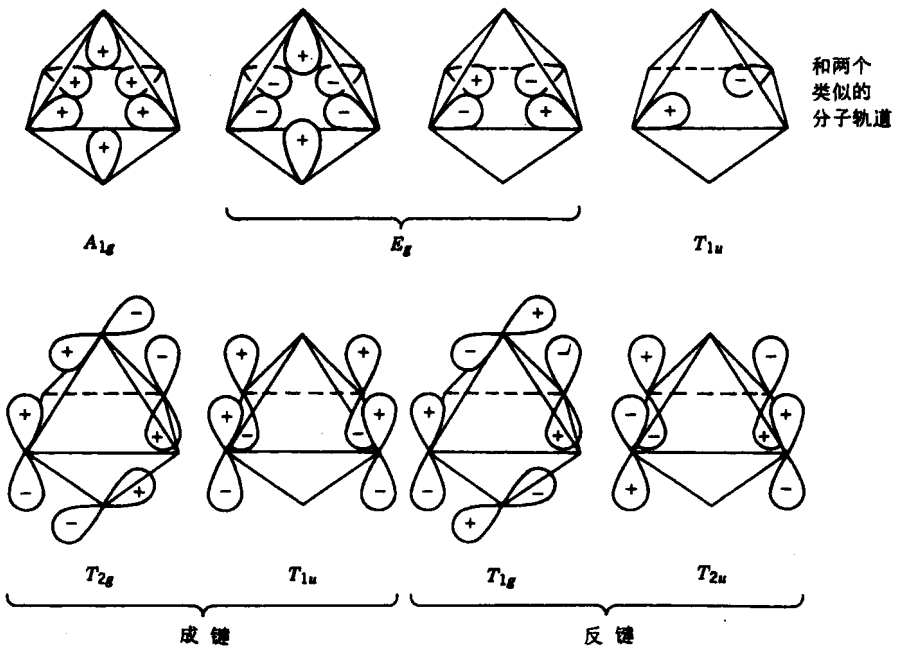


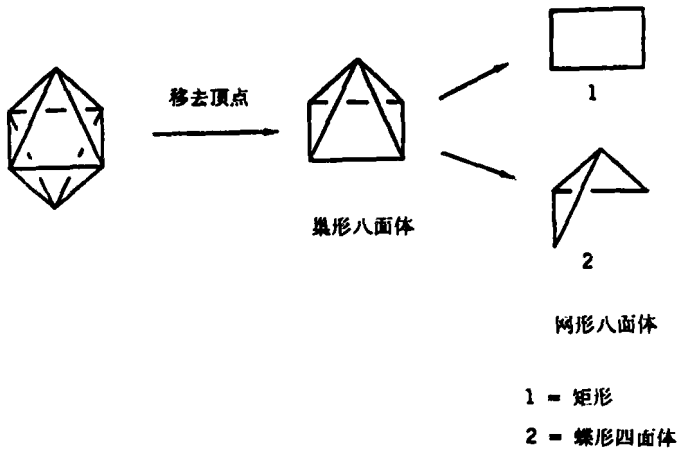
图 8.16　$B_6H_6^{2-}$分子轨道示意图：上面一组是由指向中心的径向型轨道（s，p_z 或 sp_z 杂化）组成的。下面显示每组切向型轨道之一。

前面分析的最终结果是，B_6 簇合物本身有下列成键分子轨道：A_{1g}，T_{2g}和 T_{1u}。由于这些轨道可分别拥有 2 个、6 个和 6 个电子，总共要用 14 个电子来完全占满成键轨道。每个 B 原子有 3 个价电子，其中之一用来形成 B—H 键。所以 6 个 B 原子可以提供 12 个电子来形成簇合物成键分子轨道。成键分子轨道完全占满需要另外 2 个电子，这样才可以解释 2 价负离子 B_6H_6 单元的稳定性。

从上述简单的描述开始，已经发展了大量虽不甚严格，但很有用的成键理论。可以看出，所有 B_nH_n 型硼原子簇是封闭的多面体（图 8.15），n 取 5 到 12。正如我们在 $B_6H_6^{2-}$中看到的那样，原子簇最佳的成键电子对数目为 $n+1$。所以，预测所有这些 封闭 硼簇合物是以二价负离子存在，事实确实如此。

有许多其它重要的笼形硼化合物以及结构上相似的金属原子簇分子并封闭的多面体。通常，它们可看成由封闭型簇合物去掉一个或两个顶点而形成。下图说明如何去掉一个或两个顶点而生成所谓 封闭 八面体结构 巢形 或 网形 相关物。

从成键来看，去掉一个顶点的结果只是失去一个对 SALC 有贡献的原子轨道。对成键轨道的主要影响是使其成键特征略为变小。然而，更重要的是，总的成键轨道的数目保持相同，



即 $n+1$(或 $n+2$，如果 n 是 巢形 多面体的顶点数目)。反键轨道变得更少反键特征，事实上，其中一些消失了。所有 B_nH_{n+4}型化合物都呈现 巢形 结构，因为从电子计数的目的它们都可看成 $B_nH_n^{4-}$ 负离子。隐藏在去掉顶点后面的理由可以推广到 网形 结构的成键轨道，而且，电子计数法通常可以导致正确的结构预测。我们阐明了 总电子计数 概念之后将对此作更详细的讨论。

多面体金属羰基簇合物：典型例子 $Os_6(CO)_{18}^{2-}$

$Os_6(CO)_{18}{}^{2-}$负离子的成键显然比 $B_6H_6{}^{2-}$复杂得多，但几年以前发生了一个巧妙而直觉的飞跃，K. Wade 指出了它们之间的有价值的相似性。后来从这种相似性的研究中，他发展了一套准则，称为 Wade 规则，它有助于合理地解释大量的高核金属羰基簇合物所采用的结构和组成。这里我们不准备介绍 Wade 规则（详细讨论参看文献①），但是我们将描述 $M_6(CO)_{18}$ 分子与 $C_6H_6{}^{2-}$离子之间的重要相似性的基础。

C_{3v}对称性的 $M(CO)_3$ 基团中的金属原子用三个原子轨道与 CO 基形成 σ 键，而且一定程度上还必须参与 π 成键。应用 M—C 键的 σ 和 π 轨道作为基，可得到下面的表示及其不可约表示成分：

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
Γ_σ	3	0	1	$\Gamma_\sigma=A_1+E$
Γ_π	6	0	0	$\Gamma_\pi=A_1+A_2+2E$

从特征标表我们可以看出没有 A_2 型的 s，p 或 d 轨道，但对 A_1 和 E 我们有如下结果：

$$A_1: s,\ p_z,\ d_{z^2}$$
$$E: (p_x,\ p_y),\ (d_{xz},\ d_{yz}),\ (d_{x^2-y^2},\ d_{xy})$$

① K. Wade，在《过渡金属原子簇》(B. F. G. Johnson，Ed，John Wiley & Sons，New York，1980。）一书中 193—264 页。

根据M—C重叠，最适于形成M—Cσ键的轨道无疑是s和(d_{xz}，d_{yz})轨道，但用d_{z^2}和($d_{x^2-y^2}$，d_{xy})两组轨道或许能形成最好的π键。这种指定不严格，因为在某种程度上所有成对的E型轨道在σ和π成键中都起作用，p_z轨道也不完全排除在σ成键之外。然而，如果这种描述可以接受的话，我们可以看出，金属原子上剩余的轨道是三个p轨道。正像图8.17所示的那样，$M(CO)_3$基团有与B—H单元相同的（或至少非常相似的）一组轨道可用于簇合物的成键。我们顺便注意到，符合这类轨道结构相似性的分子被霍夫曼称为等瓣（isolobal）。

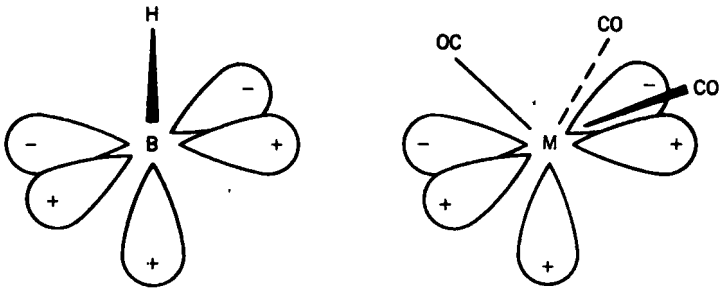


图8.17　BH和$M(CO)_3$基团类似轨道结构（等瓣）示意图

从这种观点来看，$B_6H_6^{2-}$与$M_6(CO)_{18}^{2-}$的完全的相似性是明显的。分子轨道的形成方式相同，而且可以看出簇合物成键的理想电子数也是14。这个数字用$M(CO)_3$单元最容易满足，就像B—H键一样，每个提供两个电子，然后再加两个电子而形成二价阴离子。我们所要求的金属应该是这样的：用6个电子对来填满三个π成键轨道，并剩余两个电子，显然，我们需要Fe，Ru，Os族的一个金属原子。负离子$Os_6(CO)_{18}^{2-}$是一个稳定而表征得很恰当的例子。

有可能用其它$M(CO)_x$碎片对另外的M_6物种获得类似结果。所以，$[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$及$Rh_6(CO)_{16}$也用14个电子来进行簇合物成键，而且6个金属原子具有八面体结构。$M(\eta^5\text{-}C_5H_5)$碎片可以看成与$M(CO)_3$相似。

正如$B_nH_n^{2-}$多面体的情况那样，可以看出对于其它Δ型多面体（即完全由三角面组成的多面体）的$M_n(n\geqslant5)$金属原子簇合物的最佳成键电子对数应为$n+1$。例如，$[Os_5(CO)_{12}]^{2-}$应有12个电子用于簇合物成键，其金属原子应排列为三角双锥。

附加“帽形”基团①：许多金属原子簇可通过在封闭多面体的三角面上附加含金属的基团而扩大。这种通常称为“戴帽”的过程表示于图8.18。多重“戴帽”也是可能的。

附加“帽形”基团将以如下方式影响簇合物的成键轨道。帽基对簇合物成键提供了三个轨道，一个为径向型和两个为切向型轨道。对成键SALC的主要影响是它们含有一个附加的成分。一级近似下它们变为更强的成键特性。一些反键轨道可能会更稳定，并出现一些新轨道，但最强的成键轨道将与闭形多面体中的$n+1$个轨道相同。戴帽多面体将有n对成键电子（这里n是封闭形多面体顶点数加一个帽基的顶点）。化合物$Os_6(CO)_{18}$可看成$Os_5(CO)_{12}^{2-}$与$Os(CO)_3^{2+}$的组合。后者对簇合物成键并不贡献电子，而是假设在$Os_5(CO)_{12}^{2-}$基团上有一个戴帽位置。所以我们得出如下所示结构。尽管在文献中称为双戴帽四面体，实际上它是一个

① D. M. P. Mingos and M. I. Forsyth, *J, Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 610 (1977).

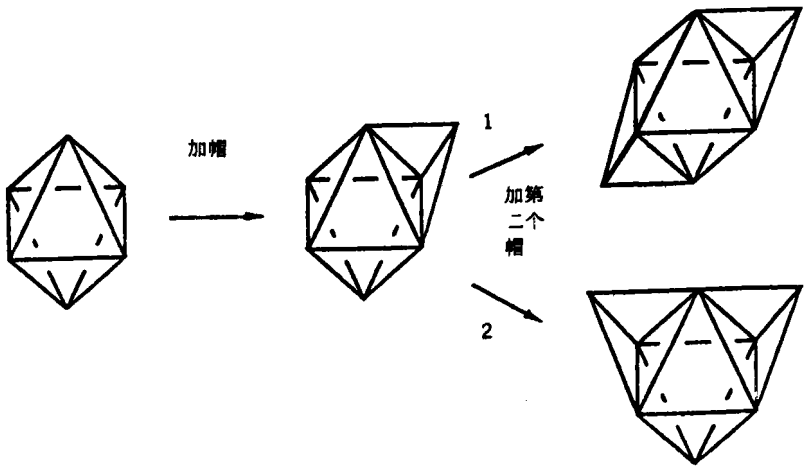
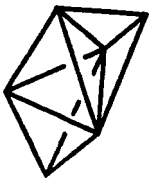


图 8.18 戴帽过程的图示

单帽的三角双锥结构。后者的描述并非不正确，只是没有强调结构与成键原则之间的关系。

总电子计数 Mingos[1] 已经系统阐述了笼型化合物及簇合物的电子计数方法，以便着重讨论分子或离子中总的价电子数。对主族元素，仅有四个价轨道，即一个 s 轨道和三个 p 轨道。每个原子中的三个轨道组合后形成 $n+1$ 个成键轨道，全填满时它们含有 $2n+2$ 个电子。每个原子上剩余的一个轨道含有两个电子（孤对电子或成键电子对），$2n$ 个电子用来填满这 n 个轨道。所以对含有 n 个顶点的 封闭形 原子簇总电子数为 $4n+2$。对于戴帽簇合物为 $4n$，对于衍生出的巢形原子簇为 $4n+4$，对于衍生出的 网形 簇合物为 $4n+6$。



$Os_6(CO)_{18}$

单戴帽三角双锥

过渡元素有 5 个额外的价轨道，即 5 个 d 轨道，所以需要 10 个额外的电子来填满每个金属原子的价层轨道。仅含过渡金属原子的 封闭形 簇合物总共应该有 $14n+2$ 个价电子。一个帽形簇合物应该有 $14n$ 个电子，一个 巢形 簇合物应该有 $14n+4$ 个电子，一个 网形 簇合物应有 $14n+6$ 个电子。组合公式 $4n+2+10m$ 代表了 n 个原子 封闭形 簇合物 $A_{n-m}M_m$ 的总电子计数，其中含有 m 个过渡金属原子和 $n-m$ 个主族原子。表 8.2 总结了主要的规则，下面例子表示如何使用总电子计数法。

表 8.2 公式代表含主族元素 A 和过渡金属 M 的多面体簇合物的总电子计数

	戴帽	封闭形	巢形	网形
A_n	$4n$	$4n+2$	$4n+4$	$4n+6$
M_n	$14n$	$14n+2$	$14n+4$	$14n+6$
$A_{n-m}M_m$	$4n+10m$	$4n+2+10m$	$4n+4+10m$	$4n+6+10m$

① D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 311 (1984).

例 1

B_5H_9　$5B\times3e^-/B=15e^-$

$9H\times1e^-/H=\underline{9e^-}$

总电子数　$24e^-$

$n=5$　$4n+4=24$　　预测为 巢形 八面体，与实验相符。

例 2

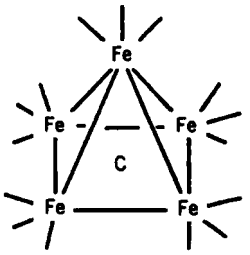
$[Rh_7(CO)_{15}]^{3-}$　　$7Rh\times9e^-/Rh=63e^-$

$16CO\times2e^-/CO=32e^-$

电荷＝ $\underline{3e^-}$

总电子数　$98e^-$

$n=7$　$14n=98$　　预测为 戴帽 八面体，与实验相符。



例 3

$Fe_5(C)(CO)_{15}$　　$5Fe\times8e^-/Fe=40e^-$

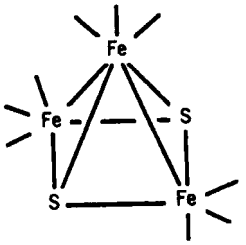
$15CO\times2e^-/CO=30e^-$

$1C\times4e^-/C=\underline{4e^-}$

总电子数　$74e^-$

$n=5$　$14n+4=74$　　预测为 巢形 八面体，与实验相符。

注意：碳化物的碳（Carbido carbon）原子是半间隙物，如下图所示，应看作为配体而不是顶点位置。



例 4

$Fe_3(CO)_9(S)_2$　　$3Fe\times8e^-/Fe=24e^-$

$9CO\times2e^-/CO=18e^-$

$2S\times6e^-/S=\underline{12e^-}$

总电子数　$54e^-$

$n=5$　　$(3Fe+2S)$　$4n+4+30=54$　　预测为 巢形 八面体，与实验相符。

8.8 金属夹心化合物的分子轨道

“金属夹心化合物”这个名词严格地说是用于像$(C_5H_5)_2Fe$和$(C_6H_6)_2Cr$等这种$(C_nH_n)_2M$型化合物，其中金属原子对称地“夹在”两个平行的碳环体系之间，但在更广泛的含义上这个名词一般也用于包括所有这类化合物，其中至少有一个像C_4H_4，C_5H_5，C_6H_6，C_7H_7等这种碳环C_nH_n，它们和金属原子结合的方式是金属原子处于环的n重对称轴上，因而等价地与环中所有碳原子键合。因此，除了上面提到的高对称的分子外，这个名词也涉及像C_5H_5NiNO，$C_6H_6Cr(CO)_3$，$[C_7H_7Mo(CO)_3]^+$及$C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_5$等这种单环化合物，以及像$(C_5H_5)(C_7H_7)V$和$(C_5H_5)(C_6H_6)Mn$这种混合环体系。应该注意到，也有像$(C_5H_5)_2MoH_2$这种化合物，虽然认为其中金属－环成键对于每个环的对称轴仍然是对称的，但是其中两个环并不

严格平行。这时的成键实际上和在更对称场合下的成键具有相同的特性，但是从对称性看来当然不能用同样严格的程度去处理。

金属夹心化合物并不严格地适合我们前述的 AB_n 型分子的概念，因为配位原子彼此强烈地相互作用，正如和中心原子的作用一样。然而，我们希望将讨论推广到这些分子，因为这提供了如何处理下列清楚而又重要的例子：配合物中配位体本身是多原子体系，它具有内部的分子轨道集合，这些分子轨道是受中心原子的原子轨道的微扰作用。

利用二茂铁 $(C_5H_5)_2Fe$ 作为一个例子，可以说明所有这类分子的分子轨道处理中的全部基本概念。因此我们首先详细地处理二茂铁，再简短地概述这个方法对几个其他选例的应用。

二茂铁

基本的思路是构造两个 C_5H_5 环的所有 $p\pi$ 轨道的线性组合，使它们属于分子点群 D_{5d}①的不可约表示，将在金属原子价层中的轨道按照它们在点群中的对称性进行分类，再组合金属和环的轨道成整个分子的分子轨道。和早期对 AB_n 分子所处理的主要差别是由于它们之间的各种环原子的强烈相互作用引起的。因此，最好首先求出“定域”的分子轨道及其能量，再按照对配位原子基团(这里指两个 C_5H_5 环)所建立的定域分子轨道来处理 A…B 的相互作用，而不是处理 A 和作为单个原子 B 之间的相互作用。

为了构造适当的 $p\pi$ 轨道线性组合，可以利用我们对单个 C_5H_5 环已经得到的结果。对于这样一个环我们已经构成了在属于 C_5 群的转动下正确变换的 LCAO－MO (参见 111 页)。它们是 A，E_1 和 E_2 对称性。与在二茂铁分子中取向相同的两个环所提供十个 $p\pi$ 轨道的集合构成如下 D_{5d}表示：

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}$	$2S_{10}^3$	$5\sigma_d$
Γ_π	10	0	0	0	0	0	0	2

$$\Gamma_\pi = A_{1g} + A_{2u} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}$$

因此看出，对于两个环的体系要求两个 A 轨道，一个对于中心的反演是对称的，而另一个是反对称的；两个 E_1 轨道，一个是对称的，另一个是反对称的；最后是两个 E_2 轨道，一个对于中心的反演是对称的，而另一个是反对称的。把已经得到的单个环的轨道作适当的线性组合可以十分容易地写出它们的表示式。为此，我们要涉及如图 8.19 所示标号的环和轨道。这里要着重指出，我们选择的 $p\pi$ 轨道的方向是使它们的所有正“叶瓣”都指向金属原子。因此 A 环（即环 1）的 $+z$ 轴是在和 B 环（即环 2）$+z$ 轴相反的方向。

查阅 D_{5d}群的特征标表可以看出，一个 A_{1g}轨道对于对称中心的反演必须是对称的。利用下面两个环的 A 轨道组合可以满足这个要求：

① 二茂铁的交错（Staggered）型（D_{5d}）和覆盖（eclipsed）型（D_{5h}）转动异构体间的能量差显然非常小（≤4 千焦/摩尔），后者可能更稳定［参看 R. K. Bohn and A. Haaland，*J. Organomet. Chem.*，**5**，470 (1966)］。对于成键讨论，这两种对称性都适合而且都很方便。因为多数研究文献用 D_{5d}，这里我们也作这种选择。

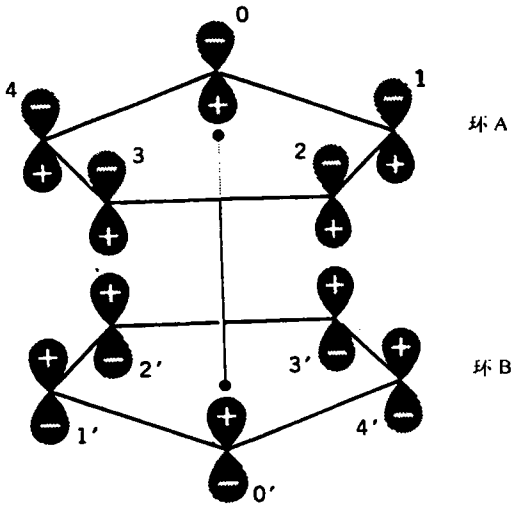


图 8.19　二个环上的 pπ 轨道（用以于构造二茂基金属化合物的分子轨道）示意图

$$\psi(A_{1g})=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(A)+\psi_2(A)]$$

其中我们用下标 1 和 2 标记所涉及的环。也容易看出，这样得到的 ψ（A_{1g}）满足所有其它对称性要求。为了得到对于反演是反对称的双环体系的一个轨道，我们取线性组合：

$$\psi(A_{2u})=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(A)-\psi_2(A)]$$

同样，简单的验证表明这个 $\psi(A_{2u})$ 轨道满足 A_{2u}表示的所有对称性要求。

对于 E_1 和 E_2 轨道按完全相同的方式进行，选择每个环的 E_1 和 E_2 轨道的归一化组合以得到对于反演是对称的和反对称的函数，即

$$\begin{cases}\psi(E_{1g}a)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_1a)+\psi_2(E_1a)]\\ \psi(E_{1g}b)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_1b)+\psi_2(E_1b)]\end{cases}$$

$$\begin{cases}\psi(E_{1u}a)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_1a)-\psi_2(E_1a)]\\ \psi(E_{1u}b)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_1b)-\psi_2(E_1b)]\end{cases}$$

$$\begin{cases}\psi(E_{2g}a)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_2a)+\psi_2(E_2a)]\\ \psi(E_{2g}b)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_2b)+\psi_2(E_2b)]\end{cases}$$

$$\begin{cases}\psi(E_{2u}a)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_2a)-\psi_2(E_2a)]\\ \psi(E_{2u}b)=\dfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_2b)-\psi_2(E_2b)]\end{cases}$$

对于金属原子 Fe，价轨道是 5 个 $3d$ 轨道，一个 $4s$ 轨道和 3 个 $4p$ 轨道。考察一下 D_{5d}的特征标表就立刻可以确定这些轨道的变换性质，结果是

A_{1g}：$4s$，$3d_{z^2}$
E_{1g}：$(3d_{xz}$，$3d_{yz})$
E_{2g}：$(3d_{xy}$，$3d_{x^2-y^2})$
A_{2u}：$4p_z$
E_{1u}：$(4p_x$，$4p_y)$

因而计入简并性在内共有 19 个轨道，但是由于在 7.1 节中所表明过的对称性质，我们不需要求解一个 19×19 的久期行列式，而只要下列较小的行列式：

一个 A_{1g}分子轨道的 3×3 行列式
两个 E_{1g}分子轨道的 2×2 行列式（二者有相同的根）
两个 E_{2g}分子轨道的 2×2 行列式（二者有相同的根）
一个 A_{2u}分子轨道的 2×2 行列式
两个 E_{1u}分子轨道的 2×2 行列式（二者有相同的根）

环上的 E_{2u}分子轨道本身就是整个分子的 E_{2u}分子轨道，因为没有可以和它们相互作用的 E_{2u}金属轨道。

现在问题归结为一个计算矩阵元的问题。我们将不仔细讨论这个过程；在附录 IX 中所列参考文献目录中引用了一些这样的计算。图 8.20 表示用其中之一所得到的二茂铁能级图。

早已按休克尔近似法以 β 为单位估计过环轨道彼此间的相对能量（参看 111 页）；如同在附录 Ⅲ 中解释的，在作出能级图时我们选用 β 的“光谱”值为～25/千焦/摩尔。再者，由于分子中的环相距约 0.4 纳米，假定在它们之间没有明显的直接相互作用是合理的；因此相同转动对称性的 g 轨道和 u 轨道采取相同的能量。

可以看出，有 9 个成键程度不同的轨道，它们恰好被来自环的 π 体系和金属原子价层轨道中的 18 电子所填满。能级的确切次序因计算方法不同而有些出入，这和计算矩阵元的近似方法有关。对于其它的 $(C_5H_5)_2M$ 化合物，可以预料也有相同定性特征的能级图，但是，由于金属轨道和配体轨道的相对能量的变化，以及不同相互作用能的相对大小的变化这两个原因，使得最不稳定的成键分子轨道的相对次序受到影响。因此，在企图从对一个 $(C_5H_5)_2M$ 化合物所专门构成的能级图去预测另一个含有不同金属化合物的电子结构时必须加以注意。

二苯铬

若假定这个分子由铬原子两边的两个苯环所组成，苯环的平面是平行的，而且它们的 C_6 轴是共线的，则分子对称性可能是 D_{6d}或 D_{6h}（取决于和这两个环是交错型还是覆盖型）。晶体

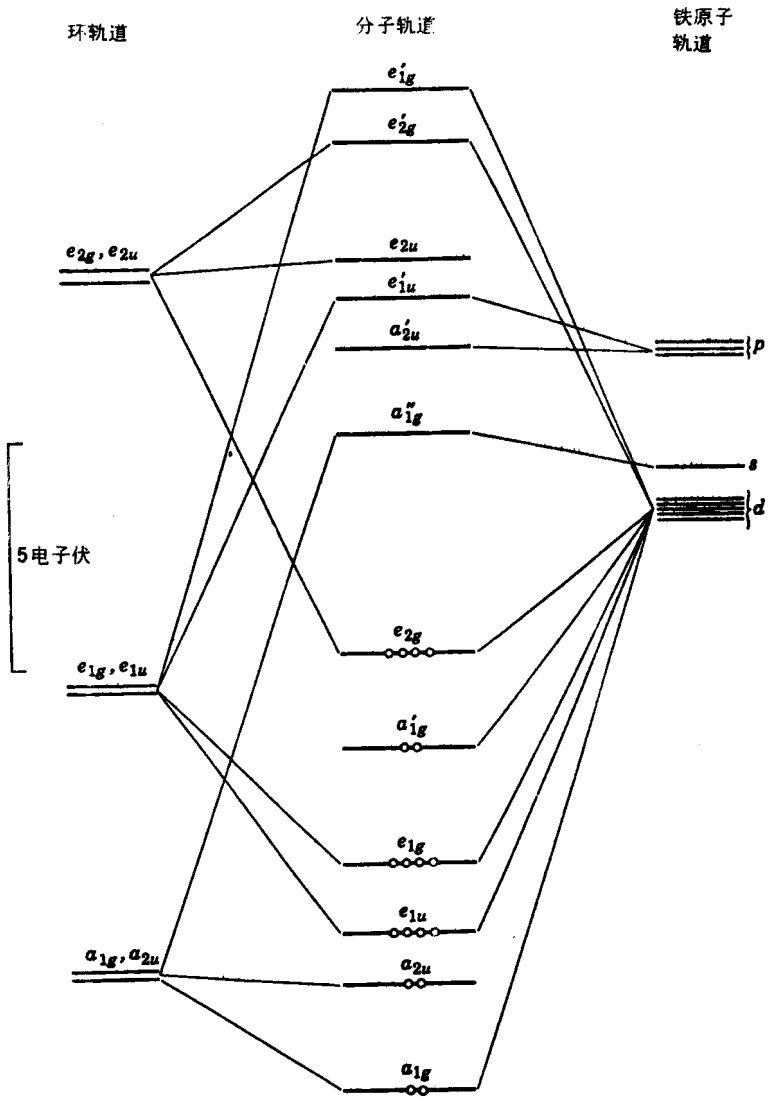


图 8.20　二茂铁的能级图。分子轨道能量是由舒斯托罗维奇和佳特金娜（参看所引文献）用自恰场方法算出的。在这个图上的环和 Fe 轨道的位置仅仅是近似的。

化合物的 X 射线研究表明铬原子在反演中心处，所以至少在晶体状态，分子的点群是 D_{6h}。从红外光谱和喇曼光谱证实该分子在溶液中具有 D_{6h}对称性。

假定是 D_{6h}对称性，可以很容易地提出一个类似于上面对二茂铁所给出的分子轨道成键方案。我们仍然由单个环的 LCAO－MO π 轨道开始，再把它们组合以得到适合于整个分子的对称轨道。利用 12 个碳的 $p\pi$ 轨道作为群 D_{6h}表示的基，再把它分解成不可约表示，我们发现对称轨道必须属于下列不可约表示：

$$A_{1g},\ A_{2u},\ B_{2g},\ B_{1u},\ E_{1g},\ E_{1u},\ E_{2g},\ E_{2u}$$

将单个环的 A，B，E_1 和 E_2 轨道线性组合，使得对于反演是对称的或反对称的，我们立刻得到所要求类型的对称轨道的表示式。在第 107 页所算出的苯的各分子轨道能量（以 β 为单位，β 用光谱值）就是这些对称轨道的相对能量。

从 D_{6h}群的特征标表看出金属原子的价层轨道属于如下的不可约表示：

$$A_{1g}:\ s,\ d_{z^2}$$
$$E_{1g}:\ (d_{xz},\ d_{yz})$$
$$E_{2g}:\ (d_{xy},\ d_{x^2-y^2})$$
$$A_{2u}:\ p_z$$
$$E_{1u}:\ (p_x,\ p_y)$$

图 8.21 示出了二苯铬的能级图。应该注意到这种分子轨道图和在二茂铁的是多么相似。考虑到下面事实后这是不足为奇的：在这两个体系中唯一定性的差别是这时在 C_6H_6 中存在 B 对称性的高能量轨道，然而，由于金属没有 B 对称性的价层轨道，所以它并不参与环—金属相互作用。

三羰基苯基铬

在这个分子中有两个对称性不相同的部分（C_{6v}和 C_{3v}），但它们共有几种相同的对称元素：即对于交错型（a）或重叠型（b）取向共有 C_3的全部对称元素，但对于中间情况（c）仅共有 C_3 的对称元素。实际上，只要求 C_3 转动下的波函数行为就足以充分地分辨出成键的可能性。严格地讲，应这样来处理分子整体。然而，按其“局部转动对称性” C_6 来处理分子的 $(C_6H_6)Cr$ 部分是有益的。

(a) (b) (c)

因此，像在 7.3 节中的那样，我们可以从确定苯的四个 π 分子轨道 A_{2u}，E_{1g}，E_{2u}和 B_{2g}开始。对金属原子，其原子轨道也可以按 C_6 转动对称性来分类。根据这些结果，我们可以建立图 8.22 左边所示的一个六角锥形（$(C_6H_6)Cr$ 部分的能级图。

Cr 原子与一组三角形 CO 基的相互作用由 C_3 转动下的轨道对称性决定。碳原子的三个 σ 给体轨道可以给出 a 和 e 对称性的 SALC。应该注意，在 C_3 对称性中，e_1 和 e_2 并无区别。两组 d 轨道（d_{xz}，d_{yz}）和（$d_{x^2-y^2}$，d_{xy}）都属于 E 表示。但前者有远比后者或一对（p_x，p_y）都更好地与 CO σ 轨道重叠的方向性。所以 $Cr(CO)_3$ 单元中的 σ 成键可定性地由图 8.22 右边的能级图来描述。

可以看出，这组（$(C_6H_6)Cr(CO)_3$ 分子的 18 个价电子是这样来分配的：6 个主要参与 Cr—CO σ 键，6 个参与（(C_6H_6)—Cr 成键，其余 6 个仍然实质上是“金属 d 电子”。最后结果似乎有点不真实，因为如果在图中包括这种成键性，则 e_2 电子似乎在 Cr→CO π 反馈键中起了

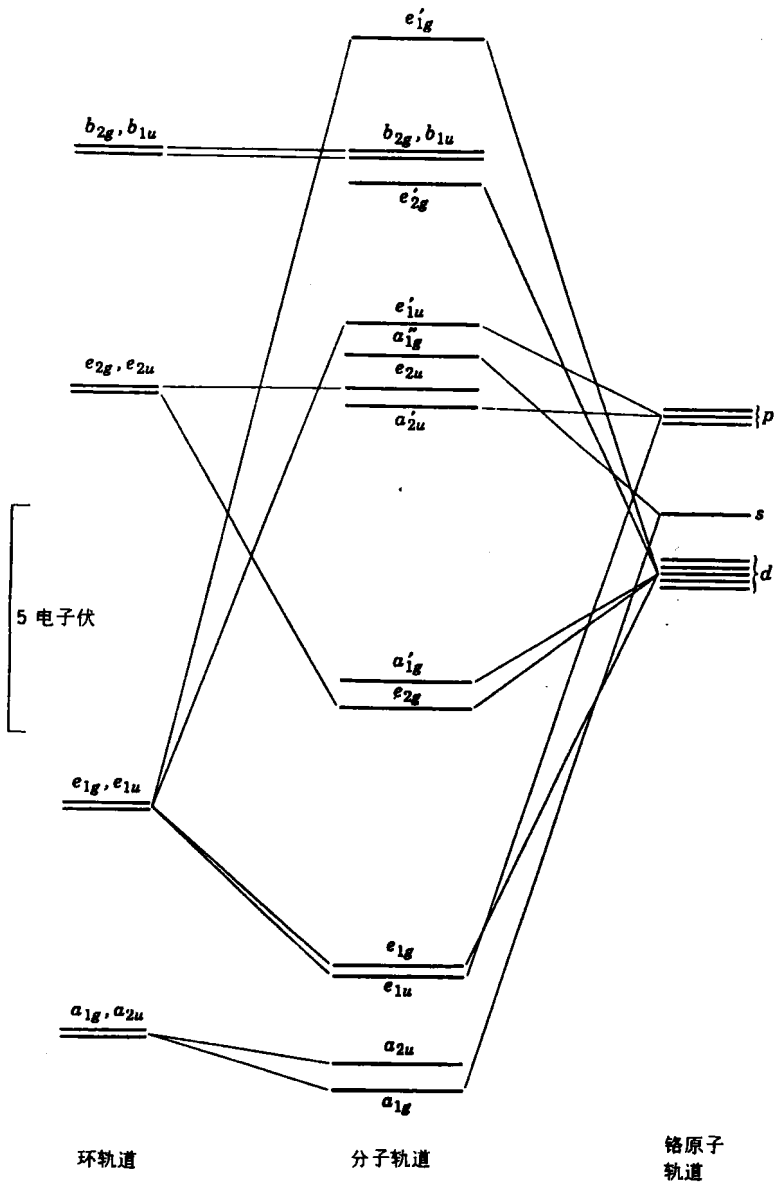


图 8.21　二苯铬的能级图。图中环和铬轨道的位置只是近似的。

一定的作用。在文献中已按以上方式处理了$(C_6H_6)Cr(CO)_3$[①]而且也是从头算的主题[②]。

三羰基茂基锰

这个分子提供了这类分子的一个有意义的例子，其中真实的或整个的分子对称性是很低

① M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **15**, 1148 (1976)

② M. F. Guest, I. H. Hillier, B. R. Higginson, andD. R. *Lloyd*, *Mol. Phys.*, **29**, 113 (1975)

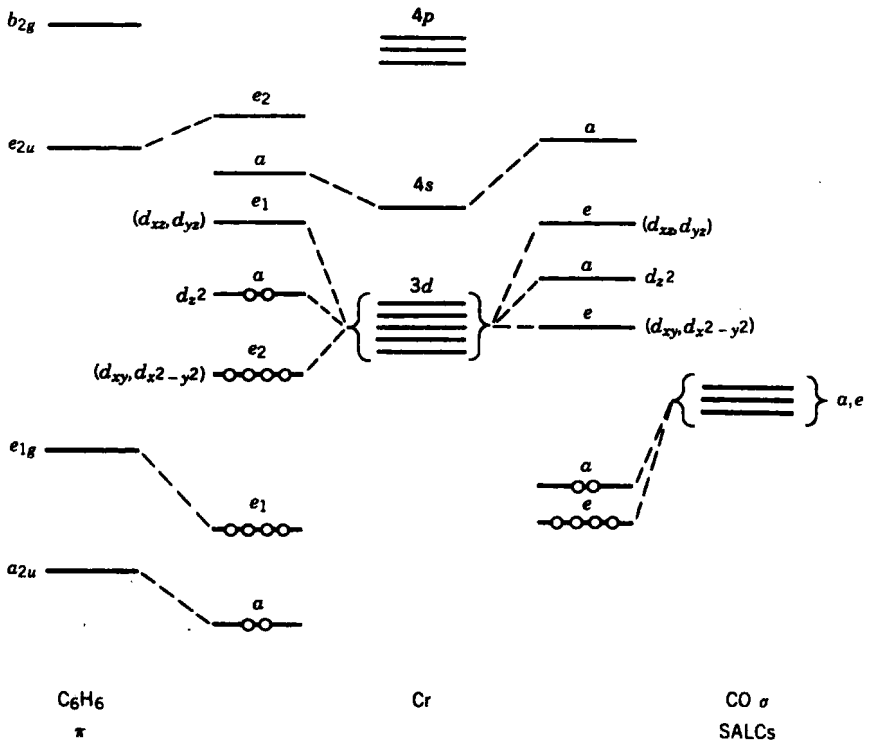


图 8.22 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ 的能级图

的，但是分子中的部分成键至少可以定性地按较高的 *局部* 对称性来处理。这时分子的 $(C_5H_5)Mn$ 部分可以认为具有 C_{5v}对称性而 $Mn(CO)_3$ 部分当作具有 C_{3v}对称性，虽然分子整体并不会比 C_3 对称性更高，而且这还只是就 C_5H_5 环相对于 $Mn(CO)_3$ 基团的两个特殊取向而言。在各自按照它本身理想的局部对称性来分别处理 $(C_5H_5)Mn$ 和 $Mn(CO)_3$ 的成键时，我们还特别作出了假定：在 C_{5v}对称性中允许的简并性不会由于在分子其他部分中存在的 C_{3v}对称性而有较大的分裂，反之亦然。在这种情况下由于 d 轨道的特殊形状这个假定可能有一定的真实性，但是不能认为它总是真实的。

图 8.23 表示了 $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ 的能级示意图。图中间是 Mn 的价层轨道。右边标明了它们在 C_3 中的对称性，左边标明了它们在 C_5 中的对称性。最左边是按 C_5 对称性来标记的 C_5H_5 环的 π 分子轨道，并使得 e_1 轨道的能量位于和锰的 d 轨道大致相同的水平。最右边是具有适合于 C_3 对称性标记的三个 CO 基团的 σ 轨道的能级图。取在碳原子上的一组三个 σ 轨道作为群 C_3 表示的基，并把这种表示分解为它所包含的不可约表示就可以得到这些标记。曾经假定由碳 σ 轨道构成的这些对称轨道的能量大约和 C_5H_5 的 a 轨道能量相同。没有考虑到金属和 CO 基团的 π 轨道的相互作用。通过求得由六个 π 轨道所构成的表示，再使它和对称类型相同的金属轨道相互作用可以作到这一点。虽然从这个分子中的 CO 基团的振动频率断定 M—C π 相互作用是重要的，但在这里我们决定把它略去，因为只能粗略地估计它们，而且把它们包含在能级图中会使它用起来很不方便。

画出这样一种完整示意图的唯一现实的理由是它采用了“薄记”的形式。这种示意图使

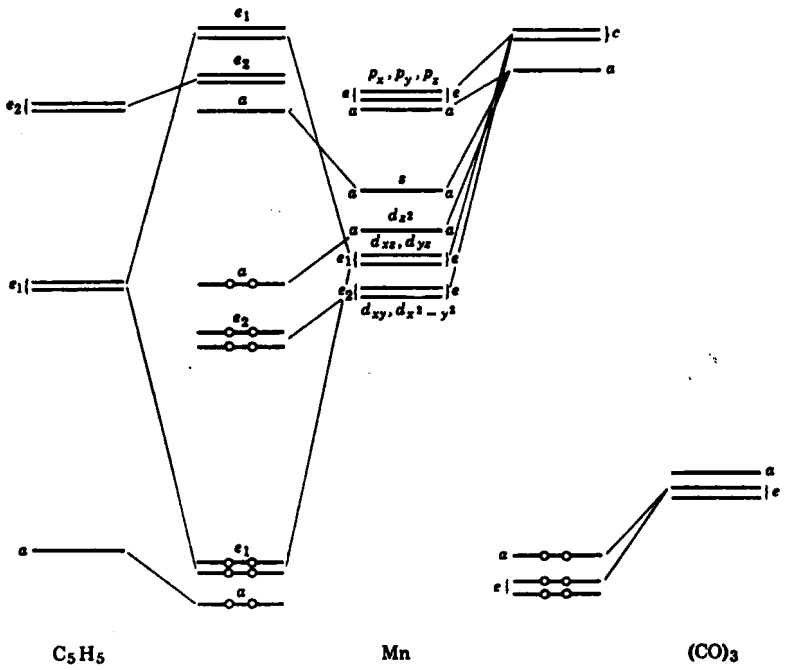


图 8.23　$(C_5H_5)Mn(CO)_3$ 分子轨道能级示意图

我们比较容易看出，分子中各种组分的轨道可能如何相互作用以产生一组满意的成键分子轨道，只要看一下这些组分的名单就可以作到这一点。例如，金属 e_1 轨道（d_{xz}和 d_{yz}）的形状是这样的，它和环 e_1 轨道的重叠应该是相当重要的，于是图中相应地表示了这些轨道的相互作用较大。另一方面，金属 e_2 轨道并不强烈地指向环的 e_2 轨道，而且能级差一开始就比较大，所以，正如所指出那样预计有很弱的相互作用。

习　题

8.1　核实 158—160 页中给出的 $AB_3(D_{3h})$，$AB_4(D_{4h})$，$AB_5(C_{4v})$，$AB_6(D_{3h})$，$AB_8(O_h)$，$AB_8(D_{2d})$ 型分子的所有结果。

8.2　对于 D_{2d}对称性的压缩平四面体 MX_4（或皱的平面）分子结构，试确定其 SALC，它们是由一组 X 原子和中心金属原子的原子轨道所组成，以形成一组 M—X σ 键。

8.3　假设 M 是一个过渡金属元素，习题 8.2 中 MX_4 分子仅稍微发皱。画出其与图 8.4 和 8.6 相似的近似能级图。

8.4　中心原子的哪种 s，p 和 d 轨道可用于形成四方反棱柱体结构的 AB_8 型分子的 σ 杂化轨道？

8.5　对两类重要的九配位构型：一个中心位于所有长方形平面上的三角棱柱（D_{3h}），以及一个中心位于四方平面上的四方反棱柱，说明如何利用集中在中心原子上的价层轨道 s，p^3，d^5 以形成适于 σ 成键的杂化轨道。

8.6　给出 $C_4H_6Fe(CO)_3$ 中可能成键的定性分析，其中 C_4H_6 是具有真正三重对称性的三次甲基甲烷 $(CH_2)_3C$。

（游效曾　译）

第九章 配位场理论

9.1 引 言

为简明起见，本章标题仅采用“配位场理论”。但是，下面我们将要讨论的许多原理，它们既是配位场理论的一部分，也同样是晶体场理论和过渡金属分子轨道理论的一部分。的确，这三种理论之间的关系是非常密切的。因此，在本章开头，首先扼要地、从历史发展的角度讨论这几种理论的本质似乎是适当的。

所有这三种理论的起源，可追溯到1929年，当时贝特发表了题为“晶体中谱项的分裂”①的著名论文。这篇文章实际上包括两个完全分立的部分。第一部分只讨论到晶格中一个阳离子周围环境的对称性所引起的定性结论。在这部分，贝特证明了，当离子引入到晶格中的时候，原来由离子的特定电子组态在无微扰时所产生的简并状态，一般必分裂成两个或更多的非等价状态。贝特还证明了，当把任何给定电子组态的离子引入到具有确定对称性的晶体环境时，它会得到什么样的状态，是可以用群论的方法来决定的。

贝特文章的第二部分是，在假定环境引起状态的分裂纯粹是由于静电作用力的结果的条件下，叙述了一种能计算自由离子各状态分裂大小的方法。这种可能把离子和它的环境间的全部相互作用视为点电荷之间相互作用的假设，是晶体场理论明确的特征。其结果是把自由离子中金属-离子轨道上的全部电子，看成仍然处在原来的那些轨道上，而那些轨道是100%的金属-离子轨道。

范夫利克首先指出，如果我们不是单纯地采用静电模型，而是允许金属离子和其近邻之间存在某种化学成键，以改变计算部分，那么，贝特近似方法的对称性部分将仍然完全有效。如果那样做，我们所要处理的轨道就不再是纯粹的金属轨道，而仅部分是金属轨道。这就意味着，原则上我们不能写出同样十分简单的能量表示式，因为它所包含的轨道不再是简单的。然而，在实际情况中，如果金属配位体键的共价性比较小，那么就可以用形式上同得自晶体场理论一样的方程来表示能量。这种经修改的晶体场理论（除离子和它的近邻之间的静电相互作用以外，还允许它们之间有某种的共价性），称为配位场理论。

范夫利克还指出，即使是在非常强的共价键的场合[例如，象 $Ni(CO)_4$ 或 $Fe(CN)_6^{4-}$]——它最好是用分子轨道来处理，对称性的性质和要求仍然完全同晶体场和配位场模型一样。

因此，不管要了解它们中随便哪一种理论，在开头对具有这种同样对称性的讨论都是有必要的。

---

① H. Bethe, *Ann. Physik*, **3**, 133—206 (1929). 从 Consultants Bureau Enter- prises, Inc., 227 W. 17 Street, New York, N. Y. 10011 可得这篇论文的英文译文

9.2 自由原子和离子的电子结构

本章我们打算研究这样一个问题，一个离子周围的化学环境的对称性，怎样决定该环境对离子各能级的效应。在晶体场和配位场理论中，常常要把环境对自由离子各种状态的效应看成一种小的微扰。为了便于对自由原子和离子的电子结构所具有的某些一般特性不熟悉的读者学习，本节对这个课题也给出一个概貌。

单电子的波函数和量子数

单电子的波函数 Ψ（例如氢原子中的）可以写成四个因子的乘积。它们是，只同电子与核间距离 r 有关的径向函数 $R(r)$；两个只同角 θ 和 φ（见图 8.1）有关的角函数 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$，以及一个同空间坐标 r，θ 和 φ 无关的自旋函数 ψ_s。因此，可写成

$$\Psi=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)\cdot\psi_s \tag{9.2-1}$$

这个总的波函数和它的各个因子，分别同几个称为量子数的特定参数有关。这些量子数共有四个：n，l，m，s。

主量子数 n 可以取 1 至无穷大间的所有整数。它只规定波函数的径向部分 $R(r)$ 的性质。

量子数 l 出现在波函数的 $\Theta(\theta)$ 因子当中。可以认为它是表示电子轨道运动的角动量（以 $h/2\pi$ 为单位），称为角动量量子数①。它可以取 0，1，2，…，$n-1$ 中的全部的整数，其中 n 是主量子数。因此，在第一主壳层中，只有 $l=0$ 的波函数；第二主壳层有 $l=0$ 和 $l=1$ 的波函数，等等。因为历史的原因，根据不同的 l 值给轨道以不同字母的符号，其对应关系如下式所示：

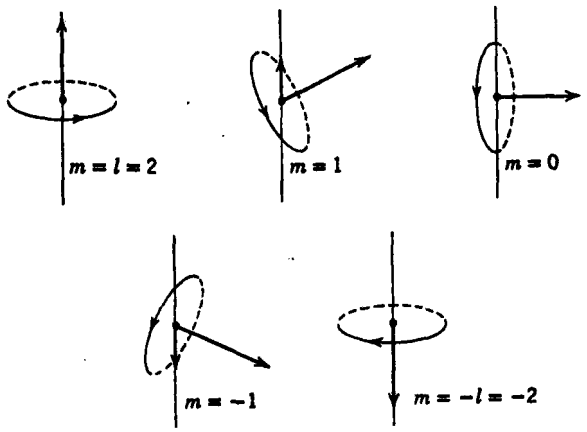
$l=$	0	1	2	3	4	5	6	…
字母符号：	s	p	d	f	g	h	i	…

如果继续采用经典的看法，把电子当作一个分立的带电的质点并由于它的轨道运动而具有角动量，那么还一定会推得，因为它有电荷，所以它的轨道运动会产生一个磁偶极矩。表示这个磁偶极的矢量要与表示其角动量的向量共线（两者都是垂直于轨道平面），并且这个轨道磁偶极 μ_l 的数值是正比于角动量的。

波函数的含角部分 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 两者都含有量子数 m，它表示轨道运动对某个参考方向的倾斜度，并可以取由 l 至 $-l$ 的全部整数，或者说总共有 $2l+1$ 个整数值。它同轨道平面倾斜度的关系可以更清楚地描述如下。若平面垂直于参考方向，则以 l 表示的向量在参考轴线上的投影长度数值上等于 l。为量子力学所允许的第二大倾斜角是要使向量的投影长度是 $l-1$，再次之为 $l-2$ 等等，一直到 $-l$ 值。所以，量子数 m 只是 l 在参考轴上投影的长度。下面的简图说明了 $l=2$ 时的情形。

---

① 确切地说，整个轨道角动量不是 $l(h/2\pi)$，而是，$\sqrt{l(l+1)}(h/2\pi)$，但在这里它和我们的讨论没有关系



对给定的 n，当 $l=0$ 时只有一个可能的轨道，即 $m=0$ 的轨道。因此，各个主量子数壳层只有一个 s 轨道。对于给定的 n，当 $l=1$ 时只有三种可能的 m 值，故各个主壳层有三个不同的 p 轨道。类似地，有五个 d 轨道，七个 f 轨道等等。在没有外力作用下，轨道能量与 m 值无关。因此，全部三个 np 轨道的能量相同，全部五个 nd 轨道的能量相同，等等。

电子自旋量子数 s 是与 ψ_s 有关的，它只能取 $\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个数值。经典上是把它看成电子自旋角动量的一种量度，就是电子绕自身轴旋转所产生的角动量的量度。可以认为电子固有的自旋角动量等于 $\frac{1}{2}(h/2\pi)$①，并考虑到这个角动量对参考轴是这样取向的，使得它在沿着参考轴方向上产生 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个分量。同样，依经典图象，我们还必须设想，如果带电体在旋转，则会产生磁偶极矩。因此，每个电子联带有一个自旋磁偶极矩 μ_s，它的方向和 s 有关。

虽然这四个量子数往往足够用来详细说明一个电子状态，但还有另一个量子数 j，它在考虑状态的能量时是有用的。以 $h/2\pi$ 为单位，j 给出了电子的总角动量，它是轨道角动量和自旋角动量的向量和。然而，根据量子力学的要求，只能按照某些方式来加和这个向量和。j 值可以是 $l+\frac{1}{2}$，或 $l-\frac{1}{2}$。只要我们把自旋波函数 ψ_s 看成与轨道波函数 $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ 完全无关，那么这两个不同 j 值的状态的能量是相同的。

实际上，自旋磁矩和轨道磁矩确会相互作用，结果是 $j=l-\frac{1}{2}$ 状态的能量低于 $l+\frac{1}{2}$ 状态的能量。从经典的观点可以预料到这一点，那是因为 $j=l-\frac{1}{2}$ 的状态，自旋和轨道两种磁矩的方向是相反的。在氢原子，全部的类氢离子以及所有的封闭原子实外只有一个电子的原子和离子中，由于自旋-轨道偶合现象引起的分裂比起不同 l 值轨道间的能量差来说是很小的。因此，在这些场合下，有理由把自旋-轨道偶合看成是对能级的一个小的微扰，而能级主要由 n 和 l 来决定。

① 同样地，严格地说是 $\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}(h/2\pi)$。

多电子原子的量子数

虽然属于这个标题的有许多一般的情况，但我们要考虑的只是其中的一种：即原子或离子中的多数电子处于闭壳层中，而其余电子则处于 同一个 部分填充的壳层。这些闭壳层是球形对称的，它们对其他电子的唯一效应是减少核对这些电子吸引的强度。这就意味着，在只含一个电子的部分满壳层中，其单电子波函数将与原子中只有一个电子的波函数有着相同的角函数 $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$，但是，它的径向函数将根据电子所受到的“有效”核电荷作用的大小而有所不同。

作为一级近似，均可以指定部分满壳层中的各个电子自身特有的一组单电子量子数 n、l、m 和 s。然而，这些电子间总有相当强的相互作用，使得这种近似不是真实的。一般说来，这种相互作用的本质是不容易描述的，但是，真实原子的行为通常是很接近于一种极限的情况，这种极限情况称为 $L-S$ 或罗素－桑德斯偶合图象。

在 $L-S$ 或罗素－桑德斯偶合中，使用了表示全部电子的总轨道角动量的量子数 L 和总自旋角动量量子数 S。值得注意的是，与用小写字母来表示个别电子的量子数不同，我们用大写字母来表示表征整个组态的量子数，进而在表征这种组态时可用不同的字母来指定不同 L 的状态。因此有如下完全类似于单电子的形式：

$$L=0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \cdots$$

$$\text{字母符号：} \quad S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I \quad \cdots$$

在罗素-桑德斯偶合图象中，假定个别电子轨道的角动量相互偶合，自旋角动量也相互偶合，从而分别给出组态的 L 值和 S 值。例如考虑这样一个原子，它的闭壳层外有一个 $3d$ 电子和一个 $4d$ 电子。这两个电子每个都有 $l=2$ 和 $s=\frac{1}{2}$。于是两个 l 向量可以结合，得到如图 9.1 所示的整数向量和，图中 l_1 是属于 $3d$ 电子的，而 l_2 则属于 $4d$ 电子，反之亦然。这样，L 值可取

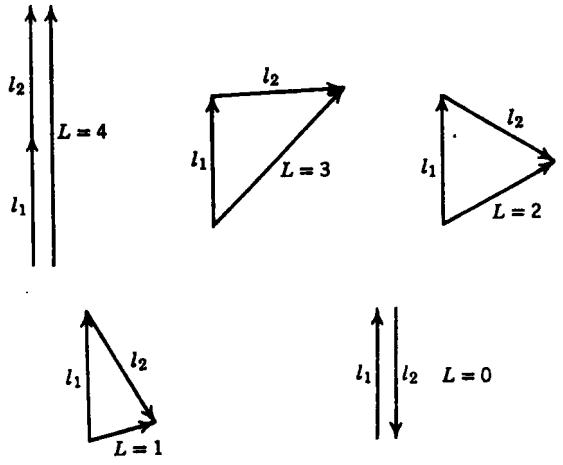


图 9.1　两个长度为 2 的向量 l_1 和 l_2 的整数向量和 L

0，1，2，3，4，从而由两个不等价的 d 电子，可得用符号 S，P，D，F 和 G 标记的状态。所谓“不等价”指的是这两个电子所属的主壳层不同。类似地，两个 s 向量可以结合成 0 或 1 的 S 值。由于两个电子的主量子数不同，任意一个 L 值可同任意一个 S 值结合，而不违反泡利不相容原理。这样共有十种状态，或称它们为 *谱项*，当存在着两个不同主壳层的 d 电子时，就可形成这些谱项。

对于单电子，其总角动量 j 是 l 和 s 的向量和。这里只有两种可能性，即 $j=l+s=l+\frac{1}{2}$ 和 $j=l-s=l-\frac{1}{2}$。更一般说来，表示多电子组态的总角动量 J 可以取 $L+S$，$L+S-1$，$L+S-2$，…，$|L-S|$ 中的全部值，或总共有 $2S+1$ 个不同的数值。数值 $2S+1$ 称为一个谱项的多重性，并把它作为上标放在谱项符号的左上角。正如单电子情况那样，L 和 S 值相同而 J 值不同的状态，其能量多少有些不同。如果这些 J 值是重要的，并且需要标出它们，那么就把 J 值作为下标放在谱项符号的右下角。因此，以 $ndmd$ 组态为例，包括不同 J 值在内的全部谱项是：

$$
\begin{array}{ccccc}
{}^1S_0 & {}^1P_1 & {}^1D_2 & {}^1F_3 & {}^1G_4 \\
{}^3S_1 & {}^3P_0 & {}^3D_1 & {}^3F_2 & {}^3G_3 \\
 & {}^3P_1 & {}^3D_2 & {}^3F_3 & {}^3G_4 \\
 & {}^3P_2 & {}^3D_3 & {}^3F_4 & {}^3G_5
\end{array}
$$

关于 ${}^3S$ 状态，其三重态特征实际上无法体现，因为当 $L=0$ 时，J 只能等于 S，结果没有限定的 L 值可以同 S 向量结合。

既然我们已经了解两个不同主壳层的电子如何用罗素－桑德斯或 $L-S$ 偶合图象得到各种谱项，现在我们来转入更直接有关的问题：当属于 同一 主壳层的两个 d 电子偶合时，可以产生什么样的谱项。为了确使我们不违反泡利不相容原理，直接的然而是冗长的步骤是必要的，因为现在不能依靠不同的 n 值来防止这点①。已经得知，d^2 组态只能有如下几种状态：

$$
{}^1S_0 \quad {}^3P_{0,1,2} \quad {}^1D_2 \quad {}^3F_{2,3,4} \quad {}^1G_4
$$

当给定的一个多重态谱项的各组分（即 S 和 L 值相同但 J 值不同的状态）之间的能量差小于作为整体的多重态谱项之间的能量差时，$L-S$ 偶合图象可认为是一种有效的近似。在我们希望应用配位场理论的过渡元素中间，就许多目的来说，$L-S$ 偶合图象能非常满意地处理第一和第二过渡族元素的离子。但是对第三过渡族元素，它不是非常好的近似，虽然可把它用为更精确处理的出发点。一般说来，$L-S$ 偶合近似的适用性随着原子序数的增大而不断减小，对锕系元素，它就根本不适用。

为方便起见，所有 d^n 组态在罗素-桑德斯偶合下得到的各种状态列于表 9.1。为了配位场理论的定量应用，我们不仅需要知道在特定离子中各状态的性质，而且还要知道他们的相对能量。根据实验测定，业已知道了大多数与实际应用有关的离子的各种状态的相对能量。穆

① 关于原子结构的许多书籍，都进行了这方面的讨论。例如，可参考 H. E. White，“Introduction to Atomic Spectra”，McGraw-Hill，New York，1934，12.1 和 13.11 两节。

尔所著“原子能级”[①] 就是这类数据的标准表册。

表 9.1　罗素-桑德斯偶合中 d^n 体系的状态

d^1		$^2(D)$					
d^2	$^1(S, D, G)$		$^3(P, F)$				
d^3		$^2(D)$		$^2(P, D, F, G, H)$	$^4(P, F)$		
d^4	$^1(S, D, G)$		$^3(P, F)$	$^1(S, D, F, G, I)$	$^3(P, D, F, G, H)$	$^5(D)$	
d^5		$^2(D)$		$^2(P, D, F, G, H)$	$^4(P, F)$ $^2(S, D, F, G, I)$	$^4(D, G)$	$^6(S)$
d^6	同 d^4						
d^7	同 d^3						
d^8	同 d^2						
d^9	同 d^1						
d^{10}	$^1(S)$						

9.3　在化学环境中能级和谱项的分裂

我们可以把一组五个 d 轨道波函数作为一种特定环境所属点群表示的基，并由此决定这种环境分裂这组 d 轨道的方式。我们选择一个八面体环境作为第一个例子。为了决定以一组 d 轨道波函数作为基的表示，我们必须先求得各个矩阵元，这些元素表示了点群中各个对称操作对这组波函数的效应，而这些矩阵的特征标就是我们寻求的表示的特征标。

虽然八面体的全部对称性是 O_h，但我们只要应用其纯转动操作组成的子群 O，就能获得所需要的全部知识，因为子群 O 加上反演操作 i 就能得 O_h。然而，我们已经知道 d 轨道对反演操作是对称的，因此只需 O 的纯转动操作，就能给我们以新的知识。

我们假定，一组 d 轨道波函数中每个均具有方程（9.2-1）所规定的普遍形式。我们还要进一步假定，自旋函数 ψ_s 完全与轨道函数无关，并暂且不再管它。由于径向函数 $R(r)$ 不含方向变数，对点群的全部操作它是不变的，因此不再同我们有关。既然函数 $\Theta(\theta)$ 只与 θ 角有关，所以，若全部的转动操作都是绕某根轴转动，而该轴又决定了 θ 的大小（如图 8.1 中的 z 轴），那么 $\Theta(\theta)$ 也将不变。于是，我们总是用这种方法来选择转动轴（换言之，或总是绕着转动轴使发轨道量子化），使得只有函数 $\Phi(\varphi)$ 会因转动而改变。除一个归一化常数外，函数 $\Phi(\varphi)$ 的显示式是

$$\Phi(\varphi)=e^{im\varphi} \tag{9.3-1}$$

而这五个 d 轨道所取的 m 值是 l，$(l-1)$，…，0，…，$1-l$，$-l$，即，2，1，0，-1，-2。

如果取函数 $e^{im\varphi}$ 并转动一个 α 角，则该函数变为 $e^{im(\varphi+\alpha)}$。因而我们容易看出，一组以 Ⅰ 表示的波函数 $\Phi(\varphi)$，经转动 α 角后成为 Ⅱ：

① 国家标准局公报 467，由美国政府印刷厂（Washington 25，D.C.）技术资料档案处出售。卷 Ⅰ；氢-钒；卷 Ⅱ，铬-铌；卷 Ⅲ，钼-镧和铪-钢。

$$\begin{bmatrix} e^{2i\varphi} \\ e^{i\varphi} \\ e^{0} \\ e^{-i\varphi} \\ e^{-2i\varphi} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{转动 } \alpha \text{ 角}} \begin{bmatrix} e^{2i(\varphi+\alpha)} \\ e^{i(\varphi+\alpha)} \\ e^{0} \\ e^{-i(\varphi+\alpha)} \\ e^{-2i(\varphi+\alpha)} \end{bmatrix}$$

$$\mathrm{I} \qquad\qquad \mathrm{II}$$

为产生这个变换所必需的矩阵是

$$\begin{bmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{bmatrix}$$

这个五维矩阵只不过是一组 d 函数的一个特例。显然对于一组$2l+1$维函数的函数组（s 轨道 $l=0$，p 轨道 $l=1$，f 轨道 $l=3$ 等等），可得

$$\begin{bmatrix} e^{li\alpha} & 0 & \cdots & \cdot & 0 \\ \cdot & e^{(l-1)i\alpha} & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & e^{(1-l)i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \cdot & e^{-li\alpha} \end{bmatrix}$$

对角元素的和 $\chi(\alpha)$ 可表示为①

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\alpha/2} \qquad (\alpha \neq 0) \tag{9.3-2}$$

现在有了为计算我们所寻求的表示的特征标所需要的公式，让我们着手计算它们。

对于一个二重轴的转动，$\alpha=\pi$，因而有

$$\chi(C_2) = \frac{\sin 5\pi/2}{\sin\pi/2} = \frac{1}{1} = 1$$

类似地，对于三重和四重轴的转动，

① 这里不加以证明，但它是一个有用的习题，建议读者演算。注意加起来的数量是个几何级数。

$$\chi(C_3)=\frac{\sin 5\pi/3}{\sin\pi/3}=\frac{-\sin\pi/3}{\sin\pi/3}=-1$$

$$\chi(C_4)=\frac{\sin 5\pi/4}{\sin\pi/4}=-1$$

上面这个普遍公式当 $\alpha=0$ 时是不适用的；然而，在这种情况下，显然每个对角元素等于1，并且在一般情况，其特征标等于 $2l+1$，对于本例 $\chi(E)=5$。参看群 O 的特征标表，并采用第四章所建立的方法，我们容易看出，所得到的表示可约化为 $E+T_2$。在 O_h 群中，由于 d 波函数对反演是固有的 g 性质，所以有

$$\Gamma_d=E_g+T_{2g}$$

这样我们就已经证明了，在自由原子或自由离子中（或更确切地说，在球对称的条件下），简并的一组五个 d 波函数，当原子或离子置于 O_h 对称性的环境中时，它们就不再是简并的了，而是分解为两组，其中一组是三重简并的 T_{2g}和另一组是三重简并的 E_g。

表 9.2　在八面体环境中单电子能级的分裂

能级类型	l	$\chi(E)$	$\chi(C_2)$	$\chi(C_3)$	$\chi(C_4)$	包含的不可约表示
s	0	1	1	1	1	A_{1g}
p	1	3	−1	0	1	T_{1u}
d	2	5	1	−1	−1	E_g+T_{2g}
f	3	7	−1	1	−1	$A_{2u}+T_{1u}+T_{2u}$
g	4	9	1	0	1	$A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$
h	5	11	−1	−1	1	$E_u+2T_{1u}+T_{2u}$
i	6	13	1	1	−1	$A_{1g}+A_{2g}+E_g+T_{1g}+2T_{2g}$

不难按类似的方式来处理不同于 d 轨道的其它类型轨道的电子。所得的结果已汇集在表9.2中。可以看到，s 轨道在 O_h 环境中是全对称的。三个 p 轨道仍保持不分裂，其变换性质如 t_{1u}。由 O_h 群的特征标表能直接得到同样结论，从那里可以看到，(x, y, z) 形成 O_h 群的 t_{1u} 表示的基。然而，对具有更大的量子数 l 值的全部轨道，却分裂为两组或更多组。之所以这样，是因为 O_h 群不允许任何超过三重简并的状态。

用类似的方式，我们可以决定各组轨道在可能遇到的络合物其他对称性环境（象 T_d、D_{4h}、D_{2d}和 C_{2v}）中的分裂情形，且确实对所遇到任何类型的对称性都能这样做。另一较简单的得到这种分裂知识的方法是，利用我们已经得到的关于八面体情况的结果，并结合附录ⅡB 中的相关表。表9.3列出了一些特别有用的点群的这种结果。

至此，我们已经得到的关于单电子在各种类型轨道中的这些结果，也可应用于多电子所产生的谱项的行为。例如，正如自由电子中单个 d 电子有一个五重简并的波函数（对应于波函数的因子 $\Phi(\varphi)$ 所取的五个 m 值）一样，得自任何多电子体系的状态 D，也具有完全类似的五重简并度，因为量子数 M 也可取五个不同的数值。在此，谱项 D 的分裂完全与单电子的

一组 d 轨道的分裂相同。这是因为 D 谱项波函数的因子 $\Phi(\varphi)$ 是 $e^{iM\varphi}$，它完全相似于单个 d 电子波函数的 $\Phi(\varphi)$ 因子 $e^{im\varphi}$。在 f 轨道和 F 状态之间，p 轨道和 P 状态之间等等，也存在有这种完全相同的关系。因此，表 9.2 中关于不同组的单电子轨道分裂的全部结果，都适用于类似的罗素-桑德斯谱项的分裂。

在表 9.3 中，我们已经用了小写字母表示单电子在不同对称性的环境中的状态，与用小写字母 s，p，d，f，…表示自由原子中单电子的状态相对应。类似地，我们将用大写字母来表示自由离子的谱项被环境分裂后产生的状态。例如，当离子处于四面体环境的中心时，一个自由离子的 F 状态会分裂为 A_2，T_1 和 T_2 三种状态。

表 9.3 在各种对称性类型中单电子能级的分裂

能级的类型	环境的对称性				
	O_h	T_d	D_{4h}	D_3	D_{2d}
s	a_{1g}	a_1	a_{1g}	a_1	a_1
p	t_{1u}	t_2	$a_{2u}+e_u$	a_2+e	b_2+e
d	e_g+t_{2g}	$e+t_2$	$a_{1g}+b_{1g}+b_{2g}+e_g$	a_1+2e	$a_1+b_1+b_2+e$
f	$a_{2u}+t_{1u}+t_{2u}$	$a_2+t_1+t_2$	$a_{2u}+b_{1u}+b_{2u}+2e_u$	a_1+2a_2+2e	$a_1+a_2+b_2+2e$
g	$a_{1g}+e_g+t_{1g}+t_{2g}$	$a_1+e+t_1+t_2$	$2a_{1g}+a_{2g}+b_{1g}+b_{2g}+2e_g$	$2a_1+a_2+3e$	$2a_1+a_2+b_1+b_2+2e$
h	$e_u+2t_{1u}+t_{2u}$	$e+t_1+2t_2$	$a_{1u}+2a_{2u}+b_{1u}+b_{2u}+3e_u$	a_1+2a_2+4e	$a_1+a_2+b_1+2b_2+3e$
i	$a_{1g}+a_{2g}+e_g+t_{1g}+2t_{2g}$	$a_1+a_2+e+t_1+2t_2$	$2a_{1g}+a_{2g}+2b_{1g}+2b_{2g}+3e_g$	$3a_1+2a_2+4e$	$2a_1+a_2+2b_1+2b_2+3e$

在表 9.3 中，下标 g 和 u 的用法服从于如下的规则：如果环境的点群没有对称中心，则不用这两个下标，因为这时它们不能有任何意义。如环境确有对称中心，则下标取决于轨道的类型，量子数 l 为偶数的（s，d，g，…）全部原子轨道是中心对称的，因而它们是 g 特征；量子数 l 是奇数的（p，f，h，…）全部原子轨道反演是反对称的，因而它们是 u 特征。把表 9.3 用于谱项分裂时，我们应用如下规则：如果环境没有对称中心，则同样不能使用下标 g 和 u。对于具有一个能进行反演操作的对称中心的点群，谱项是 g 或 u 特征，将取决于产生这个谱项的电子组态中各个电子的单电子波函数的本质。使我们感兴趣的只是来自 d^n 组态的那些谱项，它们在具有对称中心的点群中全部是 g 特征的状态。

关于自由离子的谱项在化学环境中分裂的情况需要说明的另一点，是有关自旋多重性的

问题。化学环境不直接与电子自旋相互作用，因此，由一个特殊谱项分裂出来的全部状态，具有和原来谱项相同的自旋多重性。

为了说明 d^n 组态的谱项分裂，下表列出一个 d^2 离子在几种点群中的状态。自由离子的谱项已在 179 页中给出。

自由离子的谱项	在点群中的状态		
	O_h	T_d	D_{4h}
^1S	$^1A_{1g}$	$^1A_1$	$^1A_{1g}$
^1G	$^1A_{1g}$　$^1T_{2g}$ ^1E_g $^1T_{1g}$	$^1A_1$　$^1T_2$ ^1E $^1T_1$	2^1A_{1g}　$^1B_{2g}$ $^1A_{2g}$　2^1E_g $^1B_{1g}$
^3P	$^3T_{1g}$	$^3T_1$	$^3A_{2g}$ ^3E_g
^1D	^1E_g $^1T_{2g}$	^1E $^1T_2$	$^1A_{1g}$　^1E_g $^1B_{1g}$ $^1B_{2g}$
^3F	$^3A_{2g}$ $^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$	$^3A_2$ $^3T_1$ $^3T_2$	$^3A_{2g}$　2^3E_g $^3B_{1g}$ $^3B_{2g}$

9.4　能级图的构造

在第 9.3 节中我们已知，具有 $L>1$ 的所有自由离子的谱项，均被 O_h，T_d 或更低对称性的化学环境分裂为两个或两个以上的状态，我们是按照描述其变换性质的点群表示来标记这些状态的。现在转到另一个问题，即这些状态的相对能量是多少，并且这些能量又如何依赖于离子同它的环境间化学相互作用的强度。显然，这些能量可通过建立所需的久期方程和解此方程而直截了当地计算出来。但是，应用基于状态对称性质的讨论，亦几乎完全可以获得关于能量的许多知识，特别是关于相对能量的知识，这就是本节的主题。

当然，单从对称性的讨论不能得到关于能量的定量知识。下面将要描述的步骤，需要一部分只有用计算才能得到的定量知识。在 9.5 节，我们将要说明如何得到这个知识，但在目前，我们先不加以证明地采纳它并进行能级图的构造。

图 9.2 所示的一组五个 d 轨道在八面体或四面体环境中，分裂成二重和三重简并的两组

d 轨道的相对能量图，将在 9.5 节中加以说明。因此，当具有单个 d 电子的离子处于八面体环境时，这个电子将占有一个 t_{2g} 轨道，并且激发它到 e_g 轨道所需的能量为 Δ_0；然而，这个相同的离子如处于四面体中，则该电子将占据 e 轨道，并且将它激发到 t_2 轨道所需的能量是 Δ_t。

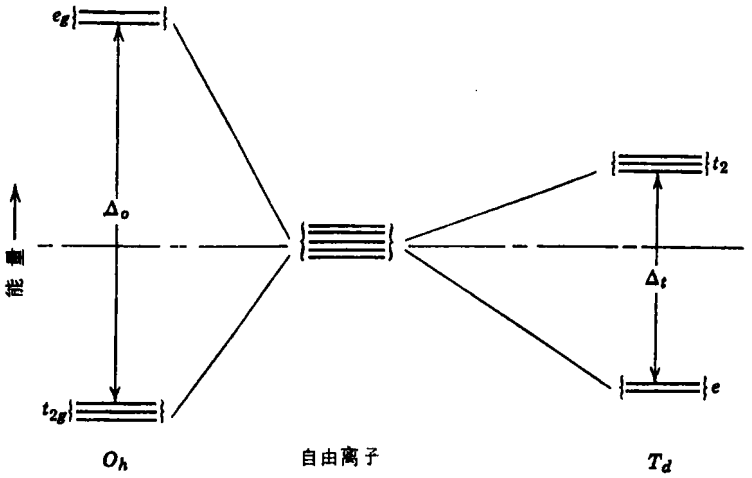


图 9.2 表示一组 d 轨道被八面体和四面体环境分裂后，得到 e 和 t_2 轨道的相对能量图

我们想要构造的能级图将表明，自由离子的谱项分裂出来的各种状态的能量，如何依赖于离子同它的环境间相互作用的强度。可以把由一组五个 d 轨道分裂而来的两组轨道间的间隔，作为这种相互作用的量度。因此，我们的图形将以数值 Δ_0 或 Δ_t 作为横坐标，能量为纵坐标。在图的最左边，Δ_0 或 Δ_t 是零，可得自由离子谱项的能量。在图的右边，是那些状态的能量，在这些状态中，离子与环境相互作用使 e 和 t_2 轨道之间产生很大间隔，使电子间相互作用的能量可以忽略不计。

现在我们打算用处理八面体环境中的 d^2 离子这个特殊情况，来说明构造能级图的方法。对于这个体系，自由离子谱项按能量增加的顺序是

$$^3F \qquad ^1D \qquad ^3P \qquad ^1G \qquad ^1S$$

当 d 电子轨道分裂到最大的限度时，应当可能有如下三种（按能级增加的顺序）组态：

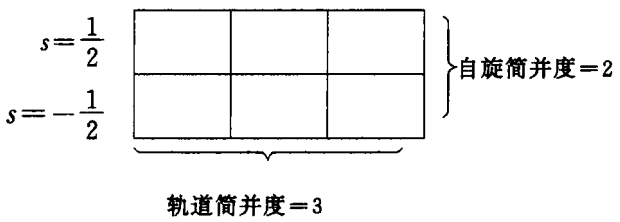
$$t_{2g}^2 \qquad t_{2g}e_g \qquad e_g^2$$

这里符号的用法与表示自由离子的组态是一样的。因此，这些符号是：(1) 两个电子都在 t_{2g} 轨道上的 t_{2g}^2组态；(2) 一个电子在 t_{2g}轨道上而另一个电子在 e_g 轨道上的 $t_{2g}e_g$ 组态；(3) 两个电子均在 e_g 轨道上的最高能量组态 e_g^2。从这些组态中的一个到第二最高能量的组态间能量的增加是 Δ_0。

现在让我们考虑这样一个问题，即当开始减小环境同离子间的强相互作用，而使得电子已感受到它们彼此间相互存在的时候，将会发生什么情况。它们将开始以某些方式偶合，产生了一组属于整个组态的状态。这些状态的对称性质决定于单电子表示的直积。于是对于 t_{2g}^2

组态，我们取直积 $t_{2g}\times t_{2g}$，并再分解它得 $A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$。同样，直积 $t_{2g}\times e_g$ 给出 $T_{1g}+T_{2g}$，而 e_g^2 的直积分解得 $A_{1g}+A_{2g}+E_g$。这些是由电子间相互作用产生的轨道状态的对称性。然而，我们还必须决定这些状态的自旋多重性。显然，对于含有两个电子的状态，它们一定或是单重的或是三重的，并且必须注意遵守不相容原理对多重性的任何限制。

本节的后面部分，我们要叙述一种严格的和最一般的决定强场状态多重性的方法。但目前我们先用一种不那么好、然而是有益的方法来讨论 d^2 的例子。首先考虑 t_{2g}^2组态。我们可将 t_{2g}能级视为如下所示的六个匣子：



两个电子占据这六个匣子的方式数为（6×5）/2，其中分母 2 是考虑到电子的不可分辨性。因此，t_{2g}^2组态总共的简并度是 15。故当作用场强度减小、状态分裂为 A_{1g}、E_g、T_{1g}和 T_{2g}时，它们总的简并度仍应当是 15。因此，如果有

$$t_{2g}\times t_{2g}\rightarrow {}^aA_{1g}+{}^bE_g+{}^cT_{1g}+{}^dT_{2g}$$

则可通过下式表示总简并度等于15

$$1\cdot a+2\cdot b+3\cdot c+3\cdot d=15$$

式中 a，b，c 和 d 每个必须或为1或为3。不难看出，因有这个限制，方程只有三组解

	a	b	c	d
Ⅰ	1	1	1	3
Ⅱ	1	1	3	1
Ⅲ	3	3	1	1

同样，对于 e_g^2 组态，要把两个电子放在四个等价的匣子里，这可有（4.3）/2=6种可分辨的方式。因此，可写成

$$e_g\times e_g\rightarrow {}^aA_{1g}+{}^bA_{2g}+{}^cE_g$$

和方程

$$1\cdot a+1\cdot b+2\cdot c=6$$

这个方程只能有两组解

	a	b	c
Ⅰ	1	3	1
Ⅱ	3	1	1

至于 $t_{2g}e_g$ 组态，可以把一个电子置于六个匣子中的任何一个里面，同时可 独立地 放第二个电子到四个匣子的任意一个之中。因而总共可得24种可能的排列方式。且注意到，不可能有两个电子处于同一匣子，故对所有的排列，其自旋不是成对的，便是不成对的。这样，得自 $t_{2g}e_g$ 组态的 T_{1g} 和 T_{2g} 两种状态均可为三重态和单重态。因此，我们得到的唯一解答是，$t_{2g}e_g$ 组态给出 $^1T_{1g}$，$^3T_{1g}$，$^1T_{2g}$ 和 $^3T_{2g}$。这四种状态总简并度是24，与匣子中排列数的计算是一致的。

现在我们通过相关图两边的状态的相互关系就能决定，在 t_{2g}^2 和 e_g^2 组态中，究竟哪一种可能的多重性指定是正确的。为此，我们要用两条都不加证明、重要而又颇易记住的原则。当与环境的相互作用从弱到强时，我们不以任何方式改变体系的对称性质，则每一种状态的数目始终必须是相同的。所以我们要接受这样一条原则（几乎作为一条公理）：

在横坐标两端状态之间必定存在一个一一对应的关系。

第二条原则——前面（139页）已用来构造关于伍德瓦德－霍夫曼定则的相关图，而且在组态相互作用（129页）的现象中可究其渊源——被称为不相交规则：

当相互作用的强度变化时，自旋简并度相同且对称性相同的状态不能相交。

自由离子的状态列在图9.3的最左端。在八面体环境影响下，从自由离子状态分裂出来的状态示于紧靠最左端的右边。这里全部状态的自旋多重性我们是知道的。在图的最右端，是表示离子同环境间相互作用为无限强（假设的）时的状态。紧靠在它们左边的，正是图中所示的非常强，但不是无限强的相互作用情况下的各个状态。为了使左边的各状态过渡到右边的同类状态而不违反不相交原理，连结只能是图示的方式。这样作相关图的方法，不妨简要地重述一下。

我们注意到，图的左边有两个 $^1A_{1g}$ 而没有 $^3A_{1g}$ 状态，因此，右边的两个 A_{1g} 状态都必须是单重态。这就立刻决定了来自 e_g^2 组态的三个状态的多重性问题，并且也排除了关于 t_{2g}^2 组态的（多重性的）可能性Ⅲ。再注意到，左边有两个 $^3T_{1g}$ 状态，较高的一个必须联结到出自 $t_{2g}e_g$ 组态的 $^3T_{1g}$ 状态。低于这个的只有一个 T_{1g} 状态，即来自 t_{2g}^2 组态的 T_{1g}，因此它必须是三重态，这样就决定了来自 t_{2g} 组态四个状态自旋多重性的指定问题。其余的连接立刻可按不相交规则画出来。

这个完整的图通常称为 相关图。它表明了离子的能级行为，如何表为它同八面体对称环境间的化学相互作用强度的函数。

降低对称性的方法

前几页我们已经构造了 d^2 离子在 O_h 对称性中的完全相关图。在这样作图的过程中，我们插入了如何解决由于 e_g^2 和 t_{2g}^2 组态中电子间的相互作用而产生的轨道状态的自旋多重性问题。但是，我们能够用一个多少有些转弯抹角的步骤（即要求这些状态必须是同弱场状态相关）来得到解。这一步骤在许多复杂的情况下是相当不容易做到的，但是有一个直接的、普遍的、曾由贝特首先使用过，称之为降低对称性方法。这个方法能给予我们所需要的知识。我们将以其在 d^2 情况中的应用为例来说明这个方法，至于它将如何用于其他情况，则是显而易见的了。

让我们考虑 e_g^2 组态。已经指出，当电子间相互作用产生影响时，这个组态必须过渡到 A_{1g}，

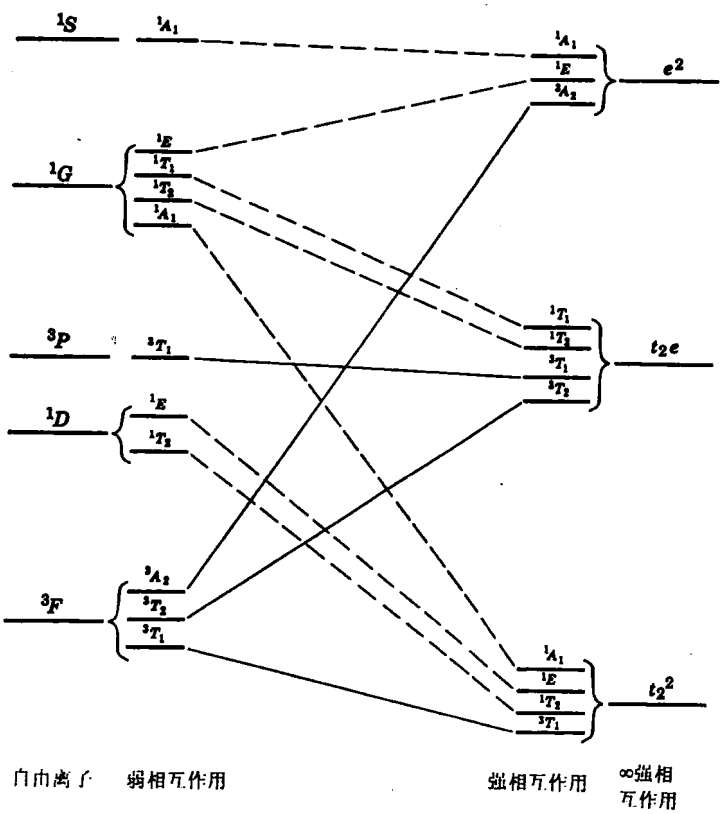
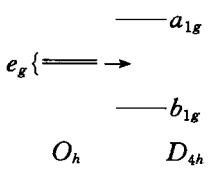


图9.3　在八面体环境中 d^2 离子的相关图。所有的状态和轨道都是 g 型，故该下标已被省去

A_{2g}和 E_g 等状态。现假设我们取的离子环境是 O_h 对称性，并降低这个对称性到 D_{4h}。（例如，在一个八面体络合物 MX_6中，使一对处于反位的配位体的位置移开一些，从而使它们比其他四个配位体距中心离子有较长的距离。）这时单电子的 e_g 轨道的简并度立即消失，并从附录 Ⅱ B 中的相关表可以看到，我们得到了两种非简并的能级分别具有 a_{1g}和 b_{1g}对称性。



于是把两个电子放到 a_{1g}和 b_{1g}两个能级的方式数有如下几种：

	直积	可能的自旋多重度
a_{1g}^2	A_{1g}	$^1A_{1g}$
$a_{1g}b_{1g}$	B_{1g}	$^1B_{1g}$，$^3B_{1g}$
b_{1g}^2	A_{1g}	$^1A_{1g}$

显然，不相容原理要求由组态 a_{1g}^2和 b_{1g}^2产生的状态 A_{1g}必须是单重态，即电子的自旋应当是不同的；然而，对于组态 $a_{1g}b_{1g}$，因为两个电子有不同的轨道状态，对其自旋没有限制，结果由这个组态产生的两种状态$^1B_{1g}$和$^3B_{1g}$都是允许的。应当注意的是，两个电子在四个 e_g 型匣子中的排列总数是6，且这个总数在 D_{4h}对称性中仍然是6，这是必然的。

既然在 O_h 对称性中的单电子能级 e_g，当对称性降低到 D_{4h}时过渡到 a_{1g}与 b_{1g}能级，则得自 O_h 对称性中 e_g^2 组态的状态 A_{1g}，A_{2g}和 E_g 也应当过渡到 D_{4h}对称性的适当状态。从相关表知道这个关系是

$$\begin{array}{ll} O_h & D_{4h} \\ A_{1g} \rightarrow & A_{1g} \\ A_{2g} \rightarrow & B_{1g} \\ E_g \rightarrow & \begin{cases} A_{1g} \\ B_{1g} \end{cases} \end{array}$$

由于降低对称性不能改变自旋简并度，因此，若在 O_h 中 A_{1g}状态是单重态，则在 D_{4h}中相应的 A_{1g}状态也必须是单重态，等等。而且，不管 E_g 在 O_h 对称性中的多重性是什么，当降低对称性至 D_{4h}时，由它分裂出来的 A_{1g}和 B_{1g}两个状态必须与原来 E_g 有相同的自旋多重性，由于在 D_{4h}中两个 A_{1g}状态只能是$^1A_{1g}$，就立刻得到 O_h 和 D_{4h}状态间的相互关系必须具有如下所示的自旋多重性：

$$\begin{array}{ll} O_h & D_{4h} \\ {}^1A_{1g} \rightarrow & {}^1A_{1g} \\ {}^3A_{2g} \rightarrow & {}^3B_{1g} \\ {}^1E_g \rightarrow & \begin{cases} {}^1A_{1g} \\ {}^1B_{1g} \end{cases} \end{array}$$

这就决定了 O_h 中状态的多重性，当然，所得结果与前面得到的自旋多重性的指定是相同的。

现在让我们讨论由 t_{2g}^2组态所产生的状态，即 $A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$。将要回顾的是，前面发现的只有三种可能的多重性的指定，同 t_{2g}^2的总简并度15是一致的，而这个简并度是必须保持的。为便于参考起见，重新把它们列成简表如下：

$t_{2g}\times t_{2g}=$	A_{1g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}
可能的自旋多重性的指定	1	1	1	3
	1	1	3	1
	3	3	1	1
相应于 C_{2h} 中的表示	A_g	A_g	A_g	A_g
		B_g	B_g	A_g
			B_g	B_g

这时有必要寻找一个 O_h 的子群，使得 O_h 的 A_{1g}，E_g，T_{1g}和 T_{2g}表示都分别过渡到该子群的 不同 一维表示或其一维表示的和。除非这些表示全部是不相同的，否则不可能得到一个完全而又不相混淆的结果。观察附录 Ⅱ B 的 O_h 的相关表可知，子群 C_{2h}和 C_{2v}会满足这个要求。这里我们将采用 C_{2h}，读者可改用 C_{2v}并应用这个方法来证明这个结果，从中得到练习。上面的简

表中，我们在 O_h 表示下面列出了根据相关表得到的相应于 C_{2h}表示。

既然 O_h 对称中的 t_{2g}过渡到 C_{2h}的 $a_g+a_g+b_g$，那么直积 $t_{2g}\times t_{2g}$就过渡到 $a_g+a_g+b_g$ 的六个直积之和，即

$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times b_g = B_g$$
$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times b_g = B_g$$
$$b_g \times b_g = A_g$$

上列第一式子表示两个电子占据一个 a_g 轨道，所以一定是单重态^1A_g，第二个式子相应于两个电子位于不同的 a_g 轨道上，因而产生了单重态和三重态两种状态$^1A_g+{}^3A_g$。第三和第五两式也相应于把电子放到不同的轨道上，同样产生单重态和三重态等两种状态，即共有$2^1B_g+2^3B_g$。第四和第六两式相应于把两个电子放到相同的轨道上，因此只产生单重态2^1A_g。概括地说，当直积 $t_{2g}\times t_{2g}$过渡到 C_{2h}中的（$a_g+a_g+b_g$）×（$a_g+a_g+b_g$）时，产生了如下 C_{2h}的状态：

$$4^1A_g + {}^3A_g + 2^1B_g + 2^3B_g$$

可注意的是，全部简并度的和4×（1×1）＋（3×1）＋2×（1×1）＋2×（3×1）等于15，如果过程中没有出现错误，简并度数目必须如此。

现在就能得到我们所希望的结果。注意到对应的 C_{2h}中只有一个^3A_g 和两个^3B_g 状态，即刻能对简表中下部列出的状态作出唯一的多重性指定。为此，我们必须把一个^3A_g 和两个^3B_g 分配给由 T_{1g}产生的一个 A_g 和两个 B_g 状态，这样就决定了 T_{1g}状态是自旋三重态，而 A_{1g}，E_g 和 T_{2g}诸状态则是自旋单重态。

在四面体环境中的能级图

关于离子在四面体环境中的能级图，可用与前几页描述八面体情况相同的步骤来构成。这里我们简要地概述一下用于 d^2的步骤。

为了得到图的左边（弱相互作用），我们来查表9.3中自由离子的各个谱项，可以发现这些谱项分裂如下：

$$^3F \rightarrow {}^3A_2+{}^3T_1+{}^3T_2$$
$$^1D \rightarrow {}^1E+{}^1T_2$$
$$^3P \rightarrow {}^3T_1$$
$$^1G \rightarrow {}^1A_1+{}^1E+{}^1T_1+{}^1T_2$$
$$^1S \rightarrow {}^1A_1$$

现在把注意力转到图的右边（强相互作用），从图9.2可见，单电子 e 轨道比单电子 t_2轨道稳定（低 Δ_t）。因此，在四面体环境中强相互作用的影响下，三个组态（按能量增加的次序排列）是：e^2，et_2和 t_2^2。当采用了这些轨道的表示的直积并得出其不可约表示后，我们就可以看到电子间

的相互偶合会产生如下各种状态：

$$e^2 \rightarrow A_1 + A_2 + E$$
$$et_2 \rightarrow T_1 + T_2$$
$$t_2^2 \rightarrow A_1 + E + T_1 + T_2$$

这里再按照详细描述八面体情况的相同方法，就能指出这些状态正确的自旋多重性是1或是3，然后，使图两边的状态相互关联，就得到如图9.4所示的完全相关图。

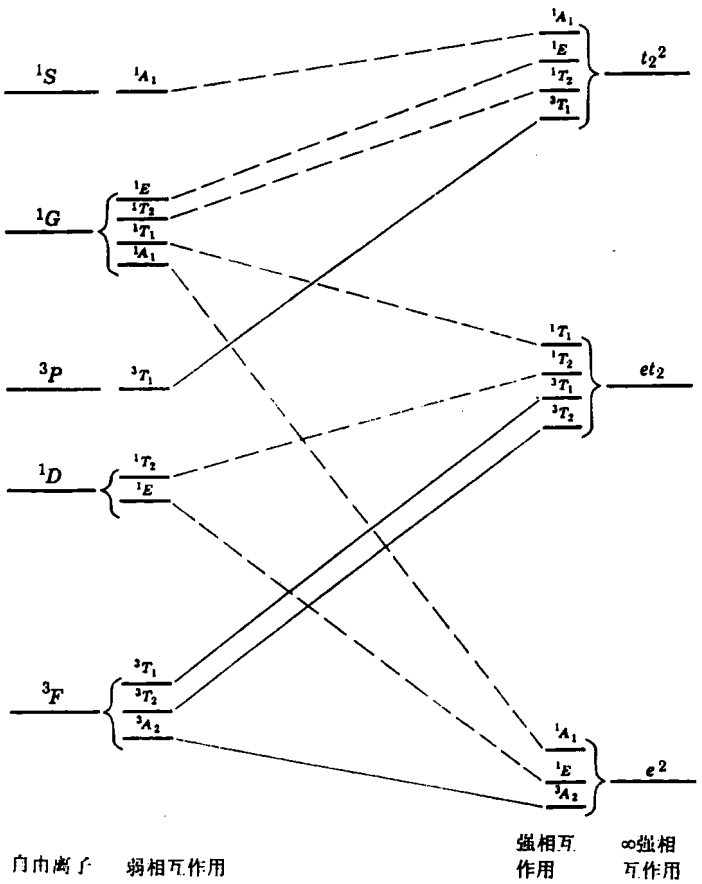


图9.4 在四面体环境中 d^2 离子的相关图

空穴形式体系（空穴规则）

上述关于构成 d^2 离子在八面体和四面体环境中相关图的方法，可应用于 $2 \leqslant n \leqslant 9$ 的所有 d^n 组态。然而，要用的工作量将随着电子数的增加而迅速增加。幸好有几种关系可用，使得某些相关图能从其他更容易构成的相关图得到。

空穴规则是这几种关系中的一种，根据这个十分严格的原理，在沿着能级图横坐标的所有点上，除与环境间相互作用的全部能量应取相反的符号以外，d^{10-n} 组态和相应的 d^n 组态表

现的行为是一样的。考察问题的物理方法，是把 d 壳层中 n 个空穴当成 n 个正电子来处理。在它们彼此间相互作用的过程中，n 个正电子将同 n 个电子的表现行为一样。不过，在环境趋向于排斥一个电子的地方，这时它将以同等的力量吸引一个正电子，而且反之亦然。

观察相关图的右边，最容易看出上述这个关系的结果。关于八面体环境中 n 个电子的体系，在 t_2轨道上占有尽多电子的组态是最稳定的。反过来，对于 n 个正电子的体系，这个组态则最不稳定。确实容易看出，普遍地来说，如果把相关图最右边关于 d^n 组态（在八面体或四面体环境中）的状态次序颠倒过来，就是相应的 d^{10-n}组态的各种状态。既然由 d^n 组态的自由离子谱项产生出来的各种状态的能级高低受它们所过渡到的图右边各种 $e^p t_2^q$组态的支配，所以，把 d^n 体系中自由离子各个谱项所分裂出来的状态颠倒过来，恰可得到 d^{10-n}体系相应的谱项分裂图象。

因此，例如只要把图9.3中的 t_2^2，et_2和 e^2组态的垂直排列颠倒过来，并重新画出各条连接线，就可以得到 d^8体系在八面体场中的相关图。

更普遍的关系

前段所给的，关于从 d^2组态在八面体环境中的相关图得到 d^8组态在同一环境中的相关图方法，是与用 d^2离子在八面体环境中的相关图而得到 d^2离子在四面体环境中的相关图方法完全一样。当从八面体环境变化到四面体环境的时候，就颠倒了 e 和 t_2轨道的能量；而在保持环境的对称性不变的情况下，把 n 个电子变换为 n 个正电子，也同样使 e 和 t_2轨道的能量颠倒过来。

因此，我们可以提出如下非常普遍的规则：

$$d^n(\text{八面体})\equiv d^{10-n}(\text{四面体})\quad \text{是}\quad d^n(\text{四面体})\equiv d^{10-n}(\text{八面体})\text{的颠倒}$$

其中，符号 d^n(八面体）表示八面体场中 d^n 体系的能级高低，其他的符号具有类似的意义。

因此，我们只要清楚地作出下列几种最简单的相关图：

d^1(八面体)、d^2(八面体)、d^3(八面体)、d^4(八面体)、d^5(八面体）就能得到 $d^1\sim d^9$在八面体和四面体环境中18种可能情况的相关图。其中 d^5情况是特殊的，它的全部四种相关图都是等同的。这是因为，当 $n=5$时，d^n 和 d^{10-n}当然是同一组态，并且 d^5(八面体）$\equiv d^5$(四面体)。

图9.5表示了八面体环境中 d^n 组态的全部能级图。画这些能级图的方法需要作些说明。图中的横坐标和纵坐标不用绝对单位，因为它会把各个图的应用范围仅局限于这样一种情况，即自由离子谱项间的间隔恰好要和图中的那些间隔相匹配，所以能量单位改用电子间排斥参数 B。相应于 d^n 和 d^{10-n}组态的常见自由离子的 B 值放在每个图的上面。此外，还要注意到图是这样画的，使得基态的能量对于全部的 Δ_0值都是零。因此，在基态发生改变的地方，那里所有线的斜率都会急剧变化。必须强调，图中这些“扭折”是人为的，而并不意味着状态的能量真是不连续的。

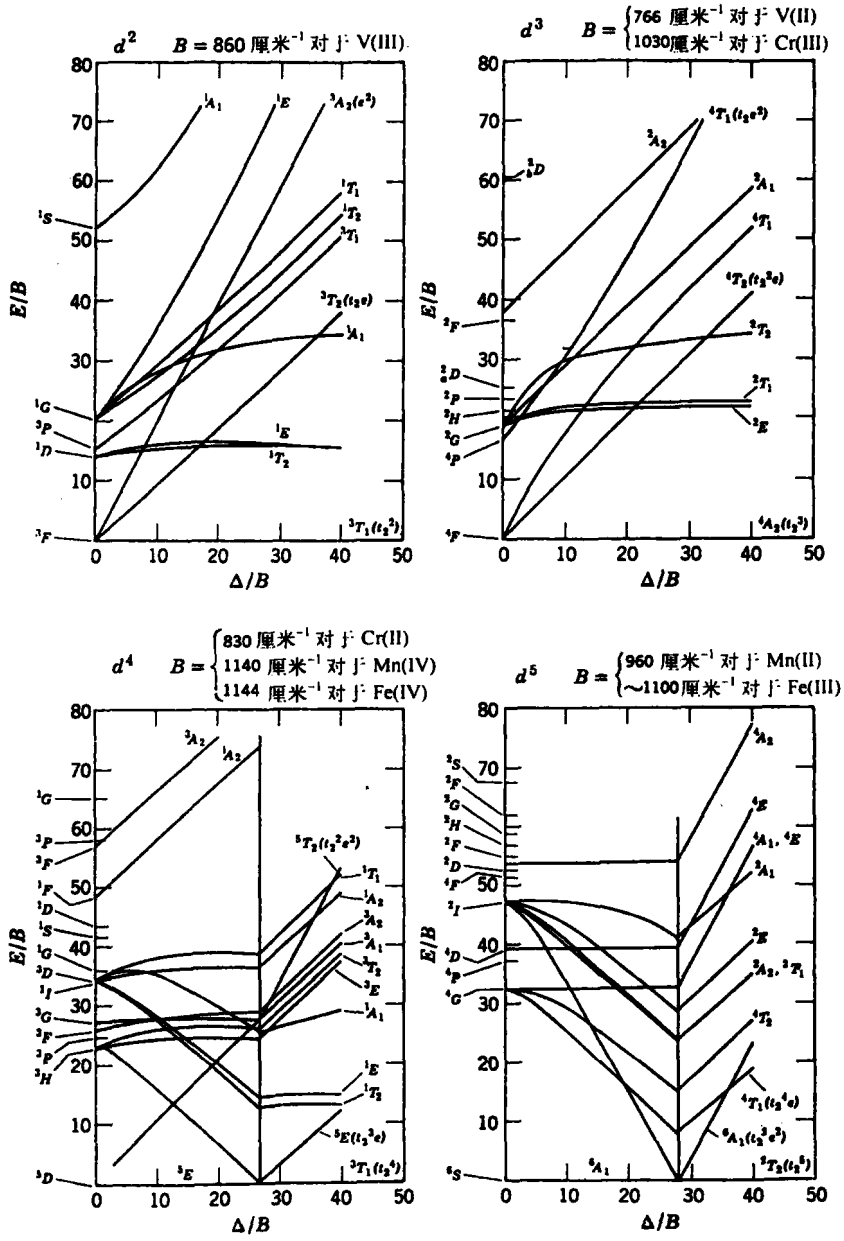


图9.5 在八面体对称中 d^2-d^8 组态的能级图

[根据 *Tanabe* and *Sugano*, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954)].

注：图中 d^6 的图形是正确的，不是常遇到的错误图形。[A. C. Hormann and C. F. Shaw, *J. Chem. Educ.*, **64**, 918 (1987)]

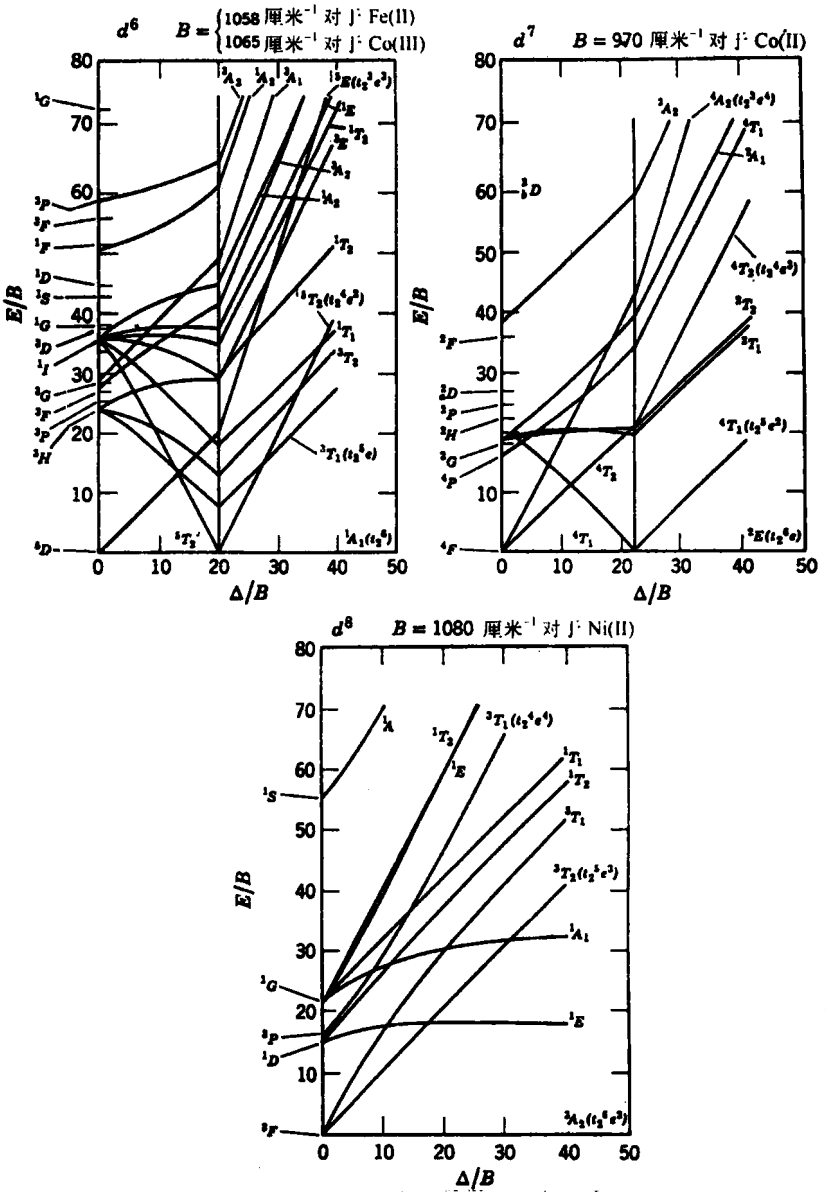


图9.5　（续）

关于较低对称性的能级图

迄今，我们所讨论的只是许多常见的高对称性的情况。已经看到的是，在八面体和四面体对称性中，d 轨道只分裂成两组，因而描述能级图仅需一个参数 Δ_0或 Δ_t。在对称性高、且自由

参数少的情况下，如同上面所看到的，对称性的考虑是非常有益的。当对称性较低时，就有较多的分裂和较多的参数，因而，只从对称性的讨论所能了解到的关于相对能级次序的知识也就比较少。于是，对称性的讨论势必变得难以达到其本身的目的，并且更有必要准备预先建立形式最简单、最方便的计算方程。然而，关于光谱强度大小的解释，特别是吸收谱带偏振作用的解释，正如我们将在9.6节看到的那样，单纯对称性的考虑仍然非常有用。

在配位化合物中，最常见的一种较低对称性是 D_{4h}。这个点群是由平面正方型络合物中围绕金属原子，并直接同金属原子相互作用的原子所组成的，也可以是八面体络合物中的一根四重轴受到拉长或者压缩变形后所形成的，或由反式双取代基八面体络合物如反式-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$所形成。我们将以这个点群作为讨论的例子，来说明当对称性低于立方对称性时所发生的问题的一般性质。

如表9.3所示，d 轨道形成 D_{4h}群一个表示的基，这个表示包含有不可约表示 A_{1g}，B_{1g}，B_{2g} 和 E_g。参考 D_{4h}的特征标表，我们能得到更明确的知识，即 d 轨道按下列方式同这些表示相对应：

A_{1g}：d_{z^2}

B_{1g}：$d_{x^2-y^2}$

B_{2g}：d_{xy}

E_g：d_{xz}，d_{yz}

由于有四种不同对称类型的轨道，就需要三个参数来描述它们之间的能量差。为了找出这四种轨道间的相对能量，有必要知道这些参数的相对值。所以，在构成各个能级图之前，至少必须知道两个 实际数值（或者知道参数中的两个同第三个的比值）。当在同完整的八面体对称性偏差不大的情况下，我们可以假定：由 O_h 的 e_g 能级分裂产生的 a_{1g}与 b_{1g}能级间隔的大小，与 O_h 的 t_{2g}能级分裂出来的 b_{2g}与 e_g 能级间隔的大小差不多；并且相对于原有的八面体环境中 e_g 与 t_{2g}间的能量差 Δ_0来说，这两种能量间隔将是小的。然而，a_{1g}对 b_{1g}和 b_{2g}对 e_g 的相对能量的问题仍然存在。

能级图同络合物的光谱和磁学性质的关系

已经讨论过的这种能级图的最重要应用之一，是用来解释过渡元素的络合物及过渡元素的其他化合物的光谱和磁学性质。关于这些应用的详细讨论，读者可参考几本比较广泛地讨论配位场理论的专著①，但在这里给予扼要的说明是合适的。

在化学环境中过渡金属离子的可见光谱和近紫外光谱，是由于它们的基态到各激发态的跃迁引起的，图9.5的能级图中已表示了这些激发态。根据一级近似中的选择定则，这些跃迁名义上是禁阻的，但在较高级的近似中，由于这些选择定则的失效，这些跃迁出现了（但是是弱跃迁）。关于这些我们在9.6节中更详细地加以讨论。如所预料的，到具有与基态相同的自旋多重性的激发态的跃迁，要比到那些自旋量子数不同的状态的跃迁强几百倍。因此，自旋禁阻跃迁引起的吸收谱带几乎总是弱到用通常的测量方法观察不出来。

① 见附录Ⅸ的读物目录。

观察能级图可直接看出，在所给定的环境下离子会有哪一种类型的光谱。例如，从图9.3能够看出，在一个八面体络合物（像 $[V(H_2O)_6]^{3+}$）中，d^2离子应当有三个自旋允许的跃迁，即由基态$^3T_1$跃迁到较高的状态$^3T_2$，$^3T_1$和$^3A_2$。实验上，分别在～17,000厘米$^{-1}$和～24,000厘米$^{-1}$处观察到两个吸收谱带，如果认为 Δ_0是～21,500厘米$^{-1}$，则可把这两种谱带分别指定为$^3T_1\rightarrow{}^3T_2$和$^3T_1\rightarrow{}^3T_1$的跃迁。可以预期，在这个 Δ_0值，$^3T_1\rightarrow{}^3A_2$跃迁具有比前二者更高的能量，但尚未具体地观察到这个跃迁。

作为另一个例子，让我们来考虑四面体环境中的 d^7离子 Co(Ⅱ)，例如 $[CoCl_4]^{2-}$。其能级图与八面体络合物中 d^3离子的相同，并从图9.5的观察，可预期有三个自旋允许的谱带。同样只在～5,500厘米$^{-1}$和～14,700厘米$^{-1}$处观察到两个谱带。根据能级图得知，必须把这两个谱带分别指定为$^4A_2\rightarrow{}^4T_1$（F）和$^4A_2\rightarrow{}^4T_1$（P）的跃迁，且还可以预言$^4A_2\rightarrow{}^4T_2$的跃迁应当在3,000～3,500厘米$^{-1}$的范围内。在一些其他的四面体络合物中已经观察到这个跃迁，但是相当弱，其原因将在9.6节中讨论。值得注意的是，这里的 Δ_t 只有3,000～3,500厘米$^{-1}$而前面 $[V(H_2O)_6]^{3+}$的 Δ_0则为～21,500厘米$^{-1}$。这样显著的差别是因为有两种效应加在一起。其一是，对于一个特定的金属离子和其配位体所生成的八面体络合物 MX_6，其 Δ_0大约比由它们所生成的四面体络合物 MX_4的 Δ_t 大两倍；其二，对八面体络合物来说，金属的氧化数增加1个单位，会导致 Δ_0提高1.5－2.0倍。

就磁学性质而论，能级图提供了一种简便的解释，就是环境的对称性和环境与金属离子的相互作用强度，怎样决定金属离子在它们所形成的化合物中的自旋多重性。基本上，有两种不同的情况。第一种以八面体的 d^1，d^2，d^3，d^8和 d^9为例，它们的基态是得自其自由离子的最低谱项，与 Δ_0值的大小无关。因此，未成对电子数必须与自由离子相同，即使离子同它的环境是强相互作用，也是这样。第二种，是 d^4，d^5，d^6和 d^7的情况，仅当 Δ_0值到某个临界范围内时，基态才得自其自由离子的最低的谱项；当超过这个临界值时，得自较高的自由离子谱项而自旋多重性较低的状态就降到它的下面，并因此成为基态。所以对第二种情况，我们可以预言，对于环境的微扰效应（以 Δ_0为量度标准）小的络合物及其他化合物，它们具有最大的未成对电子数；相反，若是环境的微扰效应非常强，即大于临界值 Δ_0的化合物，则具有比较少的未成对电子数（少2或少4）。已经发现，这个预言同实验观察的非常一致。虽然对于四面体中的各种 d^n 体系也可以作出类似的预言，但由于真实的四面体体系中 Δ_t 似乎从未超过临界值，所以这种预言不会有多大的实用价值。因此，已知的所有四面体络合物均具有最高可能的自旋多重性。

另一种比较简单的推导方法是，不管给定的 d^n 离子在八面体环境中可能的自旋多重性只有一种还是几种，它并不需要参考任何画出来的能级图。让我们考虑一组单电子 d 轨道，如图9.2所示的一样，这组轨道分裂成一组比较低位的 t_{2g}轨道和一组较高位的 e_g 轨道。当把一个电子放到这组 d 轨道时，必须考虑两种能量。如果这个电子进入 t_{2g}轨道，它应当比进入 e_g 轨道稳定一个 Δ_0值。然而，如果这个电子必须进入已占有一个电子的 t_{2g}轨道，则会有一种排斥能，通常称为成对能 P。假如这个成对能大于 Δ_0，则这个电子将进入 e_g 轨道，虽然这样做事实上还要消耗能量 Δ_0。因此，就可令 Δ_0的临界值等于（近似地）成对能。后者可以从自由离子的光谱数据来估计。

记住这些讨论之后，我们就可以陈述在八面体环境中各种 d^n 组态的 d 电子的大致分布情

况。对于 d^1，d^2和 d^3的情况，电子可以进入 t_{2g}轨道而不需重复占据任何轨道。因此，这些离子分别有一、二和三个未成对电子，而与 Δ_0值的大小无关。对于 d^8和 d^9离子，所有可能的组态分别需要重复占据三个轨道和四个轨道，且最低能量的组态（与 Δ_0的大小无关）总是那些占满了 t_{2g}轨道的 $t_{2g}^6e_g^2$ 和 $t_{2g}^6e_g^3$。因此，在八面体环境中，不管 Δ_0数值多大，d^1，d^2，d^3，d^8和 d^9离子的基态应该有最大的未成对电子数。然而，如下表所示，对于 d^4，d^5，d^6和 d^7离子的电子分布，将取决于 Δ_0和 P 两者大小的比较。表中括号内的数值表示未成对的电子数。

组 态	$\Delta_0<P$	$\Delta_0>P$
d^4	$t_{2g}^3e_g$ (4)	t_{2g}^4 (2)
d^5	$t_{2g}^3e_g^2$ (5)	t_{2g}^5 (1)
d^6	$t_{2g}^4e_g^2$ (4)	t_{2g}^6 (0)
d^7	$t_{2g}^5e_g^2$ (3)	$t_{2g}^6e_g$ (1)

可以看出，所有这些结果与图9.5的能级图所能得出的结论是一致的。

9.5 轨道能量的估计

轨道和状态能量的数值估计根本上是进行量子力学计算的问题。正像第一章中所指出的那样，量子力学本身并不是本书的主题，而且，一般说来，我们确已尝试过避免详细讨论如何求解波动方程，而把重点放在纯粹与对称性有关的波函数性质上面，并且不管它们的明显解析式如何。然而，如果没有各种模型的某种简单的轮廓，而这些模型可以用来计算，并且可以形象化金属离子和它的化学环境间相互作用的本质，那么，关于配位场理论对称性方面的讨论就会是人为的和不满意的。

这里关于计算步骤的讨论是很肤浅的，其目的在于表明几种模型的物理特性。关于原始文献对这个问题的详细处理，和用配位场理论解释过渡金属化学行为的深入讨论，读者可参考附录Ⅸ所列举的出版物。

9.1节已经提到，有三种密切相关的过渡金属络合物的电子结构理论，三者都相当明显地应用了问题的对称性质，但采用了不同的、作为计算离子同其环境间相互作用的基础的物理模型。再说一下，这三种理论是晶体场理论、配位场理论和分子轨道理论。还有一种价键理论，虽然它应用对称性比较不明显，但仍然符合于问题必要的对称性要求。现在，我们要概括一下晶体场和配位场两种理论的处理方法，并说明它们与分子轨道理论的关系。

晶体场理论

这种关于络合物或化合物（象氯化物或氧化物）中金属离子的结晶盐的模型，是一种静电的、点电荷或点偶极的类型。这里是把组成静电场的配位体或金属的近邻视为无结构、无轨道的点电荷。这样就可以研究这个场对位于金属离子 d 轨道中的电子的效应。

群论本身已告诉我们，位于八面体中心的离子，它的单个的 d 电子可以处于两种状态之

一。这两种状态中，一种状态可用两个波函数当中的某一个来表示，或是由这两个波函数线性组合后的某一个波函数来表示，这两个波函数共同形成 O_h 群的 E_g 表示的基；另一种状态或是以三个波函数当中的某一个来表示，或是它们线性组合后的一个波函数，而这三个波函数是 O_h 群的 T_{2g}表示的基。如果我们查阅 O_h 群的特征标表，则可看到波函数 $d_{x^2-y^2}$和 d_{z^2}形成 E_g 表示的基。从而我们可以把这两种波函数视为是可被一个 e_g 电子占有的轨道。类似地，可以假定一个 t_{2g}电子占有 d_{xy}，d_{yz}和 d_{xz}中的一个轨道，因为它们形成了 O_h 群中 T_{2g}表示的基。现在我们就来说明，按照晶体场理论的静电模型，如何估计这些轨道中电子的能量。

我们假定，六个配位体中的每一个，或是象 O^{2-}，F^-，Cl^-，…这样的阴离子，或是象 $N^{\delta-}H_3^{\delta+}$，$O^{\delta-}H_2^{\delta+}$，…这样以其负端靠近阳离子的偶极分子。在无论哪一种情况下，我们可以把阳离子的环境同一组特殊的笛卡尔坐标轴的关系看成如图9.6所示的那样。在考虑（以这种静电模型为基础）如何计算 d 电子的 e_g 和 t_{2g}两状态间能级差的实际数值之前，首先考虑一个较为简单的、定性的问题，即是 e_g 状态或是 t_{2g}状态比较稳定。

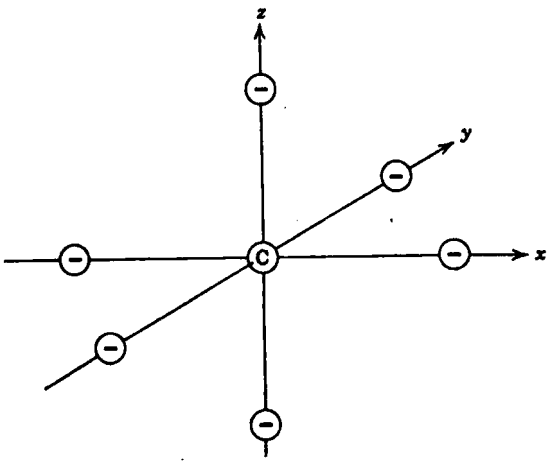


图9.6　一阳离子 C 的静电环境，它的周围被按八面体排列的阴离子或偶极子所包围

群论告诉我们，两个 e_g轨道有相同的能量，且三个 t_{2g}轨道也有相同的能量。因此，我们只需把一个 e_g轨道与一个 t_{2g}轨道比较，就能得到问题的解答。为此，让我们选择 $d_{x^2-y^2}$和 d_{xy} 两个轨道。这些轨道的形状如图9.7中所示，图所示的曲面包围有绝大部分（比如90%）的电子密度。既然电子带有负电荷，而且配位体或者

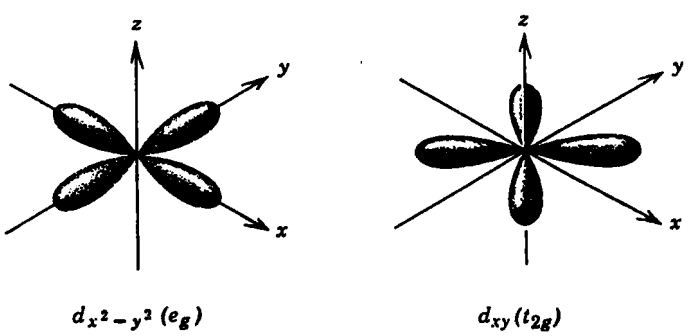


图9.7　表示 $d_{x^2-y^2}$和 d_{xy}轨道（分别代表 e_g 和 t_{2g}两种轨道）同坐标轴有关的简图

是负的，或者对于电子来说可看成是负的，显然，由于静电排斥力，电子在 d_{xy}轨道要比在 $d_{x^2-y^2}$轨道上来得稳定。这两种轨道的电子电荷与位于 z 轴上配位体的电子电荷之间的相互作用总是一样的；但是，在 $d_{x^2-y^2}$轨道上的其他各负配位体区域上所集中的电子电荷比在 d_{xy}轨道上

的其他各负配位体区域上所集中的电子电荷显然要大得多。因此，在定性上我们知道，e_g 轨道的能量比 t_{2g}轨道的能量高，这是就静电模型能正确反映真实情况来说的。

不难理解群论得到的关于 d_{xy}，d_{xz}和 d_{yz}三个轨道的能量必须相等的这个结果的正确性。因为其中每一个轨道同其他两个轨道除它的极大值所在平面不同以外，在形式上是等同的。仅凭观察肯定不能很清楚地知道 $d_{x^2-y^2}$和 d_{z^2}两个轨道具有相同的能量。不过，用下列的论证方法就容易理解这个等同性。从波动力学可知，具有相同的量子数 n（≥3）而 $l=2$的波动方程，只能有5个线性无关的解。但是，开头我们可以先写出无穷多个解，再选择所要求的任何5个线性无关的组合（参看71页）。因此，让我们考虑下列6个 nd 轨道的含角度部分函数：

$$\psi_1' \approx xy \qquad \psi_4' \approx x^2 - y^2$$
$$\psi_2' \approx yz \qquad \psi_5' \approx z^2 - y^2$$
$$\psi_3' \approx xz \qquad \psi_6' \approx z^2 - x^2$$

通常选择这六个函数中的下列五个函数：

$$\psi_1 = \psi_1' \approx xy \qquad \psi_3 = \psi_3' \approx xz$$
$$\psi_2 = \psi_2' \approx yz \qquad \psi_4 = \psi_4' \approx x^2 - y^2$$
$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_5' + \psi_6') \approx 2z^2 - x^2 - y^2 \approx z^2$$

这样我们看到，可以把 d_{z^2}轨道视为 $d_{z^2-y^2}$和 $d_{z^2-x^2}$两个轨道归一化的线性组合。这时 $d_{x^2-y^2}$，$d_{z^2-y^2}$和 $d_{z^2-x^2}$三个轨道在八面体场中的能量显然是相等的，并且如71页所证明的，两个简并波函数任何的线性组合都具有与组成它的组分相同的能量。因此，根据几何的论证可以知道，在八面体场中，d_{z^2}和 $d_{x^2-y^2}$两个轨道是简并的，尽管它们表面上看起来似乎不是那样等同。

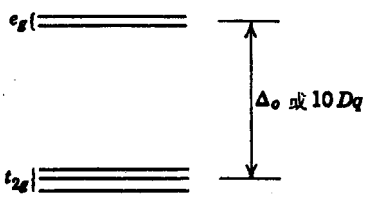


图9.8 在八面体晶体场中 d 轨道的分裂

基于前面的讨论，我们可以画出简单的能级图，图9.8表示 e_g 和 t_{2g}轨道的相对能量。我们知道 e_g 的能级高于 t_{2g}的能级，且用了 Δ_0或$10D_q$ 表示这个差别的大小，这两个符号都是文献中通常使用的。

现在可以考虑，是否能用静电模型来计算 Δ_0值。为此，我们把阴离子配位体设想为点电荷，而把偶极配位体视为点偶极。关于后者，我们还得估计偶极矩的有效值，它应当等于永久偶极矩加上得自金属离子正电荷的诱导偶极矩。最后，还需要金属-配位体间距和关于 d 电子合适的径向波函数和知识。然后就有可能进行 e_g-t_{2g}分裂间隔的计算。事实上，在许多例子中已作过这样的计算。对于偶极配位体，为了得到正确的 Δ_0值，有必要先作出非常不真实的有效偶极矩数值的假定。对于离子配位体，虽然静电模型得到的结果在数量级上是正确的，但比这好不了多少。然而，现在普遍认为严格地采用这种纯静电模型是太简单了，因为在所有情况下，Δ_0值还取决于纯静电相互作用以外的其他相互作用。所以，最好把 Δ_0看作一种唯象的、应决定于实验的参数，而不把它看作应利用晶体场的模型从原理直接计算出来的参数。

必须注意到 d 电子的单电子轨道在八面体场中分裂的另外一个方面。假定我们考虑下面

的 假想 实验。我们用一个均匀分布的、总电荷为$6q$的负电荷同心球壳来包围一个原子或离子。这时这个离子中的十个d电子将具有比原来自由离子的能量E^0较高的能量E_S，这是因为这些电子同外壳的负电荷相互作用的结果。然而，由于电荷分布是球对称的，所以全部的d电子都具有相同的能量。现在假设这个球壳上的总电荷只是在球面上移动并以这样的方式重新分布这些电荷，其结果象把六个以q值为单位的点电荷放到一个八面体的六个顶点上。这种重新分布不会改变d^{10}组态的总能量，并且我们还知道，这时六个电子是在t_{2g}轨道上和四个电子是在e_g轨道上，这两组轨道能量相差Δ_0。图9.9画出了这些关系。为使d^{10}组态在八面体场中的

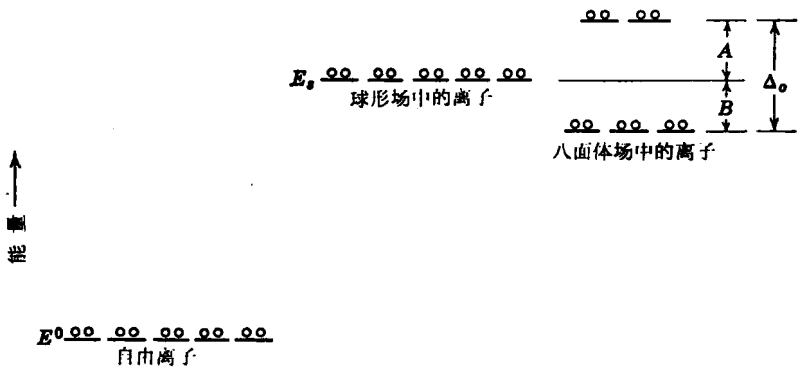


图9.9　d^{10}组态中的电子能量如何受球对称和八面体对称静电场影响的能级图

总能量与它在球对称场中的能量相同，下列方程应当成立：

$$6(E_S - B) + 4(E_S + A) = 10E_S$$

$$A + B = \Delta_0$$

解得

$$3B = 2A$$

因而

$$A = \frac{3}{5}\Delta_0$$

$$B = \frac{2}{5}\Delta_0$$

应当注意的是，这个分裂Δ_0一般为1～3电子伏的数量级，而全部d能级的提高则是20～40电子伏的数量级。因此，时刻要记住晶体场和配位场理论只是把注意力集中到络合物总生成能中一个比较小的方面。

当一个d电子处于由四个阴离子或四个偶极子所形成的静电场中（这四个阴离子或偶极子是按四面体排列的），其分裂图形可根据类似的论证得到。群论告诉我们，自由离子中的五重简并状态在这种情况分裂成一组二重简并的状态E和一组三重简并的状态T_2。参考T_d群的特征标表可以知道，E状态是d_{z^2}或$d_{x^2-y^2}$轨道或者是由这两个轨道线性组合后的一个，而T_2状态是d_{xy}，d_{xz}和d_{yz}中任何一个或者是由它们的某种线性组合后的一个。

为了求出 e 和 t_2轨道的相对能量，让我们把一个四面体络合物放到如图9.10所示的一组坐标轴上。同样，我们可以在任何一个 e 轨道和任何一个 t_2轨道之间进行比较，并且为了使相对的静电能量形象化起见，或许最好还是选择 d_{xy}和 $d_{x^2-y^2}$这对轨道。在这里它们的差别远不如八面体情况显著，但可以看出，定性地说，d_{xy}轨道上的电子比在 $d_{x^2-y^2}$轨道上的电子有较高的势能。假如称 e 和 t_2轨道间的能量间隔为 Δ_t，那么根据与八面体情况完全类似的讨论，可以证明，t_2和 e 轨道的能量相对于它们在总电荷相同的球壳中的能量间的关系，将是象前面图9.2所示的一样。

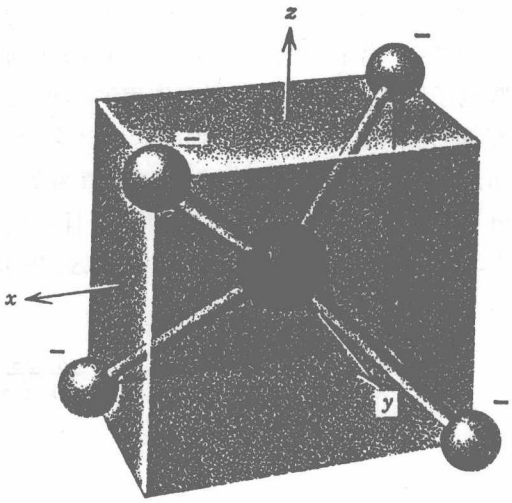


图9.10 一个阳离子的静电环境，它的周围被按四面体排列的阴离子或偶极子所包围

值得注意的是，在纯静电的晶体场近似范围内，当写出 Δ_0和 Δ_t 的详细表示式时，可得到这样的结果，即对于相等的电荷和相等的金属-配位体间距，这两个量 Δ_t 和 Δ_0的比值是

$$\Delta_t/\Delta_0 = 4/9$$

如前面提到的，用这种模型所计算出来的绝对值即使很不准确，但这个比值与实验大体是一致的。

配位场理论

这是一种修改的晶体场理论，这里我们扬弃了关于部分充满电子的壳层是由纯粹 d 轨道组成的假定，而代之以允许有金属 d 轨道和配位体原子轨道之间的重叠。

各方面的证据表明，即使在那些可以指望是典型离子型结合的络合物中，如象六氟络合物 CoF_6^{3-}和水合离子 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$，金属和配位体的重叠虽小，但达到了有意义的程度。例如，从电子顺磁共振和核磁共振研究中所得到的直接证据是，在配位体分子的原子核上具有一定值的“d”电子自旋密度，而事实上的确存在着电子向配位体轨道中的离域作用。根据一个“d”电子，在像 MnF_2中的 MnF_6^{4-}和 $IrCl_6^{4-}$等络合离子的配位体原子轨道上，所耗费的时间数据估计，每个配位体原子为～2－5%。由此可得出结论：“d”轨道大约只具有80±10%的 d 轨道特征和10～30%的配位体轨道特征。同这些观察相当一致的事实是，络合物中电子间静电排斥能导致 d^n 组态的不同谱项间能量差，只是它们在自由离子中的～70%。

对金属和配位体轨道间相互重叠的认识必然得出两个实际结论。第一，我们放弃了使用单纯的 d 波函数并根据纯点电荷静电模型对轨道分裂进行先验性计算的全部希望。至于“d”轨道能量的静电表示式，就它们的普遍形式来说仍然有效，但是晶体场参数、配位体的有效电荷或有效偶极、金属－配位体间距和 d 轨道波函数的径向部分，现在则失去其真正的物理意义，并且必须把它们视为虚构的、可调的参数。

第二，在构成 d^n 组态能级图的时候，我们必须使各种自由离子谱项间的间隔成为可调的静电排斥参数的函数，而不是简单地把它们当作在自由离子的数值。象在图9.5的那些实际能级图是按照这样的谱项间隔来说明的，即自由离子谱项的间隔大约等于光谱上观察到的自由气体离子谱项间隔的75%。

同分子轨道理论的比较

分别对八面体和四面体络合物两个分子轨道能级图（图8.14及图8.11）的观察就可知道，用晶体场和配位场处理络合物的电子结构是如何同分子轨道处理提供的完整图形相适应的。位于能级图中央的 e_g 和 t_{2g}轨道（八面体的）或 e 和 t_2轨道（四面体的）主要是由金属离子的 d 轨道贡献的。而且，比这两种轨道能量低的全部分子轨道都被来自配位体轨道的电子所填充，而且这些现在被“配位体”电子占据的分子轨道，实际上主要是由原来的配位体轨道所组成。e 和 t_2轨道所包含的电子都是原来未络合的金属离子中纯粹 d 轨道的电子。

晶体场和配位场两种理论只用以处理络合物的某些性质，这些性质是直接由原来占有金属离子 d 轨道的那部分电子产生的。由于这些轨道是络合物的分子轨道 e 和 t_2的主要母体，所以，把分子轨道 e 和 t_2看成好象它们只不过是分裂了金属 d 轨道（晶体场理论）或者是分裂了的并有点稀释的金属 d 轨道（配位场理论），不是不合理的。然而，这一观点显然只能是一种近似——实际上，是一种比较粗略的近似。但是，若能富有经验地选择一个或多个容易处理的参数（至少是分裂能，或许也可以是电子间排斥能和自旋-轨道偶合常数），则这种近似对某些目的来说还是有很大的实际效用。特别是，它相当适合于解释只有“$d-d$”跃迁的电子光谱，并且当未成对电子只占据“d”轨道时，用它来解释磁的行为也是相当好的。然而，晶体场和配位场理论是拘泥于形式的，它们任何时候都不能给出关于络合物整个电子结构的完全而准确的描述。

9.6　选择定则和偏振作用

在5.3节中，曾讨论过一般对称性对电磁辐射与偶极相互作用所引起跃迁的各种限制。这里要寻求这些限制同配位场中金属离子上电子跃迁的特殊关系。

中心对称络合物，振动-电子偶合

在具有中心对称的络合物中，由 d^n 组态生成的全部状态都有原来 d 轨道固有的 g 特征。由于偶极矩向量属于奇表示，而两个 g 函数的直积决不会形成任何的 u 表示，所以，诸如 $\int\psi_g' x\psi_g d\tau$ 这样的积分都为零。基于这一点，我们可以预期，在八面体中由 d^n 组态生成的各状态间跃迁的吸收强度将为零。然而，事实上的确发生了这类跃迁，不过吸收谱带只是所预期的对称性允许的电子跃迁强度的～10^{-3}倍。因此，上面的预期基本上是正确的，但与此同时，显然还存在某种尚未注意到的、对强度有贡献的机理。

根据范夫利克的看法，通常认为这种机理是一种所谓的振动-电子偶合——即 振动 波函数和 电子 波函数之间的一种偶合。从定性的意义上来说，我们可以认为，络合物的某些振动

使八面体发生畸变，以致当发生振动时会破坏八面体的对称中心。于是 d^n 组态的各状态不再严格保留其 g 特征，跃迁就成为“弱允许的”。图9.11示出了八面体的两种振动模型的近似性质，它显然破坏了八面体的对称中心。

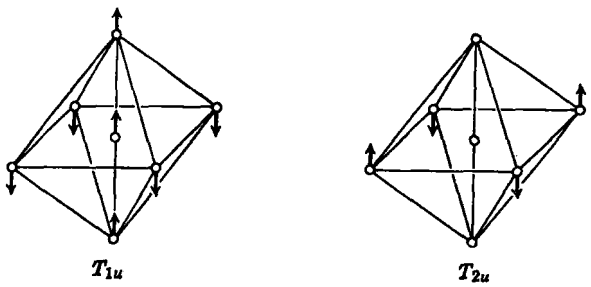


图9.11 八面体分子 AB_6 的两种正则振动，在振动过程中原子的位移破坏了对称中心。还有另一种具有相同性质的 T_{1u} 振动，图中没画出来

用群论的方法能很有效地处理振动-电子偶合的现象。如在第十章中将要证明的，一个分子的振动波函数可以写成许多个别的振动方式——称之为正则方式的波函数的乘积。对于一个非线型的、由 n 个原子组成的分子有 $3n-6$ 正则方式。就是说，我们能够把总的振动波函数 ψ_v 表为 $3n-6$ 个正则方式的波函数的乘积，即

$$\psi_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \psi_i$$

第十章中会进一步证明，当每一个正则方式处于基态时，每个 ψ_i 是全对称的，因而 ψ_v 也是全对称的。倘若用一个量子数来激发其中某个正则方式，于是相应的 ψ_i 就不再是全对称的了，而是属于其他的不可约表示，比如 Γ_i，因此整个振动波函数 ψ_v 也就属于表示 Γ_i。第十章阐明了如何得到正则方式的第一激发态所属表示的简单方法。本节要引用这些方法的结果，而不加以证明。

在一级近似的范围内（通常是一种相当好的近似），一个分子的总波函数 Ψ 可以写成电子波函数 ψ_e，振动波函数 ψ_v 和转动波函数 ψ_r 的乘积

$$\Psi = \psi_e \psi_v \psi_r$$

然后假设整个波函数中这些因子间都是相互无关的，这样就毋需解一个大的波动方程

$$\mathscr{H}\Psi = E\Psi$$

而使我们能够来解下列三个较简单的方程：

$$\mathscr{H}\psi_e = E_e\psi_e$$
$$\mathscr{H}\psi_v = E_v\psi_v$$

$$\mathscr{H}\psi_r = E_r\psi_r$$

并且把总能量写成电子的、振动的和转动的能量的简单和，即

$$E = E_e + E_v + E_r$$

当然，这只不过是一种近似。虽然它解决许多问题，但其局限性之一是不能解释如上所述的、在中心对称的环境中 d^n 组态各状态间、具有弱的但有一定强度的跃迁。

解决这个困难的办法是放弃 ψ_e 和 ψ_v 完全无关的假定，但仍保留 ψ_r 同其他两种波函数无关的近似。因此，我们所要考虑的积分值就不是

$$\int \psi_e' x \psi_e d\tau$$

而应该是

$$\int (\psi_e'\psi_v')x(\psi_e\psi_v)d\tau$$

根据对称性的讨论容易证明，后者一般不为零。首先我们注意到，如果假定在低状态 $\psi_e\psi_v$，分子是处在它的振动基态，则 ψ_v 是全对称的，我们就可以不去管它。然后我们的问题是来决定，是否具有振动波函数属于这种表示，即虽然 $\psi_e' x\psi_e$ 直积的表示中不含有全对称的表示，但 $\psi_e'\psi_v' x\psi_e$ 却含有全对称的表示。一旦这个条件得到满足，则跃迁就是振动-电子允许的。根据5.2节的结果，假若存在任意一个正则方式，它的第一激发态 ψ_v' 属于由 $\psi_e' x\psi_e$ 所形成的表示的一个，则上式积分值就不等于零。

让我们举一个简单例子来说明这个做法。例如 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 离子，它的基态 ψ_e 是按照 $^1A_{1g}$ 变换的。它的两个自旋相同（$S=0$）的激发态属于 T_{1g} 和 T_{2g}。在 O_h 群中，坐标 x，y，z 共同形成 T_{1u} 表示的一个基。因此，对于 $^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{1g}$ 跃迁，直积 $\psi_e'(x, y, z)\psi_e$ 的表示如下：

$$\begin{aligned}\Gamma[\psi_e'(x,y,z)\psi_e] &= T_{1g}\times T_{1u}\times A_{1g}\\ &= T_{1g}\times T_{1u}\end{aligned}$$

这个可约化为

$$A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$$

因此，如果有任何一个正则振动，它的第一激发态是属于这四个表示中的任意一个，就会有非零强度的积分。根据第十章的办法，不难发现，八面体型分子 AB_6 的正则方式的对称性是

$$A_{1g}, E_g, 2T_{1u}, T_{2g}, T_{2u}$$

因此，虽然单纯的电子跃迁 $^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{1g}$ 是禁阻的，但若在电子跃迁的同时又有正则方式的对称性为 T_{1u} 或 T_{2u} 的振动激发，则这类跃迁是允许的。

类似地，对 $^1A_{1g}\rightarrow{}^1T_{2g}$ 跃迁也有

$$\begin{aligned}\Gamma[\psi_e'(x,y,z)\psi_e] &= T_{2g}\times T_{1u}\times A_{1g}\\ &= T_{2g}\times T_{1u}\end{aligned}$$

$$= A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$$

因此，如果在$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$电子跃迁的同时，只要同时有$T_{1u}$或$T_{2u}$的振动激发，则这个跃迁是允许的。

振动-电子的偏振作用

我们知道，光的电向量的振动方向在八面体络合物中是没有差别的，因为x，y和z方向在分子的对称操作的作用下可相互转换，在这个意义上它们是等价的。然而，在较低对称性的络合物中，x，y和z不全是属于相同的表示，于是遇到了 偏振 现象。

假设我们在光源和样品之间放一个起偏振棱镜。如果样品是一个单晶，其中所有的分子相对于晶轴都具有相同的取向，那么我们可以这样来取向晶体，使得光的电向量方向对应于分子坐标系中x，y或z的方向。于是，只有一种或两种取向才可能发生某种跃迁，而不是全部三种取向都会发生。

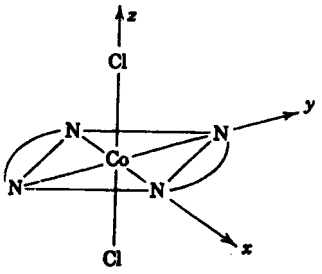


图9.12 简图示出一组参考坐标轴上的反式二氯双乙二铵钴（Ⅲ）离子

让我们以一个反式取代基的八面体络合物，如反式二氯双乙二胺钴（Ⅲ）为例。我们用带有一组坐标轴的图9.12画出这个络合物的简图。虽然这个对称性不再是立方的，但仍然有一反演中心，这就使得在只有振动-电子偶合的情况下，$d-d$跃迁才会有一定的强度。由于只有分子中直接围绕钴离子及包括钴离子本身那一部分的各种振动，才会有希望同金属离子的电子波函数发生某种可察程度的相互作用，因此，我们仅把注重力集中到反式［$CoCl_2N_4$］基团（它具有局部D_{4h}对称性）的所有正则振动上。第十章将告诉我们这个部分的各种正则方式的第一激发态具有如下的对称性：

$$2A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, 2A_{2u}, B_{1u}, 3E_u$$

对于反式二氯络合物，它的基态如同在真正的八面体中一样是$^1A_{1g}$状态，但其激发单重态$^1T_{1g}$和$^1T_{2g}$将如下分解（见附录ⅡB的相关表）：

$$T_{1g}: A_{2g} + E_g$$
$$T_{2g}: B_{2g} + E_g$$

因此，就电子状态的对称性而言，从基态到激发态可能的跃迁有如下几种类型：

1. $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$
2. $A_{1g} \rightarrow B_{2g}$
3. $A_{1g} \rightarrow E_g$

对这些跃迁，我们得到如下关于纯粹电偶极矩积分所属表示的结果：

	$A_{1g}\rightarrow A_{2g}$	$A_{1g}\rightarrow B_{2g}$	$A_{1g}\rightarrow B_g$
$\int\psi_e^{\prime}z\psi_e d\tau$	A_{1u}	B_{1u}	E_u
$\int\psi_e^{\prime}(x,y)\psi_e d\tau$	E_u	E_u	$A_{1u}+A_{2u}+B_{1u}+B_{2u}$

将这些结果同上面列出的正则振动第一激发态的对称性比较，立刻可以断定有下列几种跃迁的偏振作用：

跃　迁	具有振动-电子偶合的偏振作用	
	z	(x, y)
$A_{1g}\rightarrow A_{2g}$	禁　阻	允　许
$A_{1g}\rightarrow B_{2g}$	允　许	允　许
$A_{1g}\rightarrow E_g$	允　许	允　许

这些结果实际上已用来分析实验数据。山田等人①对反式 $[Co(en)_2Cl_2]Cl\cdot HCl\cdot 2H_2O$ 的观察结果示于图9.13中。从图中可看到有三个吸收区域。从～27,000至～40,000厘米$^{-1}$左右未出现有意义的偏振吸收。在～22,000厘米$^{-1}$处有一强的偏振谱带，对平行于 z 轴的光没有这种吸收，而只对垂直于 z 轴的光才有这种吸收，同时在～16,000厘米$^{-1}$处也有一个谱带，虽然这个谱带强度对两种方向的偏振作用表现有所不同，但这两种显然都是存在的。以上分析的各种结果允许我们对这些观察提出一种简单的解释。既然 $A_{1g}\rightarrow E_g$ 跃迁在 z 和 (x, y) 两种方向是振动-电子偶合允许的，而 $A_{1g}\rightarrow A_{2g}$跃迁在 z 方向是振动-电子偶合禁阻的，故可分别把～16,000和～22,000厘米$^{-1}$两个谱带指定为跃迁到 T_{1g}状态（属于 O_h 对称性）的两个组分 E_g 和 A_{2g} 的跃迁。另方面，可以把高于～27,000厘米$^{-1}$的宽谱吸收指定为从基态 A_{1g}到来自 O_h 中 T_{2g}状态的两个组分 E_g 和 B_{2g}的不可分辨的跃迁。这些谱线的解释首先是巴耳豪森和莫菲特②给出的，他们还指出，从独立进行的计算和实验证据会得到我们所预期的结果，即激发态的能级次序和为了解释偏振数据而假定的次序是一致的。

非中心对称的络合物

当络合物甚至在它的平衡构型时也缺乏对称中心时，则就单纯电子波函数的变化来看，“$d-d$”跃迁是允许的。虽然吸收谱带的宽度表明，电子的跃迁仍伴随着振动的变化，但这些振动变化本身对跃迁的发生不是主要的。可以认为，由于在非中心对称的配位场中使得 d 和 p 轨道可能混合，因此通过这种混合方式改变了 d 波函数以致“d^n”组态的各种状态不再具有严格的 g 特征。在151页已经说明了在四面体场中 p 轨道和 d_{xy}，d_{xz}和 d_{yz}轨道同属于 T_2表示，并且这两组 T_2轨道中的任一个（它们可由过渡金属原子的若干个价层原子轨道所形成的轨道当

① S. Yamada et al., *Bull. Chem, Soc. Japan*, **25**, 127 (1952); **28**, 222 (1955).

② C. J. Ballhausen and W. Moffitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 178 (1956).

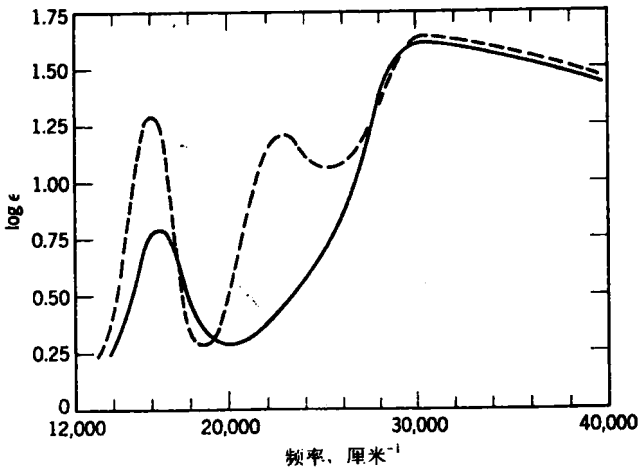


图9.13 反式 $[Co(en)_2Cl_2]$ 的二色性图［选自山田等关于反式 $[Co(en)_2Cl_2]Cl\cdot HCl\cdot 2H_2O$ 的文章］实线表示平行于（或几乎平行于）Cl—Co—Cl 轴的偏振光光谱，虚线表示垂直于 Cl—Co—Cl 轴的偏振光光谱

中得到）在一定程度上都必定具有 p 和 d 特征。于是，如果金属离子"d^n"组态的两个不同电子状态含有不同大小的 p 特征，那么从一个状态到另一状态的跃迁将多少是 $d\rightarrow p$ 或 $p\rightarrow d$ 的跃迁。因为 d 轨道对反演为偶，而 p 轨道却为奇①，所以这种跃迁即使在自由原子中也是完全允许的。存在这种混合的真实程度和这种跃迁所产生的强度，当然要用明显的波函数来计算，但是，依照这个方式仅从对称性的考虑就能告诉我们，对一种特定的跃迁是否果真可能达到一定强度。

作为第一个例证，让我们考虑在 Co(Ⅱ) 的四面体络合物中光的跃迁。它的基态是属于四面体点群 T_d 的 A_2表示，并且还有两个属于 T_1对称性和一个属于 T_2对称性的激发态。从 T_d 的特征标表可以知道，x，y 和 z 形成 T_2表示的基。于是，对于所有 $A_2\rightarrow T_1$跃迁，强度积分应当形成在直积 $A_2\times T_1\times T_2$中的各种表示并可约化如下：

$$A_2 \times T_1 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

因为这里存在有 A_1表示，所以单独用电子波函数的对称性就可得到 $A_2\rightarrow T_1$跃迁是允许的。对于 $A_2\rightarrow T_2$跃迁，我们必须考虑直积 $A_2\times T_2\times T_2$，这可约化如下：

$$A_2 \times T_2 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2$$

由此可以看出，用单纯电子波函数的对称性，则 $A_2\rightarrow T_2$跃迁是禁阻的，并且无论其强度如何，都应归于振动-电子相互作用的结果，不出所料，已经发现了 $A_2\rightarrow T_2$跃迁，但其强度比起已经研究过的体系〔例如 ZnO 中的 Co(Ⅱ)〕中的 $A_2\rightarrow T_1$跃迁小10至100倍。

① 这里"偶"和"奇"就是指 g 和 u 特征——译者注。

电子允许跃迁的偏振作用

正象具有振动-电子允许的跃迁一样，业已发现，在所有笛卡儿坐标轴不等价的对称群（非立方对称群）中，一般说来，只对具有一定方向的入射光的电向量才允许有某些类型的跃迁。理论上和实验上均已经研究过这种现象的一类化合物是象三（乙酰丙酮基）M(Ⅲ)和三（草酸根）M(Ⅲ)络合物等这样一类三螯形化合物。在这些络合物中，六个配位原子形成一个近似八面体的排列，但真正的分子对称性只是D_3。因为这些分子没有对称中心，可以预期纯粹电子的选择定则将是占主要的。

对于三（草酸根）Cr(Ⅲ)离子，$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$，它的电子状态是当O_h对称性降低到D_3时，由O_h对称性的络合物的各种状态所分裂出来的。从附录ⅡB的相关表可以看到，O_h与D_3各种状态的相互关系如下：

O_h	D_3
A_{2g}	A_2　（基态）
T_{1g}	A_2+E
T_{2g}	A_1+E

因此在D_3对称性中，我们需要知道下列几种跃迁类型的偏振作用：$A_2\rightarrow A_1$，$A_2\rightarrow A_2$和$A_2\rightarrow E$。注意到D_3特征标表中z是属于A_2表示，(x, y)是属于E表示，于是我们得到下列的关于这些跃迁的电偶极矩积分所形成的各种不可约表示：

	$A_2\rightarrow A_1$	$A_2\rightarrow A_2$	$A_2\rightarrow E$
$\int\psi_e' z\psi_e d\tau$	A_1	A_2	E
$\int\psi_e'(x,y)\psi_e d\tau$	E	E	A_1+A_2+E

因此选择定则是

跃　迁	入射光的偏振作用	
	z	(x, y)
$A_2\rightarrow A_1$	允　许	禁　阻
$A_2\rightarrow A_2$	禁　阻	禁　阻
$A_2\rightarrow E$	禁　阻	允　许

可以看到，这些确实是很有用的选择定则。另一方面，我们可以假定，只要考虑六个配位的氧原子，金属离子环境的对称性已经可以作为满意的近似。于是在这种情况下，对称性应当是具有反演中心的D_{3d}，因而跃迁应受振动-电子的选择定则支配。当满足了这些定则，那么发现所有跃迁是振动-电子偶合允许的。因此，偏振作用的实验研究会提供关于正确的有效对称

性和选择定则很清楚的证据。这方面的研究已有报道①，并且明确地指出，所服从的选择定则就是上面得到的在 D_3对称性中单纯电子跃迁的那些定则。

9.7 双 值 群

在9.3节已证明了在转动角为 α 的对称操作下，以具有角动量量子数 l（或 L）的轨道或状态波函数为基，所形成表示的特征标是

$$\chi(\alpha)=\frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\alpha/2} \tag{9.3-2}$$

而且已把这个式子应用到各种类型的单电子波函数，例如 s，p，d，f，g 和由整数值量子数 L 所表征的各种罗素－桑德斯谱项的波函数中。

然而，在许多引人感兴趣的情况中，我们或许需要决定完全由总角动量 J 所表征的一个状态的分裂情形。事实上，这只对很重的元素（例如稀土离子）才是重要的，这些离子不能用特定 L 值的状态，因为 J 值不同的各个自由离子的状态已经被比晶体场分裂能大得多的能量所分开。

因为 $J=L+S$，而对于带奇数电子的离子，它的 S 是半整数的，从而 J 也应当是半整数。对于 J 是整数的状态，只要在上式中用 J 代替 l 就可得到特征标。然而，当 J 是半整数时就发生了困难。我们知道转动2π 是一个恒等操作，因此下式应当成立

$$\chi(\alpha)=\chi(\alpha+2\pi)$$

不难看出，当 L 或 J 为整数时这个式子是对的。但是，当 J 是半整数时就有

$$\begin{aligned}\chi(\alpha+2\pi)&=\frac{\sin\left(J+\frac{1}{2}\right)(\alpha+2\pi)}{\sin(\alpha+2\pi)/2}=\frac{\sin\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\alpha+2\pi\right]}{\sin[\alpha/2+\pi]}\\&=\frac{\sin\left(J+\frac{1}{2}\right)\alpha}{-\sin\alpha/2}\\&=-\chi(\alpha)\end{aligned}$$

既然表示的特征标必须是唯一确定的，所以我们看到当 J 是半整数时，由上述步骤所得到的特征标不可能属于真实表示。

为避免这个困难，贝特提出了一种简单的方法。我们引入他建议的这种虚构（数学上是可能的但没有物理意义），即把转动2π 看成是一种对称操作但不是一种恒等操作。于是我们用这个新的操作（称它为 R）跟全部转动操作的乘积来加大任何平常的转动群。因而这个新群所包

① T. S. Piper and R. L. Carlin, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1809 (1961)。这些作者还给出 Ti、V、Mn、Fe 和 Co 等三价离子的草酸根络合物的选择定则和实验数据。

含的对称操作为原来简单转动群的两倍，并有比原来更多的类和表示（虽然不是恰为两倍）。这个新群称为 双值群。

在作各种乘积 $C_n^m R$ 和 RC_n^m 的时候，首先注意到绕同一个轴的两个转动操作是可交换的，结果有 $C_n^m R = RC_n^m$。若 $n=2$，则有 RC_2，它是一种特殊情况，因为

$$\chi(\pi) = \chi(3\pi) = 0$$

关于其他任何角，即 $m2\pi/n$ 的转动，不难证明下列等式一般是成立的：

$$\chi(m2\pi/n + 2\pi) = \chi[(n-m)2\pi/n]$$

为了计算 E 和 R 的特征标 $\chi(0)$ 和 $\chi(2\pi)$，我们必须计算一个不定式的极限，因为当 $\alpha \to 0$或 $\alpha \to 2\pi$ 时

$$\frac{\sin\left(J+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\alpha/2} \to \frac{0}{0}$$

容易用洛毕达法则计算这个式子，结果是

$$\chi(0) = 2J+1$$

$$\chi(2\pi) = \begin{cases} 2J+1 & \text{当 } J \text{ 是整数} \\ -(2J+1) & \text{当 } J \text{ 是半整数} \end{cases}$$

当我们计算了双值群全部新的操作 $C_n^m R$ 的特征标之后，再按照与简单群相同的规则，即相同特征标的全部操作属于一类，把这些新的操作归类。由此，一般说来，双值转动群有如下几类：

(1) E

(2) R

(3) C_2和 C_2R

(4) C_n 和 $C_n^{n-1}R$

(5) C_n^m 和 $C_n^{n-m}R$

然后用熟悉的规则，即不可约表示的数目等于它的类的数目，且各个不可约表示维数的平方和必须等于群的阶，我们就能决定不可约表示的数目和维数。

为了阐明这个步骤，让我们考虑 D_4群及其相应的双值群 D_4'。D_4的八个操作是 E，C_4，C_4^3，C_2，$2C_2'$和$2C_2''$。根据上面得到的结果，D_4'的十六个操作可排成下列几类：

E	R	C_4	C_4^3	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$
		C_4^3R	C_4R	C_2R	$2C_2'R$	$2C_2''R$

既然有七类，就必须有七个不可约表示，并且它们的维数 l_i 须满足方程

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 + l_6^2 + l_7^2 = 16$$

容易使自己信服，满足该方程的正整数的唯一组合是1，1，1，1，1，2，2，2。因此，双值群D_4'有四个一维，三个二维的不可约表示。

双值群对于过渡金属络合物是非常重要的。在附录Ⅴ中我们列出了相应于简单转动群D_4和O的双值群D_4'和O'的特征标表。应当注意到这些表的几个特性。首先，有两种标记表示的体系，一种是修改了的用于简单群的慕利肯体系，在这个体系中我们用了带撇的慕利肯符号；另一种是贝特原用的体系，在那里我们用了一组带顺序指标的Γ_i。其次，要注意的是双值群表示中包含了简单群的全部表示。无论什么时候用具有一整数值的角动量l，L，S或J的波函数来构成一个表示，它将或是这些双值群表示之一，或就是可约化为它们之和。换句话说，当所用的角动量量子数是整数时，我们不必要有双值群。可是，当角动量量子数s，S或J是半整数时，我们会得到一个简单群所没有的新表示，或可约化成只是这些新的不可约表示之和的一个表示。值得注意的是，所有这些新表示的维数都是偶数2，4等等。因此，体系的全部波函数必须至少是双重简并的。这是克雷默定理的一种表示形式，也就是在没有外磁场的情况下，对于具有奇数电子的体系，即使低对称的环境解除了所有其他的简并度，但其自旋简并度总是一定不变的。

可用通常的方法得到双值群表示的直积，并约化为不可约表示的和。

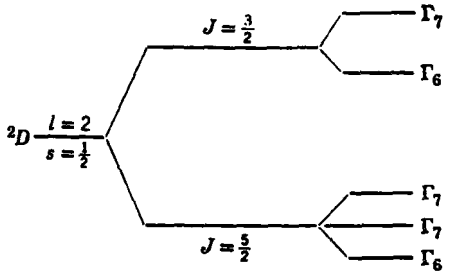
为阐明双值群的应用，让我们考虑几个例子。假设在平面型络合物中有一带一个d电子的离子。Cu(Ⅱ)和Ag(Ⅱ)(实际上它们带有一个正电子，但除能量差一符号外，其行为类同一个电子)的络合物可用来代表这种情况的真实例子。上述两例都会有J值为$l\pm\frac{1}{2}=2\pm\frac{1}{2}$，即$J=\frac{3}{2}$和$J=\frac{5}{2}$的两种状态，用方程(9.3-2)，我们发现它们形成如下的不可约表示的基：

D_4'	E	R	$2C_4$	$2C_4R$	$2C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$
$\Gamma_{3/2}$	4	-4	0	0	0	0	0
$\Gamma_{5/2}$	6	-6	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

可用标准的方法把这些表示约化为

$$\Gamma_{3/2}=\Gamma_6+\Gamma_7$$
$$\Gamma_{5/2}=\Gamma_6+2\Gamma_7$$

我们所用过的步骤应特别适合于Ag(Ⅱ)的情形，这是因为在自由离子中它有非常大的自旋—轨道偶合，故其两个不同J值状态已经相当分开了。于是就能画出如下式样的能级图：



这个图说明了在 D_{4h}对称性的环境中，两个 J 状态应如何进一步分裂。

假如自旋-轨道偶合相对较小，我们就要先考虑^2D 状态在所处环境中的分裂，然后考虑所得到的状态由于自旋-轨道偶合引起的进一步分裂。为此，我们首先应用 D_{4h}的特征标表，得出^2D 状态分裂成 A_{1g}，B_{1g}，B_{2g}和 E_g。容易看出，D_{4h}的这些表示分别对应于 D_4群的 A_1，B_1，B_2和 E，而在 D_4'群中则分别对应于 Γ_1，Γ_3，Γ_4和 Γ_5。这一分析已经处理了轨道部分波函数[参看9.2节，特别是方程（9.2-1)]。对于方程（9.2-1）中的自旋部分 ψ_s，我们以自旋角动量 $s=\frac{1}{2}$的自旋波函数为基，可得双值群 D_4'的表示。应用上面所给的公式，不难得到

D_4'	E	R	$2C_4$	$2C_4R$	$2C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$
$\Gamma_{1/2}$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0

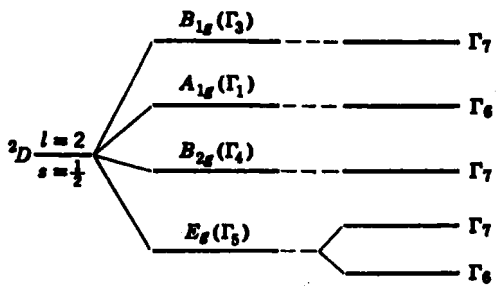
故

$$\Gamma_{1/2}=\Gamma_6$$

现在，为求得由两个其他波函数相乘而产生的波函数的表示，我们必须得到两个波函数直积的表示。这个直积表示的特征标，是两个波函数的表示特征标的乘积。因此，由 D_4'的特征标表可得如下结果

$$\Gamma_1\times\Gamma_6=\Gamma_6$$
$$\Gamma_3\times\Gamma_6=\Gamma_7$$
$$\Gamma_4\times\Gamma_6=\Gamma_7$$
$$\Gamma_5\times\Gamma_6=\Gamma_6+\Gamma_7$$

当然，最后这个结果与前面得到的一样。就单纯的对称性考虑而言，用哪一种方式得到它们是无关紧要的。然而，如预计到 $J=\frac{3}{2}$和 $J=\frac{5}{2}$两种自由离子状态间的分裂大于由环境引起的分裂时，通常应采用第一种方法；而当我们预计到由环境引起罗素-桑德斯谱项^2D 分裂比自旋-轨道偶合引起的分裂大得多时，则应采用第二种方法。在后一种情况下，可以把一个电子的能级图看成如下面的图形：



在这个例子中，轨道的相对次序多少是有点任意的。在特殊的情况下，只有通过解一个适当的波动方程才能定出其真实的次序，但是关于求得的波函数类型和各类型的数目，应该和这个图相对应。

习 题

9.1 按照降低对称性的方法，采用子群 C_{2v} 来证明图9.3中的相互关系。

9.2 选择 T_d 的一个合适子群，并用降低对称性的方法证明图9.4。

9.3 从一组(5.3－3)类型的积分可得到磁偶极矩允许跃迁的选择定则和偏振作用，积分中跃迁矩算符与转动 R_x，R_y 和 R_z 具有相同的对称性。磁偶极矩历程比电偶极矩历程要弱几个数量级，但是在中心对称的情形下(那里电偶极矩的 $d-d$ 跃迁是禁阻的)，需要把磁偶极矩和振动-电子偶合的两种历程加以考虑来解释弱谱带。试求出反式 $[Coen_2Cl_2]^+$ 的偶极矩的各种偏振作用。它们是否同观察的一致？

9.4 在三角双锥的环境中 d 轨道将如何分裂？应用晶体场（纯点电荷）模型，决定轨道应有的相对能量。

9.5 如果沿某一个八面体中的一个三重轴方向拉伸它，则该八面体变形并成为具有 D_{3d} 对称性的反三角棱体。d 轨道的分裂图象成为（d_{xz}，d_{yz}）轨道的能量比 d_{z^2} 轨道的能量高 ΔE_1，d_{z^2} 轨道的能量比（d_{xy}，$d_{x^2-y^2}$）轨道的能量高 ΔE_2。于是我们选择反三角棱体的 z 轴方向与 C_3 轴和 S_6 轴的方向相同，并假定 $\Delta E_1=3\Delta E_2$，试作出完整的弱场/强场的关联图。

（赖伍江 译）

第十章　分子振动

10.1 引　言

一个分子具有三种类型的内能，按照它们大小的通常的递减顺序，这三种是电子的、振动的和转动的能量。在前几章中，我们已经讨论了对称性质在了解各种类型分子的电子状态中的应用。在平常的化学过程中，转动的能量状态没有重要的对称性质，并且在本书中同我们没有直接的关系，那么剩下的就是分子振动的问题。对这种问题可以非常有效地应用对称性来讨论。

在所有的温度，甚至包括绝对零度，每个分子都在不停地进行振动，在这种运动中分子内部各原子间的距离和角度发生周期性的变化，而净结果不产生分子质量中心的任何位移或不给分子以任何净的角动量（转动的运动）。当然，分子可在空间移动着和转动着，如果是自由的分子那就必然会这样地运动着。但是可以用假设，我们处于分子的质量中心并同它一起移动和转动的办法，使我们的注意力不受这些运动的影响。这样，对我们就不会经受移动或转动，因而我们的全部注意力可集中到分子内的振动或 *真正的* 振动上。

虽然乍看一下振动着的分子可能使人觉得分子的振动是杂乱无章的，但经仔细的观察和适当的分析就揭示出一种基本的规律性和简单性。在本章中，我们将要系统说明的就是这种简单性的基础原理。我们还要建立各种处理问题的方法，通过这些方法，可以迅速并可靠地完成那些单从对称性考虑就能解决的、关于分子运动的所有分析。

10.2 正则振动的对称性

一个振动着的分子的复杂的、无序的和表观上非周期性的内部运动，是许多相对简单振动叠加的结果；这种简单振动通称为分子的 *正则振动* 或分子的 *正则振动方式*。每个这种简单振动都有其自己固定的频率。当然，当许多这些简单的振动叠加时，所得到的运动一定也是周期性的，但是它可能有一个长到难以观察出来的周期。

关于正则方式首先要考虑的问题是，在任何一个给定的分子中正则方式的数目。幸好，这是一个非常容易的问题，并且必定有许多读者已经知道了这个问题的答案。一个原子有三个运动的自由度。它可以从 x 方向上的一个始点开始移动而与它在 y 或 z 方向上是否经历任何位移无关；它也可以在 y 轴方向上移动而与其在 x 或 z 方向上是否进行移动无关，等等。因此，在由 n 个原子所组成的分子中将会有 $3n$ 个自由度。

现在让我们假设，n 个原子全部在 x 方向上同时移动一个相同的距离。这将使整个分子的质量中心在 x 方向移动，而不会引起分子内部大小的变化。当然，也可同样地假设在 y 和 z 方向有类似的运动。因此，分子的 $3n$ 个自由度中有三个自由度不是真正的振动而是移动。类似

地，所有的原子一齐绕 x，y 和 z 轴作圆周的运动也不是振动而是分子转动。因此，在 $3n$ 个运动自由度中仅下 $3n-6$ 个，组成分子的真正的振动。

这里我们应当注意到线型分子的这种特殊的情况。在这样的例子中，分子可绕垂直于分子轴的两个轴中的任一个轴转动，但不发生核绕分子轴本身的核的“转动”，因为所有的原子核都位于分子轴上。因此，一个由 n 个原子组成的线型分子具有 $3n-5$ 个正则方式。

现在让我们考察一个分子振动的各种正则方式，这个分子要尽可能的简单，即简单到还能作为例子说明平常所遇到的有关正则方式的一切共同特征。平面型的 CO_3^{2-} 离子就适用于这个目的。作为一个非线型的四原子的类型，它必定有 $3(4)-6=6$ 个正则方式。图 10.1 中我们画出了这些振动的正则方式。在每一个图中，一个箭头与相同图中另一个箭头的相对长度，表示在任何一瞬间这一个向量所连的原子与另一个向量所连的原子的同时刻位移的相对大小。不过，在这些图中，相对于原子间距的那些箭头的长度是被放大的。

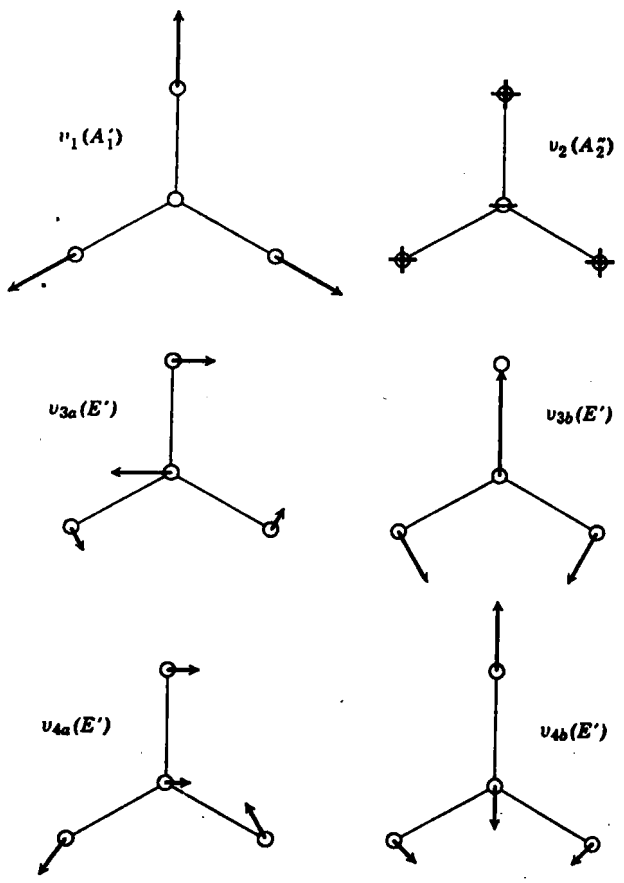


图 10.1 碳酸根离子振动的六个正则方式

像在作为一个例子的 CO_3^{2-} 的特殊情况中，可以知道这些正则方式具有两种重要的性质：

(1) 可以把表示瞬时原子位移的每一个向量看成一组三个基向量合成的结果。

（2）每一个正则方式形成分子的一个不可约表示的基，或“属于”这一个不可约表示。

首先让我们考虑这样几种方法，在这些方法中可把正则方式中的位移向量看成几组基向量合成的结果。虽然选择某组基向量的方法有许多种，但其中只有两种是有意义的。第一种方法是在每个原子上都附上一个独立的笛卡尔坐标系，它以该原子为原点，而且所有的 x，y 和 z 轴分别都是相互平行的，并指向同一个方向（参见图 10.3）。在每一个小的坐标系中，沿着 x，y 和 z 轴，各取一单位向量。现在就可以把表示一个给定原子，比如第 i 个原子的位移向量表成该原子的笛卡尔位移向量 x_i，y_i 和 z_i 的向量和。我们可以称这个过程为一般的位移分解成笛卡尔坐标的三个位移。要注意的是，三个移动和三个（或两个）转动也可变为三个笛卡尔位移的向量和。因此，分子的全部 $3n$ 个运动自由度，可用 $3n$ 个笛卡尔位移的适当组合来表示。

分解正则方式的位移向量的第二种重要方法，是采用与分子的内坐标有关系的基向量，即原子间的距离和键角。但对此没有特定的做法，然而，正常地是首先选择若干成键的原子间距的变化，然后选择若干键角变化（注意所选择的那些键角的变化都是独立的），所选的键角变化数目同为提供一组（$3n-6$）内位移向量所必须的变化数目一样。例如，在碳酸根离子中，我们需要六个内位移向量来表示六个正则方式。我们首先选择三个 C—O 距离的变化。其次可选择三个 OCO 角中的两个的变化。第六个可选剩下的 OCO 角的变化或选一个 C—O 键轴与分子平面之间所成角的变化。

现在我们再来考虑正则方式的第二个重要性质，即它们的对称性。通过图 10.1 的各个图形与点群 D_{3h}（碳酸根属此点群）特征标表的比较，容易看出每一个正则方式（或一对正则方式）的变换性质，完全与该正则方式所属表示的特征标所要求的一样，在图 10.1 的括号内注明了这些表示。显然，由于表示 ν_1 的一组向量对全部的对称操作是不变的，因此它属于 A_1' 表示。同样明显的是，表示 ν_2 的一组向量对对称操作 E，C_3 和 σ_v 也不变化，而对称操作 C_2，S 和 σ_h 却变为负的。因此，这个振动方式属于象图 10.1 所指出的 A_2'' 表示。

ν_{3a}和 ν_{3b}两个方式共同形成点群 D_{3h}的 E' 表示的基。显然，恒等操作，象按其特征标为 2 要求的那样，作用到每一个组分上使该组分保持不变。我们可以用如下的符号来表示这个恒等操作：

$$E(\nu_{3a})=\nu_{3a}+0\nu_{3b}$$
$$E(\nu_{3b})=\nu_{3a}+0\nu_{3b}$$

这组方程右边系数的矩阵是

$$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$$

当然，这是个特征标为 2 的二维单位矩阵。三重转动操作对 ν_{3a}或 ν_{3b}的效应，是把该方式变成 ν_{3a}或 ν_{3b}两者的线性组合。图 10.2 说明了将 ν_{3a}顺时针转动 $2\pi/3$ 后得到一个用 ν_{3a}' 标记的正则方式的情形。图 10.2 的下半部，详细表明了在 ν_{3a}' 中的每一个位移向量如何表示为$-\frac{1}{2}\nu_{3a}$和 $\frac{1}{2}\nu_{3b}$的向量和。于是，可以写成

$$C_3(\nu_{3a})=-\frac{1}{2}\nu_{3a}+\frac{1}{2}\nu_{3b}$$

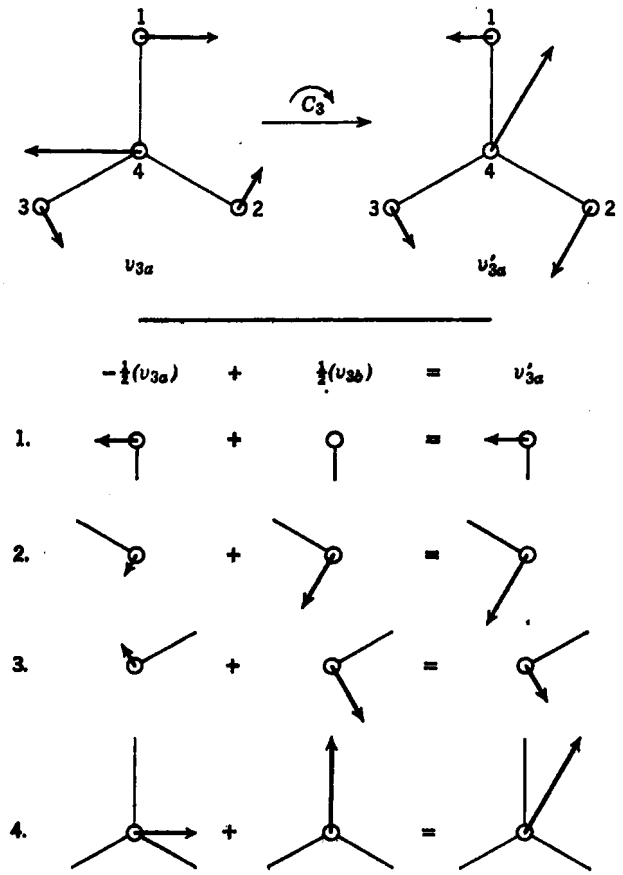


图 10.2 这些向量图表示一个三重转动操作如何把 ν_{3a}变换到 ν_{3a}' 以及 ν_{3a}' 如何表成 ν_{3a}和 ν_{3b}的线性组合；特别是 $\nu_{3a}' = -\frac{1}{2}\nu_{3a}+\frac{1}{2}\nu_{3b}$

类似地，也能用图形表示 ν_{3b}经顺时针转动 $2\pi/3$ 后所得到的方式，它可表示为如下 ν_{3a}和 ν_{3b}的线性组合：

$$C_3(\nu_{3b}) = -\frac{3}{2}\nu_{3a}-\frac{1}{2}\nu_{3b}$$

现在这两个变换的系数矩阵就是

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

它的特征标象特征标表所要求的一样是-1。

容易看出，操作 C_2 把 ν_{3a}变换到它本身的反方向而不变化 ν_{3b}。因此，得到的矩阵只有-1和 1 的对角元素，它的特征标如同特征标表所要求的是 0。同样容易看出，操作 σ_h 不改变 ν_3

的每一个组分，结果所得的变换矩阵的两个对角元素均是 1，从而其特征标为 2。还可以把类似的这种论证推广到其余的操作对 ν_{3a}和 ν_{3b}的作用，也同样可推广到群中全部操作对 ν_{4a}和 ν_{4b}的相应作用，结果会发现它们在各方面都能满足 E' 表示所有的特征标的要求。

10.3　确定正则方式的对称类型

由上面叙述和讨论过的正则振动方式的两种特性，可直接得出一种简单和直接的方法，它可确定任何一个分子有多少正则振动方式属于这个分子点群的每一个不可约表示。这方面的情况从分子对称性的知识就完全可以得到，而不需要任何关于正则方式的频率或其具体形式的任何知识，这情况本身也不提供关于正则方式的频率或其具体形式的任何知识。

对 CO_3^{2-} 的情况，我们已详细说明了这个离子的各种真正的正则振动方式，如何具有相应于该分子的这个或那个不可约表示的对称性。这种说明对各种分子都是正确的，然而在这里将不加以证明①。对非真正的振动，如移动和转动，也同样是这样按照该分子点群的不可约表示进行变换的。而且，如上节所述，可以把全部 $3n$ 个正则方式表示成为一组 $3n$ 个笛卡尔位移的函数。显然，我们可以用 $3n$ 个笛卡尔位移向量作为该分子对称群的一个可约表示的基。这个表示将包含（或有时候叫做“覆盖”）一组不可约表示，全部正则方式有真正的或非真正的，都属于这组不可约表示。

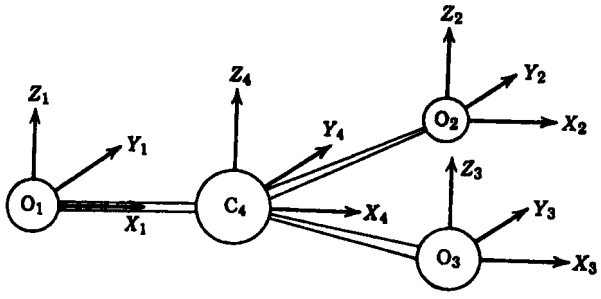


图 10.3　$3n=12$ 这组笛卡尔位移向量，是在确定可约表示中所用的基，这个可约表示覆盖了 CO_3^{2-} 的正则方式的不可约表示

现在我们用 CO_3^{2-} 作为例子来说明这点。在 10.7 节中将会知道一些更进一步的例子。每一步必须象在第三章，特别象在 3.14 节所描述的那样来确定分子是属于哪一种对称群。我们发现 CO_3^{2-} 是属于群 D_{3h}。图 10.3 表示每一个原子上附有一组笛卡尔位移向量的 CO_3^{2-} 离子。当然总共有 $3n=12$ 个这种位移向量，所以这个表示是 12 维。

现在我们来讨论 D_{3h}群的特征标表。第一个操作自然是恒等操作。当把它作用到这组向量上，则其每个向量保持原位，也就是仍然不变。我们可以把这个过程表示在图 10.4 中。这里我们假定，对称操作只是移动被作用的向量，但保持核本身固定的方式作用到这组向量上。因

① 在更专门的课本中，例如 E. B. Wilson 等所著的“Molecular Vibration”一书中可以找到严格的证明，并包括正则振动力学的更定量的讨论以及关于动能和位能的明确表示式的使用。

此，在操作之前，我们可用表明向量方向的符号和它所附原子的号数，来指定或标记每一个向量，即 X_1 或 X_4。对于被对称操作作用后的同一个向量，不管它是否以某种方式进行运动或者不运动，都采用与运动前相同的符号并加上一撇。图 10.4 左边的纵列，列出了对称操作作用后的向量，而顶上的横行是原来的向量。图 10.4 和关于每一个对称操作的相类似图形，其目的是表明带撇的向量是由原来那些不带撇的向量所组成的。在这个恒等操作的情况中，所得到的结果是清楚的：每一个带撇的向量与相应不带撇的向量是相同的。这样得到各数值的正方形排列，是描述对称操作对该组向量作用的一个矩阵，而这个矩阵的特征标，就是相应的特定操作在我们所要求的可约表示中的特征标。因此，对于恒等操作，这个具体例子的特征标是 12。

	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X_1'	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_1'	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z_1'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X_2'	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_2'	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Z_2'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
X_3'	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Y_3'	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Z_3'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
X_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Y_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Z_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

图 10.4 表示恒等操作对 CO_3^{2-} 这组笛卡尔位移坐标（图 10.3）的作用矩阵

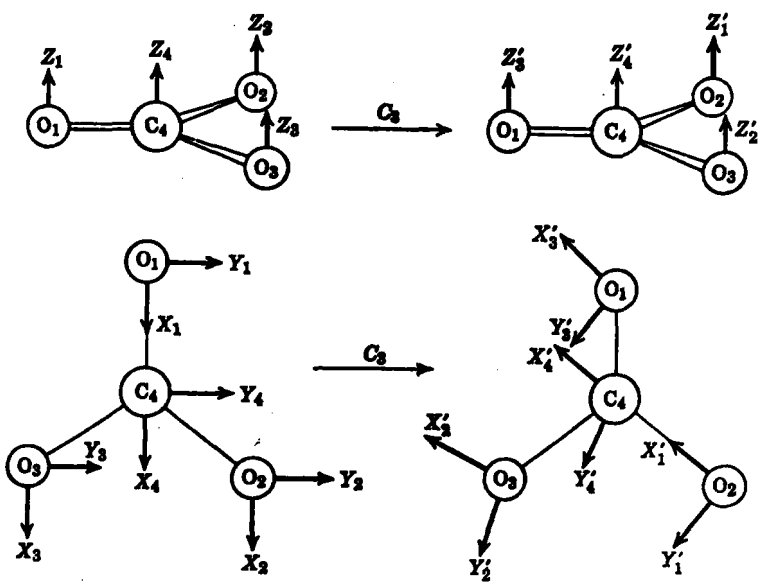


图 10.5 表示三重转动操作对一组笛卡尔位移向量的作用图

现在把一个三重转动操作作用到这组笛卡尔位移向量上，作用的结果画在图 10.5。我们还要造出表示这些结果的矩阵。这个步骤虽然有点令人厌烦，但只不过用到最简单的三角方法。例如，如图10.6所示的，可把X_1'表示为$-\frac{1}{2}X_2-\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)Y_2$，并且已把这结果列入图 10.7所示矩阵的第一行中。读者应当不难证明列入图 10.7 中的其他数值。这个矩阵的特征标是 0。

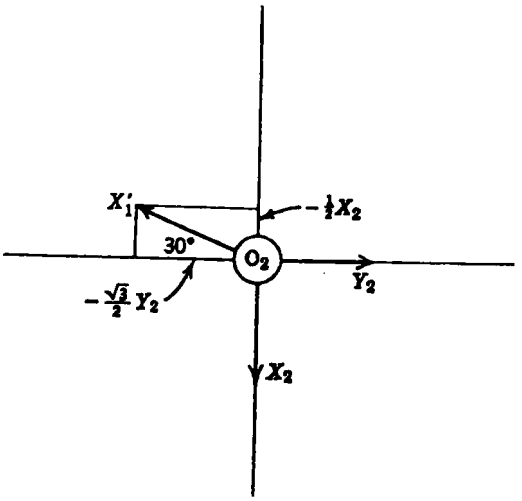


图 10.6　表示位移向量 X_1' 分解成它的两个分量 X_2 和 Y_2 的图形

在作进一步处理之前，我们先略述一种简便的做法。操作 C_3 是把原来与原子 1 相连的全部向量移动到原子 2 上。因此，当我们写出分量 X_1'，Y_1' 和 Z_1' 时，就会发现它们一概来自一组向量 X_2，Y_2 和 Z_2。它的结果是这样：头三行的三个对角元素全是 0。因把原来在原子 2 上的全部向量转到原子 3 上，次三行就没有非零的对角元素。同理，再次的三行也没有。只有向量 X_4，Y_4 和 Z_4 在 C_3 操作的作用下，才在它们彼此间相互变化而不移动到别的原子上，从而有三个非零的对角元素。因此，我们在确定 C_3 矩阵的特征标时，可以采用这样一种办法，即只要考虑那些当分子转动时仍保持与原来原子相连的向量，而不管那些当分子转动时，由这个原子上移到另一原子上的所有向量。以后我们将用这个方法来处理问题。

	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X_1'	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0	0	0	0
Y_1'	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
Z_1'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
X_2'	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0
Y_2'	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0
Z_2'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
X_3'	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Y_3'	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z_3'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0
Y_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0
Z_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

图 10.7　表示对称操作 C_3 对 CO_3^{2-} 的一组笛卡尔位移坐标的作用矩阵

当这个分子受到二重转动时，我们知道在两个氧原子（比如说在 2 和 3 两个氧原子）上的向量发生了移动。因此，我们知道这些向量对矩阵的特征标是没有贡献的。但是，对于其他两个原子 O_1 和 C_4，它们每个的 Z 向量和 Y 向量都变到各自的相反方向上，惟有 X 向量保持不变。这些结果表示在图 10.8 的简略矩阵中。图中只写出与原子 1 和 4 的向量有关的矩阵元。可知其特征标的数值为－2。

	X_1	Y_1	Z_1	X_4	Y_4	Z_4
X_1'	1	0	0			
Y_1'	0	−1	0			
Z_1'	0	0	−1			
X_4'				1	0	0
Y_4'				0	−1	0
Z_4'				0	0	−1

图 10.8 对称操作 C_2 对 CO_3^{2-} 的笛卡尔向量作用的简略矩阵

相应于对称操作 σ_h 的矩阵的特征标，不用写出整个矩阵自身的任何部分，便可求得。注意，操作 σ_h 不把任何向量从一个原子上移到另一个原子上，因此就不能简单地忽略某一组向量。还要注意，σ_h 对每组向量的作用方式都完全是一样的。因此，为了求出总的特征标数值，可把四组向量中的任意一组对特征标的那种贡献，简单地乘 4 就可得到。在任何一组向量中，σ_h 均不改变 X 和 Y 向量，而只改变向量 Z 到它自己的反方向上。因此，对这组向量所形成的子矩阵将是对角化的，且有对角元素 1，1 和－1，所以子矩阵的特征标是 1。因而，相应于对称操作 σ_h 的整个矩阵的特征标是 4。

对称操作 S_3 移动了在三个氧原子上的所有向量，因此就可以不考虑这九个向量。回顾 C_3 对碳原子上同一组向量的作用，如图 10.7 右下部分所示的那样，就可很快地得到对称操作 S_3 对碳原子上那些向量的作用。因 S_3 只不过是 C_3 作用后再来一个操作 σ_h，它对向量 X_4 和 Y_4 的作用就与 C_3 一样。然而，C_3 保持 Z_4 不变，而 S_3 则把它变换到它的相反方向上去了。因此，S_3 对碳原子上位移向量的作用，所产生的矩阵对角元素是 $-\frac{1}{2}$，$-\frac{1}{2}$，-1。于是，整个矩阵的特征标是－2。

最后，需要考虑操作 σ_v。我们选择通过 O_1 和 C_4 两个原子的这个平面。在原子 2 和 3 上的向量，经过这个平面的反映而产生了变化，因此，可以不考虑这些向量。显然，考察 1 和 4 两原子上的向量经操作 σ_v 的反映后，X_1，Z_1，X_4 和 Z_4 是不变的，而 Y_1 和 Y_4 却变到它们各自的相反方向上了。因此，产生的对角元素是 1，1，1，1，－1 和－1，于是相应于 σ_v 的整个矩阵的特征标是 2。

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Γ_t	12	0	−2	4	−2	2		

图 10.9　D_{3h}群的特征标表，并附有由 12 个笛卡尔位移坐标所产生的表示 Γ_t 的特征标

在图 10.9 中，我们重新列出 D_{3h}群的特征标表，并附上刚得到的关于 D_{3h}的全部对称操作在可约表示中的特征标，而这个可约表示是以 12 个笛卡尔坐标作为它的基。根据 4.3 节的方法，可约化这个表示并得如下的结果：

$$\Gamma_t=A_1'+A_2'+3E'+2A_2''+E''$$

我们知道，在 CO_3^{2-} 的十二个正则方式中只有六个真正的振动，同时还有三个移动和三个转动。参考特征标表右边的有关知识，很容易就能从上列的表中，找到非真正的正则方式。移动必须与坐标 x，y 和 z 属于相同的表示。因此，可从所得的表示表中除掉一个 E' 和一个 A_2''。我们知道，绕 z 轴转动是具有 A_2' 对称性的运动，而绕 x 和 y 轴转动是具有 E'' 对称性的一简并对。所以我们从所得的表示表中又找到非真正的正则方式 A_2' 和 E''。于是剩下如下该分子的六个真正的正则方式所属的一组表示：

$$\Gamma_g=A_1'+2E'+A_2''$$

这些结果当然与图 10.1 所给的结果一致。

用归纳所建立的步骤及其所提供结果的意义的方式来结束这一节。为了找出某个分子有多少个真正的正则振动方式是属于该分子对称群的每一个不可约表示，我们只需构成该群的这样一个可约表示，它是由该群的各个对称操作（实际上只要从该群的每一类中选出一个操作）作用到笛卡尔位移向量上而产生的。这个表示就直接给出了真正的和非真正的正则方式的对称类型，然后再应用在特征标表中的明显知识，就可立刻从这个表示中除掉那些属于移动和转动的对称类型。鉴于被一个对称操作移动到不同原子上的向量中，没有一个向量对相应于该操作的矩阵特征标的数值有任何贡献，这样大大简化了求可约表示特征标的过程。最终的结果是得到该分子对称群的一个不可约表示表。这些不可约表示维数之和等于该分子的内部振动或真正的振动方式的数目。相应于表中每一个不可约表示的对称性都存在一种真正的正则方式。

10.4　特定的内坐标对正则方式的贡献

在 10.3 节中，我们已注意到不仅可以把正则方式表示为一组笛卡尔位移向量之和的函

数，而且可以表示为一组内位移向量的函数，我们已知如何利用前者的关系来确定每一种对称类型的正则方式的总数。我们用第二种关系主要是为了获得有关这样的知识：键的伸缩和键角的弯曲是如何按照它们的对称类型对这些正则方式作出贡献的。例如，从图 10.1 可知，A_1' 振动只包含 C—O 键的伸缩，而 A_2'' 振动只包含分子偏离平衡平面的弯曲或变形。然而，E' 振动显然不是这样的“单纯”；它既包含 C—O 键伸缩的混合，又含有平面内 OCO 角的变形。我们要问：是否可以不要正则方式真实形状的知识，而单从对对称性的考虑就已经能推得这些事实呢？这个问题的回答是肯定的。本节的目的就在于说明如何得到这种知识。

假设我们选择三个 C—O 键的伸缩作为一个三个内位移坐标组，并用它们作为该对称群的一个三维表示的基。由这个表示所覆盖的不可约表示，只包括那些涉及 C—O 伸缩的各种正则方式所属的不可约表示。根据图 10.1，预期的答案是 $A_1'+E'$。让我们大致完成该步骤，并看看是否我们的确得到这种表示。在这过程中，我们将采用上面在处理笛卡尔位移向量时所建立的捷径，即被某一给定的对称操作移到不同位置上的任何向量，对相应于该操作的矩阵特征标数值没有贡献。

各种对称操作对这组 C—O 伸缩的作用，与对这组 C—O 键本身的作用应当是一样的。记住这点，我们就能非常快地确定所要求的特征如下：对于恒等操作 E 的特征标是 3，因为它保持每个 C—O 键不变。对于操作 σ_h，同样也是如此。对于操作 C_3 和 S_3，特征标是 0，因为所有的 C—O 键都被移动了。C_2 和 σ_v 两个操作具有 1 的特征标，因为每一个操作只保持一个 C—O 键不变，而使其他两个相互交换。因此，这组特征标（把它们列成象 D_{3h}特征标表顶上的对称操作一样的顺序）是：3 0 1 3 0 1。这个表示正像按照前面讨论中所预期的，约化成 $A_1'+E'$。这样，我们就证明了对称类型 A_1' 和 E' 的正则方式必须包含一定程度 C—O 的伸缩。因为只有一个 A_1' 方式，所以我们就可进一步说明这个方式必定全部包含 C—O 的伸缩。

我们可选择三个 OCO 角的增量和减量作为第二组内位移坐标。在采用这组坐标构成某种表示之前——这种表示将告诉我们包含在平面内 OCO 弯曲的正则坐标——我们必须留心的是在这组中的所有坐标 *不是* 线性无关的。如果所有这三个角，在相同的时刻以相同的量增加，则这个运动应该具有 A_1' 的对称性。然而，在同一平面内，所有这三个角同时以同样大小增大显然是不可能的。因此，我们应把将得到的表示 A_1' 作为一个虚假的表示而从已约化了的表示中弃掉。

这个虚假的问题，或习惯上被称为 *多余的* 坐标，在这样的情况下总是会出现的，即当有一组角形成一个封闭的集合时，像在刚讨论过的、在平面型的环状分子和三维的分子（例如四面体和八面体分子）中都存在多余的坐标。在 10.7 节中所讨论的几个例子将要进一步阐明这一点。识别这些多余的坐标，虽然有时有些麻烦，但一般也不算太困难。

一组三个 OCO 角的三个增量所受对称操作的影响，与这三个角本身所受的影响是一样的，所以可利用这几个角来确定这些操作的特征标。恒等操作 E 使每一个角变为它自己，因此特征标是 3。操作 σ_h 也是如此。由于 C_3 和 S_3 使所有的角都产生移动，所以这些操作具有零的特征标。对称操作 C_2 和 σ_v 都使一个 OCO 角保持不变但使其余两个角相互转换，因此它们相应的特征标是 1。再按 D_{3h}顶上所列的对称操作顺序，整组特征标是：3 0 1 3 0 1。这个表示可约化成 $A_1'+E'$。根据上述理由可以不考虑 A_1'，因此我们得到这样的结果：平面

内 OCO 角的弯曲对对称性 E' 的振动有贡献。可知，这个结果与在图 10.1 所示正则方式的实际性质是一致的。

既然只剩下一种其他类型的内坐标，即各个 C—O 键和离子平面间所成角的变化，并且只有一个正则方式尚未找到，我们就自然可断定：剩下这个 A_2'' 对称性的正则方式，必须完全由离子偏离平面的弯曲所组成。当然，这个断定是正确的。不过，我们可以用比较确切的论证来讨论这个问题。很显然，含有 C—O 伸缩的、平面内 OCO 角弯曲的或兼含有这两者的正则方式对通过该分子平面的反映操作，本来就必须是对称的。在这样的三种振动中，用来表示位移的所有向量，都必须处在这个平面上，并且不受通过它们本身所在平面反映的影响。既然 A_2'' 对称性的正则方式对 σ_h 是反对称的，根据特征标表可知，A_2'' 正则方式不包含 C—O 的伸缩和平面内 OCO 的弯曲，而不需要任何关于确实含有这种内位移坐标振动的知识。而且，显然只有一种振动能属于 A_2'' 表示，这种振动的所有位移都是垂直于分子平面的。

10.5　如何计算力常数：F 和 G 矩阵法

为了确定每一种对称类型的正则方式数目所建立起来的那些方法，是在分子振动中分析问题的定性的方法，而每一种对称类型在该分子和在每一组等价的内坐标中是作为一个整体出现的。也存在这些振动频率（可由实验测得）如何与各原子的质量、键角和键长发生关系的定量问题，特别是这些振动频率如何与各个键以及各个键间角度的力常数发生关系的定量问题。本节中我们将要说明如何建立表示这些关系的方程，并在每一步骤中都尽可能用对称性来简化工作。

为了这个目的，我们将选用威耳逊的 F 和 G 矩阵① 法，但不证明其正确性。所需要的全部关系都合并在下面这个总方程中

$$|FG-E\lambda|=0 \tag{10.5-1}$$

式中 F、G 和 E 是代表矩阵，方程的左边整个代表行列式。F 是一种力常数的矩阵，因而把振动的位能引入了方程。G 是包含原子的质量和原子的某些空间关系的矩阵，因而就将动能引入了方程。E 是单位矩阵，而 λ 是这样定义的

$$\lambda=4\pi^2C^2\nu^2 \tag{10.5-2}$$

因而方程就与频率 ν 有关。假如 G 矩阵元中原子的质量不用克而用原子的质量单位来表示，并用厘米的倒数（厘米$^{-1}$）来表示频率，则方程（10.5-2）可写成

$$\lambda=5.8890\times10^{-2}\nu^2$$

将方程（10.5-1）与把双原子分子 AB 当作谐振子所得到的方程

$$f\cdot\mu^{-1}-\lambda=0 \tag{10.5-3}$$

进行比较，就可领会方程（10.5-1）的可靠性。式中 λ 是按上面定义的，f 是力常数，μ 是折

① 关于该方法的详细说明请看 Wilson，Decius 和 Cross 的 "Molecular Vibrations"，McGraw-Hill，New York，1955。

合质量［就是 $M_AM_B/(M_A+M_B)$］。显然方程（10.5-3）是 $F-G$ 矩阵方程当 F，G 和 E 矩阵为一维时的极限情况。

一旦知道在所研究的问题中，分子的 F 和 G 矩阵内诸元素时，就能明确的写出行列式方程（10.5-1）。这就是关于振动问题的久期方程，它类似于能量的久期方程，后者已在第七章中同 LCAO—MO 有关的理论中讨论过。利用已知的频率，我们就可以应用久期方程来计算力常数；或者利用力常数，应用这个方程来计算正则方式的频率。然而，对于一个 N 原子的非线型分子，这个方程应包含 $3N\times3N$ 的行列式，它和只有 6 个根等于零的 $3N$ 次多项式是等价的。因此，要是因子分解这个方程显然是方便的，其结果要解的只是几个较小的行列式方程而不是一个大的行列式方程。F 和 G 矩阵方法的最大价值，就在于它提供一个既方便又系统的运用分子对称性质的方法，从而获得久期方程最大程度的因子分解。

对称坐标

为了最方便地应用 $F-G$ 矩阵法，首先必须建立内坐标的线性组合，这些组合提供了适当数目的函数，而这些函数是按照由 $3N-6$ 个真正的正则振动方式所覆盖的每个不可约表示进行变换的。为此，可利用 10.3 和 10.4 两节的方法来得到包括不可约表示的完整的表，并得到对每个这些不可约表示有贡献的内坐标。然后，以这组内坐标作为基函数，并采用在第六章中所介绍的投影算符的技术来建立对称性匹配的线性组合 SALC。而这组 SALC 应当是归一化的。

$F-G$ 矩阵法的步骤的详细情况，最好通过解剖一个简单例子来说明，比如水分子。这个分子属于 C_{2v}点群。而九个笛卡尔位移向量，每个原子上有三个，构成这个表示

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ	9	-1	3	1

这里我们已把水分子放在 xz 平面上。这个表示可约化成

$$\Gamma=3A_1+A_2+3B_1+2B_2$$

由特征标表立刻可以判断，移动和转动是 $A_1+A_2+2B_1+2B_2$。因此，三个真正的内振动覆盖这些不可约表示 $2A_1+B_1$。

水分子的内坐标的位移、两个 O—H 距离（d_1 和 d_2）和 HOH 角（$\Delta\theta$）是下列不可约表示的基：

$$\Delta d_1,\ \Delta d_2:\ A_1+B_1$$
$$\Delta\theta:\ A_1$$

在这种简单的情况下，是非常容易把对称坐标写成内坐标的 SALC，这里的 $\Delta\theta$ 本身就是一种 A_1 对称性的坐标。把投影算符分别作用到这组的 Δd_1 和 Δd_2 上，就得到

$$\begin{aligned}\hat{P}^{A_1}\Delta d_1&\approx(1)\hat{E}\Delta d_1+(1)\hat{C}_2\Delta d_1+(1)\hat{\sigma}_v\Delta d_1+(1)\hat{\sigma}_v\Delta d_1\\&=\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_1+\Delta d_2\end{aligned}$$

$$\approx \Delta d_1 + \Delta d_2$$

$$\hat{P}^{B_1}\Delta d_1 \approx (1)\hat{E}\Delta d_1 + (-1)\hat{C}_2\Delta d_1 + (1)\hat{\sigma}_v\Delta d_1 + (-1)\hat{\sigma}_v\Delta d_1$$

$$= \Delta d_1 - \Delta d_2 + \Delta d_1 - \Delta d_2$$

$$\approx \Delta d_1 - \Delta d_2$$

假设 Δd_1 和 Δd_2 构成一正交集合($\Delta d_i \cdot \Delta d_j = \delta_{ij}$)，则这两式中的每一个式子的归一化因子是 $1/\sqrt{2}$ 因此，关于振动的对称坐标的完全集合是

$$A_1 \begin{cases} S_1 = \Delta\theta \\ S_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 + \Delta d_2) \end{cases}$$

$$B_1 \quad S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 - \Delta d_2) \tag{10.5-4}$$

F 矩阵

假定，各原子核作谐振动。因此，分子的位能 V 可写成

$$2V = \sum_{i,k} f_{ik} s_i s_k \tag{10.5-5}$$

式中 s_i 和 s_k 是在内坐标内变化，$f_{ik} = f_{ki}$以及求和是对所有的 i 和 k。如 $f_{ii}s_i^2$ 项表示一个给定键伸缩的位能或一个给定角弯曲的位能，而交叉项则表示这些运动之间的相互作用能。f_{ik}称为力常数。

对水分子有三个内坐标，因而有九个力常数。按一种有规则的方法把它们列成表可造成一个方阵，用内位移坐标标记方阵中的行和列。这样就得到 **f** 矩阵，即一个 f_{ik}的矩阵。应注意这个矩阵沿其对角线是对称的，因为 $f_{ik} = f_{ki}$。很明显，对于水分子 **f** 矩阵为

	Δd_1	Δd_2	$\Delta\theta$
Δd_1	f_d	f_{dd}	$f_{d\theta}$
Δd_2	f_{dd}	f_d	$f_{d\theta}$
$\Delta\theta$	$f_{d\theta}$	$f_{d\theta}$	f_θ

在这里 O－H 键伸缩的力常数是 f_d，HOH 角弯曲的力常数是 f_θ，而一个键的伸缩与另一个键的伸缩，或与角弯曲之间相互作用的力常数分别是 f_{dd}和 $f_{d\theta}$。这就等价于把方程（10.5-5）的相应形式写成

$$2V = f_d(\Delta d_1)^2 + f_d(\Delta d_2) + f_\theta(\Delta\theta)^2 + 2f_{dd}(\Delta d_1 \Delta d_2)$$
$$+ 2f_{d\theta}(\Delta d_1 \Delta\theta) + 2f_{d\theta}(\Delta d_2 \Delta\theta) \tag{10.5-6}$$

也可能按照对称坐标来表示位能。今以方程（10.5-7）代替（10.5-5），即

$$2V = \sum_{j,l} F_{jl} S_j S_l \tag{10.5-7}$$

式中 F_{jl}还是力常数，但属于由对称坐标 S_j，S_l 等所描述的振动的力常数，从物理的观点看，对我们有意义的是 f_{ik}；而在数学上，F_{jl}及其相关的对称坐标却提供了最容易计算的途径，因

为久期方程能按对称性因子分解。显然，如果我们能用 f_{ik}来表示 F_{jl}，那么就会获得一种最佳情况。下面的讨论将要说明如何得到这种情况。

通过把一组 s_i 写成一个列矩阵（向量）s 和把一组 S_j 写成列矩阵 S，并取 s′ 和 S′ 为相应的行矩阵，就能把两个位能方程（10.5-5）和（10.5-7）都表示为矩阵的符号

$$2V=\mathbf{s}'\ \mathbf{fs} \tag{10.5-6a}$$

$$2V=\mathbf{S}'\ \mathbf{FS} \tag{10.5-7a}$$

为了说明起见，就以水分子为例，可得

$$\begin{aligned}
&(\Delta d_1\Delta d_2\Delta\theta)\begin{bmatrix} f_d & f_{dd} & f_{d\theta} \\ f_{dd} & f_d & f_{d\theta} \\ f_{d\theta} & f_{d\theta} & f_\theta \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta\theta \end{bmatrix} \\
&=(\Delta d_1\Delta d_2\Delta\theta)\begin{bmatrix} f_d\Delta d_1+f_{dd}\Delta d_2+f_{d\theta}\Delta\theta \\ f_{dd}\Delta d_1+f_d\Delta d_2+f_{d\theta}\Delta\theta \\ f_{d\theta}\Delta d_1+f_{d\theta}\Delta d_2+f_\theta\Delta\theta \end{bmatrix} \\
&=f_d(\Delta d_1\Delta d_2)+f_{dd}(\Delta d_2\Delta d_1)+f_{d\theta}(\Delta\theta\Delta d_1) \\
&\quad+f_{dd}(\Delta d_1\Delta d_2)+\cdots+\cdots f_\theta(\Delta\theta\Delta\theta) \\
&=f_d(\Delta d_1)^2+f_d(\Delta d_2)^2+f_\theta(\Delta\theta)^2+2f_{dd}(\Delta d_1\Delta d_2) \\
&\quad+2f_{d\theta}(\Delta d_1\Delta\theta)+2f_{d\theta}(\Delta d_2\Delta\theta)
\end{aligned}$$

这个方程与所示的（10.5-6）方程是等价的。

亦可把式（10.5-4）中内部坐标与对称坐标之间的关系写成矩阵的形式

$$\mathbf{S}=\mathbf{Us} \tag{10.5-8}$$

式中矩阵 U 是

$$\begin{array}{c} \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \Delta d_1 & \Delta d_2 & \Delta\theta \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \end{array}$$

U 矩阵的逆矩阵恰好是它的转置矩阵 U′，因为 U 描述一个线性的、正交的变换。所以，可把式（10.5-8）重写成

$$\mathbf{s}=\mathbf{U}^{-1}\mathbf{S}=\mathbf{U}'\mathbf{S} \tag{10.5-8}$$

和

$$\mathbf{s}'=(\mathbf{U}'\mathbf{S})'=\mathbf{S}'\mathbf{U} \tag{10.5-9}$$

这是因为对矩阵来说，一般与群的操作一样（第 5 页），即矩阵乘积的逆（或转置）矩阵是与原来次序相反的那些逆矩阵（或转置矩阵）的乘积。

现在可把（10.5-6a）和（10.5-7a）两方程的右边相等起来，并利用式（10.5-8）和（10.5-9）的关系可得

$$\begin{aligned}\mathbf{s}'\ \mathbf{fs} &= \mathbf{S}'\ \mathbf{FS}\\ (\mathbf{S}'\mathbf{U})\mathbf{f}(\mathbf{U}'\mathbf{S}) &= \mathbf{S}'\mathbf{FS}\\ \mathbf{S}'(\mathbf{UfU}')\mathbf{S} &= \mathbf{S}'\mathbf{FS}\\ \mathbf{UfU}' &= \mathbf{F}\end{aligned}$$

这样，就得到一个使 **f** 矩阵变换成 **F** 矩阵的简单的矩阵方程。将此应用到水分子，则可得

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= \mathbf{UfU}'\\ &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1\\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix} f_d & f_{dd} & f_{d\theta}\\ f_{dd} & f_d & f_{d\theta}\\ f_{d\theta} & f_{d\theta} & f_\theta\end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2}\\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2}\\ 1 & 0 & 0\end{bmatrix}\\ &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1\\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix} f_{d\theta} & /\sqrt{2}(f_d+f_{dd}) & 1/\sqrt{2}(f_d-f_{dd})\\ f_{d\theta} & 1/\sqrt{2}(f_{dd}+f_d) & 1/\sqrt{2}(f_{dd}-f_d)\\ f_\theta & 2/\sqrt{2}(f_{d\theta}) & 0\end{bmatrix}\\ &= \begin{bmatrix} f_\theta & \sqrt{2}f_{d\theta} & 0\\ \sqrt{2}f_{d\theta} & f_d+f_{dd} & 0\\ 0 & 0 & f_d-f_{dd}\end{bmatrix}\end{aligned}$$

我们知道 **F** 矩阵是对称性-因子分解成两个方块因子，一个是关于两个 A_1 振动的 2×2 的方块因子，另一个是关于单个 B_1 振动的一维方块因子，各块的每一个矩阵元均表示为各种内部力常数 f_d，f_θ，f_{dd}，$f_{d\theta}$的线性组合。

G 矩阵

可按照形式上类似于用在 **F** 矩阵的步骤，来建造 **G** 矩阵。因此，一般则有

$$\mathbf{G} = \mathbf{UgU}' \tag{10.5-11}$$

对于水分子，其显方程是

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1\\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0\end{bmatrix}\begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13}\\ g_{12} & g_{22} & g_{23}\\ g_{13} & g_{23} & g_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2}\\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2}\\ 1 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

式中 **g** 矩阵元，除因满足这个矩阵对其对角线是对称的一般要求，而用 g_{12}代替 g_{21}，g_{13}代替 g_{31}和 g_{23}代替 g_{32}外，都采用普遍的符号。由于内部坐标 1 和 2 是等价的（Δd_1，Δd_2），所以可

作如下的取代

$$g_{11}=g_{22}, \quad g_{13}=g_{23}$$

进一步运用这些取代关系，可得该矩阵乘积的结果为

$$\mathbf{G}=\begin{bmatrix} g_{33} & \sqrt{2}\,g_{13} & 0 \\ \sqrt{2}\,g_{13} & g_{11}+g_{12} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11}-g_{12} \end{bmatrix}$$

现在剩下要考虑的，是如何按原子的质量和分子的大小来表示各个 g_{ij}。这个步骤虽然不是困难和深奥的，但肯定是令人厌烦的，威耳逊、德修斯和克罗斯的“分子振动”，以及其他的专著中说明了这个步骤。幸好，能够把最常用的 g_{ij}列成一般表示式的表，在式内可代入任何分子的特殊参量。在附录Ⅵ中给出这种表和它的使用说明。已知

$$g_{11}=\mu_H+\mu_O$$

$$g_{12}=\mu_O\cos\theta$$

$$g_{13}=-(\mu_O/r)\sin\theta$$

$$g_{33}=2(\mu_H+\mu_O-\mu_O\cos\theta)/r^2$$

式中 μ_H=H 原子质量的倒数，等等。

这样 G 矩阵就成为

$$\begin{bmatrix} 2(\mu_H+\mu_O-\mu_O\cos\theta)\ /r^2 & -\ (\sqrt{2}\,\mu_O/r)\ \sin\theta & 0 \\ -\ (\sqrt{2}\,\mu_O/r)\ \sin\theta & \mu_H+\mu_O\ (1+\cos\theta) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_H+\mu_O(1-\cos\theta) \end{bmatrix}$$

它的对称性-因子分解的程度与 F 矩阵一致。

当知道或测出分子结构的参量，就可把这个矩阵约化到一组数。因此，对水分子来说，利用 $\theta=104°31'$ 和 $r=0.0958$ 纳米①后，就得到

$$\mathbf{G}=\begin{bmatrix} 2.332 & -0.0893 & 0 \\ -0.0893 & 1.0390 & 0 \\ 0 & 0 & 1.0702 \end{bmatrix}$$

对于水分子来说，关于如何表示它的各个基本振动方式的频率与一组力常数之间关系的问题，现在已用这种方法解决了，并解决到使得 F 和 G 方程象对称性所允许它们那样的简单。在这种情况下，久期方程因子分解成两个方程，一个是两个 A_1 振动的二次方程，另一个是单个 B_1 振动的一次方程。这两种方程的显式分别为

① 原著在计算时所用数据为 $r=0.9580$ 埃——译者注

$$A_1:\begin{bmatrix} f_\theta & \sqrt{2}f_{d\theta} \\ \sqrt{2}f_{d\theta} & f_d+f_{dd} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 2.332 & -0.0893 \\ -0.0893 & 1.0390 \end{bmatrix}-\begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix}=0$$

$$B_1:\ 1.0702(f_d-f_{dd})=\lambda$$

这是对称性分析的终结，从这以后有关的问题纯粹是计算的问题。

计算的问题不是这里所要讨论的正题，但给它一些注意是适当的。在实用上，人们所感兴趣的几乎总是从观察到的频率来计算力常数。然而，一般不能得到关于力常数是频率和几何参量的显函数的解析表示式。从频率计算力常数唯一有效的方法，是利用计算机来完成的迭代法。这种做法，是用连续近似的办法将开头所假定的一组力常数不断加以修正，一直到获得这样一组力常数，这组常数所计算出来的频率与观测的频率达到最佳的相符程度。

在计算力常数中的另一个问题是，通常一个力场不仅含有主要的相互作用的常数，同时还含有伸缩和弯曲的常数，需要计算的常数数目比基频所具有的数目多——这里处理过的水分子就是个适当的例子。为妥善处理这个问题，最普遍采用的步骤，是测定有同位素取代的分子的频率，由此提供含有不同频率和某些不同 G 矩阵元的新的各组方程，但力常数是相同的。对于轻的分子，这些分子是可在气相中观测到的，由转动精细结构所引起的离心畸变效应提供了力常数数据的另一来源。

10.6 关于基频振动跃迁的选择定则

用正则坐标为变量，可以把正则方式的波函数写成最可能简单的方式。象在许多关于基础量子力学书中所表示的那样，这些波函数在假设振动是谐振动（位能只是位移坐标平方的函数）的条件下，它们具有这样的形式

$$\psi_i(n)=N_i e^{-(\alpha_i/2)\xi_i^2}H_n(\sqrt{\alpha_i}\,\xi_i) \tag{10.6-1}$$

式中 N_i 是归一化常数，$\alpha_i=2\pi\nu_i/h$（其中 ν_i 是第 i 个正则方式的频率），H_n 是 n 次厄米特多项式，ξ_i 是第 i 个正则坐标，它是用内位移坐标的 SALC 来表示的。n 是振动量子数，它在基态是 0，在第一激发态是 1，等等。头几个厄米特多项式 $H_n(x)$是

$$H_0(x)=1 \qquad H_1(x)=2x$$
$$H_2(x)=4x^2-2 \qquad H_3(x)=8x^3-12x \tag{10.6-2}$$

象 5.1 节中所示的那样，波函数必需形成分子对称群的不可约表示的基，当然这对于振动的、转动的和电子的等一切类型的波函数都同样是适用的。现在让我们看看，由正则振动方式的波函数所生成的表示是什么。把 $H_0(\sqrt{\alpha_i}\,\xi_i)$代入式（10.6-1）后得到

$$\psi_i(0)=N_i e^{-(\alpha_i/2)\xi_i^2}$$

在 ξ_i 表示一种非简并振动的事例中，一切对称操作将 ξ_i 变换到$\pm\xi_i$。因而所有对称操作不改变 ξ_i^2。结果 $\psi_i(0)$ 在所有对称操作作用下，也是不变的，并形成群的全对称表示的一个基。如

果 ξ_i 是描述一组简并振动之一的正则坐标，则任何对称操作将把它变成 $\pm\xi_i$，或变成这组所有坐标的线性组合（参看 10.2 节），让我们假设 ξ_a 和 ξ_b 是一对简并振动的正则坐标，并假设某个作用到 ξ_a 的对称操作 R 具有这个效应

$$\hat{R}\xi_a=\xi'_a=r_a\xi_a+r_b\xi_b$$

若 ξ_a，ξ_b 都是归一化的，则 r_a 和 r_b 将是这样的数值，使 ξ'_a 也是归一化的。因为正则坐标是正交归一化的，故有

$$\xi_a^2=1,\quad \xi_a'^2=1$$

所以，在简并的情况下，$\psi_i(0)$对全部的对称操作同样也是不变的。

因此可得如下重要的规则：

处于基态的正则振动的全部波函数 $\psi_i(0)$是该分子点群的全对称表示的基。

关于振动激发态的波函数 $\psi_i(n)$，是与基态相同的指数函数（已经看到它们总是全对称的）和 n 次的厄米特多项式的乘积。所以 $\psi_i(n)$具有 n 次厄米特多项式的对称性。

对于第一激发态，我们发现波函数$\psi_i(1)$具有与ξ_i相同的对称性，而对于第二激发态$\psi_i(2)$具有 ξ_i^2 的对称性（这意味着 $\psi_i(2)$是全对称的），等等。

考虑一个具有 k 个正则振动方式的分子。在任何时刻，每个这些方式都将处于一确定的量子态；在第 n 个状态中的第 i 个方式的波函数是 $\psi_i(n_i)$。关于总的分子振动的波函数 ψ_ν，可用 $\psi_i(n_i)$的乘积来表示，因为在每一个 $\psi_i(n_i)$中的那些变数 ξ_i 都是线性无关的。故可写成

$$\psi_\nu=\psi_1(n_1)\cdot\psi_2(n_2)\cdot\psi_3(n_3)\cdots\psi_k(n_k) \tag{10.6-3}$$

当每一个 n_i 等于 0 时，则分子就处于它振动的基态。如果分子吸收辐射，致使第 i 个正则方式被激发到 $n_i=1$ 的状态，而其余的 $k-1$ 个正则方式仍然处于它们的最低（$n=0$）状态，就说这个分子已经经过一次在第 i 个正则振动中的 *基频跃迁*。这种类型的 k 个不同的跃迁称为分子的基频。

由于基频跃迁一般是产生红外吸收谱带和拉曼线的，这类谱线比任何其他类型① 的跃迁至少要强一个数量级，它们是最有意义的，所以在这里我们只研究基频。根据将要应用的基频跃迁类型的选择定则的讨论，也可得到其他跃迁类型的选择定则。但是读者要注意的是，在涉及到简并正则方式的情况，常常会出现微妙的复杂性②。

对于第 j 个正则方式的基频跃迁，可写成

$$\prod_i\psi_i(0)\rightarrow\psi_j(1)\prod_{i\neq j}\psi_i(0)$$

如果分别用 ψ_ν^0 和 ψ_ν^j 来缩写处于基态和激发态的总的分子振动波函数，也可写成

---

① 如果只有一个方式是双倍激发，这个跃迁则称为基频的 *第一泛音*；如果只有一个方式是三倍激发，则称它为 *第二泛音*，等等。同时激发两个或两个以上方式的跃迁（用一个或多个单位来激发每一个方式）称为 *合音*。如果分子一开始就具有一个或多个处于某种激发态（$n>0$）的基频，则其所作的任何跃迁称为 *热跃迁*。

② 有关其他类型的选择定则，读者可参考 Wilson 等著的“Molecular Vibrations”一书，特别是 151－155 页，那里处理了由于简并度而引起的复杂性。

$$\psi_\nu^0 \rightarrow \psi_\nu^j$$

通过红外偶极辐射的吸收来发生基频跃迁（见第 5.3 节），必须具有一个或多个非零的这些积分

$$\int \psi_\nu^0 x \psi_\nu^j d\tau$$

$$\int \psi_\nu^0 y \psi_\nu^j d\tau$$

$$\int \psi_\nu^0 z \psi_\nu^j d\tau$$

这些积分中的 x，y 和 z 系指相对于固定在分子中的笛卡尔坐标系的辐射振荡电向量的取向。

现在借用 5.3 节的结果，确定这些积分是否为零是非常容易的。既然 ψ_ν^0 属于全对称的表示，坐标 x，y 或 z 和 ψ_ν^j 就必需属于相同的表示，以便它们的直积的表示含有全对称的表示，因此由整个积分所给出的表示就能包含全对称的表示。既然 $\psi_j(1)$必须具有与第 j 个正则坐标 ξ_j 相同的对称性，并且所有其他波函数 $\psi_i(0)$是全对称的，ψ_ν^j 就属于与经过基频跃迁的正则方式相同的表示。

因此，就得到如下非常简单的关于在红外吸收方面基频活性的定则：

如果受激的正则方式象任何一个或几个笛卡尔坐标那样属于相同的表示，则这个基频将是红外活性的（即它将产生一个红外吸收谱带）。

当然，各特征标表表明了笛卡尔坐标属于哪一种表示，因此我们就能极容易地使用这条定则。

关于拉曼散射，至少需要一个非零的这种类型的积分

$$\int \psi_\nu^0 P \psi_\nu^j d\tau$$

这类积分中的 P 是一种笛卡尔坐标的二元函数，即 x^2，y^2，z^2，xy，yz，zx，而所有的这些二元函数（或这些函数简单的线性组合，例如 x^2-y^2）已列在特征标表中的这些表示的另一端，即这些表示是由二元函数形成的。P 是极化率张量的组份，并且上面积分不为零的条件在物理上意味着，当发生跃迁时分子的极化率必定改变。根据与上面关于红外吸收完全一样的论证，我们得到如下简单的关于基频拉曼活性的定则：

如果所包含的这个正则方式与分子的极化率张量的一个或多个的组份是属于相同的表示，则这个基频跃迁将是拉曼活性的（即会产生拉曼位移）。

可用碳酸根离子来说明这两个定则。在 D_{3h}的特征标表中，我们知道（x，y）形成 E' 表示的基，z 形成 A_2'' 表示的基。对于极化率张量的组分来说，它们的一个或多个属于 A_1'，E' 和 E'' 表示。因此，对于任何具有 D_{3h}对称性的分子，就得到如下的选择定则：

只有拉曼活性的：A_1'，E''

只有红外活性的：A_2''

兼有拉曼-和红外-活性的：E'

在碳酸根离子的特殊情况中：

ν_1 (A_1')：只有拉曼活性

ν_2 (A_2'')：只有红外活性

ν_3 (E')，ν_4 (E')：兼有红外和拉曼活性

10.7 实 例

三角锥形的 AB_3 分子

将用这个类型的分子来说明本章较先讨论过的所有步骤和技巧，同时包括用 $F-G$ 矩阵法建立振动的久期方程。

正则方式的对称类型。对于这个非线型的四原子分子，有 3(4)－6＝6 个真正的内振动。在每一原子上使用一组三个笛卡尔位移坐标时，就得到群 C_{3v}的如下表示：

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	2

该表示可约化，并得到

$$\Gamma=3A_1+A_2+4E$$

C_{3v}的特征标表明，移动的表示为 A_1+E，转动的表示为 A_2+E，于是剩下真正内振动的表示是

$$2A_1+2E$$

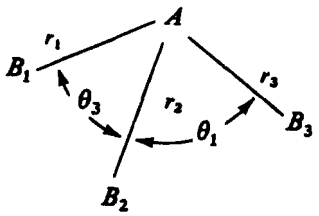
选择定则。特征标表表明 A_1 和 E 振动是兼有红外活性和拉曼活性的。所以，在红外和拉曼两种光谱中，应该都能观测到这个分子的四个基频方式。

内坐标的贡献。通过把三个 A－B 键长和三个 ABA 角作为内坐标，可发现按照内坐标变化的振动本质。在这种情况中不会得到虚假的或多余的结果，因为所有这六个内坐标都可以独立地变化。不难得到由键长给出的表示 Γ_{AB}和由键角给出的表示 Γ_δ 如下：

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_{AB}	3	0	1
Γ_δ	3	0	1

这两个表示是一样的，每个均可约化成 A_1+E。因而，得到的每个 A_1 正则方式既包含键的伸缩又包含键角的变形，而且 E 正则方式也将是这样。

F 和 G 矩阵。下面简图示意了内坐标。我们在 6.3 节中已推导出 AB_3 分子的各个 SALC，它们组成了对称坐标，这里重新把它们写出来。



$$A_1\begin{cases} S_1=\dfrac{1}{\sqrt{3}}\ (\Delta r_1+\Delta r_2+\Delta r_3) \\ S_2=\dfrac{1}{\sqrt{3}}\ (\Delta\theta_1+\Delta\theta_2+\Delta\theta_3) \end{cases}$$

$$E\begin{cases} S_{3a}=\dfrac{1}{\sqrt{6}}\ (2\Delta r_1-\Delta r_2-\Delta r_3) \\ S_{3b}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\ (\Delta r_2-\Delta r_3) \\ S_{4a}=\dfrac{1}{\sqrt{6}}\ (2\Delta\theta_1-\Delta\theta_2-\Delta\theta_3) \\ S_{4b}=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\ (\Delta\theta_2-\Delta\theta_3) \end{cases}$$

应当注意的是，这里各位移坐标已按特定的方式标记并组合到 E 型的对称坐标中。角度已用这样的方式标志，使得 θ_i 处在 r_i 的对面。这就保证，θ_i 及其改变量 $\Delta\theta_i$ 和分子对称元素的关系，与 r_i 及其 Δr_i 和这些元素的关系方式相同。因此，当写出 SALC 时，$\Delta\theta_i$ 和 Δr_i 在表示式中就占有相应的位置。如果不是这样做，对称性因子分解就不能完成。

现在可以写出 U 矩阵。在这样的过程中，是把 E 对称坐标的相应类型 S_{3a}，S_{4a}和 S_{3b}，S_{4b} 放在接连的几行。这个 U 矩阵是

	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2	θ_3
S_1	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	0	0	0
S_2	0	0	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
S_{3a}	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0
S_{4a}	0	0	0	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
S_{3b}	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0
S_{4b}	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

按照这种说明所选取的 f 矩阵如下：

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$\Delta\theta_1$	$\Delta\theta_2$	$\Delta\theta_3$
Δr_1	f_r	$f_{rr'}$	$f_{rr'}$	0	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$
Δr_2	$f_{rr'}$	f_r	$f_{rr'}$	$f_{r\theta}$	0	$f_{r\theta}$
Δr_3	$f_{rr'}$	$f_{rr'}$	f_r	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	0
$\Delta\theta_1$	0	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	f_θ	0	0
$\Delta\theta_2$	$f_{r\theta}$	0	$f_{r\theta}$	0	f_θ	0
$\Delta\theta_3$	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	0	0	0	f_θ

要注意的是，一个完全的 **f** 矩阵（即一个不含零的矩阵）本来应有六个不同力常数：f_r，$f_{rr'}$，f_θ，$f_{r\theta}$，$f_{r\theta'}$ 和 $f_{\theta\theta'}$。但属于 Δr_i 与 $\Delta\theta_i$ 之间的相互作用（一个键的伸缩和一个不含这个键的角的变形之间相互作用）和在两个角的变形间相互作用的最后这两个力常数已分别略去。因为只有四个基频，仅利用单个同位素样品所取得的数据要解出所有六个力常数是不可能的。在这种情况中，有两个力常数似乎很可能比其他的小和比较不重要，一开始就把它们略去了。从而使所求力常数的数目与容易获得的实验数据的数目一致。

利用上面的 **U** 和 **f** 矩阵，就可得到

$$\mathbf{F}=\mathbf{UfU'}=\left[\begin{array}{cc|cc|cc}
f_r+2f_{rr'} & 2f_{r\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
2f_{r\theta} & f_\theta & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & f_r-f_{rr'} & -f_{r\theta} & 0 & 0 \\
0 & 0 & -f_{r\theta} & f_\theta & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & f_r-f_{rr'} & -f_{r\theta} \\
0 & 0 & 0 & 0 & -f_{r\theta} & f_\theta
\end{array}\right]$$

左上的第一方块是两个 A_1 方式的，其余相同的两方块是 E 方式的 a 和 b 两个组份。这样，这个因子分解是分解成为所期望的两个二次方程。如果各个内坐标和对称坐标（SALC）不是经过这样的选择和排列，使得 Δr_i 和 $\Delta\theta_i$ 两组适当地相匹配（如前面所指定的那样），那么这个 4×4 的 E 方块就不能因子分解成相同的两个 2×2 方块。

最后，必须建造 **G** 矩阵。使用附录的图 AⅥ.1 中所定义的符号，并且根据关于矩阵对角线的对称性，而略去同那些已给出元素有对称关系的元素，我们就可写出如下的 **g** 矩阵。

	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2	θ_3
r_1	g^2_{rr}	$g^1_{rr'}$	$g^1_{rr'}$	$g^1_{r\theta}(2)$	$g^2_{r\theta}$	$g^2_{r\theta}$
r_2		g^2_{rr}	$g^1_{rr'}$	$g^2_{r\theta}$	$g^1_{r\theta}(2)$	$g^2_{r\theta}$
r_3			g^2_{rr}	$g^2_{r\theta}$	$g^2_{r\theta}$	$g^1_{r\theta}(2)$
θ_1				$g^3_{\theta\theta}$	$g^2_{\theta\theta'}(1)$	$g^2_{\theta\theta'}(1)$
θ_2					$g^3_{\theta\theta}$	$g^2_{\theta\theta'}(1)$
θ_3						$g^3_{\theta\theta}$

由此可得如下方程

$$\mathbf{G}=\mathbf{UgU'}=\left[\begin{array}{cc|cc|cc}
g^2_{rr}+2g^1_{rr'} & g^1_{r\theta}(2)+2g^2_{r\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
g^1_{r\theta}(2)+2g^2_{r\theta} & g^3_{\theta\theta}+2g^2_{\theta\theta}(1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & g^2_{rr}-g^1_{rr'} & g^1_{r\theta}(2)-2g^2_{r\theta} & 0 & 0 \\
0 & 0 & g^1_{r\theta}(2)-2g^2_{r\theta} & g^3_{\theta\theta}-2g^2_{\theta\theta'}(1) & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & g^2_{rr}-g^1_{rr'} & g^1_{r\theta}(2)-2g^2_{r\theta} \\
0 & 0 & 0 & 0 & g^1_{r\theta}(2)-2g^2_{r\theta} & g^3_{\theta\theta}-2g^2_{\theta\theta'}(1)
\end{array}\right]$$

现在 **F** 和 **G** 矩阵可以组合成两个二维矩阵，一个是属于 A_1 方式的，另一个是属于 E 方式的。为了说明这些方式在真实例子中实际是什么样子。在图 10.10 中画出了 ND_3 的这些方

式。这些图形是从实验上观测到的频率并根据计算（详尽情况参见威耳逊等著的“分子振动”）画出来的。采用 ND_3 分子的数据而不用 NH_3，是因为质量的倒数同振幅的依赖关系，会使得 NH_3 中氮原子的振动向量比起氢原子的振动向量小，以致小到不能实用的程度。

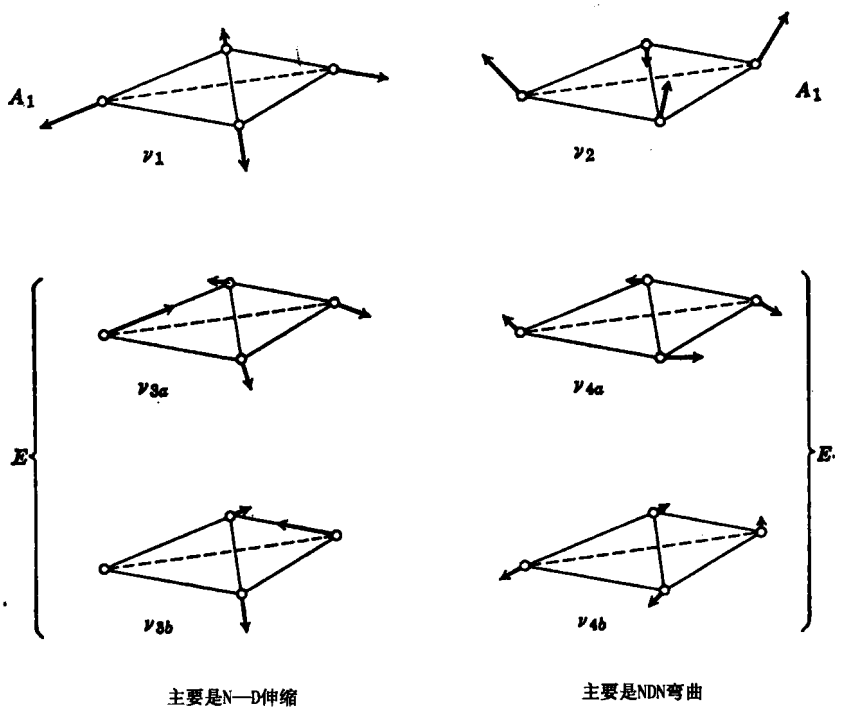
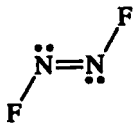


图 10.10　ND_3 的正则振动（根据赫兹堡）

可以看出两个 A_1 和两个 E 方式中各一个方式 几乎 纯粹包含键的伸缩，又各有一个方式却几乎纯粹包含角度的弯曲。这样的情况不是罕见的，并容易定性地解释——当分子或分子的某些部分（例如 CF_3 或 CH_3 基团）改变它们的化学环境时——所观测到频率的移动。然而，必须强调的是，这样方便分成两类的出现是由于质量和力常数的特殊数值的结果，而一般情况并不要求这样分成“伸缩方式”和“弯曲方式”。正则方式常常包含几种内坐标的复杂的混合，在这种情况下，按照纯粹“伸缩”和纯粹“弯曲”的天真讨论很可能引起误解。

反式 N_2F_2

这个分子具有如下平面的、非线型结构：



它属于点群 C_{2h}。因它是一个非线型四原子分子，所以它具有3(4)－6＝6个内自由度。

整个分子的一组 12 个笛卡尔位移向量产生如下的可约表示：

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ	12	0	0	4

可按如下方式约化这个可约表示：

$$\Gamma=4A_g+2B_g+2A_u+4B_u$$

从特征标表可知，移动和转动覆盖如下这些表示：$A_g+2B_g+A_u+2B_u$。从构成表示 Γ 的总数中删去这些后，就剩下如下由真正的正则振动覆盖的表示：

$$3A_g+A_u+2B_u$$

从特征标表右边的两列可立刻得到这些方式的基频选择定则，它们是

红外活性：A_u，B_u

拉曼活性：A_g

按照由各个内坐标对这六种振动的每一个所作的贡献，可进一步说明这六种振动的性质。首先注意的是，由于 A_g 和 B_u 表示对于操作 σ_h 的特征标是正的，A_g 和 B_u 振动就必定只包含在分子平面内的振动。而 A_u 振动却将包含平面外变形的运动，因它对于 σ_h 的特征标是负的。所以，可以把具有 A_u 对称性的正则方式视为“平面外的变形”。为了处理剩余的五个平面内的振动，需要选择一组五个内坐标，使得它们中的变动完全发生在分子的平面内，一组适宜的、与分子中的成键有关的内坐标是由两个 N－F 距离、两个 NNF 角和 N＝N 距离所组成的。

可知，两个 N－F 距离形成 Γ_{NF}表示的基，两个 NNF 角形成 Γ_{NNF}的基，而 N＝N 形成 Γ_{NN} 的基，下表给出了这几种表示：

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_{NF}	2	0	0	2
Γ_{NNF}	2	0	0	2
Γ_{NN}	1	1	1	1

且容易证明

$$\Gamma_{NF}=A_g+B_u$$

$$\Gamma_{NNF}=A_g+B_u$$

$$\Gamma_{NN}=A_g$$

所以得到这样的结果，三个拉曼活性振动（A_g）将是对称的 N－F 伸缩，对称的 NNF 角的弯曲和 N＝N 伸缩的组合。在每个正则方式中所包含的每个这些坐标的相对量，当然依赖于力常数和原子质量的实际数值。同理，在红外活性中两个 B_u 振动将包含非对称的 N－F 伸缩和非对称的 NNF 角的弯曲。同样在每一个真实的正则方式中，含有这些内坐标各自的分量，也当然依赖于力常数和原子质量。

四面体分子，例如甲烷

这类分子具有 T_d 的对称性。作为非线型五原子类型的分子，它们具有 3(5)－6＝9 个内自由度。

一组 15 个笛卡尔位移向量形成下列表示的基：

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	15	0	－1	－1	3

该表示可约化为

$$\Gamma=A_1+E+T_1+3T_2$$

特征标表表明转动是按 T_1 变换，移动是按 T_2 变换，因而，真正的振动的对称类型是

$$A_1,\ E,\ 2T_2$$

特征标表还表明这几个基频的活性如下：

只有拉曼的：A_1 和 E

红外和拉曼的：T_2

为求得内坐标 C－H 键长和 HCH 角对这些振动方式的贡献，首先用一组四个 C－H 键长作为某个表示的基，所得到的这个表示 Γ_{CH}列于下表：

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{CH}	4	1	0	0	2
Γ_{HCH}	6	0	2	0	2

不难看出表示 Γ_{CH}可约化为

$$\Gamma_{CH}=A_1+T_2$$

同理，可用六个键间的夹角来产生某个表示，所得到的这个表示是 Γ_{HCH}，它可约化为

$$\Gamma_{HCH}=A_1+E+T_2$$

可知这两个表示的总维数 10 比真正的振动数目多出一个，特别是存在一个额外的 A_1 表示。容易确定，这个虚假的或多余的表示就在 Γ_{HCH}内，因为，虽然所有四个 C－H 键可能独立地变动，但是所有六个角都独立地变动是不可能的。如果任何五个角是任意改变的，那么第六个角的改变就自动地被固定了。对于 A_1 振动来说，六个角要在相同时间内以相同的方式变动（即或都增加或都减少），这显然是不可能的。从而，我们得到这样的结果，CH_4 的 A_1 振动纯粹是由 C－H 伸缩组成的，E 振动纯粹是由 HCH 角的变形组成的，而键的伸缩和角的弯曲二者却对 T_2 对称性的每个正则振动均有贡献。

八面体分子，例如 SF_6

这类分子属于点群 O_h。它们有 3(7)－6＝15 个内自由度。21 个笛卡尔位移向量产生如下表所给的表示 Γ：

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	21	0	−1	3	−3	−3	−1	0	5	3
Γ_{SF}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_{FSF}	12	0	2	0	0	0	0	0	4	2

这个表示可约化为

$$\Gamma=A_{1g}+E_g+T_{1g}+3T_{1u}+T_{2g}+T_{2u}$$

特征标表表明，转动和移动分别属于 T_{1g}和 T_{1u}表示。从中删去这些表示后，便得到了下列按照它们的基频活性归类的真正的正则方式表：

红外活性的：$2T_{1u}$

拉曼活性的：A_{1g}，E_g，T_{2g}

无活性的：T_{2u}

这里我们第一次遇到了这样的正则振动，即这个振动的基频是完全无活性的。这种现象是不平常的，但在比较对称的分子中偶尔会遇到。

在上表中还列出了由一组六个 S－F 键所产生的表示 Γ_{SF}，和由一组 12 个 FSF 角所产生的表示 Γ_{FSF}。这两个表示可约化为

$$\Gamma_{SF}=A_{1g}+E_g+T_{1u}$$

$$\Gamma_{FSF}=A_{1g}+E_g+T_{2g}+T_{1u}+T_{2u}$$

显然，这里有某些多余的表示；由于 S－F 坐标是完全线性无关的。多余的则必定在表示 Γ_{FSF} 当中（见前面对 CH_4 的讨论）。通过 Γ_{SF}和 Γ_{FSF}两个表示内的总维数与真正的正则方式的正确数目的比较，就知道出现在 Γ_{FSF}中的 A_{1g}和 E 是虚假的。因此，可得这样的结论：两个 T_{1u}方式中的每个方式都包含有键的伸缩和角的变形的组合，A_{1g}和 E_g 方式只包含键的伸缩，而 T_{2g} 和 T_{2u}只包含角的变形。

10.8 几个重要的特殊效应

不相容定则

考虑一个有对称中心的分子。当笛卡尔坐标 x，y 或 z 中的一个坐标经过这个中心反演以后，就变到它本身的相反方向。从而由 x，y 或 z，或者由这些坐标组成的任何一组向量，所生成的全部表示必定属于 u 表示。另一方面，两个笛卡尔坐标的二元乘积，比如说 xy 或 z^2，

对反演操作并不改变符号，因为每个坐标分别改变符号即$-1\times-1=1$。故所有这些二元乘积都属于 g 表示，而且它们都是表示极化率张量的组分。

根据通过对特征标表的观察能证明的这些定则可得这样的结论：在中心对称的分子中，只有属于 g 表示方式的基频才能是拉曼活性的和只有属于 u 表示的方式的基频才能是红外-活性的。很显然，对于基频以外的其他跃迁，这些定则也必定是正确的，因为这些论证完全是普遍的。

叙述这个所谓 *不相容定则* 结果的另一种方式是：

在一个中心对称的分子中，没有既是拉曼活性的振动而又是红外活性的振动，也没有既是红外活性的振动而又是拉曼活性的振动。

读者可参考上节来了解这个定则对反式 N_2F_2 和 SF_6 两例的证明。

费米（Fermi）共振

按照正常所建立的（例如用 $F-G$ 矩阵的方法）振动的久期方程，只是处理振动的基频方式。具有给定对称性的 n 个基频方式，是受 F 和 G 矩阵的适当的 $n\times n$ 维方块因子所支配。当 $n\geqslant 2$ 时，各种方式的频率相互依赖到由非对角矩阵元来决定的程度。通常的久期方程是不考虑泛音或合音的，从而忽略任何可能对基频的影响。在许多情况下，这种近似是非常满意的，但有的例子中泛音或合音同基频强烈地相互作用。当两种激发生成相同对称性的状态时，就可能发生这种相互作用的情况。这种相互作用的现象称为 *费米共振*，因为费米首先在二氧化碳的振动光谱中认出和解释了这种现象。

费米共振只不过是所谓组态相互作用的一般现象中的特例。早在同电子光谱有关的地方（128 页）已经讨论了这种相互作用。在后一种情况下，两种不同的激发电子组态中每一种组态生成各自的状态，然后这两种组态的各自状态相互混合和相互作用给出两个实际的状态，其中每个状态均包含来自两种电子组态的贡献。此外，两个实际状态的能量与由每个纯粹组态所计算的两个能量相比是分得更开了。现在可知在费米共振中包含着完全相同的这种相互作用类型。

假定三种基频振动跃迁的频率 ν_i、ν_j 和 ν_k 有如下有关系：

$$\nu_i+\nu_j\approx\nu_k$$

并假定双重激发态

$$\Psi_{ij}=\psi_i(1)\psi_j(1)\prod_{l\neq i,j}\psi_l(0)$$

的对称性与单重激发态

$$\Psi_k=\psi_k(1)\prod_{l\neq k}\psi_l(0)$$

的对称性相同。

当第 i 和第 j 个正则方式的直积表示是（或者包含）以第 k 个正则方式为基的不可约表示时，则这个假设是正确的。这时这两种相同的对称性的激发态将以某种方式相互作用，而这种方式能用下面通常类型的久期方程表示：

$$\begin{vmatrix} (\nu_i+\nu_j)-\nu & W_{ij,k} \\ W_{ij,k} & \nu_k-\nu \end{vmatrix}=0$$

式中根 ν 就是实际频率，这种相互作用的大小由下式决定

$$W_{ij,k}=\int \Psi_{ij} W \Psi_k d\tau$$

相互作用算符 W 有一个非零值，因为振动是非谐振的。这个算符还是全对称的，因此，为使这个积分有一确定数值，ψ_{ij}和 ψ_k 两种状态必须属于相同的表示。

很清楚，久期方程的一个根不是大于（$\nu_i+\nu_j$）就是大于 ν_k，而另外一个根不是小于（$\nu_i+\nu_j$）就是小于 ν_k。这是表示成行列式形式的二元方程性质的明显结果。开始（$\nu_i+\nu_j$）和 ν_k 愈靠近，则实际的两个根将会愈偏离这两个值。因此，费米共振的一个效应就是相互移开这两个所预想的频率。

费米共振还有一个影响这两种跃迁强度的效应。泛音和合音跃迁的强度一般比基频跃强度的十分之一还要小。然而，象 7.1 节中对于久期方程的一般解释那样，Ψ_{ij}和 Ψ_k 之间的相互作用（它影响实际能量）同样会得到新的波函数，并且它们是这两种波函数的线性组合。因此能量最接近于（$\nu_i+\nu_k$）的实际激发态将用某种波函数来描述

$$\Psi_{ij}' = N(\Psi_{ij}+x\Psi_k)$$

式中 N 是归一化因子且 $x\leqslant 1$，而能量最接近于 ν_k 的实际激发态将用另一个波函数来描述

$$\Psi_k' = N(\Psi_k+x\Psi_{ij})$$

所以，即使从基态 ψ_0 到 ψ_{ij}的跃迁有一个固有低的强度，这个强度正比于小的积分

$$\int \Psi_0(x,y,z)\Psi_{ij}d\tau$$

但到实际激发态 Ψ'_{ij}的跃迁也具有某种正比于

$$\int \Psi_0(x,y,z)\Psi_{ij}d\tau+x\int \Psi_0(x,y,z)\Psi_k d\tau$$

的强度。式中第二项积分必定是大的，因为 $\Psi_0\rightarrow\Psi_k$ 跃迁是强的。这个弱的泛音跃迁向强的基频跃迁“借用”强度，是因为它接近于基频并有一个与它具有相同对称性的激发态。($\nu_i+\nu_j$) 和 ν_k 两种能量愈接近，总的强度在它们之间愈倾向于均分。图 10.11 图解地说明这种情况。

在 CO_2 分子（它提供一个极好的例子）的实际情况中，三个基频跃迁的频率是：667 厘米$^{-1}$，1300 厘米$^{-1}$和 2350 厘米$^{-1}$。双重简并振动 667 厘米$^{-1}$的第一泛音具有 1334 厘米$^{-1}$的频率，它是相当接近于 1300 厘米$^{-1}$基频的频率。现在可以证明，关于基频 1300 厘米$^{-1}$的激发态，与由相应于 667 厘米$^{-1}$振动的第一泛音的激发态所生成表示中的一个组分，确实属于群 $D_{\infty h}$ 的同一个表示，从而发生了费米共振。因此在 CO_2 的拉曼光谱中，观察到在 1285 厘米$^{-1}$和 1388 厘米$^{-1}$处的两个强谱带，而不是在～1300 厘米$^{-1}$处只有一个谱带。

这个例子同样用来强调在拉曼和红外光谱中存在着费米共振，虽然为了明确起见，把最后面这个强度积分写成合乎红外的电偶极活性的式子。在各种其他的经充分分析过的分子，如 CCl_4，C_6H_6 和 $CHCl_3$ 中的费米共振已经清楚地知道了。无疑，在非常复杂的分子中常常存在这种共振，因为在那些分子中存在相当多这种机会，即具有较低频方式的许多合音中，有一

个合音与一个合乎对称性的、较高频的基频几乎一致。然而，应该注意的是，在报道对复杂分子的振动所作的草率而肤浅分析的论文中出现一种令人遗憾的倾向，用“费米共振”来摆脱没有充分证据的困境或自相矛盾。

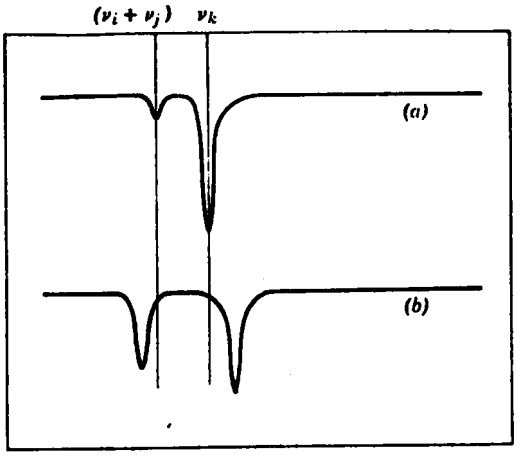


图 10.11　(a) 在没有费米共振下，所预想的关于合频 $(\nu_i+\nu_j)$ 和基频 ν_k 的光谱。(b) 实际的光谱，作为费米共振的结果图中两个谱带已经离开原来的位置并均分了强度

固态效应

在气相中个别分子的振动，只受对称性的限制，而这些对称性的限制是在它本身固有的点的对称性基础上产生的。并且到此为止本章已经专门讨论了这类对称性条件。当一个分子处于某种晶体中时，原则上它仅受到来自该晶体环境的对称性的限制。为完全严格起见，就不能把分子当作一个分离的实体来考虑，而必须分析各分子的整个排列。然而，这一种完全严格的处理方法在实用上是基本不可能的，并且对许多目的也是不必要的，因此可以作出各种近似。常用的两种等级的近似是：(1) 位置对称性近似，和 (2) 相关场（有时称为“因子基团”）近似。第一个在概念上是非常简单的，并且往往是完全适用的近似。不过有时候它是不行的，这时必须采用较难理解的相关场处理。现在将分别解释和阐明这两种近似。

位置对称性近似。这种近似假定：可以不管一个分子与围绕着它的各分子之间相互作用的详细动力学性质。把周围的东西当作一种静态环境，该环境唯一有关的性质就是它的对称性，通过分子占据环境内一个位置来了解这个环境的对称性。

一般说来，晶体有各种不同的对称元素，这一点将在第十一章中详加解释。其中的某些元素与分子中所具有的元素是同类的，即这些元素所产生的对称操作，不引起被它们所作用到对象的质量中心的平移。因此，在晶体中一个给定点可以是一个反演中心，它可以位于一个真轴或位于非真轴上，或者可以在反映平面中。当然，几个这种对称元素可以相交在晶格中的一个点上。由相交在该晶体中这个点上的对称元素所能产生的全部操作的集合构成一个点群，这个点群可用来确定一个分子的*位置对称性*，这个分子的质量中心就位于这个交点上。在刚性的、有序的晶体中，位置对称性决不能是那种包含不属于自由分子的对称元素①，一般说来，位置对称性是低于分子的对称性。换言之，存在于自由分子中的许多对称元素中，只有几个与晶格的对称元素一致。自由分子的这些对称元素（与自由分子晶体环境中的固有对

① 有些明显的例外。在具有岩盐晶格的卤化铵过程中，本身不具有对称中心的铵离子位于这样的晶格点上，如果铵离子不存在时，这些晶格点是会有对称中心的。因与具体的卤化物和温度有关，铵离子或是自由旋转使得时间-平均对称性是中心对称的，不然就是在不同位置上的其他铵离子具有不同的取向，结果虽然任何个别位置不是中心对称的，但是整个晶体却是中心对称的。在这个简要的讨论中，我们将仅考虑这样一些情况，其中晶体是完全有序的和不包含转动着的分子。

称元素不一致）不是位置对称性的部分。原则上，当分子进入晶体时就会失去这些对称元素，并且它的振动行为必须按照位置对称性来处理。因此，一般说来，关于位置对称性的点群将是该分子点群的子群，虽然偶而这两个群是相同的［例如，在立方形 K_2SiF_6 中的 $(SiF_6)^{2-}$ 离子］。

在许多情况下，晶体中的分子占有所谓在单胞中的 *一般位置*。这是一个 *没有* 对称元素通过的位置。关于分子在一般位置上的位置对称性是 C_1（即没有对称性），而且原则上这个分子失去了它在原有的对称性下的 *全部* 选择定则和简并度。

应当注意的是，处在低对称的位置上分子的振动光谱与自由分子光谱偏离的 *可察* 程度，恰恰依赖于该分子与在晶体中它的环境之间有多强的相互作用。只作对称性的考虑，当然不能告诉我们有关这方面的知识，并且这种偏离程度随着情况的不同而变化。现在要考虑的一些例子，它们会给我们在这些典型情况下这类效应大小的某些指示。

定性说来，低的位置对称性效应分为两种普遍的类型：(1) 选择定则的变化；(2) 简并度的分裂。一个非简并的振动在高对称性的自由分子中可能是无活性的，但是在该分子的一个或多个子群对称性中可能是活性的。例如，碳酸根离子的 A_1' 方式(图 10.1 中全对称的 C—O 伸缩)，在 CO_3^{2-} 的最高对称性 D_{3h} 下是没有红外活性的。$CaCO_3$ 化合物有两种不同的结晶形状，即方解石和文石。在前者中 CO_3^{2-} 离子的对称性是 D_3，后者中 CO_3^{2-} 离子的对称性是 C_s。参考这两个群的特征标表就可知道，这个全对称的模型在 D_3 中仍然没有红外活性，而在 C_s 对称性中全对称的振动却是红外活性的。与这些预料一致的是，在方解石中没有观测到 CO_3^{2-} 的对称的 C—O 伸缩方式（根据碳酸盐溶液的拉曼光谱知道的），但是在文石中却微弱地表现出来。

低的位置对称性对分裂简并度的效应也能用 $CaCO_3$ 的两种形式很好地加以说明。D_{3h} 群中的 E' 表示与 D_3 群中的 E 表示是相关的，因而在方解石中，观测到的 ν_3 和 ν_4（图 10.1）均是单峰。然而在 C_s 群中不存在阶大于 1 的表示；这意味着，CO_3^{2-} 的简并振动被文石 C_s 位置对称性所分裂。实际上，仍然观测到单一的峰 ν_3，这表明分裂的量太小以致不能分辨出来，或是其中一个组分具有非常低的强度，但是 ν_4 是可区别地分裂成相隔 14 厘米$^{-1}$的两个峰。

作为低的对称性对分裂简并度效应的另一个例子，可考虑 *KNCS* 中的硫氰酸根离子。SCN^- 离子是线型的，在没有微扰的影响下，它具有一个双重简并的弯曲振动作为它的一种正则方式。在这个孤立的离子中是存在着这种简并度的，因为在任何给定的包含分子轴的平面上该分子的弯曲，与在垂直此平面的另一平面上的弯曲是完全等价的。然而，如果在晶体中，该离子的位置对称性是这样的，以致于这两种平面不等价，那么在这两种平面中的弯曲频率就不需要是等同的。图 10.12 中表示了 *KNCS* 的结构，可知平行于图的平面与垂直于图的平面是不等价的。业已发现，*KNCS* 晶体在 470 厘米$^{-1}$和 484 厘米$^{-1}$处有两个吸收峰，而在溶液中弯曲振动只在 470 厘米$^{-1}$处产生一个 NCS^- 的红外光谱的单峰。

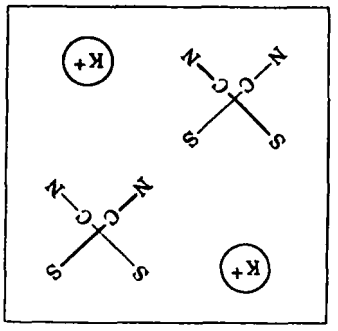


图 10.12 *KNCS* 单胞的简图

相关场近似。在某些情况下，按照位置对称性近似不可能解释实验中所观察的现象，因为

凭这种近似是把一个给定分子的环境当作静态来处理的。$[(C_5H_5)Fe(CO_2]_2$ 的反式异构体的结晶形式提供了一个明显的例子，它有一个中心对称的结构和具有如图 10.13 所示的红外光谱。当不考虑 C_5H_5 环绕其 C_5 轴的转动方向时，反式分子（存在着其它的异构体）具有固有的 C_{2h}的对称性。由于具有这个对称中心的形状，它就简单地变成这样的结果，即只有这些 C—O 伸缩的方式才有红外活性的，这些 C—O 是由端基一对 CO 以及桥式一对 CO 的反对称偶合的振动所产生的。

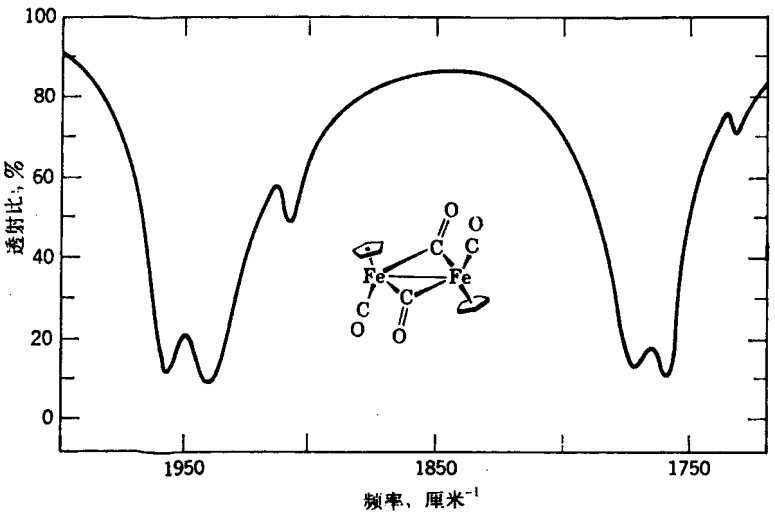


图 10.13　反式$[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ 的结构和红外光谱
（两个较弱的谱带是^{13}CO 的伴线）

在反式$[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ 的晶体形状中，每个分子处于一个晶体学的对称中心上，这个位置对称性是 C_i。在这个位置对称中，仍然正确的是：可以严格地把分子的全部振动对反演操作归类为对称的和反对称的，并且只有反对称的振动才是红外活性的。所以，按照位置对称性近似，在晶体光谱中应当观测到的只有 两个 反对称的 C—O 伸缩振动。然而，如图 10.13 所示，实际上观测到了 四个 C—O 伸缩振动的谱带。

这个问题可通过把单胞中全部的分子（这种情况下是两个）作为振动单位来解释，它受到由整个单胞对称性产生的对称性限制。因此，总共有八个谐振子，四个桥式的和四个端基的，排成四对。由一个位于分子之间的对称中心把每对成员关连起来。每对中心关连的谐振子产生一个对称的和一个反对称性的偶合方式，其中反对称的偶合方式是红外活性的。图 10.14 中图象地说明了桥式 CO 基团的这种情况。在每个分子内存在对称的和反对称的方式 ν_s，ν_{as}，ν_s'，ν_{as}'。这些方式能够再进行如下的 分子 间偶合：

$$\left.\begin{matrix}\nu_s+\nu_s' \\ \nu_{as}+\nu_{as}'\end{matrix}\right\}\text{对称的}\qquad\left.\begin{matrix}\nu_s-\nu_s' \\ \nu_{as}-\nu_{as}'\end{matrix}\right\}\text{反对称的}$$

这种关于成对分子单位所属的全部方式表示方法只是近似的，并且假定分子内的偶合超过分子间的偶合。由这对分子共同生成的两个反对称的方式，它们之间的频率差别将依赖于分子

内和分子间两种相互作用的力常数。显然代数学上的详细说明是有点复杂的，但是分子间偶合的想法是简单和有功效的，而这个偶合是受到基于整个单胞对称性为根据的对称性限制。就是这个受对称性限制的、分子振动方式的分子间相关，它引起 *相关场* 分裂。

正象我们已讨论过的情况那样，位置对称性方法多半是错误的，在那里晶体包含的中性分子相互靠在一起，并且它们还包含高偶极活性的谐振子（CO 基团的偶极活性是所有谐振子中最强的一个）。而在几种 $CaCO_3$ 晶体和其他的离子化合物中，多原子离子被插进的抗衡离子将其相互分开；因相关场效应依赖于偶极-偶极相互作用，这个作用是随 r^{-3}变化的，这里 r 是偶极间的距离，当偶极间距离大约是相邻分子（具有相当于一 10 厘米$^{-1}$的效应）偶极间距离的 2－3 倍时，所产生的效应是：10 厘米$^{-1}$×2.5^{-3}＝10/15 厘米$^{-1}$＝0.7 厘米$^{-1}$，所以把这样的效应忽略掉是合理的。在晶体的金属羰基化合物① 中普遍已经观测到相关场效应。

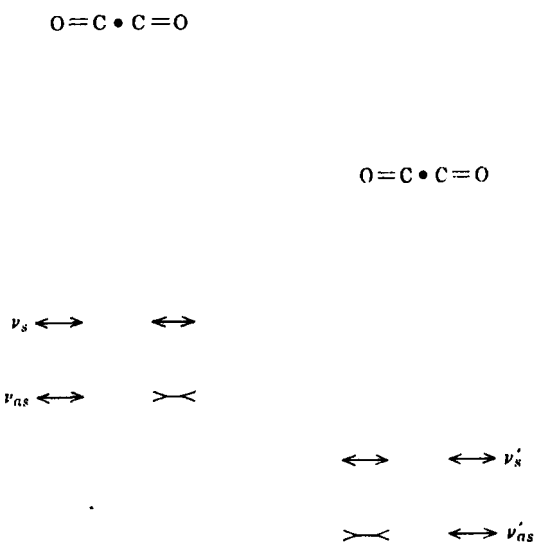


图 10.14 上半图：在每对内和两对之间两种中心相关的两对 CO 基团（●表示反演中心）。下半图：在每对内对称的和反对称性的振动方式

前面讨论的相关场效应在数学上是非常肤浅的。对其详细情形有兴趣的读者应参考附录Ⅸ中所引的 Vetter 和 Hornig 的论文。

习 题

10.1 试作出关于反式 N_2F_2 分子的五个平面内振动的对称坐标，并建立包含有 N－F 和 N－N 伸缩力常数（f_{NF}和 f_{NN}），N－F/N－F 相互作用力常数（$f_{NF,NF}$），N－F/N－N 相互作用力常数（$f_{NF,NN}$），以及弯曲力常数（f_θ）和弯曲—弯曲相互作用力常数（$f_{\theta\theta}$）等的 **F** 矩阵。

10.2 苯是一个具有比较高对称性（D_{6h}）的重要分子的很好例子。(a) 确定其各种真振动的对称类型。(b) 确定每个振动类型的活性。(c) 把全部平面内的振动按照它们是否包含 C－H 伸缩，C－C 伸缩或角弯曲来归类。(d) 哪些振动包含平面外的 C－H 摆动？(e) 推导出关于 C－H 伸缩方式的对称坐标的归一化表示式。

10.3 八面体的金属六羰基化合物可被其它配位体以若干方式取代，生成$ML_n(CO)_{6-n}$分子。这些分子在 CO 伸缩区内具有特征的红外光谱，可用一简单力场模型（Cotton－Kraihanzel）使观察到的 CO 伸缩方式的频率彼此间相关。在该模型中仅用到 C－O 伸缩常数（对每个类型的 CO，常数是不同的）和一个由顺式 CO 基团之间相互作用的常数 k_i。假定一对反式 CO 基团间相互作用为 $2k_i$。另假定力学偶合可忽略不计，使得 **G** 矩阵是对角化的，它的每个对角元素都是 CO 折合质量的倒数 μ。利用这些假

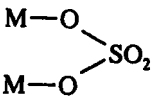
① 例如，参考 H. J. Bettery et. al, *J. Chem. Soc.*, (*A*) **1970**, 471.

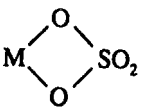
定，试推出下列各物种中 CO 振动的久期方程式，并确定其活性（红外，拉曼，无活性）

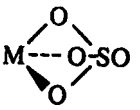
$M(CO)_6$，$ML(CO)_5$，顺式 $ML_2(CO)_4$，经式 $ML_3(CO)_3$，面式 $ML_3(CO)_3$

10.4 SO_4^{2-} 离子可供作为一种配位体。当它作为配位体时，就降低其有效对称性，从而改变 S—O 伸缩方式的数目和它们的活性。试给出如下每一物种的对称性，S—O 伸缩的数目和它们的活性：

SO_4^{2-} (游离的, T_d)　　M—O—SO_3







（赖伍江　译）

第十一章 晶体学对称性

11.1 引言

本书的所有其他章都是讨论有限(分立)物体的对称性,现在我们转到无限点阵的对称性。这里介绍的概念的最终用途是理解支配晶体结构的规律。一块晶体显然不是无限的，但其中的原子、离子或分子的排列则恰恰如同他们是无限点阵的一部分，只是在晶体表面上或非常接近表面的部分不是这种情形。实际上，“表面效应”并未减少所介绍的理论的效用。

我们最终关心的当然是三维(3D)点阵，但先考虑一维(1D)和二维(2D)点阵的性质是非常有益的。实际上所有有关 3D 点阵的重要概念都可以用 1D 和 2D 点阵来说明，并更容易展示。

我们所关心的一维、二维和三维点阵的类型是按有规则的方式重复某个物体或单元使之贯通该维空间而得到的。首先取本身没有对称性的某个物体或单元:称之为 *基元*(或晶体学中的 *非对称单元*)。我们用一个 *平移* 过程来重复它，即在某个方向上把它移动一定的距离，然后按同样距离在同一方向上一再地做下去,这一距离称为 *单位平移*。如只有一个这种方向，结果将是 1D 点阵。若有两个这种方向,每个方向有其各自的单位平移，则得出 2D 点阵。现在我们来研究 1D 和 2D 点阵并系统而详细地研究其性质。

一维对称性 这个问题不会耽搁我们太久，但研究它是有价值的，因为一维对称性以最简单的可能方式介绍一些新概念。有七种类型的 1D 对称性，如图 11.1 所示，其中的三角形用作基元。最简单的对称性，第 1 类是只有平移操作。*单位平移* 是从三角形上的任意给定点到最近的三角形上的等价点之间的距离。

如果我们引入一个纵向的反映操作(即平移线也是一个镜线)我们得到第 2 类。

在基元下面的平移线上引入一个二重转动轴(用符号 ⬮ 表示)即得到第 3 类。这里应当指出的重要事情是除了明确引入的 C_2 操作外(所有这些操作正如它们是由单位平移所得到的那样)还产生了第二组 C_2 操作，其轴位于第一组中两个 C_2 轴之间的中点。在空间对称性

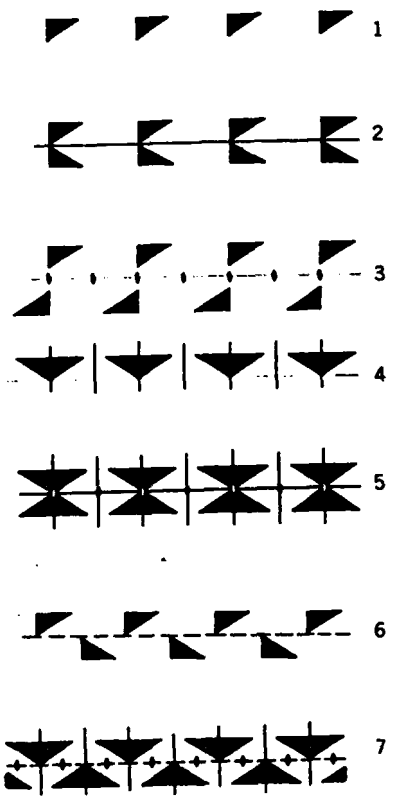


图 11.1 七类一维对称性

方面（甚至在 1D 空间）引入一组（等价的）对称元素通常产生另一组 不 等价于第一组的对称元素。还应当指出，如果我们选择明确地引入 第二 组 C_2 轴，则 第一 组自动地产生了。这种关系是交互的。

第 4 类是由引入 横向 镜线得到的。不仅由平移操作重新引入了这条线，而且还产生了第二组横向镜线。这与第 3 类中所发生的情况相似。第二组不等价于第一组，但它是由第一组产生的。

第 5 类是造成第 2，3，4 类时采取的措施的自然延伸。如果同时引入两种类型的镜线，就得到这一类。正如在点群中，两个镜面的交点生成一个 C_2 轴，因此这一类还包含两组 C_2 轴。我们还能通过引入一些 C_2 轴和一种类型的镜线来生成第 5 类；因此，另一种类型的镜线作为它们的结果而产生。他们之间的关系和点群 C_{2v} 的情况完全相同。

在第 6 类中我们遇到一种新型的平移对称性，*滑移反映*。它是反映和半个单位平移的组合。滑移线用虚线表示，而镜线用实线表示。

最后，在第 7 类中我们有四种类型的对称操作：(1) 简单（单位）平移；(2) 横向反映；(3) 二重转动；(4) 滑移反映。和第 5 类的情形一样，不是所有这些对称操作都是独立的。如果从第 1 类开始只明确引入滑移反映和一个横向反映，所有其他操作将作为它们的结果而产生。此外，这一点和点群的行为方式相似。

11.2　二维晶格概念

在着手讨论 2D 对称性类型之前，必须先论述一些具有 两个 单位平移的较为普通的结果。考虑图 11.2*a* 所示的无限 2D 点阵的一部分，全部要作的事是取一个三角形物体——*非对称单元*，并沿两个方向按其各自的单位平移重复它。这些方向和相应的平移距离是什么？这个问题没有唯一的答案。为了理解这一问题，让我们摆脱重复的物体本身，只用一个点来标记这组物体的每一个所在的位置。如图 11.2*b* 所示，这些点的点阵称为 晶格（或“格子”——译者注）。①

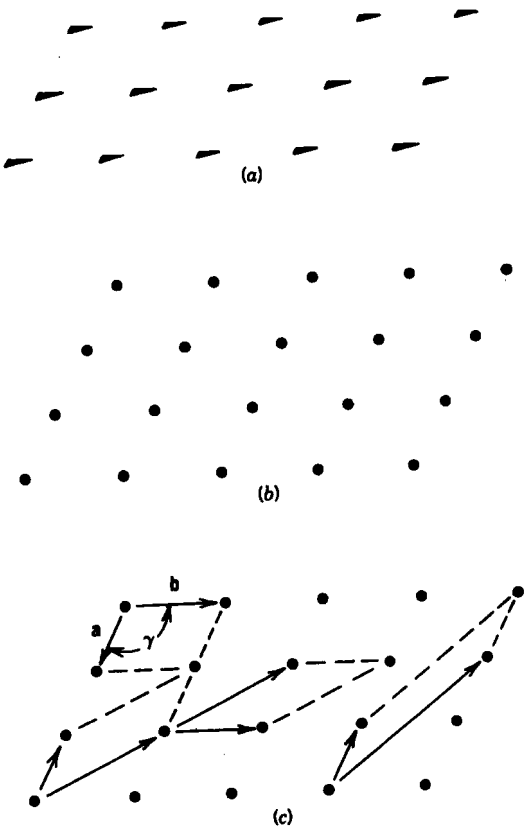


图 11.2　(*a*) 物体的有序二维点阵。(*b*) 与该点阵相对应的晶格。(*c*) 任意一对非共线平移向量可用于从一点开始生成晶格。

① 晶格 (lattice) 一词在记述晶体的化学工作者（或其他科学工作者）手中是一个遭到极度滥用的词汇。晶格不是物质的实物，它只是一种抽象观念，一些点的集合，在这些点上可以摆放实物。像“晶格水”这种术语，其荒谬性和普遍性是兼有的。

图 11.2*c* 所示的是几对向量，每对向量提供一种从一点开始生成完整晶格的方式。显然，有无限多个选择这种向量对的方式，每一对确定了两个方向和有关的单位平移。由于实际上的种种原因，比较好的选择通常是两个最短的向量；在所示的例子中它们用 **a** 和 **b** 标出，其间的夹角称为 γ。

向量 **a** 和 **b** 可看作是称为 *单胞* 的平行四边形的两个边。晶格也可以想象为单胞的无限点阵，所有单胞整齐地重合排列在一起，彼此间不留空隙。

总之，晶格是 *等同的* 点（即每个点和其他点具有准确相同的环境）的无限点阵，而且这些点仅仅是从一个平移到另一个而得到的（不要求转动或反映）。

不同的 2D 晶格数目 现在来证明在一个平面中只有五种不同的晶格。以前我们考虑过

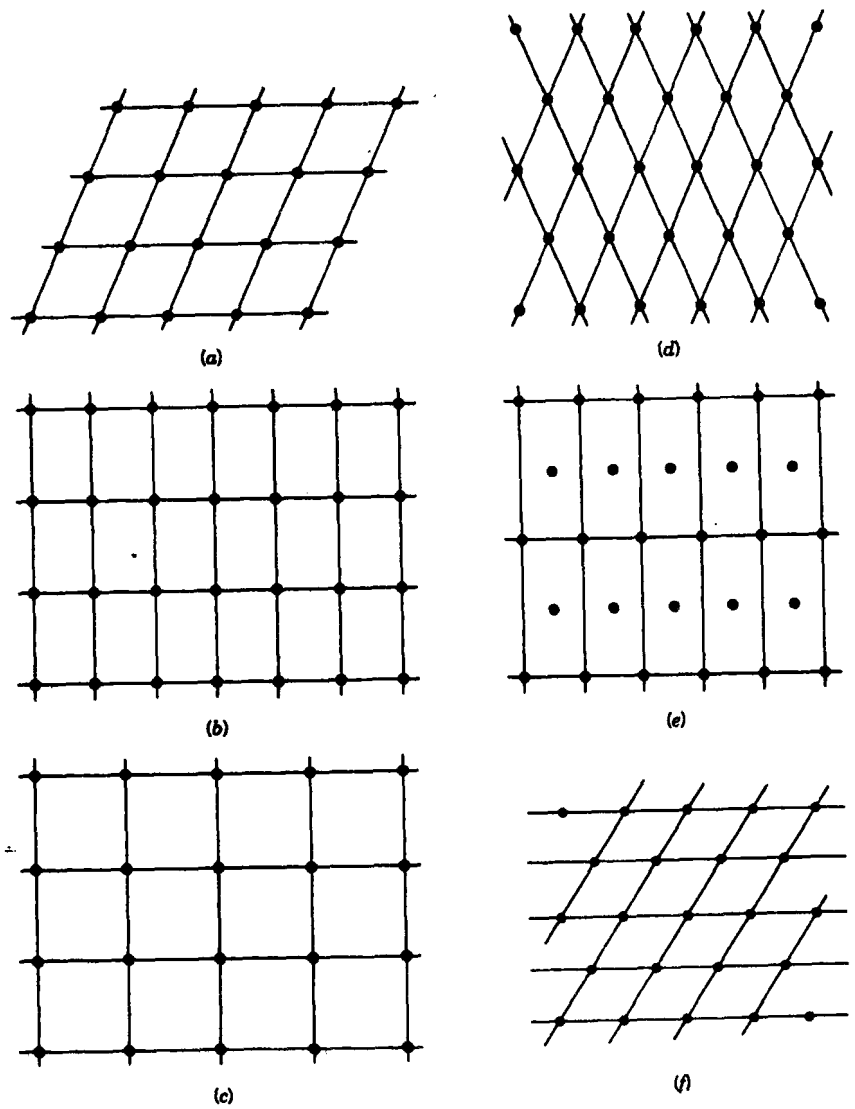


图 11.3 五种不同的平面（2D）晶格（*a*）斜角，（*b*）初基长方，（*c*）正方，（*d*）和（*e*）都是有心长方，但显示出不同的单胞选择，（*f*）六角。

的一种是在定义的向量上不要求特殊的关系，在这种意义上它是最普遍的一种。**a** 与 **b** 的比值可以是任意的，γ 角可任选，这种晶格称为 *斜角晶格*，如图 11.3*a* 所示。沿最小重复距离方向在各点之间划线，单胞的点阵即被定义。

如果引入一条限制，即 $\gamma = 90°$，我们得到长方晶格，即图 11.3*b* 所示的五种类型中的第二种。我们把这种晶格更确切地描述为 *初基长方晶格*，其理由很快就会明白。

如果不仅限制 γ 为 90°而且要求 $\mathbf{a} = \mathbf{b}$，则得到图 11.3*c* 所示的 *正方晶格*。

假定我们要求 $\mathbf{a} = \mathbf{b}$，但让 γ 取任意值，则得到如图 11.3*d* 中所示类型的晶格。显然，这个晶格上的所有点都是恒等的（或等价的），因此不容置疑，它是一个数学上正规的晶格。然而，这个晶格可以按不同方式去看，而且这种不同的着眼点具有一些优越性，如图 11.3*e* 所示。可以看出现在我们有一个长方形单胞，因而它可以得益于三角学中与直角相关的优越性，直角的正弦和余弦只是 1 和 0。但在晶胞的中心处还有一个晶格点，因此我们称之为 *有心长方晶格*，以区别于以前在图 11.3*b* 中考虑过的初基长方晶格。

初基和有心等术语也广泛应用于命名 3D 晶格。按照定义，初基晶格只在单胞的角上存在点，而有心单胞在单胞的中心处有晶格点（或在 3D 情况下在单胞的某些面的中心处有晶格点，下面将会看到）。这里，重要的观念是在中心处的点 *无异于* 在角上的点，即使乍看起来它似乎如此。如果是这样的话，晶格事实上就不是被正规定义的晶格。注意，在有心长方晶格中我们可以用中心点来定义单胞的边，这样一来就把其它点放入新单胞的中心，但排列应该相同。

需要阐明的另一个观念是有心单胞或有心晶格不是非用不可的，总可以选择等价的初基晶格，如图 11.3 中所示的（*d*）和（*e*）两部分之间的关系。

现在我们已经利用在定义向量及其间夹角上附加各种限制或一些限制的组合的有步骤的过程描述了四种晶格，它似乎包括了所有的可能性，但实际上，还有一个即图 11.3*d* 的特殊情况，此处 $\gamma = 60°$或 120°（它们只是同一物体的两种不同取向）。这第五种情况示于图 11.3*f*。可以看出，它不同于所有其他情况的理由是它具有对于每个晶格点的六重转动对称性，它称为 *六角晶格*。

除了上述的初基斜方单胞外，容易看出，还可以选择有心六角晶胞。由于显示出较高的对称性，与初基斜方晶胞相比，它常常被认为是有利的。还要注意，我们可以把六方晶格当作有心长方晶格来处理。然而，通常没有理由这样做，而且为什么不这样做的一个非常好的理由是我们将因此变得模糊不清而不能说明该晶格的最高（即六角）对称性。

在考虑六角晶格时，我们的注意力被强烈地吸引到晶格对称性问题上。关于这一点以及其他四个平面晶格等问题以后要更加详细地介绍，这里我们只作简略说明，但我们先处理平面晶格的几何图形，它只依其一种可能的对称性质，即转动对称性而定。我们这样作之后就会明白，为什么只有上述五种晶格是可能的，我们将理解为什么不必寻求五重或七重、八重等等转动对称性所允许的一些特殊的 γ 值。

2D 晶格的转动对称性　五种晶格的每一种都具有绕垂直于晶格平面的轴的转动对称性。对于斜角晶格以及初基和有心长方晶格它们是二重轴，但每种情况中都有几种类型。垂直于投影面的二重转动轴的标准符号是⧫。在正方晶格的情况下有四重和二重轴。四重轴的符号从一端看是■。对于六角晶格有二，三和六重轴，后两个分别用▲和⬢表示。每种晶格所具

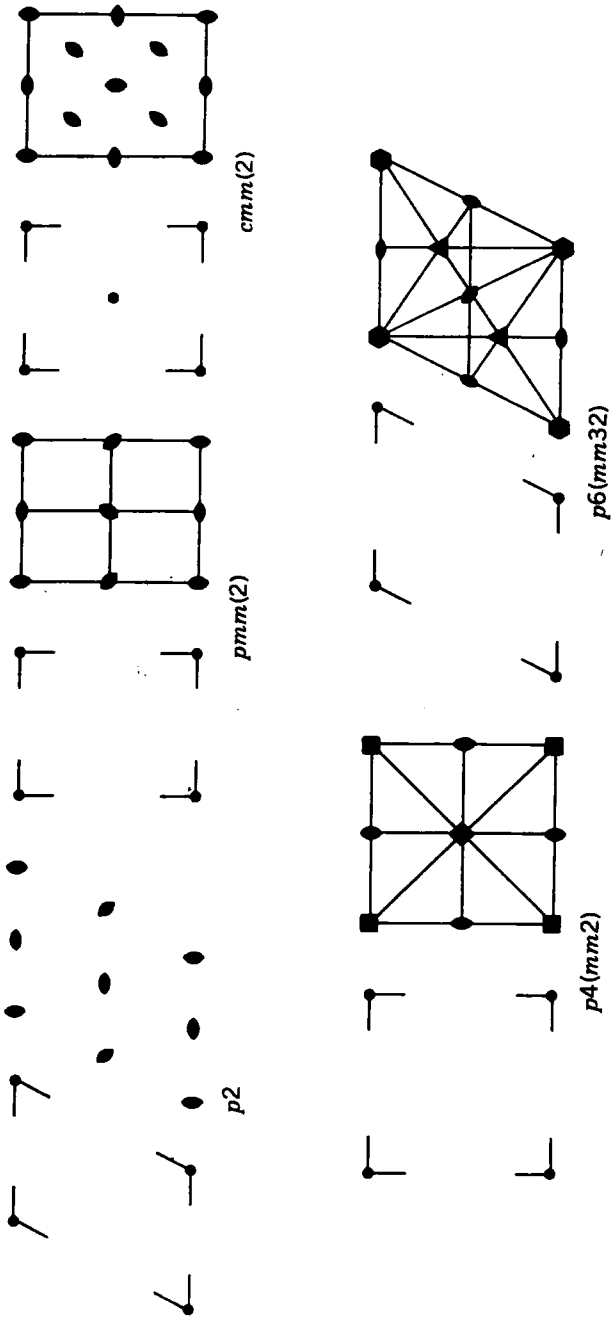


图 11.4 五个 2D 晶格的对称元素，其中每一对的左边是由定义一个单胞的点表示的晶格，右边是对称元素。不同取向的符号用于区分同阶的不等价轴。括号中的对称性符号是多余的，它们表示由其前面的对称性符号自动产生的对称性。

有的所有转动轴示于图 11.4。

在图 11.4 中还给出了用来说明这些晶格对称性的符号。这种类型的表示方法将在 11.4 节中充分说明，但此处可以指出，n 阶转动轴简单地用数目 n 表示，镜线（或镜面）用 m 来表示。此外，p 和 c 分别表示初基和有心晶格。

现在我们来证明，这些轴的阶，即二到四重和六重是晶格仅有的可能的阶。考虑晶格的两个相邻点 P 和 Q（图 11.5）并假定通过每个点有一个 n 重转动轴。绕 Q 转动 $2\pi/n$ 将从 P 生成 P'，同样，绕 P 转动 $2\pi/n$ 从 Q 生成 Q'。现在为了使 $\pm 2\pi/n$ 转动操作是有确实根据的对称操作，Q' 和 P' 必须与其他晶格点相重合。为实现这一点，其间的距离 l 必须等于 P 和 Q 之间的晶格距离 a 或 a 的整数倍。容易看出距离 l 由下式给出：

$$l = a-(2a\cos 2\pi/n) = a(1-2\cos 2\pi/n)$$

该式表明只有 $1-2\cos 2\pi/n$ 的整数值是允许的。$\cos 2\pi/n$ 的值应等于 0，$\pm\frac{1}{2}$ 或其整数倍。显然，只有表 11.1 中列出的值是合适的。由此得出结论，对于晶格或分布在晶格上的任意实物的点阵，其仅有的转动对称轴为 C_1、C_2、C_3、C_4 和 C_6。由 C_5 轴及所有较高的轴得出的结果都与所定义的晶格性质不相容。

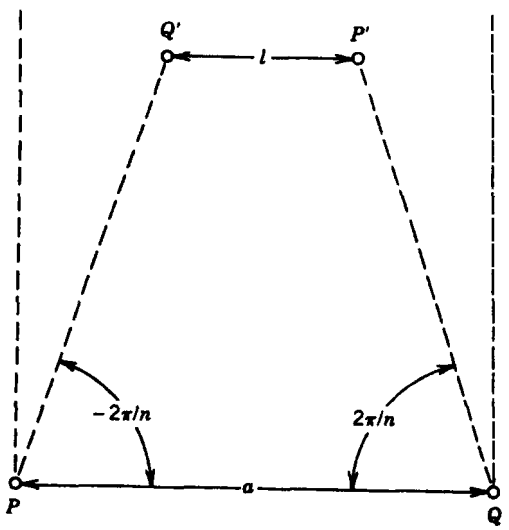


图 11.5　几何图形，用它来说明为什么晶格中转动轴的阶被限定为 1，2，3，4 和 6。

鉴别这一问题的另一种方法是问，何种多边形能用来建立由相同的多边形组成的没有空隙的连续 $2D$ 点阵。用日常的话来说，就是有多少种方式用完全相同的多边形瓷砖来铺设地板的问题。显然，可以用菱形，矩形，正方形和三角形，它们分别具有 C_2、C_2、C_4 和 C_3 轴。也可以用有 C_6 轴的正六边形。用反复试验的方法完全不难令人信服，不可能全部用完全相同的正五边形、正七边形或更高的正多边形瓷砖来铺设地板。

关于加心的附加说明。在系统地解决只存在五种不同的平面晶格问题时，我们借助于把它看作同一晶格的初基非正方表述的有心形式而得出了有心长方晶格。我们还可以借助于直接取初基长方晶格并仔细地加上中心点来得到它，当然，要弄清楚这些中心点确实等价于以前存在的晶格点。这一思路自然而然地提出一个问题：是否可以忽略其余的平面晶格，这些晶格是将其余三个初基晶格加上中心而得到的。事实上我们并没有忽略，让我们严格地看看为什么。

表 11.1

角	余弦	转动轴的阶
$60°=2\pi/6$	1/2	6
$90°=2\pi/4$	0	4
$120°=2\pi/3$	−1/2	3
$180°=2\pi/2$	−1	2
$0\ (\equiv 360°)=2\pi/1$	1	1

假设我们把图 11.3*a* 的斜角应该晶格加上中心，这无论如何也没有增加其对称性。我们所指的是另外的较密集的斜角晶格，它应该被正式地定义为具有定义平移向量的较小的集合以及一半面积的单胞，如图 11.6*a* 所示。

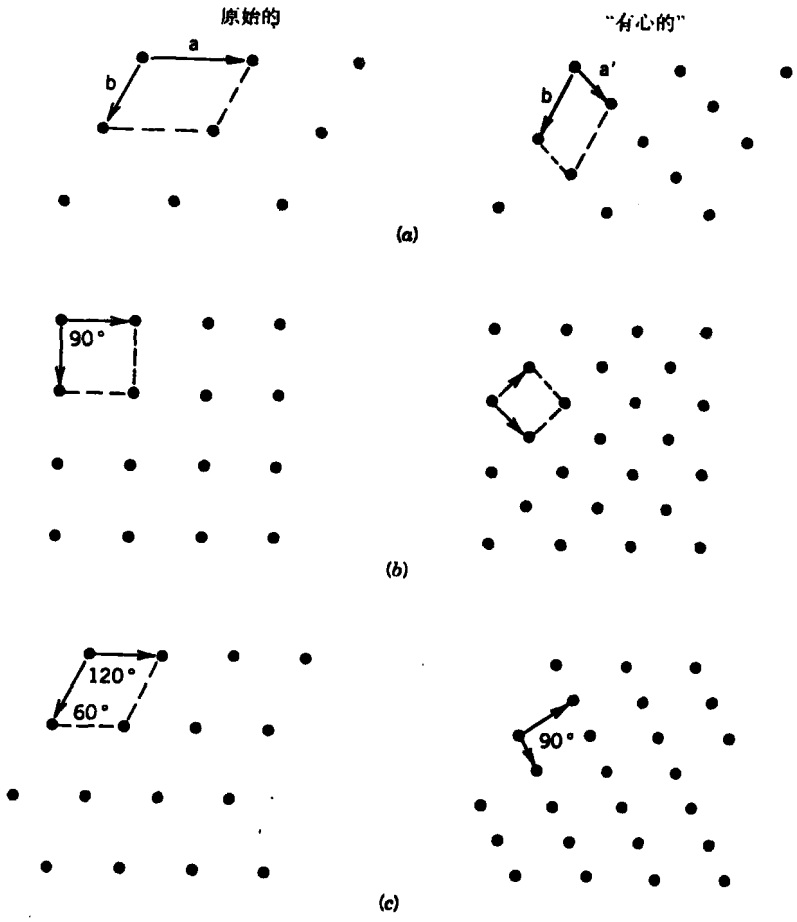
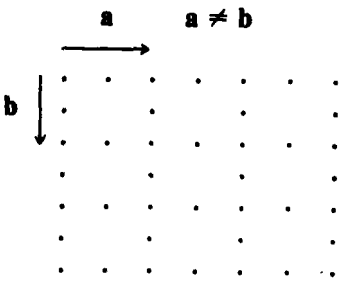


图 11.6 尝试制作有心晶格所得结果示意图：(*a*) 斜角型，(*b*) 正方型，(*c*) 六角型

如果给正方晶格加心，我们还是不能增加其对称性，或不能使其所有的对称性有任何实际的变化。我们只得到另一个较为密集的正方晶格，其单胞较小，只有原来的一半，每个边等于原来的边长乘以 $1/\sqrt{2}$（见图 11.6*b*）。如果给六角晶格的菱形晶胞加心，只能破坏六角对称性而产生初基立方晶格（见图 11.6*c*）。我们将降低其对称性而未产生任何新的或有用的东西。



实例 如右图所示点阵是有某种规则的，且显然能朝各个方向无限延伸，然而它不是一个晶格，试问为何不是晶格？

答案 所有点不全是等价的，即这些点不是处在恒等的环境中。事实上有三种不同类型

(选出每种类型的典型例子并标以 α，β 和 γ)。所示的点阵是由 α 点，β 点和 γ 点组成的三个相互贯通的晶格。所有三种晶格都是恒等的但通过所示的最短的水平距离和（或）最短的垂直距离互相位移。

11.3　二维空间对称性

构造图　有 17 个这种对称性。我们首先说明它们是如何构造的，然后较详细地考虑其对称元素。构造它们的过程与建立 7 个 1D 对称类型相似，但比它更复杂。起点是相同的，然而点阵只由平移生成，除了两个不相等并互成任意角（即不一定是 60°、90°或 120°）的单位平移外不用其他东西，我们得到图 11.7 中所示称为 $p1$ 的对称性，字母 p 用于指明其图形是初基的，1 表示除 $2\pi/n$，$n=1$ 的转动是对称操作外没有其他转动。

通过附加转动对称性我们可以建立几个新的 2D 空间对称性。正如已经见过的，只有 2、3、4 和 6 阶的轴是可能的。加上每个轴之后我们就相应地建立了 $p2$、$p3$、$p4$ 和 $p6$ 对称性。从图 11.7 可以看到，在每种情况下明确引入的转动轴和平移操作的组合效果生成了另外的对称轴。由此，在 $p2$，除了明确引入的一组二重轴外，由于晶格的重复性自动地产生了位于连接它们的平移中点的另外两组二重轴，在 $p3$ 情况下产生了第二组独立的三重轴，通过观察图 11.7，读者可以看到 $p4$ 和 $p6$ 中产生的附加轴。

另一种产生新的 2D 空间对称性的方法是在已有的对称性上引入反映线。这只对于长方、正方、三角和六角晶格能作到。如果引入一组平行于平移方向的平面，我们得到 pm 对称性。应该指出，这时自动地产生了与引入的一组相交错的第二组反映线。

如果引入两组垂直的反映线，我们得到 pmm 对称性。和往常一样，反映线无论在何处相交都会产生一些二重轴，这样一来符号 pmm 明确地规定了这个群，尽管它没有明显地提到二重轴。

继续考虑长方晶格，我们可以加上一组滑移线，因此得到 pg 对称性，进而引入几组相互垂直的滑移线，由此得到 pgg 对称性。注意在这些滑移线之间产生一组二重轴。

最后，考虑 m 和 g 对称元素的三种组合。如果我们有两组相互垂直的 m 和 g 线，我们得到 pmg，此处二重轴产生在 g 线上。如果我们有另外一些平行的 m 和 g 线，则得到 cm 对称性。这里我们看到，两类滑移线的组合效果产生了有心长方晶格。从 pm（或 pg）对称性出发引入加心条件我们同样能够得出相同结果。因为加心的符号是 c，对于这种对称性的完全合理的命名是 cm，而且这是习惯上的用法。

用类似的方法，对于 pmm 加上 g 线得到 cmm 对称性。当然也产生了二重轴。

其余五个 2D 空间对称性都是对 $p3$、$p4$ 和 $p6$ 群加上反映而得到的。有两种方法对 $p3$ 加反映线。如果加上的这些线全部通过三重轴，我们得到称为 $p3m1$ 的对称性，而如果加上的这些线只通过一种三重轴，我们得到不同的对称性 $p31m$，数字 1 不表示任何对称性而是用来为两种三角对称性提供建立不同符号的标志手段。

也有两种对 $p4$ 对称性加反映线的方法。一种是这些反映线通过所有的四重轴，从而产生命名为 $p4m$ 的对称性，这种对称性中（如我们不久将更详细地看到）也存在位于反映线之间的滑移线。如果加上的反映线在 $p4$ 的四重轴之间通过（但穿过二重轴）则自动生成了滑移线的网络，这些滑移线位于反映线之间，其中的一些反映线穿过四重轴。这种对称性称为 $p4g$。

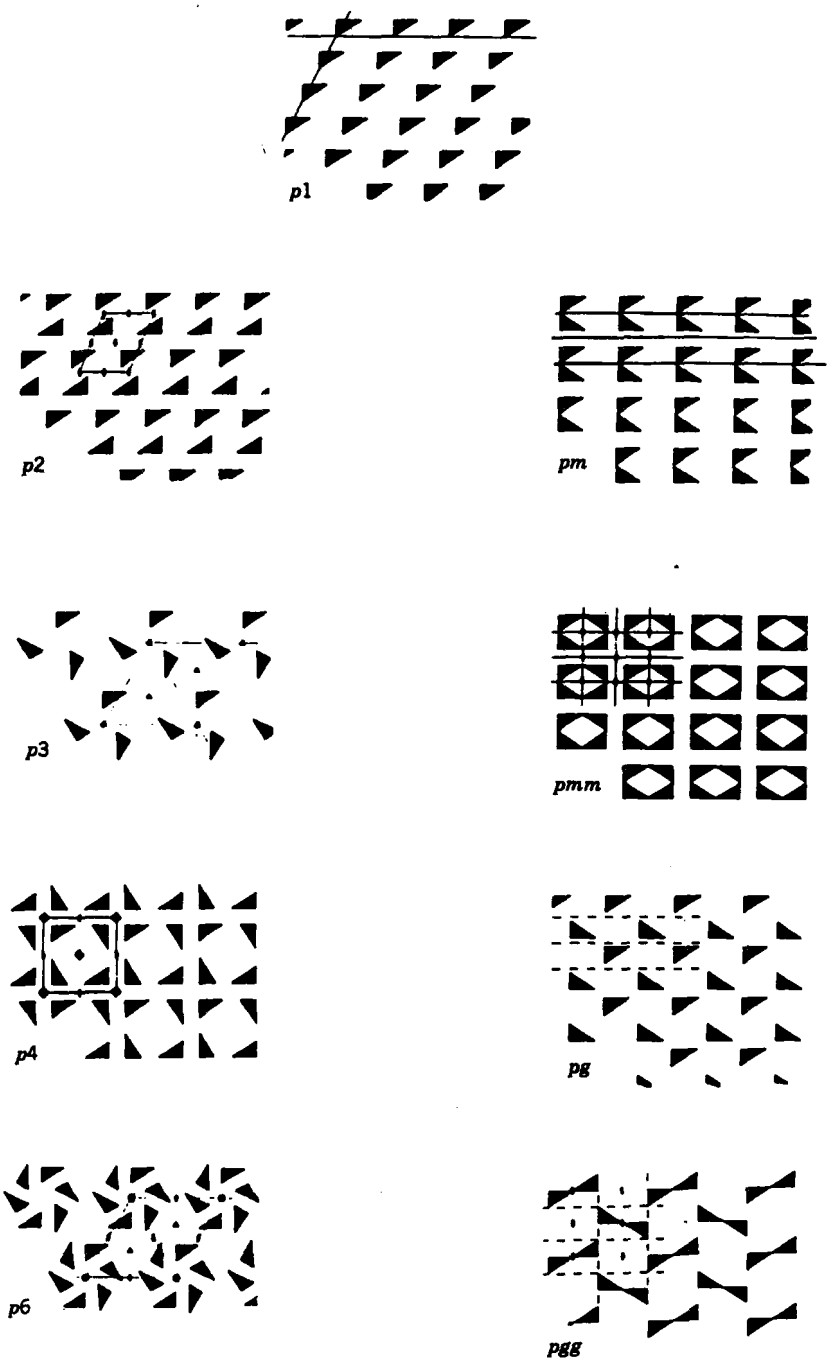


图 11.7 17 个二维空间群

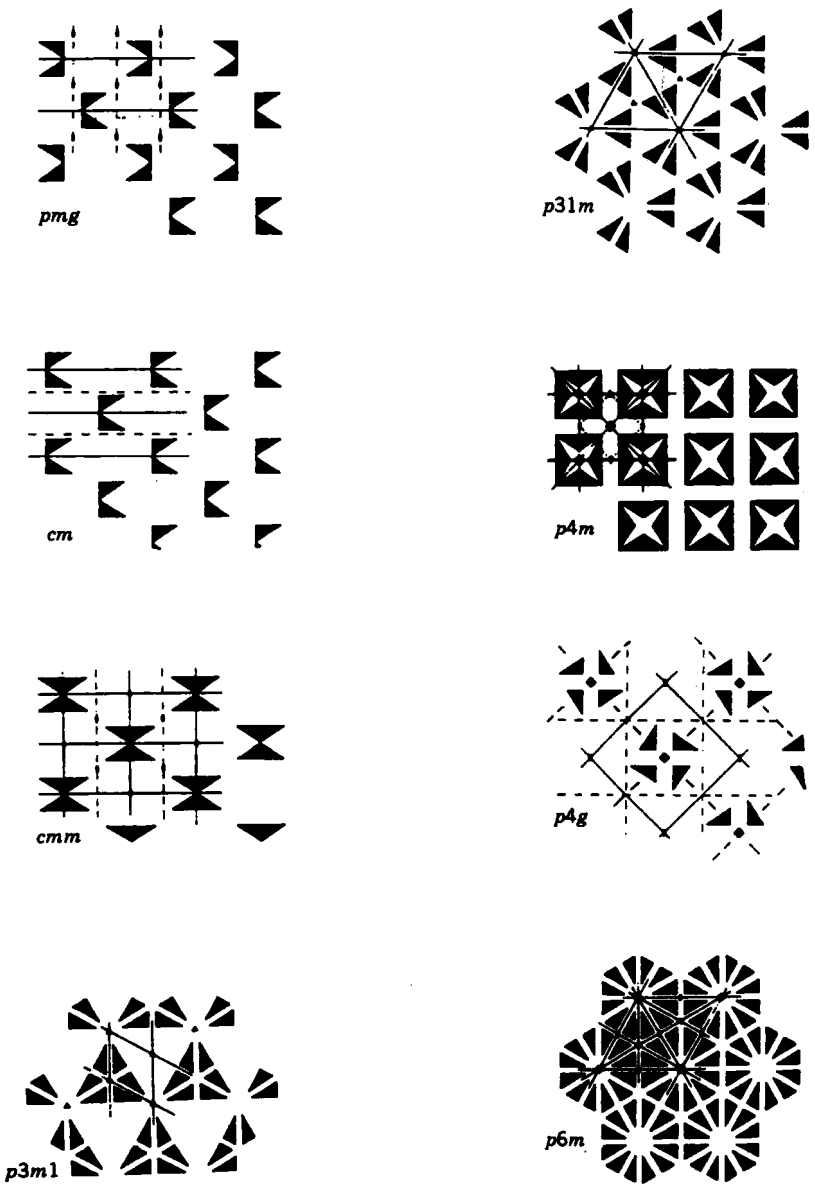


图 11.7　（续）

最后，如果加上的反映线穿过 $p6$ 的所有六重轴，则得到 $p6m$ 对称性，当然它具有另外一些自动生成的对称元素。

2D 对称性示意图 图 11.7 中的各个图形有助于说明 2D 对称性如何能从最简单的（$p1$，它只有一般的晶格平移）发展成 $p4g$ 和 $p6m$ 等相当复杂的对称性，然而，为了清楚而严格地说明这些对称性，现在我们介绍晶体学工作者使用的示意图。与此相似的示意图以后将用于 3D 对称性，因而现在的讨论可以作为我们理解实际的 3D 晶体对称性的通俗而有用的引言。

示意图画出了单胞的轮廓线（细实线）并在其中展示了所有的对称元素，所用的符号以前全都介绍过了，即对于各种垂直于平面的轴，反映线（粗实线），以及滑移线（粗折线）所用的符号。图 11.8 中展示了一组示意图。现在我们将讨论其中的几个。

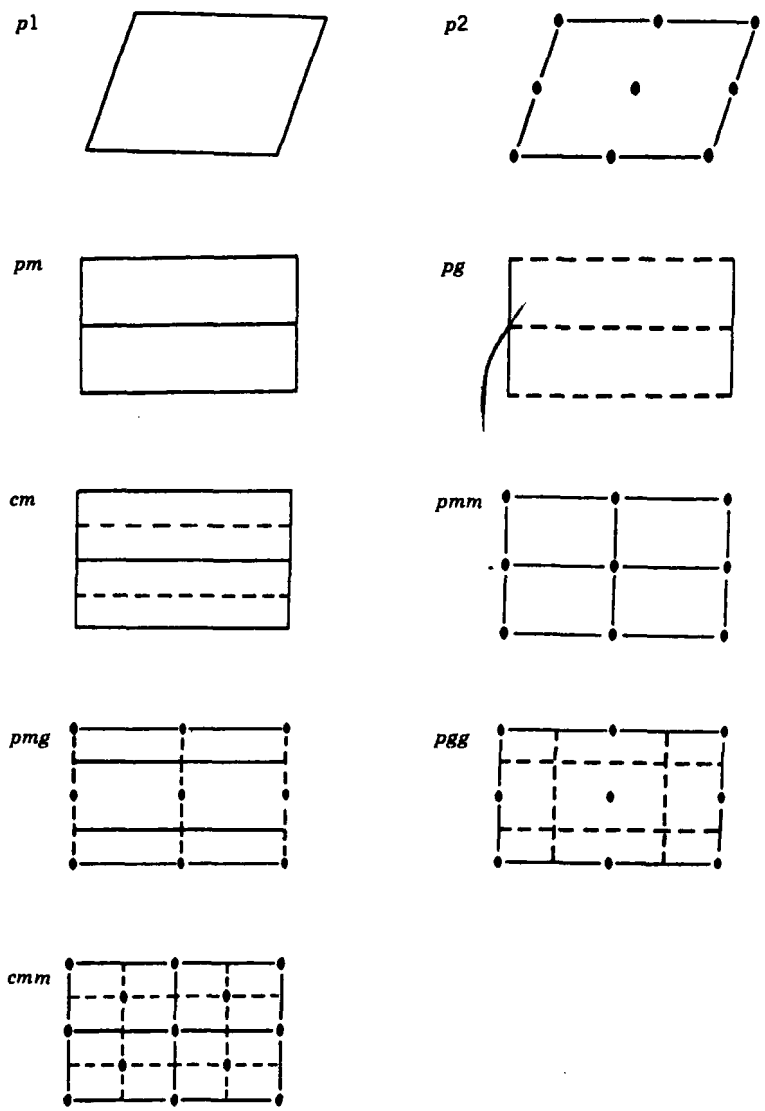


图 11.8 展示 17 个二维对称类型的所有对称元素的示意图；接下页（由 International Tables for X-ray Crystallography，1965 改编而成）

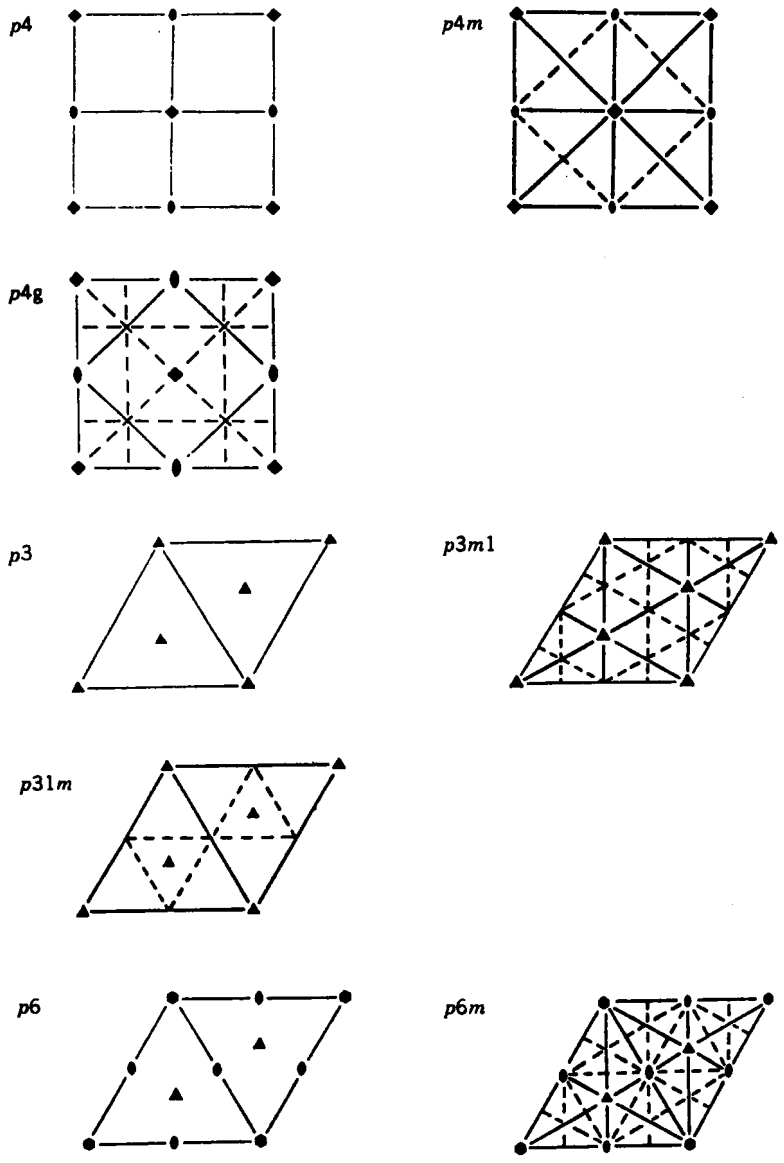


图 11.8　（续）

对于 $p1$ 我们只有单胞的轮廓线，因为没有对称元素。对于 $p2$ 展示了二重轴。对于 pm 我们看到在顶边，底边和穿过晶胞中部有三条平行的反映线，而在 pg 中我们看到有类似情况的滑移线。

其余对称性的示意图明确地展示了这些比较复杂情况的所有对称元素。例如，在 $p4m$ 中看到由于 $p4$ 的四重轴的存在所要求的二重轴以及引入反映线后自动产生的滑移线。在 $p4g$ 中我们看到实际上有两个滑移线的网络。

这些对称性示意图生动地表示从最小的一组定义对称元素产生其他对称元素的事实。当然，对所有群的性质都是如此，正如我们以前在第三章中所见过的点群那样。然而在点群中，附加的对称元素总是出现在原始指定的对称元素的交叉点上。例如，两个镜面沿着他们的交叉线生成一个二重轴。我们遇到的空间对称性的新特点是可以在别处生成新的对称元素。让我们举出一个突出而重要的这种例子来看看在结束本节之前它是怎样起作用的。

在 *pgg* 对称性中我们看到垂直的滑移线的网络产生一组二重轴，它们位于网络的空隙，而不在它的交叉线上。为了看出这是怎样发生的而且是普遍性的我们可以参看图 11.9，它表明，在普通点 x，y 的非对称物体受到由滑移线造成的所有可能的操作作用时在单胞中怎样生成一组四个那种物体。还表明相邻单胞中最靠近的物体，其中每个物体通过平移等价于单胞轮廓线中的物体。

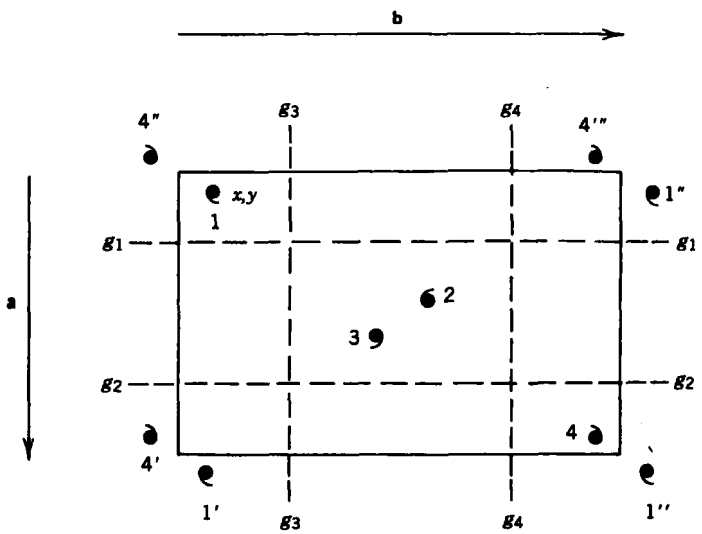


图 11.9 示意图，它表示原始物体（No.1）怎样从（x，y）的普通位置由滑移线和晶格平移的组合动作生成完整的一组物体。

首先让我们弄清楚，所有这十个物体可以相互联系并只利用滑移操作，当然还有晶格平移，与在 x，y 处的原始物体相联系。在下列名单中我们利用箭号表示物体从某处走到另一处。并在箭号的上面放一个指定滑移面 $g1$，$g2$，$g3$，$g4$ 或晶格平移的符号，**a**，**b** 用于产生位移。

$$1 \xrightarrow{g_1} 2$$

$$1 \xrightarrow{g_3} 3$$

$$3 \xrightarrow{g_2} 4$$

$$2 \xrightarrow{g_4} 4$$

$$4 \xrightarrow{-\mathbf{b}} 4'$$

$$4' \xrightarrow{-\mathbf{a}} 4''$$

$$4'' \xrightarrow{\mathbf{b}} 4'''$$

等等

这个示意图明确地表示物体 1，1′，…，2，2′，…，3，3′，…，4，4′，4″，4‴ 都可能只由滑移和晶格平移得出。此外还表示，1，2，3，4 等是在晶胞内仅有的物体，它们是如此相联系的。

现在我们容易看出，1 和 4″也是通过绕原始点处轴的二重转动相联系的，同时 1 和 4′ 由 $a=\frac{1}{2}$，$b=0$ 处的轴相联系，1 和 4‴ 由 $a=0$，$b=\frac{1}{2}$处的轴相联系，等等。由此，我们看到，纯滑移线与基本的平移对称性相结合生成一组完整二重轴，每个以滑移线为边界的矩形的中心有一个二重轴。

2D 对称类型的例子　将 2D 对称性与 3D 对称性相区别的一件事情是关于前者的例子都是日常生活中在我们周围发生的。为了强调这一点，我们从砌砖工程领域中举出四个例子。它们示于图 11.10。显然，这是一些极为常见的图案，但这些图案究竟有多少种对称性或许就不那么明显了。

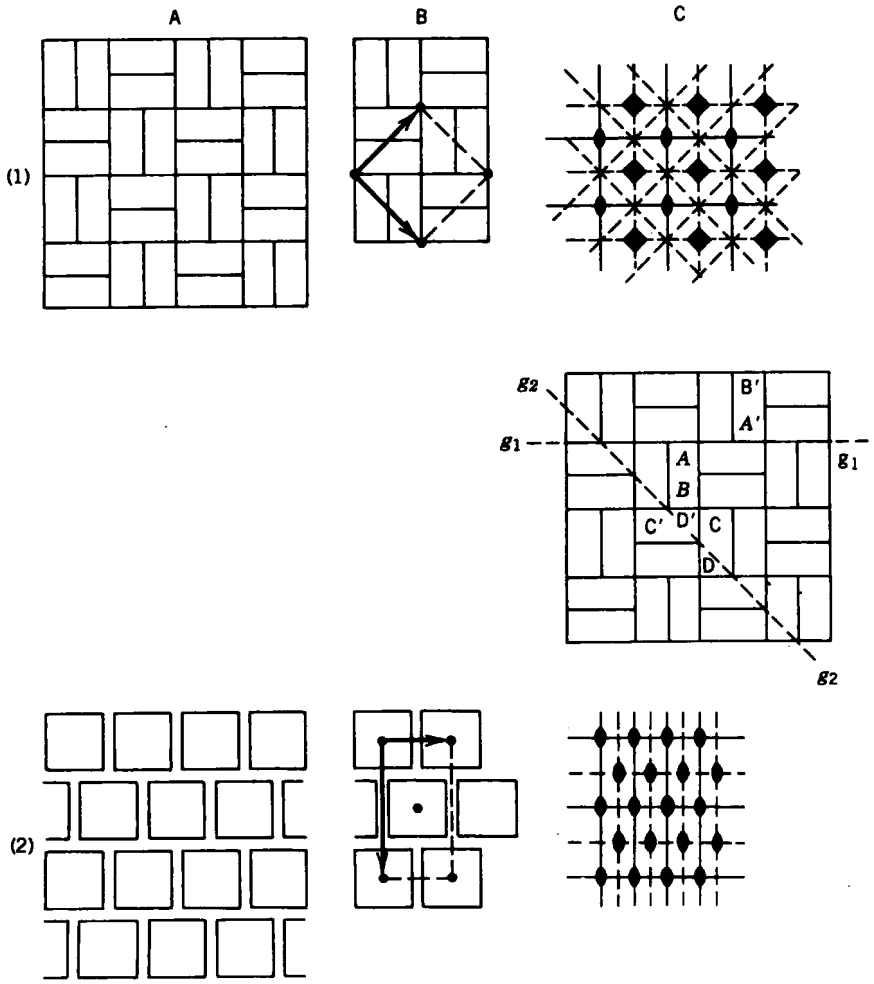


图 11.10　砖石建筑图案的四个例子及其对称性。A 列表示图案；B 列表示晶格向量和单胞的正确选择或不正确选择；C 列表示对称元素。

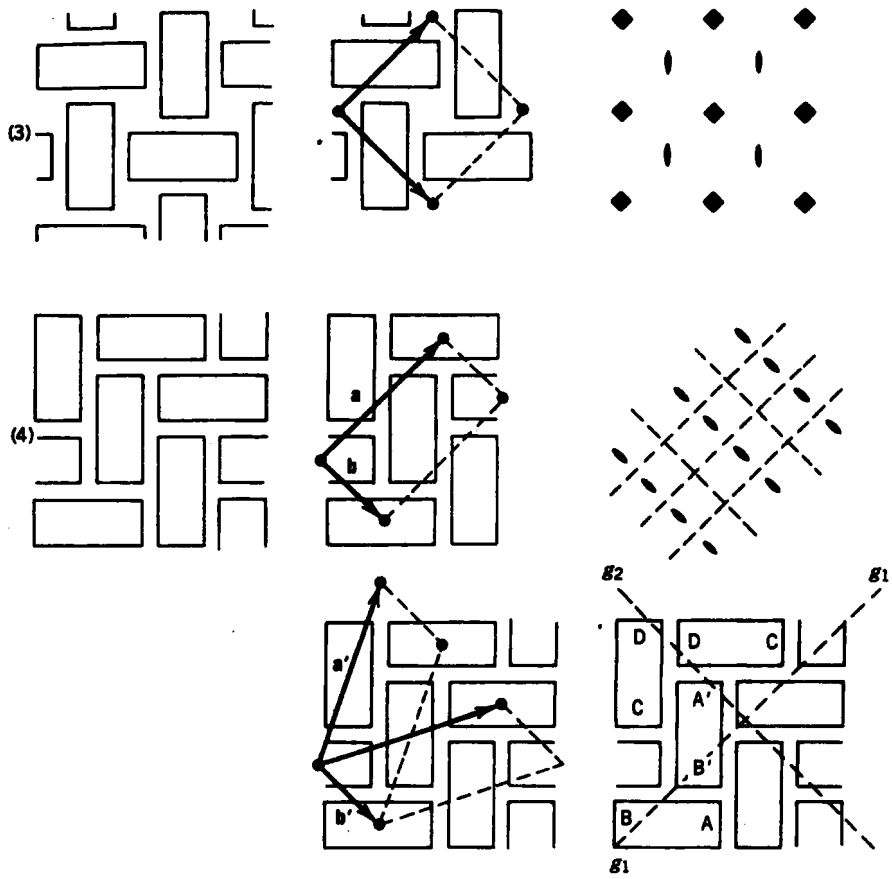


图 11.10 （续）

读者先把 B 和 C 两列遮起来，只看 A 列图形本身，然后从中尝试指出其每一个 2D 对称性类型。这样做的读者将从这些例子中得到最大好处。其余的列和以下的正文内容将给出正确结果。对于每个例子我们在 A 列中指出一个图案本身的样品，在 B 列中给出有关的晶格，在 C 列中给出他们所显示的对称元素。

例 1 由垂直和水平反映线组成的网格是十分明显的，因为它们是二重轴。四重轴可能不太明显。然而一旦找到它们，就变得很清楚，为了把它放入一个正方对称性，$p4$、$p4m$ 或 $p4g$ 的标准取向中，我们必须把图案转 45°。由于我们看到反映线的网格，我们知道它必定是 $p4m$ 或 $p4g$，而且当我们注意到反映线通过四重轴之间而不是穿过四重轴本身时我们得出结论，它是 $p4g$。存在滑移线组成的两种不同的网格，只有一种网格穿过四重轴，这一点 不 明显。读者应当充分弄清楚确实存在这两种网格。C 列中的第二个示意图对每种滑移给出一个例子。g_1 把砖块 AB 移到 A′ B′，而 g_2 则把砖块 CD 移到 C′ D′。这个例子表明，图案的对称性可以高于用来建造它的物体的对称性。

例 2　这个例子表明，图案的对称性可以低于用来建造它的物体的对称性。砌块可以是精确的正方形，但由它砌成的图案并没有四重对称性。此外，反映线组成的网格或许最为明显，而且当然在其交点上有二重轴。如果这就是全部的话，我们将有 *pmm* 对称性。然而，可以看到这个点阵是有心的，而且较为仔细观察将表明，存在水平和垂直的滑移线和一组附加的二重轴，使它成为 *cmm* 对称性的例子。

例 3　如 B、C 两列的示意图所指出的，这是 $p4g$ 对称性的另一个例子。这个图案看起来与例 1 中的大不相同，但其对称性确实一样。C 列中的示意图只展示了轴。其实反映线和滑移线也存在。

例 4　这个看起来十分简单的排布在世界各地的砖砌人行道上随处可见。乍看起来它可能似乎不太对称；不对称单元似乎是两块砖而且晶格可能取成斜的。事实上，正确的晶格是长方形的（**a** 和 **b**）而且存在一个滑移线组成的网格。正确的群是 pgg。对这种情况还要说明的是有两种更为“明显”却是不正确的晶格向量的选择（**a**′ 和 **b**′），将产生斜的单胞和 $p2$ 对称性。采取这种选择时忽略了滑移线。为了强调滑移线的存在，把它们单独地画在下面的示意图中。g_1 型的线把砖块 AB 移到 A′ B′，而 g_2 型线把砖块 CD 移到 C′D′（原著图中未标明 C′D′，它应是横置的砖块——译者注）。

11.4　三维晶格及其对称性

对于完全理解了前面介绍的 2D 晶格、对称性和对称群的读者，将容易弄懂 3D 中的同样的基本概念。原理是相同的，只是其中应该实现的维数有所变化。

此外，我们首先关心的是必须弄清楚有多少种方式能使平移向量相互关联（相对长度和其间的夹角）而产生不同的、充满空间的等价点图形。我们已经知道（11.2 节）在 2D 情况下只有 5 种不同的晶格。现在我们将看到在 3D 情况下有 14 种。它们通常命名为布拉维晶格，在图 11.11 中以单胞的形式给出了每一种晶格。

在初始点上加上三个平移运动就形成了 3D 晶格。这在图 11.12 中给出，其中我们按照晶体学中传统方式标记向量及其间夹角。现在我们讨论为什么这 14 种布拉维晶格是仅有的。

3D 中加对称心　关于一些布拉维晶格所具有的有心性质的开场白是必要的。在 2D 晶格中我们只遇到一种加对称心的情况（有心长方晶格），但它很好地说明了所涉及的原则，即当有心晶格具有能明确保持点阵最高对称性的优越性时才用到它。我们还应该记得加心点必须等价于其他点，即使在某些图中不能一眼就看出它来。如果那些加心点不与其他点等价，这种点阵就不是真正的晶格。

在 2D 情况下，只有一种方式引入加心点，即在组成单胞的正方形的中心。在 3D 情况下有几种引入加心点的方式。如果这个点出现在晶胞的中心（体心），则用符号 I。如果只有一对相对的平面是有心的，则用符号 A、B 或 C，这取决于选择的是哪一对平面（图 11.12*b*）。如果所有六个面都是有心的，则用符号 F。图 11.11 中还有一种情况，在单胞中有两个点，这种情况不是真正的“加对称心”，其原因将在适当的地方充分地讨论。

现在我们来系统地阐述图 11.11 中所示的 14 种晶格。显然，如果我们不向一组定义向量

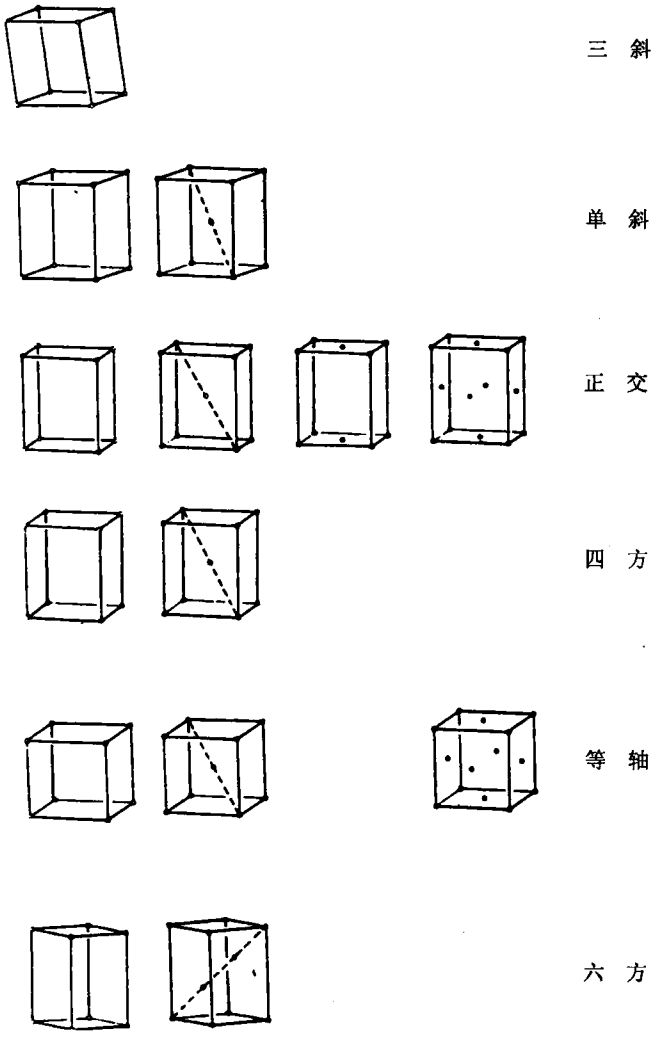


图 11.11 整理成六个晶系的 14 个布拉维晶格。

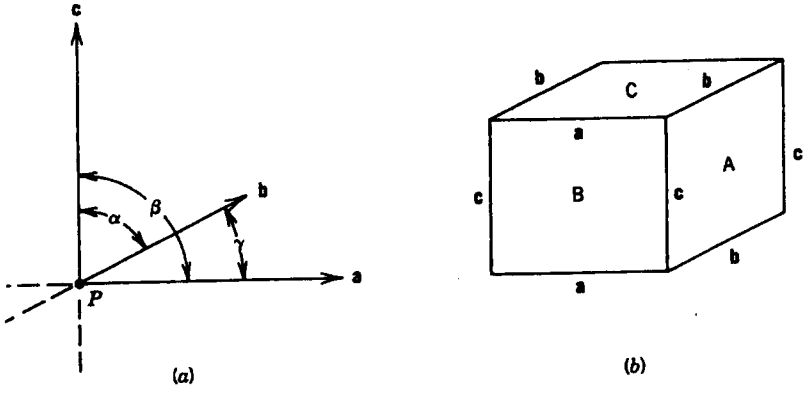


图 11.12 (*a*) 用于从初始点 *P* 生成 3D 晶格的平移向量和夹角的传统标记。(*b*) 单胞棱边和面的传统标记。

(图 11.12a) 上施加特殊要求，即 $\mathbf{a}\neq\mathbf{b}\neq\mathbf{c}$ 而且 $\alpha\neq\beta\neq\gamma$，我们有 2D 斜角晶格的 3D 类似物，它称为 三斜 晶格。和 2D 斜角晶格一样，没有唯一的方式来选择一组向量，但通常选择三个最短的向量。即使 一个角 偶然 等于 90°，或三个向量中的两个 偶然 相等，晶格还是三斜的，因为这种特殊关系并不增加其对称性。反演中心是三斜晶格具有的唯一对称元素。此外，三斜晶格必须是初基的，因为如果向晶胞中心或面的中心引进任何附加的点，为了把这些点包含在真正的晶格中都必须重新定义向量组。

其次我们转到 单斜 晶格，它有两种形式。对于单斜晶格我们要求其中的一个向量垂直于另两个向量组成的平面。由此，晶格具有绕该特殊向量的二重转动对称性和垂直于它的对称面。单斜晶格（所以如此称它是因为只有一对不正交的平移方向）可以是有心的以及初基的。在图 11.11 中我们把这个晶格表示为体心 I 的形式。然而可能保留同一 c 轴（它保持二重转动对称性，因而能保持晶格的单斜性质），但选择不同的 a 和 b 轴。与初始的选择方式一起示于图 11.13 的其他选择提供了 A 有心或 B 有心的单胞。它们纯粹是任意的（而且是同等正确的）选择，并且在所有情况下晶格本身是相同的。只有两个单斜晶格 P 和 I（后者也可定义为 A 或 B）。

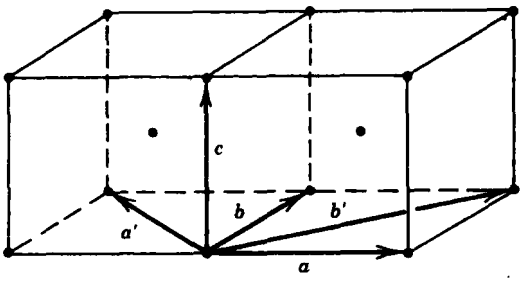
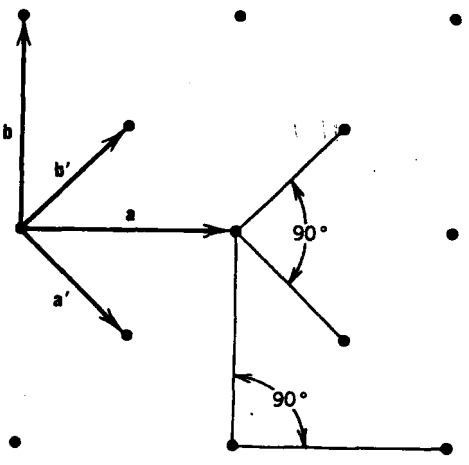


图 11.13　另一些选择有心单斜晶格单胞的方式。a、b、c 定义体心单胞 (I)；a、b′、c 定义 A 有心单胞；a′、b、c 定义 B 有心单胞。

注意，定义 C 有心单斜晶胞时得不到任何新的东西，因为所得到的晶格还是同样对称性的初基单斜晶格，其平移向量 **a** 和 **b** 稍短，体积较小。

我们可以继续在定义向量组上加限制从而得到 正交 晶格，其中 所有三个向量的长度都不同，但要求是正交的。现在晶格具有相当高的对称性，即三组相互垂直的二重轴，三组相互垂直的反映面。

除初基正交晶格外，有图 11.11 中所示的 I，C 和 F 三种有心类型。由于 **a**、**b**、**c** 平移向量的长度不相等，如果不失去一个或全部的直角不能把这三种有心类型中的任何一个改造成初基形式，并由此降低为单斜或三斜对称。注意，A 或 B 加心的情况是可能的，但并未构成任何新的东西，因为对于轴（从而对于面）的标记命名是任意的。重要的问题是或者任何一对或者全部三对相对的面可以是有心的。



如除了平移向量的正交性外我们还要求两个向量是等长的，如 $\mathbf{a}=\mathbf{b}$，就得到 四方 晶格。这种情况具有和正交晶格相同的镜面和二重轴，但还有平行于 c 方向的四重轴。这种情况只有一种可能的加心形式，即 I 加心。

实例 为什么 C 有心的四方晶格是不可能的？因为 C 面是正方形，C 加心将等价于重新定义 **a** 和 **b** 向量（定义成 **a**′ 或 **b**′）而产生一个单胞体积只有一半的初基四方晶格。如上图所示。C 有心四方晶格不会比具有两个选择不当的向量的初基四方晶格多出任何东西。

实例 为什么 A 有心的四方晶格是不可能的？因为只向 A 面（或只向 B 面）加对称心将破坏四重对称性，因而晶格将不是四方的。为什么向 A 和 B 面都加心也是不允许的问题作为一道习题留给读者。

如果我们从定义四方晶格的限制继续进行到最严格的限定，即，$\mathbf{a}=\mathbf{b}=\mathbf{c}$ 以及 $\alpha=\beta=\gamma$，则得到 *立方* 或 *等轴* 晶格。现在的对称性是非常高的。除了一组相互正交的四重轴外，还有立方体（点群 O_h）的所有其他对称元素。除了初基晶格外可能有 I 加心和 F 加心的晶格，如图 11.11 中所示。

带有三重或六重轴的晶格 在实际的晶体中存在的六重和(或)三重轴在分类上引起了某些困难。然而，只要仅仅涉及到晶格，如果我们小心而严格地从事，就用不着含糊的解释。因此我们将采用一种不同的（而且更为基本的）方法来说明只有两种明确的晶格类型与存在只有一种取向的三重或六重轴相一致。为了把这种情况与具有一组相交三重轴的等轴晶格相区别，后一个限制是必要的。所有以前的 3D 晶格也可以用后来的方法处理，但更具启发式的方法对于它们能明确得出正确的结果。

3D 晶格可以由堆积 2D 晶格来建造。如果 2D 晶格被两个平移向量 $\mathbf{t}_1$ 和 $\mathbf{t}_2$ 定义，我们需要引入第三个平移向量 $\mathbf{t}_3$ 来定义堆积的图形。例如，如果我们利用不与 2D 晶格平面正交的向量 $\mathbf{t}_3$ 来堆积一组（同样的）斜角晶格（由 $\mathbf{t}_1$ 和 $\mathbf{t}_2$ 定义），我们生成三斜晶格，但如果要求 $\mathbf{t}_3$ 必须与 2D 晶格平面正交而且每个平面用最近邻平面中的一点相连，我们得到初基单斜晶格。

为了建造具有六重和（或）三重对称轴的 3D 晶格，我们必须取一组对称性为 $p6$ 的六方 2D 晶格（图 11.4），把它们堆积起来，同时保持其六重和(或)三重对称轴。显然，这意味着堆积起来的 $\mathbf{t}_3$ 向量必须垂直于 2D 晶格平面，而且在每个网格中的一些轴或全部的轴必须重合。这只有两种不同的作法，如图 11.14 和 11.15 所示。

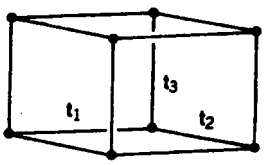


图 11.14 通过堆积 $p6$ 对称性的 2D 晶格组成初基六方晶格

如图 11.14，如果使所有 2D 网格的六重轴重合，则得到的初基晶格保留 2D 晶格中所有 $p6$ 对称性。我们称之为初基六方晶格。但还可以选择图 11.15a 所示的堆积图形，其中我们把第 n 层上的晶胞原点放在第 $n-1$ 层上点 $\frac{1}{3}$，$\frac{1}{3}$ 的上方。这种堆积方案的结果可从图 11.15b 的立体图中看出。它具有一些重要的性质。

(1) 失去六方对称性：由于已经使 2D 网格的六重轴与三重轴相重合，只剩下三重对称性。它仍然叫作六方晶格的理由将在 11.5 节中说明。

(2) 若想得到初基晶胞，必须选择由向量 $\mathbf{t}_3$ 和另外两个等长的，由三重转动与之相关的向量定义的晶胞。于是我们得到由六个菱形围成的 *斜方六面体* 晶胞。

(3) 但我们可以保留原始的 $\mathbf{t}_1$ 和 $\mathbf{t}_2$ 向量而第三个向量用 $\mathbf{t}_3'$，由此得到带有两个内部晶格点的斜方晶胞，即所谓的三重初基晶胞，其体积为初基斜方六面体晶胞的三倍。由于实用的

原因，晶体学工作者总是喜欢使用斜方晶胞。

现在已经列举了所有 3D 晶格，14 种布拉维晶格，我们可以更详细地考虑其对称性。首先必须认识到，每个晶格点都是一个对称心，平移向量 $\mathbf{t}_1$、$\mathbf{t}_2$ 和 $\mathbf{t}_3$ 完全分别等价于 $-\mathbf{t}_1$、$-\mathbf{t}_2$ 和 $-\mathbf{t}_3$。因而在确定每个晶格点处的点对称性时（它意味着“晶格的对称性”是什么），必须包括反演操作及其与其他对称操作的所有乘积。

对于三斜晶格，除了已经指出的固有的反演对称外没有其他对称性。

对于单斜晶格（初基或有心），唯一的对称轴，即与所有其他轴相垂直的轴是二重对称轴。对它加上反演对称后得到点对称群 C_{2h}。

对于正交晶格，每个平移向量位于 C_2 轴上。这三个轴加上反演中心产生了点对称群 D_{2h}。

对于所有四方晶格，一个平移向量是 C_4 轴，而其他两个是 C_2 轴。这些对称元素加上反演中心产生点群 D_{4h}。

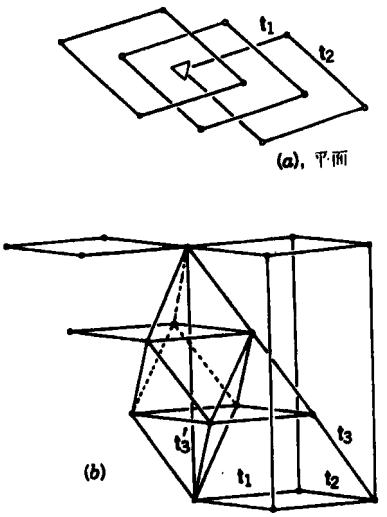


图 11.15　通过堆积 $p6$ 对称性 2D 晶格形成初基斜方六面体晶格或三重初基斜方六面体晶格

对于所有等轴晶格，每个平移向量位于 C_4 轴上，有 C_2 轴平分 C_4 轴之间的每个夹角，立方体的所有体对角线都是 S_6 轴。把这些对称元素产生的操作与反演操作相组合得到 O_h 群。

然而，两个六方晶格不能得到同样的对称性。显然，当我们把两个 $p6$ 对称的 2D 网格没有任何偏移地堆积起来时，不仅保留了通过晶格点的六重轴而且保留了两组三个垂直的反映面。这些只能产生 C_{6v}群。加上反演操作时，我们得到 D_{6h}群。另一方面，产生其他的“六方”晶格的偏移的堆积图形破坏了 C_6 轴，在每个晶格点上只保留三重轴和三个垂直的镜面。这产生了 C_{3v}群。当加上反演操作和由它产生的所有乘积时，我们得到 D_{3d}。

表 11.2 总结了 14 个晶格的这些对称性。可以看出，它们组成六个晶系，虽然一个晶系具有两个小类。表 11.2 中还给出了每个晶系晶格向量的特征以及另一组群符号，其含义将在下节中解释。

表 11.2　3D 晶格的性质

晶系	晶格对称性符号		晶轴关系	晶胞类型
	熊夫里	晶体学①		
三斜	C_i	$\bar{1}$	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	P
单斜	C_{2h}	$2/m$	$a\neq b\neq c$ $\gamma\neq\alpha\equiv\beta=90°$	P，I（或 A 或 B）
正交	D_{2h}	mmm	$a\neq b\neq c$ $\alpha\equiv\beta\equiv\gamma=90°$	P，I，A，F
四方	D_{4h}	$4/mmm$	$a\equiv b\neq c$ $\alpha\equiv\beta\equiv\gamma=90°$	P，I
等轴（立方）	O_h	$m3m$	$a\equiv b\equiv c$ $\alpha\equiv\beta\equiv\gamma=90°$	P，I，F
三方— 六方	D_{3d} D_{6d}	$\bar{3}m$ $6/mmm$	$a\equiv b\neq c$ $\alpha\equiv\beta=90°$ $\gamma=120°$	P 或斜方六面体

①这些符号的用法在 11.5 节中说明。

11.5 晶体对称性：32个晶体学点群

晶体由基本单元（非对称单元）的有序3D重复而组成，这种基本单元可能是一种分子或几种分子（即所有分子都相同或属于几种分子）。这种有序的点阵由大量单胞（实际上是无限多个）所组成，它们紧密地结合在一起充满由三个平移向量定义的空间。这些向量的端点一再地重复排列形成了称为晶格的点阵。本章的前四节研究了适用于2D晶体（单层）和更为常见的3D晶体的晶格性质，特别是对称性质。

然而，晶体本身所具有的对称性质比晶格的对称性更加复杂，现在我们转到这一问题。当然，晶格对称性与晶体对称性之间存在密切的联系，现在就把我们关于晶格对称性的知识用于探索晶体的对称性。

晶体的点对称元素和对称操作

晶体学工作者使用不同于我们以前用过的规定和符号来表示对称性。有一些好的理由在不同领域中选用每种符号体系（即在分子光谱中用熊夫里符号，涉及分子的有序点阵，即晶体时用新符号）。在研究晶体学规定和符号时，首先要求掌握点群对称性。最严格的区别是，与谱学工作者不同，晶体学工作者把非真转动定义成转动和反演的组合而不是转动和反映的组合。更为正规的叙述是，他们用 倒转（rotoinversion）轴及倒转操作而不用 映转（rotoreflection）轴及映转操作。当然，就对称性的实质而论并无任何改变，但明显地改变了描述符号，而且必须解释和说明晶体学的符号体系，并看看与本书中迄今用过的符号体系（分子 科学工作者使用的熊夫里体系）之间有何关系。

与这种从映转（S_n）到倒转的变化有关，有一些其他的符号改变，而且同时处理它们最为有效。为了描述晶体中的点对称性，我们使用下列对称元素和对称操作。

首先，有五种用 $2\pi/n$ 表示的纯转动，此处 $n=1$，2，3，4和6。从前这些轴用符号 C_1，C_2，C_3，C_4 和 C_6 表示。它们在晶体学符号中用1，2，3，4和6代表。

其次，有五个倒转操作，用符号 $\bar{1}$，$\bar{2}$，$\bar{3}$，$\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 表示。我们要更严格地检查它们，看看它们与熊夫里符号 S_n，m 和 i（此处恰好把它们重新叫作 $m\equiv S_1$，$i\equiv S_2$）之间有何关系。

$\bar{1}$ 操作：它不要求纯转动但使所有坐标反号。简言之，它使点 x，y，z 转换为 $\bar{x}$，$\bar{y}$，$\bar{z}$。因此，在晶体学工作者看来，$\bar{1}$ 与 i 是等效的。晶体学符号采用 $\bar{1}$ 而不用 i。

$\bar{2}$ 操作：它是转动 $2\pi/2$（若绕 z 轴转动，则它变成了 x，y，$z\rightarrow\bar{x}$，$\bar{y}$，z 的变换）和反演（它把 x，y，z 变成 $\bar{x}$，$\bar{y}$，$\bar{z}$）的乘积。总共把 x，y，z 变换到 x，y，$\bar{z}$，因而 $\bar{2}$ 绕给定轴的效果与在垂直于这个轴的平面中的反映相同。通常 $\bar{2}$ 轴可被晶体学工作者写成镜面 m。

$\bar{3}$ 操作：理解 $\bar{3}$ 如何与我们以前的符号相关的最容易的方法是检查图11.16*a* 并与图11.16*b* 相比较。这些图表示位于一个球的上半部（实心圆点）某处的起始点1按顺时针方向转动所产生的所有点。空心圆点表示从上面看下去的位于球的下半部的点。数字1到6表示这些点的生成顺序，在两种情况下的顺序各异。然而，这一组点是完全相同的，因此在晶体学工作者看来 $\bar{3}$ 是 S_6 的等价物。

$\bar{4}$操作：已经知道图 11.16 的（c）和（d）两部分中表示由操作 $\bar{4}$ 和 S_4 生成的两组点。显然，这两种操作产生相同结果，因而是等价的。

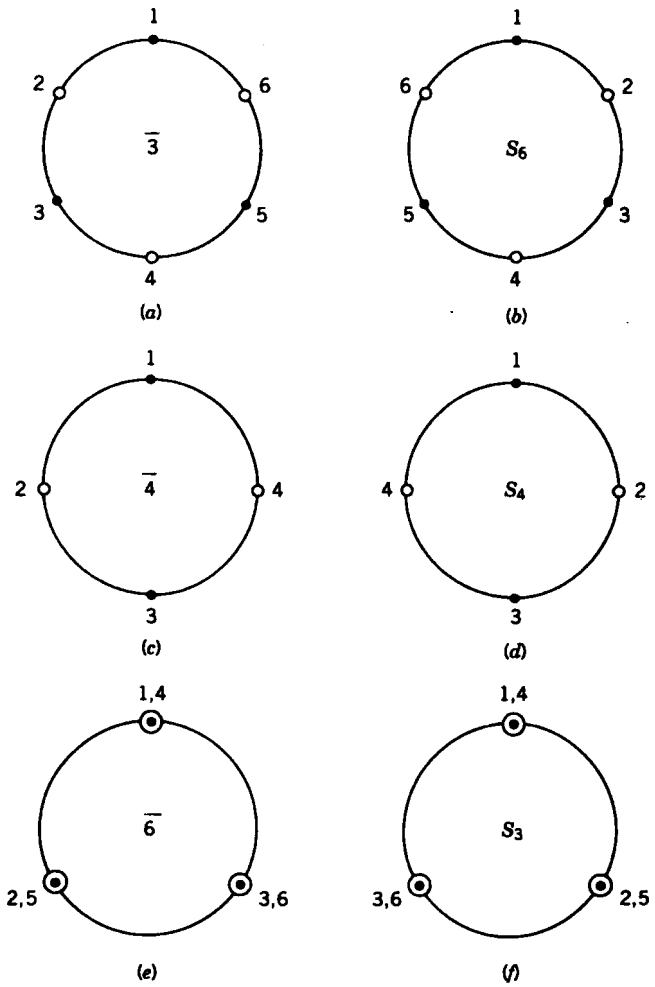


图 11.16　倒转操作和映转操作相比较的示意图

$\bar{6}$操作：在图 11.16 的（e）和（f）两部分中我们看到，从起始点被一组 $\bar{6}$ 操作生成的一组点与 S_3 操作生成的点相匹配（但不与 S_6 匹配，前面已经说明它等价于 $\bar{3}$）。

现在来说明一些常见的点群在晶体学符号中如何表示。从最初开始，C_1 和 C_2 称为 1 和 $\bar{1}$，C_s 称为 m，群 C_2，C_3，C_4 和 C_6 称为 2，3，4 和 6。

我们知道，在具有一个对称轴和一个或一个以上对称面的群中需要一种方法来指出有一个垂直于轴的对称面还是有一组沿轴方向与之相交的平面。从前我们使用符号 σ 的下标，即 σ_h，σ_v，σ_d，或群符号中的下标，即 C_{3h}或 C_{3v}。在晶体学符号中如果平面是垂直的，在 m 的前面加斜线，如在 $2/m$ 中它表示 C_{2h}点群。这一符号在英文中读作“2 upon m”或“ 2 on m”。存在沿轴方向与之相交的平面时，对于每组独立的平面在轴的符号后面直接写一个 m。如此，

C_{6h}和 C_{6v}分别为 $6/m$ 和 $6mm$。如同时有垂直面和水平面时，如 D_{6h}，我们写 $6/mmm$，此处斜线只应用于第一个 m。

32个晶体学点群

因为在 3D 晶格中只能遇到 $2\pi/n$ 转动（真转动或非真转动），$n = 1, 2, 3, 4$ 和 6，在晶体中发现的点群只含有这些转动而不能含有其他转动。查阅特征标表的目录并选出所有符合上列条件的特征标，就可以确定这些点群，由此得出表 11.3 中列出的清单。值得指出的是，虽然可能有人试图把 D_{4d}和 D_{6d}放入群符号的清单中，但较严密的观察表明它们应被排除在外，因为它们包含意味着存在 S_8（$\equiv\bar{8}$）和 S_{12}（$\equiv 1\bar{2}$）轴的操作。

现在我们更严密地考虑 32 个点群，对其中的每一个表 11.3 给出了熊夫里符号和晶体学符号。对于许多较简单的情况我们已经讨论了晶体学符号的根据，但值得再稍加讨论。

我们从 C_{2v}，D_2 和 D_{2h}开始。群 C_{2v}被描述成 mm，因为两个相交的镜面生成一个沿交线方向的真轴。可以用符号 $2mm$，但包括一个多余的东西。D_{2h}表示为 mmm，它表明有三个不同的镜面。沿着三条交线的每一条都必须生成一个 2 轴而且还有一个反演中心，所有平面和轴都与它相交。因此，包括 D_{2h}群的八个操作的完整的群用符号 mmm 表示。D_2 是只由三个 C_2（或 2）操作和恒等（1）操作组成的纯转动群。它是唯一地被符号 222 确定的。实际上这个符号是多余的，因为两个垂直的二重轴产生第三个二重轴（见 21 页），但它是惯用的符号。

表 11.3 32 个晶体学点群

No.	熊夫里符号	晶体学符号	晶系
1	C_1	1	三斜
2	C_i	$\bar{1}$	
3	C_s	m	单斜
4	C_2	2	
5	C_{2h}	$2/m$	
6	C_{2v}	mm	正交
7	D_2	222	
8	D_{2h}	mmm	
9	C_4	4	四方
10	S_4	$\bar{4}$	
11	C_{4h}	$4/m$	
12	C_{4v}	$4mm$	
13	D_{2d}	$\bar{4}2m$	
14	D_4	422	
15	D_{4h}	$4/mmm$	

续表 11.3

No.	熊夫里符号	晶体学符号	晶系
16	C_3	3	三方—六方
17	S_6	$\bar{3}$	
18	C_{3v}	$3m$	
19	D_3	32	
20	D_{3d}	$\bar{3}m$	
21	C_{3h}	$\bar{6}$	
22	C_6	6	
23	C_{6h}	$6/m$	
24	D_{3h}	$\bar{6}m2$	
25	C_{6v}	$6mm$	
26	D_6	622	
27	D_{6h}	$6/mmm$	
28	T	23	立方
29	T_h	$m3$	
30	T_d	$\bar{4}3m$	
31	O	432	
32	O_h	$m3m$	

对于群 D_4 和 D_6，符号 422 和 622 表示定义的性质，即一个唯一的主轴（4 或 6）和两组与它垂直的二重轴。严格说来，这些惯用符号也是多余的。

晶体学符号 $\bar{4}2m$ 和 $\bar{6}m2$ 每个都表达相同的三部分信息，但次序不同。这种次序上的差别是任意的，而且如果不涉及点对称性本身，这种差别没有重要意义，即使在晶体中 2 和 m 的次序可能有意义。每种群的符号中都指出了对称元素的必要而充分的定义，即，非真主轴（$\bar{4}$ 或 $\bar{6}$），沿主轴方向与之相交的一个（或一组）镜面 m 和一组垂直的二重轴。对于熟悉相对应的熊夫里符号，如 D_{2d}和 D_{3h}的人最突出的问题是它们有什么不同。这是因为晶体学的观点总是强调最高的转动轴是真转动或非真转动。在群 D_{2d}中有 S_4 轴引起的操作（S_4，$S_4^2\equiv C_2$，S_4^3 和 $S_4^4\equiv E$）；因为 $\bar{4}\equiv S_4$，晶体学工作者从 $\bar{4}$ 开始并加上详细说明群所必需的镜面和二重轴。类似地，在群 D_{3h}中有 S_3，$S_3^2(\equiv C_3^2)$，$S_3^3(\equiv\sigma_h)$，$S_3^4(\equiv C_3)$和 S_3^5 等操作，这意味着存在 S_3 轴。对于晶体学工作者而言，这是一个 $\bar{6}$ 轴而且这个最高阶的对称轴和一些 σ_v（表为 m）以及一些 C_2（表为 2）一起描述在符号中。

其余可能引起混乱的晶体学群符号是后面五个四面体群和八面体群符号。这里再稍加考虑（在观察有关的特征标表时）将发现晶体学符号是既精确又省事的模式。它们提供了刚好够用的对称元素来表示其他一切，从而表示了由它们产生的所有操作。读者应当不难彻底弄清楚这一点，虽然可能要花费一些时间。利用 $m3m$ 来表示熊夫里符号为 O_h 的群中存在 48 个操作的完整集合给人以深刻印象，因为并没有明确提到存在四重轴。

11.6 相互联系的晶格对称性，晶体对称性和衍射对称性

在11.4节中导出了十四个3D晶格（布拉维晶格）并说明可以把它们划分成六个晶系。对于每个晶系确定了晶格的点对称性（每个晶系有一个点对称性，六方晶系除外，它可以有两个点对称性中的任意一个）。这七个点对称性对于每种晶格类型的晶体是 可能的最高 对称性；它们 不是 仅有的对称性。

在谈到有多少个其他的（较低的）点对称性可以指定给每种晶类的问题之前详细说明什么对称性是 基本的（即最低的对称性）将有助于定义每种晶类。

三斜 基本要求是 没有 对称性（除了可能的 $\bar{1}$）。如果晶体还有一个二重轴或一个镜面，更不用说还有任意其余的对称性，它就不是三斜的。

单斜 该类晶体的基本对称性是一个真二重轴或非真二重轴，即2或 m（$\equiv\bar{2}$）。这 保证一个轴垂直于另两个轴所定义的平面。这对于了解下面的问题是重要的，即只有一个似乎是垂直的轴（无论准确度如何，但很准确）不能 使晶体成为单斜的。垂直性必须是对称性2或 m 的严格结果。

正交 该体系有三个相互垂直的单位平移，其垂直性被对称性严格要求。这一点只有在存在三个相互垂直的二重轴的情况下才能保证实现，这些二重轴或者全是真轴（222）或者是真轴与非真轴的组合 $\bar{2}\bar{2}2$（$\equiv mm2$）。晶格本身具有 mmm 对称性，因为加心条件加到上面的两种情况时，把 $222(D_2)$ 或 $2mm(C_{2v})$ 扩大到 $mmm(D_{2h})$。

四方 这里的基本要求是四重对称性，即4或 $\bar{4}$。仅有的可附加的对称元素是垂直或平行于4或 $\bar{4}$ 的元素，因此不能生成附加的4或 $\bar{4}$ 轴；否则对称性将增加到某种立方对称性。

三方—六方 基本对称元素是3或 $\bar{3}$（对于三方）和6或 $\bar{6}$（对于六方）。

等轴（立方） 这里的基本对称性是一组3轴，它们可以被绕2轴的转动从一个变到另一个（反之亦然），2和3轴互 不 垂直。

在表11.4中与晶类一起列出了每种晶类必须的最小对称性和可能的最大（即晶格）对称性。

表 11.4 六个晶系的对称群

晶系	基本对称性	晶格对称性	点 群	衍射(劳厄)对称性
三斜	无	$\bar{1}$	$1(C_1)$，$\bar{1}(C_i)$	$\bar{1}$
单斜	2或 $m(\equiv\bar{2})$	$2/m$	$2(C_2)$，$m(Cs)$，$2/m(C_{2h})$	$2/m$
正交	222或 $2mm$	mmm	$222(D_2)$，$2mm(C_{2v})$，$mmm(D_{2h})$	mmm
四方	4或 $\bar{4}$	$4/mmm$	$4(C_4)$，$\bar{4}(S_4)$，$4/m(C_{4h})$	$4/m$
			$422(D_4)$，$4mm(C_{4v})$，$\bar{4}2m(D_{2d})$，$4/mmm(D_{4h})$	$4/mmm$
三方—	3或 $\bar{3}$	$\bar{3}m$	$3(C_3)$，$\bar{3}(S_6)$	$\bar{3}$

续表

晶系	基本对称性	晶格对称性	点　　群	衍射(劳厄)对称性
六 方			$32(D_3)$，$3m(C_{3v})$，$\bar{3}m(D_{3d})$	$\bar{3}m$
	6 或 $\bar{6}$	$6/mmm$	$6(C_6)$，$\bar{6}(C_{3h})$，$6/m(C_{6h})$	$6/m$
			$622(D_6)$，$6mm(C_{6v})$ $\bar{6}m2(D_{3h})$，$6/mmm(D_{6h})$	$6/mmm$
等 轴	23	$m3m$	$23(T)$，$m3(T_h)$	$m3$
			$432(O)$，$\bar{4}3m(T_d)$，$m3m(O_h)$	$m3m$

在 11.5 节中已经介绍了晶体可以属于的 32 个点群。对晶格得到的 7 个点群自然而然地也在其中。然而还剩下 25 个点群，我们必须把这些点群和与之相一致的晶格类型联系起来。其中，列于表 11.4 第二列的 11 个具有这些晶类仅有的最低要求，其余 14 个具有中等程度的对称性。

对于三斜晶系，只有两个点群 $1(C_1)$ 和 $\bar{1}(C_i)$ 是可能的，因为所有其他点群都具有太多的对称性。

对于单斜晶系，有一个二重轴 $2(C_2)$ 或 $\bar{2}(m)$ 是必不可少的，当然允许两个都有。两个都存在时，点群属于 $2/m(C_{2h})$ 晶格。没有中间的对称性。按这种方法进行下去可以得到表 11.4 第四列中所示的结果，其中对 32 个晶体学点群（即晶类）的每一个都指定了与之相适应的晶系。

为了进一步说明这些关系，我们来考虑四方晶系。其定义特征是存在单一的 4 或 $\bar{4}$ 轴。为此可以进一步附加对称元素直至它们不能产生更多的 4 或 $\bar{4}$ 轴为止。由此，可以向 4 附加一个水平面，两组垂直面或两者都加上去。如此把 $4(C_4)$ 转变成 $4/m(C_{4h})$，$4mm(C_{4v})$ 或 $4/mmm(D_{4h})$。我们还可以只加上两组垂直的二重轴而得到 $422(D_4)$。从 $\bar{4}(S_4)$ 开始我们可以加上导致 $\bar{4}2m(D_{2h})$ 的对称元素。

现在剩下的是讨论表 11.4 最后一列的内容，衍射（劳厄，Laue）对称性。许多年前伏雷德尔（Friedel）发现，由晶体产生的衍射图形显示出一个对称心，不论事实上晶体是否具有对称心。换句话说，衍射图形不能区分所有 32 个点对称性，而只能区分某些点群，这些点群的差别不在于是否具有反演中心。衍射图形能指明我们涉及的是哪个晶系，但在每个晶系范围内不能区分某些子晶系，这些子晶系原来没有反演中心，加上反演中心后它们都变成相同的。

术语衍射对称性常常被称为劳厄对称性，因为在一种叫作劳厄底片的 X 射线底片中这种对称性最为明显。衍射对称性被用于衍射图形中能分辨出差别的那些点群。

例如考虑 $2(C_2)$ 和 $m(C_s)$ 群。如把反演操作（及其所有乘积）加到这两个群中的任何一个上面，群将变成 $2/m(C_{2h})$。然而在四方晶系的五个无心点群之中，有两个子晶系对于附加反演操作有不同的响应。把反演操作及其所有乘积加到 $4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4)$ 上产生 $4/m(C_{4h})$，而把反演操作加到 $422(D_4)$，$4mm(C_{4v})$ 和 $\bar{4}2m(D_{2d})$ 上，则对于每种情况都产生 $4/mmm(D_{4h})$。表 11.4 中所示的这些关系以及点群与劳厄群之间的所有其他关系可以通过查阅群的特征标表加以证实。

总之，晶体可以具有 32 个点对称性的任何一种，但由于平移重复图形所产生的限制，晶格本身只能属于 7 种点群。借助于 X 射线衍射能确定只有在 32 个点群范围内的点群可划分为 11 个子集合，每个子集合中包括 2，3 或 4 个点群。那些加上反演操作后全都变成相同的

无心点群只利用 X 射线衍射不能相互区别或与它们的中心对称的原始群相区别。

11.7 附加的对称元素和对称操作：滑移面和螺旋轴

到目前为止我们提到的晶体点阵的对称性仅仅是有关真转动和转动—反演操作(后者包含简单的反演，如 $\bar{1}$，和反映，如 $\bar{2}$) 它们和晶格平移操作一同出现在点对称性中。然而，为了完整地讨论晶体中的对称性，我们还要求两种类型的操作，其中平移与反映或转动相组合。这些操作分别是滑移—反映(或如通常叫作的滑移)和螺旋—转动。

滑移—反映 这一操作与称为滑移面的对称元素有关。以前我们在讨论 2D 空间群时已经使用过滑移线（其 2D 等价物）。

在 3D 的情况下滑移操作把通过平面对某个点的反映和将该点沿某个晶格向量方向(不一定是 **a**,**b** 或 **c**)平移该向量长度的一半距离的结果相组合。长度的一半的限制起因于重复一次操作已经使原始点与等价点相吻合。由于作两次反映部分的净效果等于什么也没有作，作两次平移部分的效果必须等价于完成一次晶格平移。否则就违反了存在晶格的假定。

已经证实滑移面可分为三种类型。第一种类型是沿主晶格向量方向平移，即，可按照向量 **a**/2，**b**/2 或 **c**/2 之一进行平移。对于每种情况，平面必须平行于由平移方向和另外两个主方向之一定义的平面。因此，如取滑移面平行于**a**和**c**定义的平面，滑移组分可以是**a**/2或**c**/2。这种类型的平面称为 *轴向滑移* 面并根据滑移方向用符号 a，b 或 c 表示。

还有一种可能，即 *对角滑移* 面（或操作）。再次假定，我们的平面平行于由晶格向量 **a** 和 **c** 定义的平面，但操作的滑移部分给定为 **a**/2 + **c**/2。这意味着平行于单胞的对角平面的运动。对角滑移的符号是 n。偶尔一个滑移操作可能引起沿体对角线长度的一半位移，即位移 **a**/2 + **b**/2 + **c**/2。

最后，有一种称为 *金刚石滑移*（面或操作）的罕见的滑移类型。它只能出现在 I 或 F 晶格，在这些晶格中，例如 **a**/4 + **b**/4 的平移能把角上的晶格点移到面心晶格点（或相反）。金刚石滑移的符号是 d。

表 11.5 总结了每种类型滑移的符号和平移。

表 11.5 滑移面和滑移操作的类型

滑移类型	平 移	符 号
轴向滑移	**a**/2	a
	b/c	b
	c/2	c
对角滑移	(**a**+ **b**)/2	n
	(**a** + **c**)/2	
	(**b** + **c**)/2	
金刚石滑移	(**a**±**b**)/4	d
	(**a**±**c**)/4	
	(**b**±**c**)/4	
	(**a**±**b**±**c**)/4	

螺旋轴　一种操作中，一个点绕一个轴被转动 $2\pi/n$ 并平行于该轴再平移某一距离 r，这种操作称为螺旋—转动。如果一个操作成为一个对称操作（即将一个起始点移到等价点），r 必须是这样一个数值，即 n 次操作后（它完成了一个转动的周期）累计的位移等于某个晶格位移 $\mathbf{t}$ 或该位移的整数 m 倍，$m\mathbf{t}$。如果要满足这一要求，即 $n\mathbf{r}=m\mathbf{t}$，$\mathbf{r}$ 的仅有的可能值是 $(m/n)\mathbf{t}$。对于 n 我们可以取晶格中转动对称性所允许的任一值，即 1，2，3，4，6，而且在每种情况下我们把 m 限定为整数 $\leqslant n$。如此，可能的螺旋轴被限制为 2_1，3_1，3_2，4_1，4_2，4_3，6_1，6_2，6_3，6_4 和 6_5。这里所用的符号具有 n_m 形式。

研究图 11.17 和 11.18 有助于领会由这些螺旋轴所产生的操作的效果。在图 11.17 中我们介绍了正对着螺旋轴看过去的惯用符号（见下文）。我们用圆点来表示由螺旋操作从某一点生成的另一点。其中的一个点被假定为位于（任意的）零起始高度，每个其他点的高度被表为 n 次运用 n_m 操作所得的总平移距离的分数。

对于 2_1 螺旋轴，起始点在 $t/2$ 处生成另一个点，但重复 2_1 操作把这个点移到只用晶格平移 $\mathbf{t}$ 即可得到的点上。我们能看到在一个单胞范围内连续进行 2_1 操作的所有结果。上述情况对于 3_1，4_1 和 6_1 操作同样正确，但对于其他操作我们将发现起始点被移到晶胞的上面甚至外面。然而必须记住，简单的晶格平移 $\mathbf{t}$ 或 $-\mathbf{t}$ 在所有晶胞中总是生成等价点，其中包括起始点。对于指定为 3_1 的螺旋轴，它采取三次操作由晶格重复向量 $\mathbf{t}$ 来移动起始点。按照这种方法在 $t/3$ 和 $2t/3$ 处生成的两个点示于图 11.7 中。对于 3_2 轴，第一次运用操作在 $2t/3$ 处生成一个点，第二次在 $4t/3=t+t/3$ 处生成一个点。这个点在相邻单胞中的 $t/3$ 处，但平移 $-\mathbf{t}$ 则在所考虑的单胞中给出等价点。从图 11.7 清楚地看到 3_1 和 3_2 可看成具有同样的平移组分，但由相反方向的转动结合在一起。

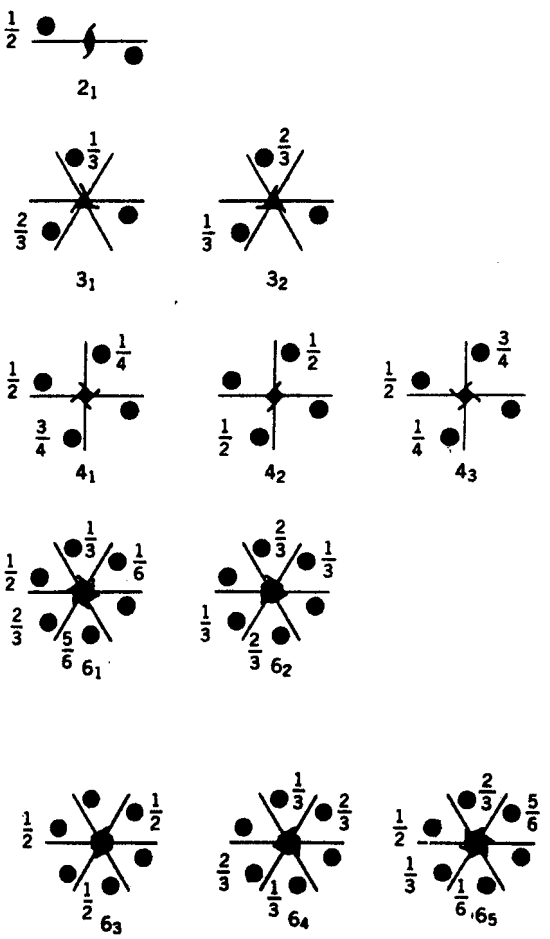


图 11.17　表示沿螺旋轴方向的投影中螺旋转动效果的示意图，分数代表起始点（不带分数的点）所在水平面之上的每个新生成点的分数距离

显然，对于 $4_1/4_3$ 和 $6_1/6_5$ 两对也存在同样的关系。

对于 4_2 还有另一种情况，也许图 11.18 中的示意图能很好地表明它。其中，我们从起始点 1 直到 2，3，4 把各点编号来表示它们生成的次序。

按照类似的方法，在图 11.17 和 11.18 中明确地给出了 6_2、6_3 和 6_4 等操作的效果。

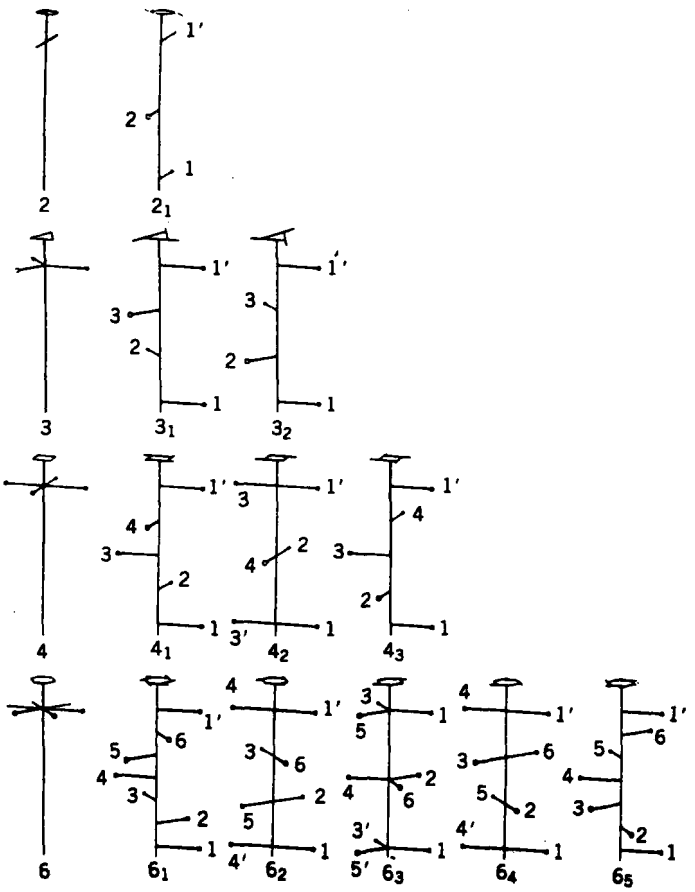


图 11.18 表示螺旋操作复制起始点 1 路程的第二种示意图，从 1 开始直至最后达到原始位置（点 1′）但向上位移了一个向量距离

对称元素的标准符号

我们已经介绍了建立 3D 空间群所必需的全部对称元素，下一节将介绍这些空间群。在作介绍之前，先定义一组用来表示所有必需的对称元素的完整的符号是方便的，在单胞示意图中用这些符号表示对称元素时就像从所有可能的方向上看它们。表 11.6 列出了这些符号。

这个表基本上是不言而喻的。每个垂直于页面的平面用一条线来表示，垂直面在划线处与页面相切。线的类型表示平面的类型。当平面在页面中或平行于页面时用一对直线来表示，对于简单的镜面这对直线不带箭头，而用一个或一个以上的箭头（或一个附加的箭头）指明滑移操作的方向。为了表明在晶胞底面之上的平面的高度，将给出其分数距离。

至于其余的符号，很多以前都用过，即，转动轴的符号 2，3，4，6 和各种从末端看过去的螺旋轴。以前未用过的符号是 $\bar{1}$ 轴（反演中心）和其他三个转动—反演轴 $\bar{3}$，$\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 的符号。回忆前文可知，$\bar{2}$ 等价于 m。最后，有转动轴和螺旋轴的符号，它们都平行于页面，分别用全箭头和半箭头相区别。

表 11.6　空间群对称元素的标准符号

对称元素	符号	垂直于投影面	在投影面中或平行于投影面
简单镜面	m	———	或
轴向滑移	$a,b,c,$	(在投影面中滑移) (垂直于投影面滑移)	或 或
对角滑移	n	-------	
金刚石滑移	d		
反演中心	$\bar{1}$	○	
转动轴	2, 3, 4, 6		
转动—反演轴	$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$		
螺旋轴	2_1 $3_1, 3_2$ $4_1, 4_2, 4_3$ $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		

分数坐标　在确定晶格中点的位置时，通常用坐标 x，y，z，它们给出定义单胞的每个主向量距离（**a**，**b**，**c**）的分数。因此，在原点处的点具有分数坐标 0，0，0，而晶胞中心的坐标为$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$。对 a，b，c 面的面心坐标分别为 0，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，　$\frac{1}{2}$，0，$\frac{1}{2}$和$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，0。应该强调的是除了等轴单胞外这些分数坐标不是笛卡尔坐标，而且对于三斜，单斜或六方晶格它们甚至不是正交坐标。

11.8　230 个三维空间群

11.3 节中已经说明怎样用简便方法把所有可能的对称操作与每组基本的晶格位移（即五个 2D 晶格位移）相组合而建立 17 个 2D 空间群。用类似的方法可以从 14 个布拉维晶格出发通过 32 个晶类来建立总数为 230 的 3D 空间群。230 个空间群的推导是一个可以用完全严格而系统的方法来完成的过程。事实上，这种推导在发现 X 射线衍射（1912 年）能提供一种确定实际晶体的内部对称性（与表观研究所揭示的部分大不相同）的方法之前很久就作为一个纯粹的数学习题在 1890 年前后完成了。

此处我们不能介绍完整的推导，因为它非常冗长①。然而，我们将详细讨论一些具有代表

① M. J. Buerger 的 "Elementary Crystallography", John Wiley & Sons, New York, 1956 一书对于全部推导给出了极好的概括。

性的情况，这些情况可用来表述基本概念。对于每个实例将给出空间群符号和用于X射线晶体学的惯用的示意图和表。在这些特例的基础上，有关符号和图的一般规则将相对地容易理解。

三斜空间群 三斜晶系不允许有高于一阶即1或$\bar{1}$的转动轴。因为无论哪一个都不能产生任何附加对称性，只有两个三斜空间群。它们都是初基的，表为$P1$和$P\bar{1}$。

***P*1**。这是一个除了三个独立的晶格位移外没有其他对称性的平庸群，因此不介绍其示意图和坐标表。

***P*$\bar{1}$**。对于任意一个引入的反演中心（$\bar{1}$），晶格平移（即晶格自身的对称性）的作用是生成其他空间群（参看2D群$p2$）。通常把反演中心放在单胞的原点处。于是晶格的平移对称在单胞中心处（$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$）生成另一个反演中心，另外三个在面心处（例如，0，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$），三个在边的中点处(例如，$\frac{1}{2}$,0,0)，总共有八个反演中心，它们之中没有一个是等价的。

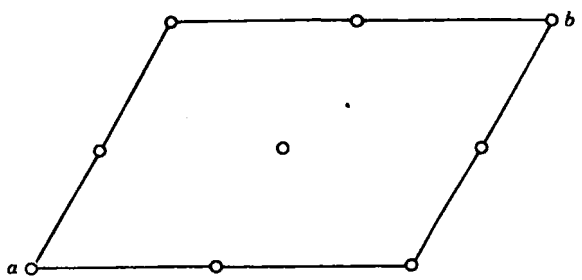
现在我们举出第一个实例，说明全世界的X射线晶体学工作者使用的标准表中，怎样简单介绍指定的空间群的基本要点①。这里只讨论下列三个最基本的要点(虽然对于每个空间群还给出更多的附加信息)。

(1)表示单胞投影和所有其对称元素位置的 对称性示意图。

(2)表示等价的 一般点 的同样大小的单胞示意图，这些一般点是由对称性复制任一起始点而产生的。

(3)单胞中所有可能类型的 位置清单 和每个位置上的对称性。

***P* $\bar{1}$ 的对称性示意图**



该示意图中原点位于左上角，+ a 轴向下延伸，+ b 轴水平向右延伸。c 轴应想像为以任意角度向上延伸。由此，a,b,c 轴(以及有关的一组分数坐标 x,y,z)组成一个右手坐标系。

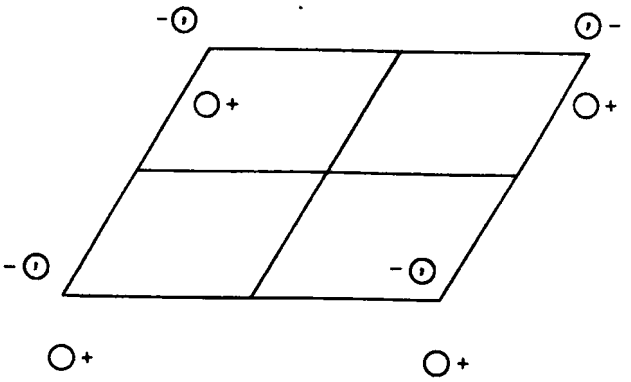
用惯用符号(表11.6②)表示的对称心也示于图中。该图只能表示在 ab 面中的对称心，而在这个面之上的(在$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$，0,0,$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$,0,$\frac{1}{2}$,和 0,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$处)则未能明确表示。这些省

① "International Tables for Crystallography"Volume A，空间群对称性，国际晶体学协会，D. Riedel，Dordrecht，荷兰，波士顿，1983.

② 原著误为表11.5——译者注

略的点包括在下面要讨论的位置清单中。

$P\bar{1}$ 示意图的一般点



单胞内左上角处是一个旁边有 + 号的空心圆。这表示一个位于被 0,0,0 和向量 **a**/2,**b**/2,**c**/2 定义的八分体中的起始点。正号表示 $c>0$。该点通过 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ 的反演产生单胞内的另一个点。这个点伴以一号表示它有 $-z$ 坐标。其中还有一个逗号，表示反演操作把上面的第一个点转移到下面。在单胞边界以外的其余各点是边界内部各点的平移等价点。画出它们是为了强调除了在 $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ 处之外，同时还有另外七个反演中心，不能由前两个点通过晶格平移生成更多的点。

$P\bar{1}$ 的位置清单

位置的数目、Wyckoff 符号和点对称性

2	i	1	$x,\ y,\ z;\ \bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z}$
1	h	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}$
1	g	$\bar{1}$	$0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}$
1	f	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}$
1	e	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0$
1	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\ 0,\ 0$
1	c	$\bar{1}$	$0,\ \frac{1}{2},\ 0$
1	b	$\bar{1}$	$0,\ 0,\ \frac{1}{2}$
1	a	$\bar{1}$	$0,\ 0,\ 0$

这个清单是严格按照国际表中刊载的内容重新编制的。它告诉我们存在于一个单胞中的所有不同种类的位置。在每种情形下我们给出了这种类型点的“多重度”，即有几个这种运用对称操作相互生成的等价点。还有一个被称为魏科夫（Wyckoff）符号的斜体英文字母。它只是一个任意的代号，某些晶体学工作者有时会用到；这些符号以后我们可以不必管它。其次

在每个位置上有流行的点群对称性符号。最后，在这一套数据中有每个点的分数坐标的清单。

在这个清单（以及所有这种清单）的上部列出的点称为该空间群的 *一般位置*。它不依赖于任何对称元素，因此它的多重度对该空间群是可能的最高多重度。所有其他的点都称为 *特殊位置*。它们依赖于一个对称元素（或在较为复杂的群中交叉依赖于几个对称元素）。因而，它们具有该对称元素或少数几个对称元素的对称性特征，因为与一般位置不同，特殊位置不能由它所依赖的一个（或几个）对称操作复制出来。在 $P\bar{1}$ 中有八个不同的特殊位置，八个当中的每一个有不同的反演中心。

单斜空间群 有 13 个单斜空间群，而且限于本书的篇幅，不允许我们全部讨论，只介绍其系统的导出方法。但我们将用这一组群来说明通常这种系统导出的过程是怎样进行的。

在 11.6 节中已经看到，单斜晶系中包含三个点对称性：2、m 和 $2/m$，单斜晶格既可以是初基的又可以是有心的。加心可以处理为体加心或在一个直角平面的中点加心。X 射线晶体学工作者中的标准选择是后者，我们只讨论这种情形。若晶格中唯一的方向（即垂直于其他两个的方向）称为 c，则我们选择了 A 或 B 加心与 I 相对。当然，总能够通过重新定义主平移向量把任意面心单斜晶胞重新定义为 I 有心的晶胞，有时(不常见)这样做能带来一些方便。简单地重新定义 **a** 和 **b** 晶格向量可使 A 加心和 B 加心互换。我们将只讨论 A 加心的情况。

根据上述各点，可以把寻找单斜晶系中所有空间群的工作明确地表述如下。对每种晶格（P 或 A）必须附加一个或一个以上的允许的对称元素，对于该晶系这些对称元素是各种形式的二重对称性：2，$\bar{2}(\equiv m)$及其相关的平移元素 2_1 和一个滑移面 a(或 b)或 n。

正如以前对点群和 2D 空间群所作的那样，我们必须首先从只附加一个对称元素的情况开始，然后附加这些对称元素的组合来试验所有的可能性。对于后者可能是(或者就是)多余的。两个组合可能似乎不同，但由于一个组合中的一对对称元素生成第三个对称元素，它们可能没有多于两种的方法来决定相同的最后结果。

在开始作之前要注意，我们不必同时考虑 a 和 n 两个滑移，因为它们可以通过简单地重新定义 a 轴和 b 轴来相互转换。

表 11.7 列出了所有不同的可能性，即 13 个单斜空间群。这个表应该提出两个问题，一个含有逻辑性，另一个与符号有关。第一个问题是：A 与 2_1、A 与 2_1 和 m，以及 A 与 2_1 和 a 等明显的组合有什么错误？即为什么没有 $A2_1$、$A2_1/m$ 和 $A2_1/a$ 等另外三个单斜空间群？读者大概能预料到一般的答案：因为它们只是从前举出过的群的另一种符号。即，事实上不难说明，$A2_1$ 与 $A2$ 相同，由此可见 $A2_1/m$ 和 $A2_1/a$ 分别与 $A2/m$ 和 $A2/a$ 等价。

图 11.19 是表示 $P2$、$P2_1$、$A2$ 和 $A2_1$ 等群的示意图。对于 $P2$ 我们有一组平行于 c 方向的 2 轴。晶格的对称性可以从任意一个最初引入的 2 轴（参阅 11.3 节）生成所有 2 类型的轴。与此类似，对于 $P2_1$ 我们只有几种 2_1 轴，它们是由任一种 2_1 轴与晶格的基本平移对称性共同产生的。现在来考虑 $A2$ 和 $A2_1$ 的示意图。我们可以把前者看做是由 $P2$ 附加 A 加心而导出的，而后者是由 $P2_1$ 附加 A 加心而导出的。然而，它们每一个都有 2 和 2_1 两组相间排列的轴。其实它们是 *等同的*，只是由于我们选取了不同的起始轴才表现出不同的示意图。

表 11.7　单斜晶系中的 13 个空间群

晶格类型	附加的对称元素	空间群符号	
		标准符号	另一种符号
P	2	$P2$	
	2_1	$P2_1$	
	m	Pm	
	a	Pa	Pc
	2 和 m	$P2/m$	
	2_1 和 m	$P2_1/m$	
	2 和 a	$P2/a$	$P2/c$
	2_1 和 a	$P2_1/a$	$P2_1/c$
⋮			
A	2	$A2$	$C2$
	m	Am	Cm
	a	Aa	Cc
	2 和 m	$A2/m$	$C2/m$
	2 和 a	$A2/a$	$C2/c$

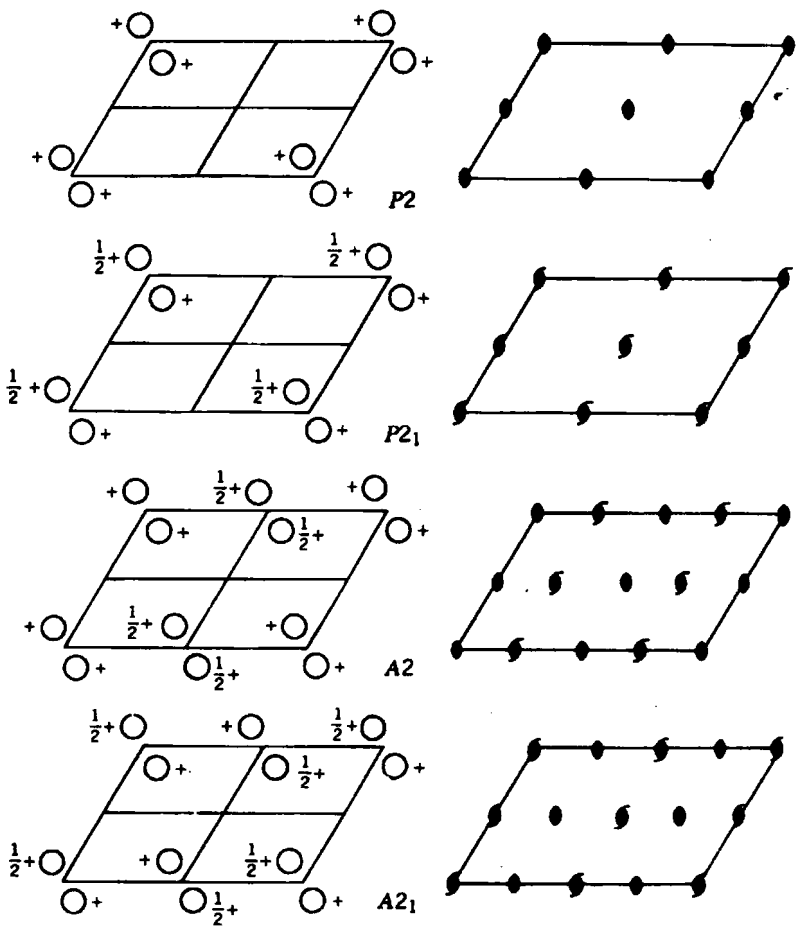


图 11.19　表示空间群 $P2$，$P2_1$，$A2$ 和 $A2_1$（除起始轴的安排外无异于 $A2$）的对称元素和一般点位置的示意图

为什么 $A2$ 和 $A2_1$ 相同的群取不同的名字？我们可以同时给出一般的答案和特殊的答案。一般的答案是由于所有的群的最终的性质（空间群的确和点群相同）。由主平移、二重转动和 A 加心等生成的操作不组成群。A 加心和转动的乘积生成附加的操作，即绕位于 2 轴之间的一组 2_1 轴的螺旋转动。相反，对于 $A2_1$，平移、2_1 操作和 A 加心不是一个封闭群。2_1 操作和 A 加心的乘积是围绕一组位于 2_1 轴之间的轴的一组二重真转动。

为了更加特殊一点，让我们考虑表示 $A2$ 群中一般点行为的示意图，如图 11.20 所示。绕通过原点的 2 轴的转动之下，起始点（点 1）变成点 2。如果现在进行 A 加心（即点 2 被平移了 $\mathbf{b}/2+\mathbf{c}/2$），点 2 变成点 3。但显然，如果完成绕一个在晶胞 $b/4$ 处与 b 边相切的 2_1 轴的 2_1 操作，则点 1 将直接跑到 3。与此类似，每个二重转动都可以与 A 加心平移相配合而生成一个 2_1 轴。

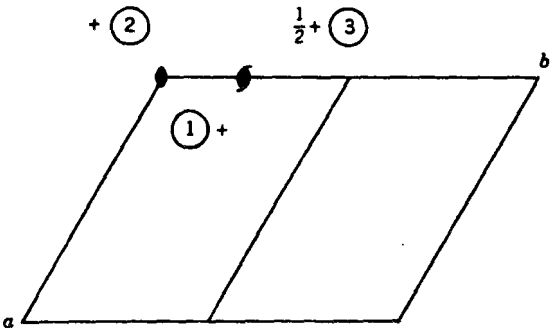


图 11.20 表示操作 2，2_1 和 A 加心怎样把起始点 1 移到其他位置 2 和 3 的示意图（见正文）

现在讨论表 11.7 中的群符号问题，首先可以指出，在注明“标准符号”的列中所有符号都是按照简单的逻辑方式出现的。第一，符号告诉我们晶格是否是初基的或有心的。第二，它告诉我们，何种对称元素或几个对称元素，对于明确鉴别群是必要而 *充分* 的。这是其余所有空间群所遵循的一种方案。

所列出的另一种符号的产生是因为在 X 射线晶体学的较早的历史阶段，它曾经是把唯一轴叫作 b 的公认惯例。读者可以容易地看到，如果按其行事，另一种符号就变成正确的了。因为在其他具有唯一方向的晶系中（即四方和六方晶系）唯一的方向被称为 c，形式上正确的作法是现在对于单斜晶系也这样做。然而，文献中仍然充斥着老的选轴方法，因此有必要知道两种符号体系以及其间的关系。

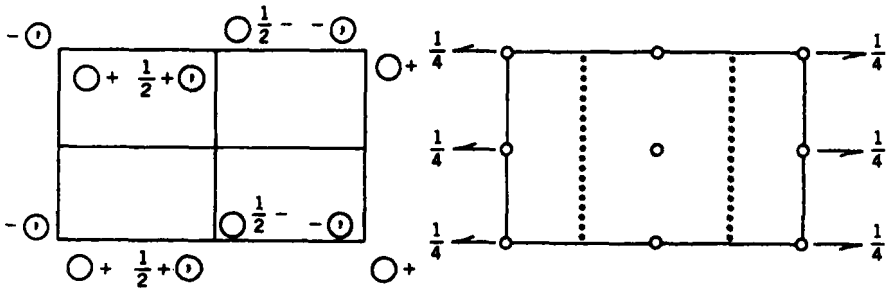
为结束单斜空间群的讨论，我们考虑群 $P2_1/c$——或许是所有 230 个空间群中通常最容易想到的一个①。我们用比较老的，更为普通的选轴方法正是为了说明这种选择是完全实用的，即使目前它尚未被正式承认。$P2_1/c$ 的标准示意图（和在 1983 年版的国际晶体学图表中的相同）和位置的表绘于图 11.21。

所示的投影是在 ab 平面上螺旋轴看上去是平行于 b 轴行进，并指出它们位于 $z=\frac{1}{4}$ 处。垂直于示意图的 c 滑移面用 $b=\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 处的点线表示。由于存在这些定义的对称元素的结果，还有一组如图所示的反演中心。绘于 ab 面上的反演中心自然是在平面中 $z=\frac{1}{2}$ 处由螺旋和滑移操作复制出来的。

用该群的操作复制一般点的方法可在向左方的投影中看出。$P2_1/c$ 中一般点的多重度为 4，一组 4 个点的坐标列在图的下面。此外尚有四个特殊位置，每个都具有 1 对称性和多重度

① 3/4 以上的已建立空间群的晶体只属于～6，其中 $P2_1/c$ 是最普通的。230 个空间群中似乎至少有 16 个也可能有 30 多个从来不曾观察到（某些判断很可能是错误的）。

2。初看起来以为可能有另外的这种位置，但略加思索便发现，所指出的配偶中的一对成员实际上可通过简单地选择不同的原点而相互交换。原点的选择不会使对称元素的特殊关系相互改变。

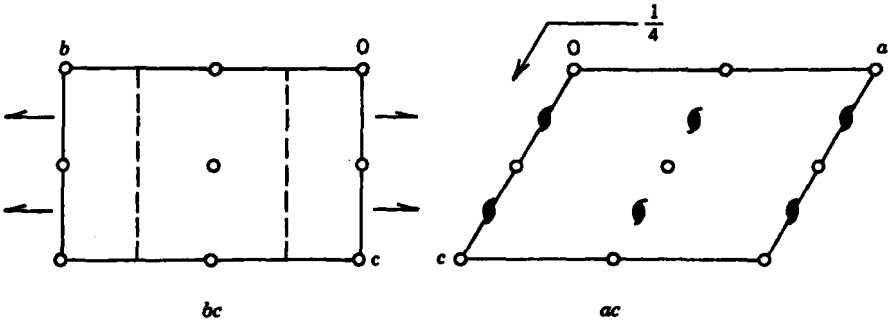


位置数	Wyckoff符号	和点对称性	
4	e	1	$x,\ y,\ z;\ \bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z};\ \bar{x},\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z;\ x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}+z.$
2	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\frac{1}{2},\frac{1}{2},0.$
2	c	$\bar{1}$	$0,\ 0,\ \frac{1}{2},0,\ \frac{1}{2},0.$
2	b	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\ 0,\ 0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$
2	a	$\bar{1}$	$0,\ 0,\ 0;\ 0,\ \frac{1}{2},\frac{1}{2}.$

图 11.21　X 射线晶体学国际图表(1965)中给出的空间群 $P2_1/c$ 的示意图和位置清单。示意图投影在 ab 面上。

例题

给出 $P2_1/c$ 单胞在其另外两个投影中的对称元素。下图所示的正确结果提示读者注意几个问题。首先，对于 bc 投影，原点的选择(右上方，而不是左上方)取决于需要保持右手坐标轴系，因为“漏掉的”轴的正方向总是被假定为从纸面向上。螺旋轴的半箭头符号现在位于投影面内（还位于 $x=\frac{1}{2}$ 处）因而不带有分数坐标。最后，滑移面现在用虚线表示而不用点线是



因为滑移方向平行于一个指出的轴而不平行于 没有 指出的轴，如在 ab 投影中。

在 ac 投影中，原点和轴还是按照一组右手坐标来选择。现在螺旋轴用指出它们垂直于投

影面的符号来表示。滑移面现在用左上方的符号表示，这一符号既给出了高度（$y=\frac{1}{4}$且暗指$\frac{3}{4}$）又给出了滑移方向(c)。

正交空间群 有 59 个这种空间群分布在 $222(D_2)$、$mm2(C_{2v})$、$mmm(D_{2h})$等三个晶类中。在每个晶类中至少有一个群与四种正交布拉维晶格 P、C(或 A)、F、I 中的每一个有联系。我们不准备致力于统系地导出这些联系，但有必要给出几个例子和一些有用的观察结果。这时将查阅附录 VIII 中给出的 230 个空间群的全部目录。

对于正交晶系，除了晶轴必须构成右手坐标系外对于它们指定字母是随意的。因此我们有三种可能的选择。另一方面，三个轴在物理上是十分清楚的，通常具有不同的长度。此外，对称元素只按照一种特殊的方式对于实际的轴取向。这意味着对于轴每种字母的指定可能产生不同的符号。这一点在图 11.22 中以通常称为 $Pba2$ 群的情况为例作了说明。从物理上看，b 滑移面垂直于最短的 a 轴，而 a 滑移面垂直于中等长度的 b 轴。这是一个永远不变的物理事实。因此，若想按照图中所示的其他两个图重新标记这些轴，必须再改变群符号(如图中所示)以便总能描述同一个物理实体。

实际上可能发生轴的标记问题，如果研究者首先确定单胞轴长，然后，收集所有数据并按照这种选择加以编号之后再去找出(按 11.9 节中讨论的方法)对称元素的所在位置。三种机会中有一种是按照惯用的选择制定的。不然的话，或者可以重新标记轴(连同所有数据一起重新编号）或者可以保留非惯用的选择（晶体学工作者称之为 非标准定位)，但标准表中的所有图和位置的坐标必须做适当的改变。

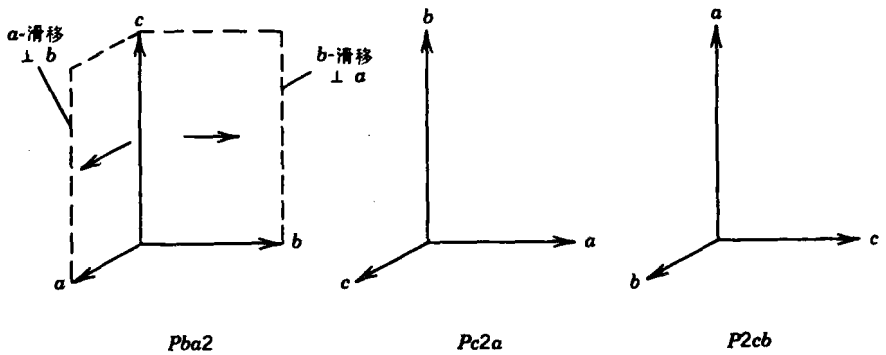


图 11.22 示意图，用来说明给轴标记的三种不同选择怎样使得同一空间群具有不同的符号。左图中给出的滑移面位置是标准定位，即惯用的制表选择

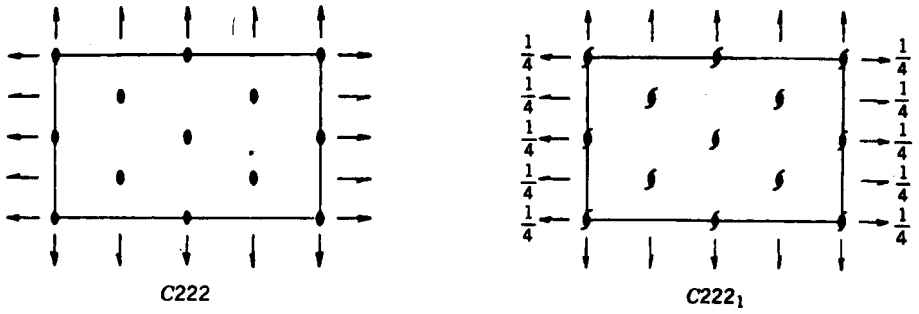
导出晶类 222 中的 9 个空间群不比导出 13 个单斜空间群更为复杂。我们轮流取每个晶格类型并把 2 或 2_1 轴的所有可能的组合与之相联系，然后除去重复的结果。对于初基晶格得到 4 个不重复的结果：

$$P222,\ P222_1,\ P2_12_12,\ P2_12_12_1$$

对于 C，F 和 I 晶格也可以得到这种结果并可以用同样的方式写出来，只有 5 个是不同的。这个过程并不难，但要花时间。我们只考虑一个实例。

下面画出的是 $C222$ 和 $C222_1$ 的对称性示意图，它们是仅有的两个 C 有心的正交空间群。

不存在 $C2_12_12$，因为 $C222$ 已经包含了平行于 a 和 b 轴的各组 2_1 轴。事实上，$C2_12_12_1$ 或许是原点移动了的 $C222_1$。最后 $C2_122$ 和 $C22_12$ 只是把轴重新标记的 $C222_1$，而 $C22_12_1$ 和 $C2_122_1$ 是把反演重新标记的 $C2_12_12$（从前用的符号是 $C222$）。



与此类似，我们可以通过系统考虑镜像或滑移操作的所有不同的组合来着手寻求晶类 mmm 中的 28 个群。由此我们几乎通过观察即可得到表中所列出的 16 个群。这样做的过程中必须记住，既然 a，b 和 c 轴是任意标记的，未列出的组合 $Pnnb$，$Pbnn$，$Pcnn$，$Pnan$ 和 $Pncn$ 实际上与列出的 $Pnna$ 并无不同。它们在物理上只代表轴的无意义的重新标记。

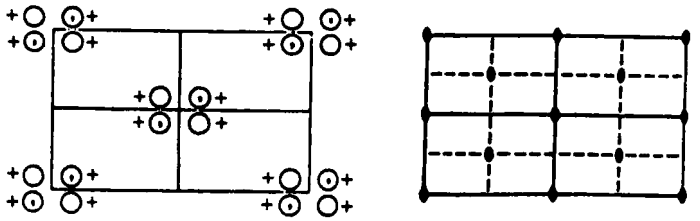
问题：为什么 $Pann$，$Pnbn$ 和 $Pnnc$ 等“可能性”被排除？

让我们更为详细地考虑一个特殊的空间群 $Cmm2$ 并用它来说明几个另外的重要的点。必要的资料展示在图 11.23 中。符号告诉我们，晶胞是 C 有心的，它具有垂直于 a 和 b 的镜面，并且在 c 方向有二重轴。某些二重轴沿着镜面的交线方向，但有一组附加的轴在 $x=y=\frac{1}{4}$ 处，等等，而且还有两组滑移面 c。或许了解这些附加的对称元素是怎样发生的最容易的方法是查看表示一组一般点的示意图。

所有这组八个一般点可以仅用两个 m 和 C 加心来求得。然而以后可以看到，滑移操作和附加的一组二重转动操作也生成一组八个一般点。其实，所有这些行为和在 2D 群 cmm 中看到的完全相同！此外，我们可以把这个群定义为 $Cgg2$ 并继续求出同样的全部对称性。

有两个重要的点，它们对特殊位置及其对称性的清单作了注解。点 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，z 等同于 0，0，z，因为它们通过加心平移相互联系。既然在晶格中 a，b 方向不等价，点 $\frac{1}{2}$，0，z 可能不等价于所列出的点 0，$\frac{1}{2}$，z。然而，这是因为在 a、b 边中心的两个二重轴被绕 $a=b=\frac{1}{4}$ 处的轴的二重转动所交换，等等。

其他晶系中的空间群　有 68 个四方，52 个三方—六方和 36 个等轴空间群。虽然它们以大于 2∶1 的比例多于三斜、单斜和正交空间群，但它们通常很少遇到。从根本上来说，它们并没有包含新的原理，尽管他们经常表现出的非常高而复杂的对称性对于理解这些原理能提供一些非常严格的检验。但无论如何，本书的篇幅都不允许我们作进一步的讨论。



位置数	Wyckoff符号	和点对称性	
8	f	1	x,y,z; $\bar{x},\bar{y},z$; $\bar{x},y,z$; $x,\bar{y},z$.
4	e	m	$0,y,z$; $0,\bar{y},z$.
4	d	m	$x,0,z$; $\bar{x},0,z$.
4	c	2	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},z$; $\frac{1}{4},\frac{3}{4},z$.
2	b	mm	$0,\frac{1}{2},z$.
2	a	mm	$0,0,z$.

图 11.23 空间群 $Cmm2$ 的标准示意图和位置清单。

11.9 空间群和 X 射线晶体学

空间群（和点群一样）组成了一个巧妙的数学分支，但这大概不是化学工作者学习它们的理由。空间群之所以对于化学工作者重要是因为它们对于解晶体结构是基本的。因此我们用三个论题来结束本章，这些论题把空间群理论和利用 X 射线晶体学获得化学上有用的信息直接联系起来。

我们的论题是：

(1) 系统消光——这对于解晶体结构，从而确定分子和固态结构是基本的。

(2) 分子对称性与晶体对称性的关系。

(3) 分子和晶体中的手性。

用系统消光来区分空间群 根据 X 射线衍射图形的对称性和度量性质可以确定我们涉及的是 6 个晶系中的哪一个，进而确定是 11 个劳厄对称性中的哪一个。因为我们必须知道确切的空间群以便解出和精修晶体结构，如果 X 射线数据不能为我们提供更多的信息，我们将仍然处在非常不满意的状况。

要求加心平移的晶体对称性和（或）具有平移组分（螺旋转动和滑移）的对称操作，使某些部分的 X 射线反射从衍射图形中消失，这种消失称为 *系统消光*。对产生这种现象的原因

作一般性的解释，需要占用较多的篇幅并要求用到比本书可能提供的更多的衍射理论。因此，我们在只给出一个怎样产生系统消光的启发性示范之后，直接讨论这种消光怎样使我们能向确定空间群迈出一大步。

每束衍射的 X 射线可以看作是一束入射的 X 射线从一组被晶格点定义的平面的反射。每组这种平面用一组数字表征，这组数字确定了这组平面对于晶格的取向并间接地给出平面之间的距离 d。如布拉格（W. L. Bragg）所证明的，当一组平面相对入射线束的取向满足图 11.24a 下面所示的布拉格方程的条件时则出现衍射线束。对于给定的 X 射线波长 λ，一组间隔为 d 的平面在与入射线束成 2θ 角的方向上产生衍射线。其理由是，被相邻平面反射的线束间的路程差等于 λ（此即布拉格方程所说的全部内容），因此它们的相位相同并相互加强。

图 11.24a 中所示的情况包含一个初基的直角 2D 晶格。假定我们有一个如图 11.24b 所示的 *有心* 直角 2D 晶格。可以看到，对于 1,1 组平面并未引入新的平面；加心点位于原来的平面上。因而反射的布拉格条件对于这些平面不起作用。然而对于 2，1 平面，加心点引入一组全新的平面（用虚线表示），每个新平面准确地位于原来的平面（用实线表示）的中间。由于在初基晶格的情况下间隔 d_{21}，在相邻射线之间恰好产生 2π 的相位差（和 *没有* 相位差一样），半个间隔则意味着相邻的射线因相位相差 π 而相互抵消。

总之，加心点的引入导致 2,1 反射的消失但不导致 1，1 反射消失。所用的推理很容易推广。穿过晶胞中心的 *所有* 各组平面（要求它们的 $h+k$ 是偶数，即 $h+k=2n$）在引入加心时继续产生反射。$h+k$ 为奇数（$h+k\neq 2n$）的所有各组平面将失去加心点而且这组平面的数目将加倍。这将使所有从这些平面的反射消失。

这里我们举出的是 *系统消光* 的最简单的例子。从下标服从如下关系式

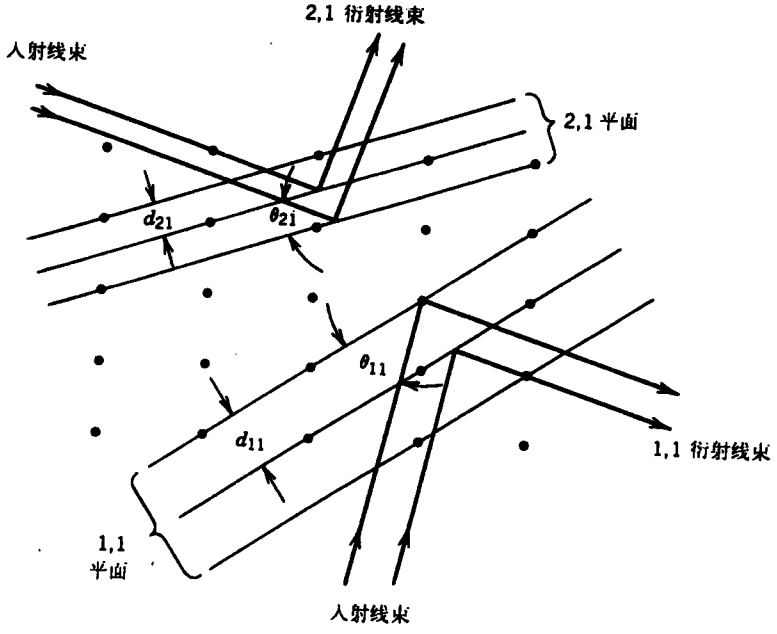
$$h+k\neq 2n$$

的有心晶格的所有反射必定有零强度。

3D 晶格中，面加心将导致完全类似的结果。不穿过加心点的平面不能产生衍射。在 3D 中，对于 C 有心的晶格，下标为 hkl 的反射有如下系统消光条件：$h+k\neq 2n$。类似地，对于 A 和 B 加心，该条件应分别为 $k+l\neq 2n$ 和 $h+l\neq 2n$。所有的面上都有心的晶格间将同时服从这三个条件。利用这一推理的简单推广可以证明，对于 I 有心晶格，消光条件是 $h+k+l\neq 2n$。

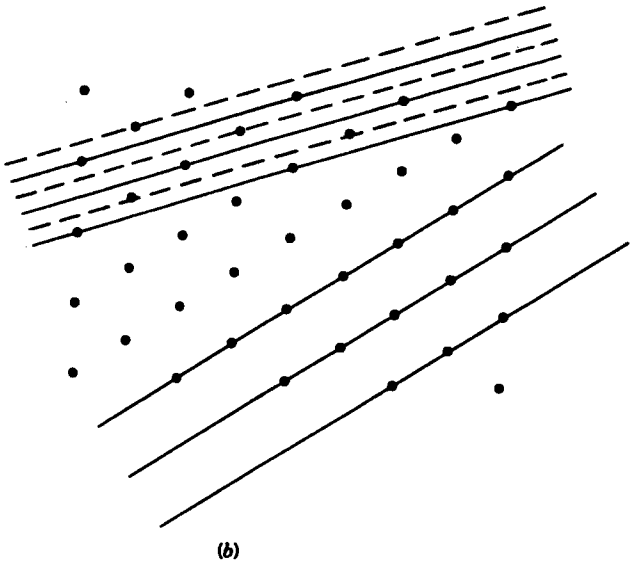
不仅加心操作能产生系统消光，伴有平移的其他对称操作，即滑移和螺旋转动也能产生系统消光。类似于上面对于加心操作用过的消光条件的几何推导在这种情况下是繁重的。但如果能证明衍射强度的适当的代数表达式为反射下标 k、h、l 的函数，则这些条件不难发现。导出这些表达式将大大超出本章的范围，因此我们把结果与加心消光的条件一同直接列在表 11.8 中。

将看到滑移面与此略有相似之处，但限制条件较少。除了从平行于滑移面的平面上的反射外，这些条件完全不影响一般的反射。与此类似，螺旋轴以更为有限的条件出现在 X 射线衍射中。只有从垂直于螺旋轴的平面的反射受到影响。



$\lambda = 2d_{hk} \sin \theta_{hk}$

(a)



(b)

图 11.24 (a) 具有所示两组平面的初基 2D 直角晶格，以及导致图下面的布拉格方程的结构。(b) 有心 2D 直角晶格，表明附加的平面是在 2,1 情况下而不是在 1,1 情况下形成的

表 11.8　系统消光的条件

条件			消光反射
1. 晶格加心			
A 有心晶格（A）		hkl	$k+l=2n+1$
B 有心晶格（B）			$h+l=2n+1$
C 有心晶格（C）			$h+k=2n+1$
面心晶格（F）			$h+k=2n+1$，$h+l=2n+1$，$k+l=2n+1$ 即 h，k，l 不全为偶数或全为奇数
体心晶格（I）			$h+k+l=2n+1$
2. 滑移面			
垂直于	a		
平移 $b/2$（b 滑移）		$0kl$	$k=2n+1$
$c/2$（c 滑移）			$l=2n+1$
$b/2+c/2$（n 滑移）			$k+l=2n+1$
$b/4+c/4$（d 滑移）			$k+l=4n+1$，2 或 3
垂直于	b		
平移 $a/2$（a 滑移）		$h0l$	$h=2n+1$
$c/2$（c 滑移）			$l=2n+1$
$a/2+c/2$（n 滑移）			$h+l=2n+1$
$a/4+c/4$（d 滑移）			$h+l=4n+1$，2 或 3
垂直于	c		
平移 $a/2$（a 滑移）		$hk0$	$h=2n+1$
$b/2$（b 滑移）			$k=2n+1$
$a/2+b/2$（n 滑移）			$h+k=2n+1$
$a/4+b/4$（d 滑移）			$h+k=4n+1$，2 或 3
3. 螺旋轴			
二重螺旋（2_1） 四重螺旋（4_2） 六重螺旋（6_3）	沿	a $h00$ b $0k0$ c $00l$	$h=2n+1=$奇数 $k=2n+1$ $l=2n+1$
三重螺旋（3_1，3_2） 六重螺旋（6_2，6_4）	沿	c $00l$	$l=3n+1$，$3n+2$，即不能被 3 整除
四重螺旋（4_1，4_3）	沿	a $h00$	$h=4n+1$，2，或 3
		b $0k0$	$k=4n+1$，2，或 3
		c $00l$	$l=4n+1$，2，或 3
六重螺旋（6_1，6_5）	沿	c $00l$	$l=6n+1$，2，3，4，或 5

现在来看看怎样使用这些系统消光条件。假定从 X 射线衍射数据中已经确定晶体是单晶。查阅单斜空间群的表 11.7。然后我们可以看看单胞是否是初基的或有心的。若把唯一轴选为 c，我们去求表示 A 加心的消光（hkl，$k+l\neq 2n$）或 B 加心的消光（hkl，$h+l\neq 2n$）。如找到的是后者，我们可以重新选定轴以便得到标准的定位。如两者都找不到，我们的晶胞是初基的。

假设我们有一个初基晶胞。则需要寻找两个其他类型的消光：(1) $00l$，$l\neq 2n$，它表示 2_1 轴，和（或）(2) $hk0$，$h\neq 2n$，它表示 a 滑移。我们可能求得表示 b 滑移的 $hk0$，$k\neq 2n$，但我们可以重新选定轴。可能的结果和应得的结论如下：

求得的系统消光	可能的空间群
无	$P2$，Pm，$P2/m$
$00l$，$l\neq 2n$	$P2_1$，$P2_1/m$
$hk0$，$h\neq 2n$	Pa，$P2/a$
二者兼有	$P2_1/a$

对称性考虑和系统消光不能给我们提供更多的信息。它不可能告诉我们有关出现何种 非平移 对称元素的任何事情。晶体学工作者不得不进行实际的解结构和精修结构来决定在下列的空间群之间如何选择，如 Pa 和 $P2/a$ 或 $P2$、Pm 和 $P2/m$。通常的作法只是对一个群反复试验，直到获得满意的解和(或)精修。这些问题超出了本节的讨论范围。

在初基单斜晶体的情况下可产生另一种可能性。或许能观察到系统消光 $hk0$，$h+k\neq 2n$。这表示对角滑移 $a/2+b/2$（表 11.8）。因此指定为 Pn 和 $P2/n$（如果还存在螺旋轴的话还有 $P2_1/n$）的空间群是可能的。这些群可以保持不变或通过如下重新定义 **a** 和 **b** 向量

$$\mathbf{a}' = \mathbf{a}+\mathbf{b} \qquad \mathbf{b}' = \mathbf{b}$$

分别转变为 Pa，$P2/a$ 或 $P2_1/a$。

实际上，是否这样做的问题通常决定于哪种选择能给出接近于 90°的 γ 角，而文献中 $P2_1/a$（或 $P2_1/c$）和 $P2_1/n$ 结构的数目相近。

在所有其他晶系中我们遇到相同的一般情况，即只有少数的空间群（实际上有 69 个）可以根据衍射对称性和系统消光的知识被唯一确定，而其余的多半组成对或小的群，它们不能用这种方法区别。表 11.9 列出了三斜、单斜和正交等晶系的唯一确定的空间群和具有同等系统消光的几组空间群。

现在对这一论题作一个总结。在单斜群中，不同类型的系统消光是独立的并可以分别进行观察。但情况不总是如此。注意，在表 11.9 中，$Pnma$ 和 $Pna2_1$ 是不可区分的，即使后者包含 2_1 轴以及 n 和 a 滑移。它们保持不可区分的理由是象征螺旋轴存在的 $00l$，$l\neq 2n$ 消光是以前被 n 滑移要求的，其条件是 $0kl$，$k+l\neq 2n$。后一条件包含 $00l$ 反射。

分子对称性和晶体对称性 在某些情况下，小心地运用空间群的知识和单胞中的分子数可以立即指出分子的对称性。当要求分子驻留在一个特殊位置上因而位于一个（或几个）对称元素上时就会发生这种情况。因此一般认为有“晶体学上要求的”（或“强制的”）对称性。实际上，这种看法是不合理的，虽然文献中有很多这种看法。很快我们就会知道为什么。

从来不可能有一个分立的分子位于一个螺旋轴上或滑移面上（虽然聚合物可以），因此我们只涉及具有点群对称性的分子（适合于晶体的 32 个点群之一）。下面用一对实例来表达基本概念。

在最普通的空间群 $P2_1/a$ 中，一般点具有多重度 4，但还有四个二重的特殊位置，每个在一个反演中心上。如果一个分子化合物在这个空间群中结晶（该空间群被衍射对称性和系统

消光唯一地确定)，单胞体积和密度表明，每个单胞中只有两个分子，因此它们必须驻留在一对反演中心上。例如，形成这种晶体的“八面体”分子 MX_4Y_2 应该具有反式异构体而不是顺式异构体。

表 11.9　根据三斜、单斜和正交晶系的系统消光对空间群的分类

体　系	唯一确定的空间群	等同消光的空间群
三斜		$P1$，$P\bar{1}$
单斜	$P2_1/a$	$P2$，Pm，$P2/m$
		$P2_1$，$P2_1/m$
		Pa，$P2/a$
		$A2$，Am，$A2/m$
		Aa，$A2/a$
正交	$P222_1$	$P222$，$Pmm2$，$Pmmm$
	$P2_12_12$	$C222$，$Cmm2$，$Amm2$，$Cmmm$
	$P2_12_12_1$	$F222$，$Fmm2$，$Fmmm$
	$C222$	$I222$，$I2_12_12_1$，$Imm2$，$Immm$
	$Pnnn$	$Pmc2_1$，$Pma2$，$Pmma$
	$Pban$	$Pcc2$，$Pccm$
	$Pnna$	$Pca2_1$，$Pbcm$
	$Pcca$	$Pnc2$，$Pmna$
	$Pccn$	$Pmn2_1$，$Pmmm$
	$Pbcn$	$Pba2$，$Pbam$
	$Pbca$	$Pna2_1$，$Pnma$
	$Ccca$	$Pnn2$，$Pnnn$
	$Fdd2$	$Cmc2_1$，$Ama2$，$Cmcm$
	$Fddd$	$Ccc2$，$Cccm$
	$Ibca$	$Abm2$，$Cmma$
		$Abc2$，$Cmca$
		$Iba2$，$Ibam$
		$Ima2$，$Imma$

作为一个例子来说明甚至更高的分子对称性也可以从空间群对称性和存在的结构式单元数一起推断出来，我们可以考虑$[Mo_2(O_2CCH_2NH_3)_4](SO_4)_4$，它在四方空间群 $I\bar{4}$ 中结晶，在单胞中只有两个结构式单元。这要求阳离子驻留在 $\bar{4}$ ($\equiv S_4$) 对称性的特殊位置上。此外，还要求所有分子的 Mo—Mo 轴必须平行。

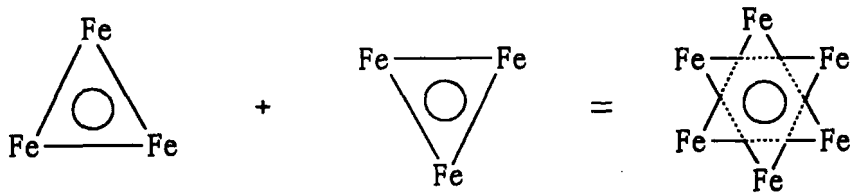
重要的是应当知道，对于这种推理中的粗心大意存在着陷阱。简直用不着说就知道，当晶体所要求的对称性是低的，甚至是零的时候，分子可能存在固有的高对称性。这种情况的确常见。当然，由于一个对称性分子坐落在晶体中被较低对称性的环境所包围，受到包装的扭曲，在某种程度上，但较小的程度上降低了它的固有对称性。因此，如果前面提到的 MX_4Y_2 分子在它的晶体中占据一个一般点的话，我们对于分子的对称性就一无所知。两个异构体都

有对称性（D_{4h}或C_{2v}），但晶体不必反映这种对称性或它的部分对称性。

有时存在更加难以捉摸的陷阱。其中有的是由于错误的推理造成的，因而原则上完全可以避免。例如，若晶体包含一些等于其空间群的一般位置的多重度的分子，这未必意味着这些分子必定在一般位置上。考虑最简单的可能情况：单胞中有两个分子的空间群为$P\bar{1}$的晶体。然而在很多情况下 有 两个等价的分子在二重一般位置上，还知道在一些情况下，每个分子驻留在不同的反演中心上。在每种情况下这是一种逻辑的可能性并且只能接受或排除一个实际的结构的解。

根据空间群对称性为分子的对称性作结论时，一个极为隐蔽而又普通的错误来源是发生无序。与随机无序相反它通常的表现形式可以称为系统无序。一个分子或结构式单元的组分将位于晶体学对称元素上，这种对称元素似乎要求高于分子可能有的对称性。这种情况通过如下方法来适应，即对两种（或两种以上的）取向中的每一种在不同的晶胞中有次序地取相等的次数。

一个典型的情况是$Fe_3(CO)_{12}$，用它来说明在空间群$P2_1/c$中由单胞中的两个分子形成单斜晶体。已经断定这个分子必须有一个对称心，因而这组铁原子是线型的而不是三角形的。这似乎是确实的，但很难与有关分子的很多其他数据相一致。实际上，晶体学的推断是错误的，因为其结构是无序的。在每个反演中心上有一个含有三角形Fe_3单元的分子，这个Fe_3单元被掩盖在CO基团的近似的球壳中。三角形按如下的意义向上或向下取向，在每个晶格点上发生两种取向的机会相等。因而平均起来铁原子仿佛界定了一个由6个1/2铁原子组成的“大卫十字章”：



在很多情况下，一个不能固有地具有真实对称面的实体驻留在对称晶面上，以一种取向占据一半晶格点并以相反的取向占据另一半来“满足”这种晶格点的要求。这种情况对于两半在性质和大小上相似的分子容易发生，即使这两半并不完全相同。

近似平面型的分子（四氢呋喃，作为结晶溶剂是一个有名的例子）经常“位于一个对称面上”，事实上，意味着 某些 原子真在平面中而其他的原子无序地在面的两侧，如下图所示：

最后一个例子画在图11.25中。在$[N(C_4H_9)_4]_2[Re_2I_8]$中，阳离子和阴离子都位于三重晶轴上，其实很显然，两种离子都不能真正容纳那种轴。分子的下部$N(C_4H_9)_3$满足阳离子的三重对称性，而其余的C_4H_9链则部分无序地遍布在三个位置上。阴离子的I_8部分非常接近于立方体，在定位上它的一条体对角线与三重晶轴重合。在里面，Re—Re单元无序地分布在三个取向上，均等地采取每种取向，因此似乎有一个由三分之一个铼原子组成的八面体。

现在用回到前面关于使用“晶体学要求的”或“晶体学强制的”对称性等短语的批评来结束这一论题。尽管这些短语对于我们刚刚讨论过的某些情况是一种方便而普通的符号，但应当记住，他们实际上把因果关系完全颠倒了。空间群对于形成晶体的化学实体既不要求任何事情，也不强制任何事情。正是这些实体本身，即其组成分子或离子的形状、大小、极性等等导致固态中的某种堆积图形。因而所有这种图形显示 230 个空间群对称性的一种。是分子结构导致晶体的图形而不是相反。

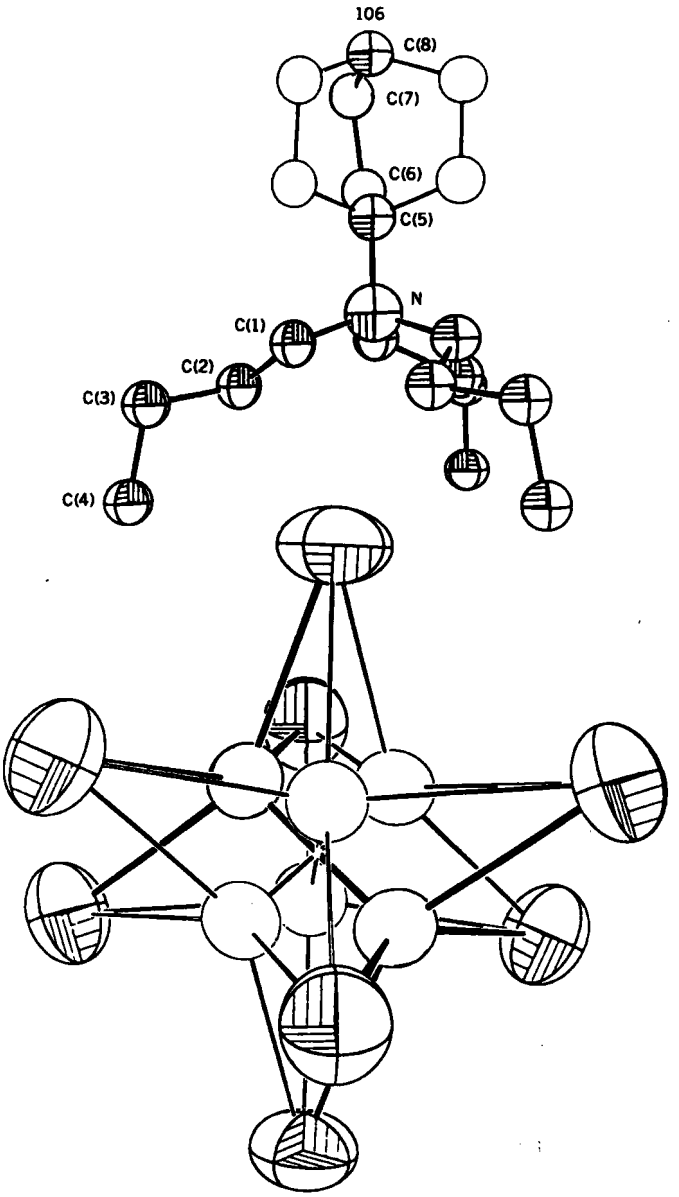


图 11.25　$[N(C_4H_9)_4]_2[Re_2I_8]$中的无序阳离子和阴离子。每个都位于单胞的三重轴上。带阴影线的原子是有序的，而空心圆表示无序地遍布在围绕三重轴的三个位置上的一组原子(C 在上面，Re 在下面)。

晶体中的手性 手性分子形成晶体时，空间群对称性必须与分子的手性一致。在消旋混合物的情况下有两种可能性。最普通的是消旋混合物持续存在于每种晶体中，因而其中有一对被反演中心或镜面相联系的相反的对映结构。在罕见的情况下产生自发的解离，因而每个晶体中只含R或只含S分子。在这种情况下，或显然，当一个解离了的旋光活性物结晶时，空间群必须不具有倒转轴。根据前面的讨论（第24页）手性分子不能自己驻留在那种轴上。手性分子在单胞中的任何地方都不能驻留，除非它的对映结构也存在。

这种要求在三斜晶系中排除了 $P\bar{1}$ 以及所有与晶类 m 和 $2/m$ 有关的单斜空间群。因此，对于手性化合物只有 $P2$，$P2_1$ 和 $C2$ 是可能的单斜空间群。通过查阅附录Ⅷ很容易看到唯一可能的正交空间群是属于晶类222的九个群，仅有的四方空间群是属于晶类4和422的群，等等。

应着重指出，并非所有能容纳手性分子的空间群都必须是手性的。例如，显然能把两个非手性分子放入单斜晶胞，如放入 $P2$ 中而得到一个非手性晶体。另一方面，有11对对映结构的空间群，它们 *必须* 产生手性晶体，因为它们本来就是手性的，不论其中有什么。这些空间群列在下面，它们都是以螺旋轴为基础，而且这些对的确有沿相反方向旋进的同类轴：

$P3_1(P3_2)$	$P3_112(P3_212)$	$P3_121(P3_221)$
$P4_1(P4_3)$	$P4_122(P4_322)$	$P4_12_12(P4_32_12)$
$P6_1(P6_5)$	$P6_2(P6_4)$	$P6_122(P6_522)$
$P6_122(P6_422)$		
$P4_132(P4_332)$		

但另一方面，属于相同手性的分子集合（例如D-或L-胺基酸或天然蛋白质）*必须* 形成手性晶体，固有的非手性分子并不影响这一过程，如果它们在11对对映空间群的一种之中结晶的话。当然，在很罕见的情况下，有相等的机会形成两种对映结构而且在一次生产的晶体中通常含有两种对映结构。一对实际的例子是 $(NH_4)_3Tc_2Cl_8 \cdot 3H_2O$（$P3_12_1$ 和 $P3_221$）和 $Sn(Ta_2Cl_9)_2$（$P6_122$ 和 $P6_522$）。

习 题

11.1 不查阅书只用一张白纸系统地推导出17个2D空间群或有选择的子集合（例如只有 g 和 m 线的空间群，有四重轴的空间群）。

11.2 2D空间群 $p6$ 是由明确引进一组六重轴而产生的。用示意图指出其他自动产生的对称元素。

11.3 在下列（a 至 i）的略图和图案中你将发现有几个是属于所介绍的17个2D空间对称性。考虑每一个略图，确定其对称群并给一示意图说明所有的对称元素。

11.4 为什么滑移反映操作必定引起一个 $\frac{1}{2}$ 重复距离的平移而不引起其他分数距离的平移。

11.5 三斜晶格中的反演中心在何处？有多少个不同的反演中心？

11.6 写出一矩阵，该矩阵把（不正确的）C 有心的单斜晶格转换成正常的初基晶格。

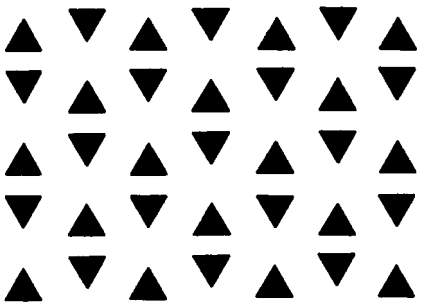
11.7 不存在能称为 $Pna2$ 的空间群。指出为什么。（*提示*：绘出表示对称性的示意图，考虑它对于一般点的作用）。

11.8 为何空间群 $Cmm2$ 和 $Amm2$ 确实不同而且不能简单地通过重新标记轴而互相转换？

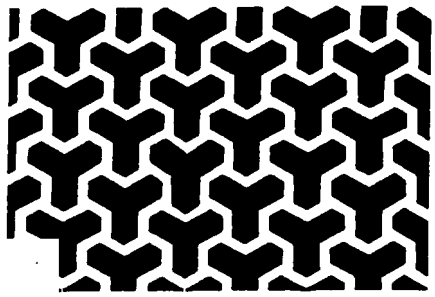
11.9 下列各空间群应属于何种晶系：$Pn\bar{3}n$，$P3_221$，$P\bar{4}2_1m$，$Ccca$，$P2/n$，$Pcmb$，$I4/mmm$，$Amam$？

11.10　你认为下列各空间群具有何种系统消光？据此确定其中不能区分的各对空间群：$Pbc2_1$，$Pcca$，$Cmca$，$Pbcm$，$C2cb$，$I4/mcm$，和 $F222$。

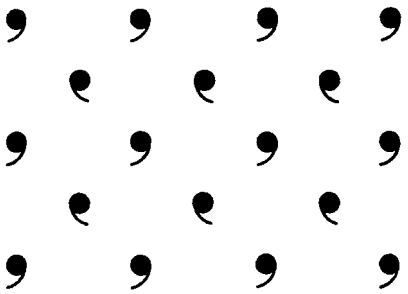
（刘春万　译）



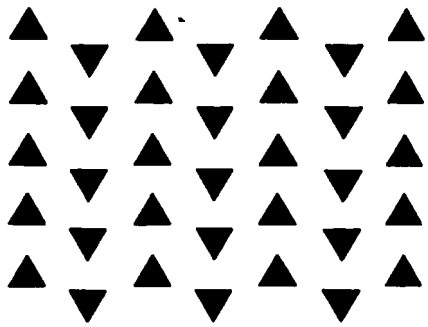
(a)



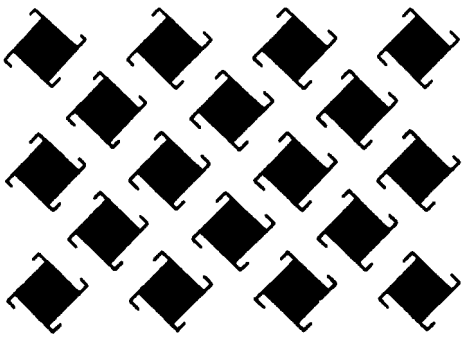
(d)



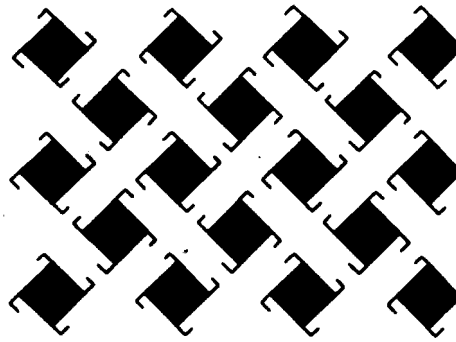
(b)



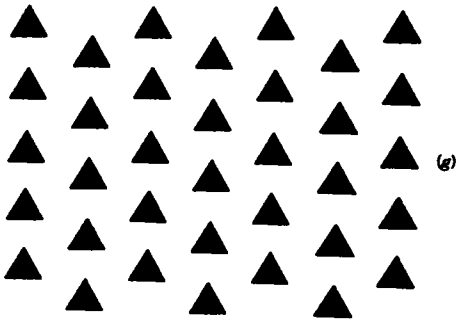
(e)



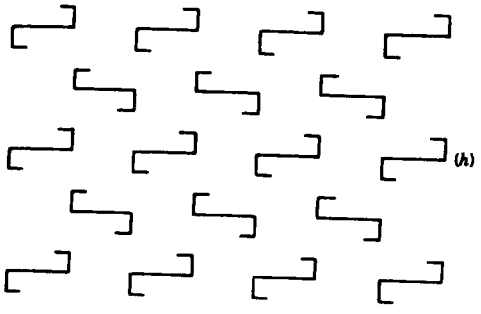
(c)



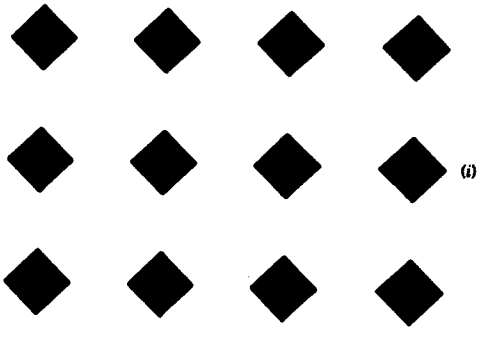
(f)



(g)



(h)



(i)

第三部分　附　录

附录 I　矩阵代数

本附录为缺乏矩阵代数基础知识的读者提供简要的介绍。

矩阵的定义

矩阵在广义上是一些数字或数字符号的矩形排列，它可与其他矩形排列按一定规则相结合。当完整地写出一个矩阵时，它有一种表现形式，下面就是这种形式的典型：

$$\begin{bmatrix} 4 & -7 & 6 & 0 \\ 2 & 9 & -1 & -8 \\ 2 & 0 & 5 & 4 \\ -8 & 7 & 0 & -3 \\ 6 & 3 & 4 & 7 \end{bmatrix}$$

注意包围排列的方括号的用途，这是指明排列应当被看作是一个矩阵的便利方法(不表示行列式)。

为了一般地讨论矩阵，普遍使用某些通用符号。为此，我们可以把一个完整矩阵的符号写成草体字，例如 $\mathscr{A}$，它表示

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & & & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

我们还可以用 $[a_{ij}]$ 表示上列矩阵。垂直的集合称为 *列*，水平的称为 *行*。符号 a_{ij}表示矩阵 $\mathscr{A}$ 的一个元素，它位于第 i *行* 第 j *列*。m 和 n 告诉我们矩阵的阶；m 给出行的数目，n 给出列的数目。一个 $m = n$ 的矩阵称为 *方阵*，它对于我们特别重要。在方阵中具有 $i=j$ 的一组元素 a_{ij}，即 a_{11}，a_{22}，a_{33}等等称为 *对角元素*，因为它们完全位于从左上角到右下角的对角线上。所有对角元素都等于 1 且所有其他元素都等于零的方阵称为 *单位矩阵*，一般用符号 $\mathscr{E}$ 表示。

相当重要的一种矩阵是单列矩阵。为了便于把这种矩阵全都写在一条线上，有时把它们写成横的，但包括在大括号 { } 中，以区别于一般在方括号中写在一条线上的单行矩阵。列矩阵的主要意义，在于为我们提供了一种表示向量的方法。其实有时它就被称为向量。

让我们考虑普通三维空间中的向量。可以用下列方法决定向量的长度和方向。把向量的一端置于笛卡尔坐标系的原点。则另一端所在的点可以用该点的三个笛卡尔坐标 x，y，z 来决定。实际上若假定向量一端位于坐标系的原点，这三个坐标完全决定了向量本身。因此我们可以把这三个坐标写成一个列矩阵，在这种情况下它有三行 $\{x, y, z\}$，并称这一矩阵代

表所指的向量。

显然，容易把这种符号推广到任意维抽象空间中的相向量。在 p 维空间中，一个向量可以被一个 $(p\times1)$ 阶的列向量所决定。这个向量矩阵元素的几何意义和实际空间中的相同：它们给出向量一端的正交坐标（广义笛卡尔坐标），若另一端位于坐标系的原点。

应该指出，向量外端的每个坐标数值上等于向量在该坐标轴上的投影长度。因此，上述意义上定义向量的一组数字，也可以想像为在向量所在的 p 维空间内一组 p 个正交坐标轴上决定其投影的意义上来定义向量。

矩阵的组合

存在矩阵的加法、减法和除法的确定规则。它们是 矩阵代数 的规则。首先应该指出，只有当两个矩阵恒等时它们才相等。若 $\mathscr{A}=\mathscr{B}$，则对于所有的 i 和 j，$a_{ij}=b_{ij}$。

两个矩阵例如 $\mathscr{A}$ 和 $\mathscr{B}$ 相加或相减，给出一个和或差 $\mathscr{C}$，这三个矩阵必须有同样维数，$\mathscr{C}$ 的元素由下式给出：

$$c_{pq}=a_{pq}\pm b_{pq}$$

一个矩阵可以乘以一个标量或另一矩阵。对于一个矩阵 $[c_{ij}]$ 和一个表标量 α 的乘法，我们有

$$\alpha[c_{ij}]=[\alpha c_{ij}]=[c_{ij}\alpha]=[c_{ij}]\alpha$$

矩阵和矩阵的乘法稍微复杂一些。第一，只有当两个矩阵 可乘 时才能相乘。这意味着，假若我们希望得到乘积 $\mathscr{A}\mathscr{B}=\mathscr{C}$，$\mathscr{A}$ 中的列数必须等于 $\mathscr{B}$ 中的行数。若这个要求得到满足，则 $\mathscr{A}$ 为 $(n\times h)$ 阶而 $\mathscr{B}$ 为 $(h\times m)$ 阶，因而 $\mathscr{C}$ 为 $(n\times m)$ 阶。积矩阵的每个元素由下列表示式给出：

$$c_{il}=\sum_k a_{ik}b_{kl} \tag{AI-1}$$

此求和可明确地如下写出：

$$c_{il}=a_{i1}b_{1l}+a_{i2}b_{2l}+a_{i3}b_{3l}+a_{i4}b_{4l}+\cdots+a_{ih}b_{hl}$$

此处 a_{ih}是 $\mathscr{A}$ 的第 i 行最后一个元素，而 b_{hl}是 $\mathscr{B}$ 的第 l 列最后一个元素。若我们明确地写出 3×2 矩阵乘 2×4 矩阵的过程，可能会更加清楚。

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \end{bmatrix}$$

$$c_{11}=a_{11}b_{11}+a_{12}b_{21} \qquad c_{21}=a_{21}b_{11}+a_{22}b_{21}$$

$$c_{12}=a_{11}b_{12}+a_{12}b_{22} \qquad c_{22}=a_{21}b_{12}+a_{22}b_{22}$$

$$c_{13}=a_{11}b_{13}+a_{12}b_{23} \qquad c_{23}=a_{21}b_{13}+a_{22}b_{23}$$

$$c_{14}=a_{11}b_{14}+a_{12}b_{24} \qquad c_{24}=a_{21}b_{14}+a_{22}b_{24}$$

$$c_{31}=a_{31}b_{11}+a_{32}b_{21}$$

$$c_{32}=a_{31}b_{12}+a_{32}b_{22}$$

$$c_{33}=a_{31}b_{13}+a_{32}b_{23}$$
$$c_{34}=a_{31}b_{14}+a_{32}b_{24}$$

便于记忆的概括这一过程的方法是说，把第一个矩阵的第 i 行放到第二个矩阵的第 j 列中，便得到乘积的第 ij 个元素，同时强调“从行到列”的方向。从乘法过程的这种讨论，可乘性的要求自然就明确了。若矩阵 $\mathscr{A}$ 的行乘到 $\mathscr{B}$ 的列上，则行中的元素数目（它是矩阵 $\mathscr{A}$ 中的列的数目）显然必须等于 $\mathscr{B}$ 的列中元素数目（它是矩阵 $\mathscr{B}$ 中行的数目）。

应该特别指出，矩阵乘法一般是不可交换的。若矩阵 $\mathscr{A}$ 和 $\mathscr{B}$ 在 $\mathscr{A}\mathscr{B}$ 意义上是可乘的，它们在 $\mathscr{B}\mathscr{A}$ 意义上不一定是可乘的。只有两个都是方阵，而且具有相同的阶时，它们在两种意义上才总是可乘的。但即使当满足了可乘的要求时，一般说来交换也是不可能的。例如，考虑下面的乘积：

$$\begin{bmatrix}1 & 3\\2 & 2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}2 & 0\\1 & 1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}5 & 3\\6 & 2\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}2 & 0\\1 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 3\\2 & 2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2 & 6\\3 & 5\end{bmatrix}$$

然而，矩阵乘法永远服从结合律。这很容易由展开（AI-1）式来证明，建议作为一道习题作出证明。

商 $\mathscr{A}/\mathscr{B}$ 可等同地看作积 $\mathscr{A}\mathscr{B}^{-1}$，即 $\mathscr{A}$ 乘 $\mathscr{B}$ 的逆矩阵。因此我们把如何完成一个除法的问题，归结为如何去寻求一个逆矩阵的问题。为了寻求一个矩阵的逆矩阵，必须应用相应行列式的某些性质。这个问题将在下面详细讨论。

矩阵和它的逆矩阵的乘积可交换并等于单位矩阵

$$\mathscr{Q}\mathscr{Q}^{-1}=\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{Q}=\mathscr{E}$$

用矩阵表示几何变换

矩阵的这种应用将在第四章中详细探讨，但在此之前（3.10 节）给出了一些在坐标变换中的应用。这里我们给出必要的基本原理。我们可以用一个列矩阵

$$\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}$$

来表示笛卡尔空间中的任意点，这个列矩阵给出了该点的坐标 x，y，z。

假设我们希望通过原点来反映这个点 x，y，z，则它的坐标变成 $-x$，$-y$，$-z$。我们可以用下列矩阵方程式来表示这一反映

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

如果我们要使这个点绕 z 轴转动 $\pi/2$，或通过 xy 面反映，可以写出

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ -x \\ -z \end{bmatrix}$$

和

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y \\ -x \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ -x \\ z \end{bmatrix}$$

如果希望一个接一个地做所有这些事情，我们可以把这些个别的矩阵相乘得到一个能做所有这些事情的矩阵。由于矩阵乘法服从结合律，如何选择一对乘积无关紧要。因此我们可以写出

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

现在我们可以把这个矩阵应用到起始点，和前面的结果一样，得出

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ -x \\ z \end{bmatrix}$$

行列式的展开和求值

为了求逆矩阵我们要用到相应的行列式。根据定义，行列式是正方形。它们由数字的正方形组成。行或列的数目称为行列式的阶 n，行列式总共包含 n^2 个元素。

与矩阵不同，行列式是一个标量，它的值由 $n!$ 个不同的乘积之和给出，每个乘积包含 n 个如此选择的元素，使每行和每列的元素只出现一次。这些乘积之和称为行列式的展开。容易证明有 $n!$ 个这种乘积。为了构成其中之一，我们从第一行中选出一个元素，有 n 种挑选方式。从第二行中选择元素时，不可从第一行已选元素所属列中选择；因而对于这种选择法，我们只有 $n-1$ 种可能性。然后我们可从第三行中按照只有 $n-2$ 种方式选择一个元素等等。因

而有 $n(n-1)(n-2)(n-3)\cdots 2\cdot 1=n!$ 种不同的组成乘积的方式。

此外，每个乘积被给予＋或（的符号。符号的选择如下决定。我们按照这样一种方式写出所有的因子，使行（列）指标连续排列，并数一下把列（行）指标排成连续次序所需的对换（相邻两个因子的交换）数。若这个数目是偶数，则符号为＋，若它是奇数，则符号为－。作为例子，考虑下面由三阶行列式所得到的乘积：

$$a_{31}a_{23}a_{12}$$

把行指标按连续的次序写出，它是

$$a_{12}a_{23}a_{31}$$

为了把列指标排置成连续的次序，我们必须完成两次相邻因子的连续交换，即

$$a_{12}a_{23}a_{31} \longrightarrow a_{12}a_{31}a_{23}$$

$$a_{12}a_{31}a_{23} \longrightarrow a_{31}a_{12}a_{23}$$

因此，这个乘积取正号。

二阶行列式 $|A|$ 的数值由

$$a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}$$

给出，而三阶行列式的数值由

$$a_{11}a_{22}a_{33}+a_{12}a_{23}a_{31}+a_{13}a_{21}a_{32}-a_{11}a_{23}a_{32}-a_{12}a_{21}a_{33}-a_{13}a_{22}a_{31}$$

给出。这两种简单而常见的情况，其结果容易记住。正项是由沿对角线从左上方到右下方所选出元素的乘积，负项是沿着从右上方到左下方各条线上的元素的乘积，对于四阶或更高阶的行列式，乘积的数目（对于 $n=4$ 是 24）超过了按照这种方法所可算出的数目（对于 $n=4$ 是 8），为了写出行列式的完全展开式，要求更多的工作量。

阶数 $\geqslant 4$ 的行列式可以方便地用 *余因子法* 求值。审查所列出的作为三阶行列式之值的代数和的六个乘积表明，我们可以按下列方式把它们重新写出：

$$a_{11}(a_{22}a_{33}-a_{23}a_{32})+a_{12}(a_{23}a_{31}-a_{21}a_{33})+a_{13}(a_{21}a_{32}-a_{22}a_{31})$$

每一括号中的各项是从原始行列式中抹掉属于括号前元素所在行和列诸元素后，余下元素所组成的行列式的展开形式。若括号前元素的指标之和为偶数则给以 ＋ 号，若指标之和为奇数则给以 － 号。括号中各项称为括号前元素的 *余因子*。因此我们看到，三阶行列式可借助寻求第一行诸元素及其余因子的乘积和来求值。

稍想一下即可证明，可把展开式中的六项恰好按排成 *任意* 行或 *任意* 列和它们的余因子乘积之和。例如，选择第二列，我们可以写出

$$a_{12}(a_{23}a_{31}-a_{21}a_{33})+a_{22}(a_{11}a_{33}-a_{13}a_{31})+a_{32}(a_{13}a_{21}-a_{11}a_{23})$$

不难看出，对于任意阶的行列式可以完成相似的过程。于是，用 A^{ij} 表示 a_{ij} 的余因子，我们可以写出

$$|A| = \sum_{i} a_{ij}A^{ij} = \sum_{j} a_{ij}A^{ij}$$

（对于任意 j）　（对于任意 i）

行列式的一个更重要的性质是，当任意两行或两列恒等时，行列式之值为零。这一点容易证明。假设第 p 行和第 r 行恒等。则对于展开式中的任意一项，例如

$$a_{l1}a_{m2}a_{n3}\cdots a_{pi}a_{rj}\cdots$$

必定有另外一项，除它包含 a_{ri} 和 a_{pj} 之外与上一项恒等。设在上面列出的项中，列指标是按顺序排列的，并且假设 $p > r$，而为了把行指标排成连续顺序，需要 x 次对换。因此，若在下列项中准确地完成相同的 x 次对换

$$a_{l1}a_{m2}a_{n3}\cdots a_{ri}a_{pj}\cdots$$

还需要再另加 $2(p-r+1)+1$ 次对换，才能把 a_{ri} 和 a_{pj} 放到它们应有的位置上，总共要作 $x+2(p-r-1)+1$ 次对换。因此若 x 是偶数，$x+2(p-r-1)+1$ 必定是奇数，并且反之亦然。由此可见在展开式中的所有项都成对地抵消了。显然，若我们假设两列是恒等时，可以作出相似的论证。

伴随矩阵

在定义伴随矩阵之前，我们必须定义矩阵的对换。这种矩阵的列是原始矩阵的行，反之亦然。用符号表之，矩阵 $[a_{ij}]$ 的对换是 $[a_{ji}]$。现在，矩阵 $[a_{ij}]$ 的伴随矩阵定义如下：

$$[a_{ij}] \text{ 的伴随矩阵} = [A^{ji}]$$

即，我们把组成 $[a_{ij}]$ 的元素阵列看作一个行列式，代替每个元素，用它的余因子 A^{ij} 作出矩阵 $[A^{ij}]$，然后做 $[A^{ij}]$ 的对换。$\mathscr{A}$ 的伴随矩阵用符号 $\hat{\mathscr{A}}$ 表示。

矩阵的逆矩阵

按定义，矩阵 $\mathscr{A}$ 的逆矩阵 $\mathscr{A}^{-1}$ 满足

$$\mathscr{A}\mathscr{A}^{-1} = \mathscr{A}^{-1}\mathscr{A} = \mathscr{E}$$

让我们看一下 3 阶方阵的乘积 $\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}}$。它是

$$\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^{11} & A^{21} & A^{31} \\ A^{12} & A^{22} & A^{32} \\ A^{13} & A^{23} & A^{33} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a_{11}A^{11}+a_{12}A^{12}+a_{13}A^{13} & a_{11}A^{21}+a_{12}A^{22}+a_{13}A^{23} & a_{11}A^{31}+a_{12}A^{32}+a_{13}A^{33} \\ a_{21}A^{11}+a_{22}A^{12}+a_{23}A^{13} & a_{21}A^{21}+a_{22}A^{22}+a_{23}A^{23} & a_{21}A^{31}+a_{22}A^{32}+a_{23}A^{33} \\ a_{31}A^{11}+a_{32}A^{12}+a_{33}A^{13} & a_{31}A^{21}+a_{32}A^{22}+a_{33}A^{23} & a_{31}A^{31}+a_{32}A^{32}+a_{33}A^{33} \end{bmatrix}$$

我们看到，每个对角元素是行列式 $|A|$ 的按行及其余因子的展开式。另一方面，每个非对角元素是某行，例如第 i 行的元素和某一其他行，例如第 j 行元素余因子乘积之和。实际上，这个

和是一个行列式按第 i 行的元素和它们的余因子的展开式，在这个行列式中，第 i 行和第 j 行全同。因为我们前面已经知道，这种行列式之值必为零，乘积的 $\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}}$ 的所有非对角元素是零。还容易知道，$\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}}=\hat{\mathscr{A}}\mathscr{A}$。

因而我们有下面的结果：

$$\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}}=\hat{\mathscr{A}}\mathscr{A}=\begin{bmatrix} |A| & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & |A| & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & |A| \end{bmatrix}$$

$$=|A|\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix}$$

$$=|A|\mathscr{E}$$

现在，对于 $\mathscr{A}^{-1}$的定义，我们知道

$$\mathscr{A}^{-1}=\frac{\hat{\mathscr{A}}}{|A|}$$

亦即 $\mathscr{A}^{-1}$的每个元素是 $\hat{\mathscr{A}}$ 的元素除以 $|A|$。因为用零除是不定式，只有相应的行列式不为零的矩阵才能有逆矩阵。$|A|=0$ 的矩阵 $\mathscr{A}$ 称为 奇异 矩阵（无逆矩阵），而相应的行列式不为零的矩阵称为 非奇异 矩阵。只有非奇异矩阵能出现在群的表示中。由于只有方阵能有相应的行列式，所以只有方阵能有逆矩阵，这也是显然的。

附录ⅡA 化学上重要对称群的特征标表[1]

1. 无轴群

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2 xy, xz, yz
A_u	1	-1	x, y, z	

2. C_n 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

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

① 本书中附录ⅠA出现在两处：(1) 此处按附录顺序的位置，(2) 在书后封面内侧口袋里的单独部分。

2. C_n 群（续）

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1		x^2-y^2, xy
E	$\begin{Bmatrix}1 & i & -1 & -i\\ 1 & -i & -1 & i\end{Bmatrix}$				$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^*\\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon\end{Bmatrix}$					$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{2*}\\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2\end{Bmatrix}$						(x^2-y^2, xy)

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & \varepsilon^*\\ 1 & \varepsilon^* & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & \varepsilon\end{Bmatrix}$						(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{Bmatrix}1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon & 1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon\\ 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* & 1 & -\varepsilon & -\varepsilon^*\end{Bmatrix}$							(x^2-y^2, xy)

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon=\exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^3 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^*\\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^3 & \varepsilon^2 & \varepsilon\end{Bmatrix}$							(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^3 & \varepsilon^{2*}\\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^3 & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^{3*} & \varepsilon^2\end{Bmatrix}$								(x^2-y^2, xy)
E_3	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon^3 & \varepsilon^* & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^{3*}\\ 1 & \varepsilon^{3*} & \varepsilon & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon^3\end{Bmatrix}$								

C_8	E	C_8	C_4	C_8^3	C_2	C_8^5	C_4^3	C_8^7		$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon & i & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -i & \varepsilon^*\\ 1 & \varepsilon^* & -i & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & i & \varepsilon\end{Bmatrix}$								(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{Bmatrix}1 & i & -1 & -i & 1 & i & -1 & -i\\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i & -1 & i\end{Bmatrix}$									(x^2-y^2, xy)
E_3	$\begin{Bmatrix}1 & -\varepsilon & i & \varepsilon^* & -1 & \varepsilon & -i & -\varepsilon^*\\ 1 & -\varepsilon^* & -i & \varepsilon & -1 & \varepsilon^* & i & -\varepsilon\end{Bmatrix}$									

3. D_n 群

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	z, R_z	
E_1	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		(x^2-y^2, xy)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

4. C_{nv}群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

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	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

5. C_{nh}群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A''	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E''	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		x^2-y^2, xy
E_g	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1		
E_u	1	i	−1	$-i$	−1	$-i$	1	i	(x, y)	
	1	$-i$	−1	i	−1	i	1	$-i$		

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_1'	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2'	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		
A''	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_1''	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$		
E_2''	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	−1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	−1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	−1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	−1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	−1	ε^*	ε	−1	ε^*	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	−1	ε	ε^*	−1	ε	ε^*		

6. D_{nh}群

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	(x, y)	
E_2'	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	−2	$-2\cos 72°$	$-2\cos 144°$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0	−2	$-2\cos 144°$	$-2\cos 72°$	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

6. D_{nh}群（续）

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

7. D_{nd}群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y); (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy), (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	(x, y)	
E_{2u}	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0		

7. D_{nd}群（续）

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

8. S_n 群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	z	x^2-y^2, xy
E	$\begin{Bmatrix}1 & i & -1 & -i\\ 1 & -i & -1 & i\end{Bmatrix}$				$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & \varepsilon & \varepsilon^*\\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon\end{Bmatrix}$						(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy); (xz, yz)
A_u	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon & \varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^*\\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon\end{Bmatrix}$						(x, y)	

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1	$\begin{Bmatrix}1 & \varepsilon & i & -\varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -i & \varepsilon^*\\ 1 & \varepsilon^* & -i & -\varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & i & \varepsilon\end{Bmatrix}$								(x, y); (R_x, R_y)	
E_2	$\begin{Bmatrix}1 & i & -1 & -i & 1 & i & -1 & -i\\ 1 & -i & -1 & i & 1 & -i & -1 & i\end{Bmatrix}$									(x^2-y^2, xy)
E_3	$\begin{Bmatrix}1 & -\varepsilon^* & -i & \varepsilon & -1 & \varepsilon^* & i & -\varepsilon\\ 1 & -\varepsilon & i & \varepsilon^* & -1 & \varepsilon & -i & -\varepsilon^*\end{Bmatrix}$									(xz, yz)

9. 立方体群

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,$
	1	ε^*	ε	1		$x^2-y^2)$
T	3	0	0	−1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	(xy, xz, yz)

9. 立方体群（续）

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	1		
T_g	3	0	0	−1	1	0	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	(xz, yz, xy)
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
E_u	1	ε	ε^*	1	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	−1		
	1	ε^*	ε	1	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	−1		
T_u	3	0	0	−1	−1	0	0	1	(x, y, z)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$8C_3$	$3C_2(=C_4^2)$	$6C_4$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)	
T_2	3	0	−1	−1	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

10. 线型分子的 $C_{\infty v}$ 群和 $D_{\infty h}$ 群

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	$\cdots$	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\cdots$	-1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	$\cdots$	-1	1	1	$\cdots$	-1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\Phi$	$\cdots$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		
Σ_u^+	1	1	$\cdots$	1	-1	-1	$\cdots$	-1	z	
Σ_u^-	1	1	$\cdots$	-1	-1	-1	$\cdots$	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	-2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0	-2	$-2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

11. 二十面体群①

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1		
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0		
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2,$ $xy, yz, zx)$
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0		
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1		

① 对于纯转动群 I，左上角方框内是特征标表，下标 g 应该去掉，并且（x，y，z）被指定为 T_1 表示的基。

附录 II B　O_h 群的相关表

这个表指出当对称性改变或降低时，O_h 群的表示如何改变或分解成它的子群表示。这个表只包括那些用于处理络合物的较常见对称性。更完全的相关表的汇集可在 E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius 和 P. C. Cross 等人所著的"Molecular Vibrations"(McGraw－Hill, New York, 1955)一书中表 X-14 中查到。

O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g}+B_{1g}$	A_1+B_1	A_1+B_1	A_1+A_2	E_g	E	A_g+B_g
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_2+E	$A_2+B_1+B_2$	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_g+2B_g
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g}+E_g$	B_2+E	B_2+E	$A_1+B_1+B_2$	$A_{1g}+E_g$	A_1+E	$2A_g+B_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u}+B_{1u}$	A_1+B_1	A_2+B_2	A_1+A_2	E_u	E	A_u+B_u
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u}+E_u$	B_2+E	A_1+E	$A_1+B_1+B_2$	$A_{2u}+E_u$	A_2+E	A_u+2B_u
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u}+E_u$	A_2+E	B_1+E	$A_2+B_1+B_2$	$A_{1u}+E_u$	A_1+E	$2A_u+B_u$

附录Ⅲ 关于共振积分 β 的说明

在107—108页我们已经叙述了一种表面看来简单而明了的求 β 积分值的方法。这种方法包括把所谓苯的实验（或经验）共振能看作等于 β 的倍数，苯的共振能定义为“真实的”苯和凯库勒苯之间的能量差。这种方法已被广泛应用，并且至少在经验上是有效的，如以下事实所证实那样，即在各种分子中给出基本上相同的 β 值。下表列出了说明这一点的一些结果。

实验共振能和β推导值的表

化合物	实验共振能（千焦/摩尔）	理论共振能 休克尔近似	$-\beta$
苯	151	2β	18
联苯	293～335	4.38β	～17
萘	314～335	3.68β	～21
蒽	440～486	5.32β	～20
菲	461～523	5.45β	～21

垂直共振能

方才所叙述的过程中，实际上我们不仅考虑了非定域能，而且考虑了把凯库勒苯中的碳—碳键长从0.154纳米[①]和0.134纳米伸长和压缩到苯的共同实验键长0.139纳米所需要的能量。因而，实际共振能 R_{exp} 与真实非定域能或垂直[②]共振能 R_v 有关，同时与键的伸长、缩短及其他变化（例如两个不成键原子间排斥力的变化）的总能量有关，它们合起来用 E_c 表示，三者之间的关系为下列方程

$$R_{exp}=R_v+E_c$$

现在可以论证，分子轨道计算实际应用于 R_v，并且为了求 β 值，我们应令 β 理论值的倍数等于 R_v，而不是等于 R_{exp}。为此，必须算出 E_c。对于苯[③]，E_c 估计为－155千焦/摩尔。由此我们估计，$R_v=151+155=306$ 千焦/摩尔，因而 β 必须约为155千焦/摩尔，或约为在实验共振能的计算中所用数值的两倍。因而为了估计真实分子中能级的实际间隔，较大的 β 值应该是更接近于正确的。

① 原文单位为埃——译者注。

② 采用术语“垂直的”和图解有关，在图中我们把能量画在纵坐标上，横坐标为核间距。因此，若假想的非共振分子和真实的共振分子的核间距保持相同，图上能量变化纯粹是垂直的变化。

③ R. S. Mulliken, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1271(1951)。

β的光谱值

可以合理地批评，休克尔忽略相邻 $p\pi$ 轨道之间重叠的假设在物理上似乎是不可靠的，因为正是这种重叠是形成多中心分子轨道所要求的。这一点，慕利肯、李克和布朗[①] 等已详细地研究过了，我们在这里摘要介绍他们的讨论。

如果不作所有的 $S_{ij}=\delta_{ij}$的假设，我们的久期方程将采取(a)的形式而不采取在休克尔近似中所用的(b)的形式：

$$(a)\quad \begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix}=0$$

$$(b)\quad \begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix}=0$$

因而 β 的正确值不是 $H_{12}=H_{21}$，而是 $H_{12}-ES_{12}=H_{21}-ES_{21}$。可以证明 E 的值（相对于能量的真实零点，它是电子完全从分子脱离开的能量）约为 50 电子伏（1 电子伏＝96.55 千焦/摩尔）。此外，S_{12}必须有介于 0.2 和 0.3 之间的数值，因而 ES_{12}必须介于 10 和 15 电子伏之间。慕利肯等人指出，积分 H_{12}也应该大约是这个数值，这和已知 β 只是 1～2 电子伏的事实相一致，亦即两个较大数目之间的很小差值。

这样一来从一种分子到另一种分子 β 大体上保持不变就有些奇怪了，因为 H_{12}或 ES_{12}中相对小的变化可以引起 β 中的相对大的变化。然而，经验上观察到了这种近似的不变性。

另一方面，当从不同种类的测量，得到的 β 值不严格一致时，也不要大惊小怪，实际情况就是如此。上面我们已经看到，从苯的垂直共振能得到的 β 大约是 155 千焦/摩尔，而普拉特[②] 最先指出，对苯和其他不饱和烃的光谱的最好符合，是在休克尔范围内取 β 为 230～251 千焦/摩尔而得到的。这样高的数值一般认为是 β 的光谱值，它后来被广泛地用于估计各分子轨道之间实际的能量差。

① R. S. Mulliken, C. A. Rieke, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 41(1941).

② J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **15**, 419(1947).

附录Ⅳ f 轨道的形状

当一个类氢原子的波动方程用最直接的方法解出角动量量子数 l 等于 3 的轨道，对于纯角部分（即省略所有的数字因子）得出下列结果

$$\psi_0:\ (5\cos^3\theta-3\cos\theta) \qquad m_l=0$$
$$\psi_{\pm1}:\ \sin\theta(5\cos^2\theta-1)\ e^{\pm i\varphi} \qquad m_l=\pm1$$
$$\psi_{\pm2}:\ (\sin^2\theta\cos\theta)\ e^{\pm 2i\varphi} \qquad m_l=\pm2$$
$$\psi_{\pm3}:\ (\sin^3\theta)\ e^{\pm 3i\varphi} \qquad m_l=\pm3$$

这七个函数被分成几组，它们的轨道量子数在 z 轴上的投影为 0，±1，±2 和±3。m_l 等于±1，±2，±3 的每对函数如上面所写出的是复函数，但取每一对的线性组合，例如

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\ (\psi_{+3}+\psi_{-3})\ 和\frac{1}{i\sqrt{2}}\ (\psi_{+3}-\psi_{-3})$$

虚数被消去，因此得出列在表 AIV.1 中的七个实的归一化（为 1）的轨道。对于只包含一个单一的高阶对称轴的问题如表中所给出的，f 轨道是一种方便的形式。例如在研究双（环辛四烯）金属化合物时，点群是 D_{8h}，我们注意这些轨道已经被分成属于 A_{2u}、E_{1u}、E_{2u}和 E_{3u}等表示的基。然而，对于包含立方体对称性的问题，表 A I V.1 中所给出的函数使用起来是不方便的，因为它们不能直接组成三重简并的集合，尽管事实上 f 函数的完全集合给出 O_h 群中的 A_{2u}、T_{1u}和 T_{2u}表示。

表 AIV.1

准确的多项式	简化的多项式	归一化因子	角 函 数
$z(5z^2-3r^2)$	z^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$5\cos^3\theta-3\cos\theta$
$x(5z^2-r^2)$	xz^2	$\frac{\sqrt{42/\pi}}{8}$	$\sin\theta(5\cos^2\theta-1)\cos\varphi$
$y(5z^2-r^2)$	yz^2	$\frac{\sqrt{42/\pi}}{8}$	$\sin\theta(5\cos^2\theta-1)\sin\varphi$
$z(xy)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos\theta\sin2\varphi$
$z(x^2-y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos\theta\cos2\varphi$
$x(x^2-3y^2)$		$\frac{\sqrt{70/\pi}}{8}$	$\sin^3\theta\cos3\varphi$
$y(3x^2-y^2)$		$\frac{\sqrt{70/\pi}}{8}$	$\sin^3\theta\sin3\varphi$

一组直接用于立方体对称性问题中的函数，可以由表 AIV.1 中函数的线性组合而得出。

$$A_{2u}:\ f_{xyz}=f_{xyz}\ \text{（同前）}$$

$$F_{1u}:\begin{cases} f_{x^3}=-\dfrac{1}{4}\left[\sqrt{6}\,f_{xz^2}-\sqrt{10}f_{x(x^2-3y^2)}\right] \\ f_{y^3}=-\dfrac{1}{4}\left[\sqrt{6}\,f_{yz^2}+\sqrt{10}f_{y(3x^2-y^2)}\right] \\ f_{z^3}=f_{z^3}\ \text{（同前）} \end{cases}$$

$$T_{2u}:\begin{cases} f_{z(x^2-y^2)}=f_{z(x^2-y^2)}\ \text{（同前）} \\ f_{x(z^2-y^2)}=\dfrac{1}{4}\left[\sqrt{10}f_{xz^2}+\sqrt{6}\,f_{x(x^2-3y^3)}\right] \\ f_{y(z^2-x^2)}=\dfrac{1}{4}\left[\sqrt{10}f_{yz^2}-\sqrt{6}\,f_{y(3x^2-y^2)}\right] \end{cases}$$

这些就是表 8.1 中所给出的函数。

附录 V 一些双值群的特征标表

D_4'		E	R	C_4 C_4^3R	C_4^3 C_4R	C_2 C_2R	$2C_2'$ $2C_2'R$	$2C_2''$ $2C_2''R$
Γ_1	A_1'	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2'	1	1	1	1	1	−1	−1
Γ_3	B_1'	1	1	−1	−1	1	1	−1
Γ_4	B_2'	1	1	−1	−1	1	−1	1
Γ_5	E_1'	2	2	0	0	−2	0	0
Γ_6	E_2'	2	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
Γ_7	E_3'	2	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

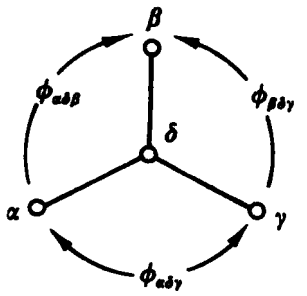
O'		E	R	$4C_3$ $4C_3^2R$	$4C_3^2$ $4C_3R$	$3C_2$ $3C_2R$	$3C_4$ $3C_4^3R$	$3C_4^3$ $3C_4R$	$6C_2'$ $6C_2'R$
Γ_1	A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A_2'	1	1	1	1	1	−1	−1	−1
Γ_3	E_1'	2	2	−1	−1	2	0	0	0
Γ_4	T_1'	3	3	0	0	−1	1	1	−1
Γ_5	T_2'	3	3	0	0	−1	−1	−1	1
Γ_6	E_2'	2	−2	1	−1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	E_3'	2	−2	1	−1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	G'	4	−4	−1	1	0	0	0	0

附录Ⅵ　g 矩阵元

g 矩阵的每个元素用一个双下标来注明，它表示所包含的内坐标的类型，对于原子间距离用 r，对于角度用 φ。因此 g 矩阵元将有三种主要类型：g_{rr}，$g_{\varphi\varphi}$，$g_{r\varphi}$。在每种类型中，根据内坐标所共有的原子数产生子类型：用上标表示共有的原子数。例如，$g^2_{r\varphi}$是一个包含一个键 r 和一个角 φ，具有两个公共原子的矩阵元；公共原子是组成键 r 和角的一边的那些原子。甚至连这种符号也不完全是明确的，因此必须做某些进一步的区别。这里所要讨论的情况是图 AVI.1 中所描绘并指定了符号的。在这些略图中，两个坐标所共有的原子用双层的圆表示。

在一些 g 矩阵元的公式中，和 φ 与 r 一样，需要利用两种二面角。在 $g^2_{\varphi\varphi}(1)$和 $g^1_{r\varphi}(2)$的表示式中，出现用 $\psi_{\alpha\beta\gamma}$表示的二面角，同时在 $g^2_{\varphi\varphi'}(2)$，$g^1_{\varphi\varphi'}(2)$和 $g^1_{r\varphi}(1)$的表示式中，将发现一个被表为 τ 的二面角。

ψ 型的二面角由下面的图解定义：



$$\cos\psi_{\alpha\beta\gamma}=\frac{\cos\varphi_{\alpha\delta\gamma}-\cos\varphi_{\alpha\delta\beta}\cos\varphi_{\beta\delta\gamma}}{\sin\varphi_{\alpha\delta\beta}\sin\varphi_{\beta\delta\gamma}}$$

τ 型的二面角定义为当原子 1，2，3，4 按顺序结合时，由原子 1，2，3 和 2，3，4 所成平面的夹角。当只包含两个这种平面时，如在 $g^2_{\varphi\varphi'}(2)$和 $g^1_{r\varphi}(1)$中，不带有下标的 τ 表示唯一的二面角。在另外两种情况下，下标表示定义第一平面的一组原子的第一个，和定义第二平面的另一组原子的最后一个。例如，在 $g^2_{\varphi\varphi'}(1)$中 τ_{25}表示由三个一组重叠的原子 2，1，4 和 1，4，5 所定义的平面之间的角。对于 τ 角必需有一个符号的规定。这些角被限制在 $-\pi<\tau\leqslant\pi$ 的范围内，而且 τ_{14}是正的，若沿键 2，3 观察原子，使 2 距离观察者较近，从 2，1 的投影到 3，4 的投影按顺时针方向测量。

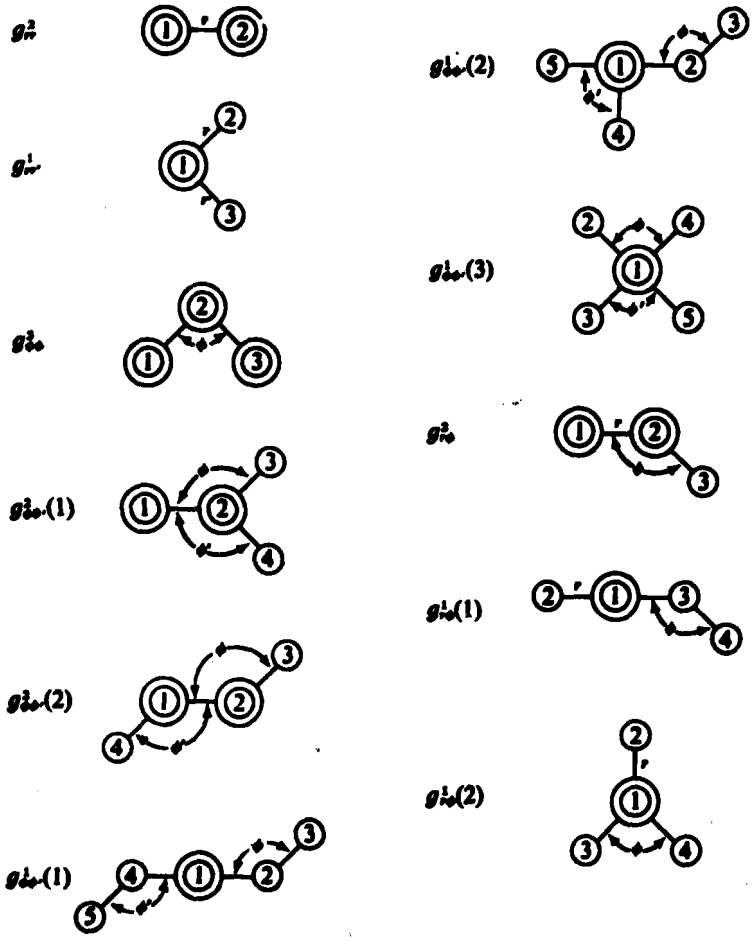


图 AVI. 1 表明定义多少个不同的公共 g 矩阵元的图解

在下面的表示式中，μ_i 表示第 i 个原子质量的倒数(用原子单位)，ρ_{ij}表示第 i 和第 j 个原子之间的距离倒数。

g^2_{rr}　$\mu_1 + \mu_2$

g^1_{rr}　$\mu_1 \cos\phi$

$g^3_{\phi\phi}$　$\rho^2_{12}\mu_1 + \rho^2_{23}\mu_3 + (\rho^2_{12} + \rho^2_{23} - 2\rho_{12}\rho_{23}\cos\phi)\mu_2$

$g^2_{\phi\phi'}(1)$　$(\rho^2_{12}\cos\psi_{314})\mu_1 + [(\rho_{12} - \rho_{23}\cos\phi_{123} - \rho_{24}\cos\phi_{124})\rho_{12}$
$\times \cos\psi_{314} + (\sin\phi_{123}\sin\phi_{124}\sin^2\psi_{314}$
$+ \cos\phi_{324}\cos\psi_{314})\rho_{23}\rho_{24}]\mu_2$

$g^2_{\phi\phi'}(2)$　$-\rho_{12}\cos\tau[(\rho_{12} - \rho_{14}\cos\phi_1)\mu_1 + (\rho_{12} - \rho_{23}\cos\phi_2)\mu_2]$

$g^1_{\phi\phi'}(1)$　$-\rho_{12}\rho_{14}(\sin\tau_{25}\sin\tau_{34} + \cos\tau_{25}\cos\tau_{34}\cos\phi_1)\mu_1$

$g^1_{\phi\phi'}(2)$　$\dfrac{\rho_{12}\mu_1}{\sin\phi_{415}}[(\sin\phi_{214}\cos\phi_{415}\cos\tau_{34} - \sin\phi_{215}\cos\tau_{35})\rho_{14}$
$+ (\sin\phi_{215}\cos\phi_{415}\cos\tau_{35} - \sin\phi_{214}\cos\tau_{34})\rho_{15}]$

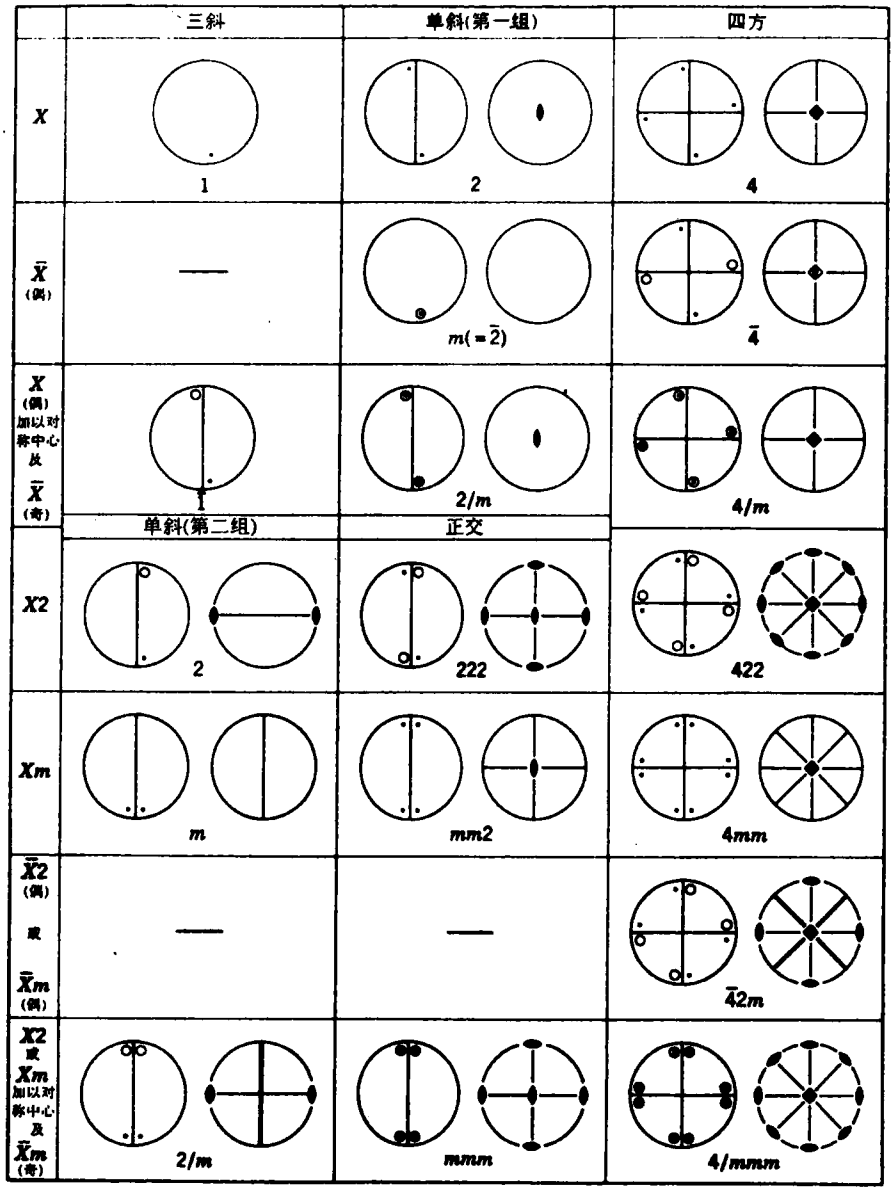
$g^1_{\phi\phi'}(3)$　$\dfrac{\mu_1}{\sin\phi_{214}\sin\phi_{315}}[(\cos\phi_{415} - \cos\phi_{314}\cos\phi_{315} - \cos\phi_{214}\cos\phi_{215}$
$+ \cos\phi_{213}\cos\phi_{214}\cos\phi_{315})\rho_{12}\rho_{13}$
$+ (\cos\phi_{413} - \cos\phi_{514}\cos\phi_{513} - \cos\phi_{214}\cos\phi_{213}$
$+ \cos\phi_{215}\cos\phi_{214}\cos\phi_{513})\rho_{12}\rho_{15}$
$+ (\cos\phi_{215} - \cos\phi_{312}\cos\phi_{315} - \cos\phi_{412}\cos\phi_{415}$
$+ \cos\phi_{413}\cos\phi_{412}\cos\phi_{315})\rho_{14}\rho_{13}$
$+ (\cos\phi_{213} - \cos\phi_{512}\cos\phi_{513} - \cos\phi_{412}\cos\phi_{413}$
$+ \cos\phi_{415}\cos\phi_{412}\cos\phi_{513})\rho_{14}\rho_{15}]$

$g^2_{r\phi}$　$-\rho_{23}\mu_2\sin\phi$

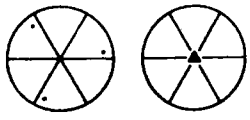
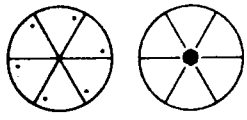
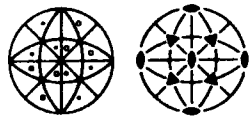
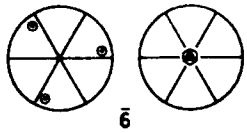
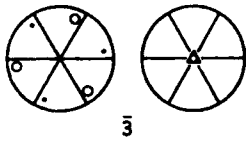
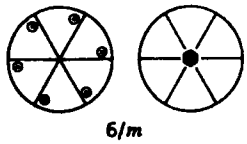
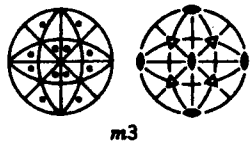
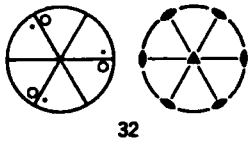
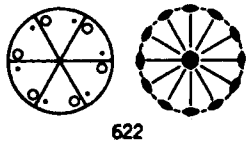
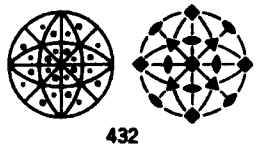
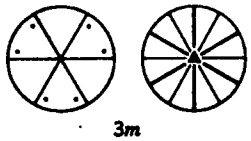
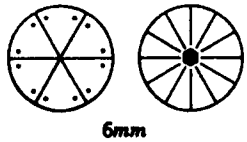
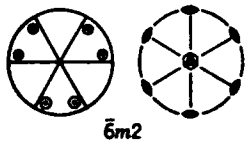
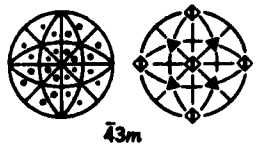
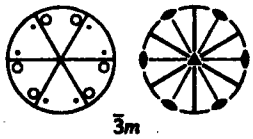
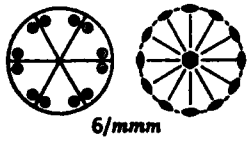
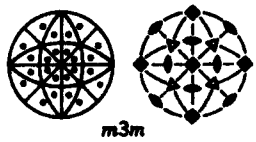
$g^1_{r\phi}(1)$　$\rho_{13}\mu_1\sin\phi_1\cos\tau$

$g^1_{r\phi}$　$-(\rho_{13}\sin\phi_{213}\cos\psi_{234} + \rho_{14}\sin\phi_{214}\cos\psi_{243})\mu_1$

附录Ⅶ 32个晶体学点群的极射赤面投影图①



① （根据许可从伯明罕 Kynock 出版社出版的 X 射线晶体学国际图表翻印）

三方	六方	立方	
 3	 6	 23	X
—	 $\bar{6}$	—	$\bar{X}$ (偶)
 $\bar{3}$	 $6/m$	 $m3$	X (偶) 加以对称中心及 $\bar{X}$ (奇)
 32	 622	 432	$X2$
 $3m$	 $6mm$	—	Xm
—	 $\bar{6}m2$	 $\bar{4}3m$	$\bar{X}2$ (偶) 或 $\bar{X}m$ (偶)
 $\bar{3}m$	 $6/mmm$	 $m3m$	$X2$ 或 Xm 加以对称中心及 $\bar{X}m$ (奇)

附录Ⅷ 230个空间群

晶系	晶类	空间群					
三斜	1	$P1$					
	$\bar{1}$	$P\bar{1}$					
单斜	2	$P2$	$P2_1$	$A2(C2)$			
	m	Pm	$Pa(Pc)$	$Am(Cm)$	$Aa(Cc)$		
	$2/m$	$P2/m$	$P2_1/m$	$A2/m(C2/m)$	$P2/a(P2/c)$	$P2_1/a(P2_1/c)$	$A2/a(C2/c)$
正交	222	$P222$	$P222_1$	$P2_12_12$	$P2_12_12_1$	$C222_1$	$C222$
		$F222$	$I222$	$I2_12_12_1$			
	$mm2$	$Pmm2$	$Pmc2_1$	$Pcc2$	$Pma2$	$Pca2_1$	$Pnc2$
		$Pmn2_1$	$Pba2$	$Pna2_1$	$Pnn2$	$Cmm2$	$Cmc2_1$
		$Ccc2$	$Amm2$	$Abm2$	$Ama2$	$Aba2$	$Fmm2$
		$Fdd2$	$Imm2$	$Iba2$	$Ima2$		
	mmm	$Pmmm$	$Pnnn$	$Pccm$	$Pban$	$Pmma$	$Pnna$
		$Pmna$	$Pcca$	$Pbam$	$Pccn$	$Pbcm$	$Pnnm$
		$Pmmn$	$Pbcn$	$Pbca$	$Pnma$	$Cmcm$	$Cmca$
		$Cmmm$	$Cccm$	$Cmma$	$Ccca$	$Fmmm$	$Fddd$
		$Immm$	$Ibam$	$Ibca$	$Imma$		
四方	4	$P4$	$P4_1$	$P4_2$	$P4_3$	$I4$	$I4_1$
	$\bar{4}$	$P\bar{4}$	$I\bar{4}$				
	$4/m$	$P4/m$	$P4_2/m$	$P4/n$	$P4_2/n$	$I4/m$	$I4_1/a$
	422	$P422$	$P42_12$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$
		$P4_322$	$P4_32_12$	$I422$	$I4_122$		
	$4mm$	$P4mm$	$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$
		$P4_2mc$	$P4_2bc$	$I4mm$	$I4cm$	$I4_1md$	$I4_1cd$
	$\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$
		$P\bar{4}b2$	$P\bar{4}n2$	$I\bar{4}m2$	$I\bar{4}c2$	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2d$
	$4/mmm$	$P4/mmm$	$P4/mcc$	$P4/nbm$	$P4/nnc$	$P4/mbm$	$P4/mnc$
		$P4/nmm$	$P4/ncc$	$P4_2/mmc$	$P4_2mcm$	$P4_2/nbc$	$P4_2/nnm$
		$P4_2/mbc$	$P4_2/mnm$	$P4_2/nmc$	$P4_2/ncm$	$I4/mmm$	$I4/mcm$
		$I4_1/amd$	$I4_1/acd$				

三方—六方	3	$P3$	$P3_1$	$P3_2$	$R3$		
	$\bar{3}$	$P\bar{3}$	$R\bar{3}$				
	32	$P312$	$P321$	$P3_112$	$P3_121$	$P3_212$	$P3_221$
		$R32$					
	$3m$	$P3m1$	$P31m$	$P3c1$	$P31c$	$R3m$	$R3c$
	$\bar{3}m$	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}c1$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}c$
	6	$P6$	$P6_1$	$P6_5$	$P6_2$	$P6_4$	$P6_3$
	$\bar{6}$	$P\bar{6}$					
	$6/m$	$P6/m$	$P6_3/m$				
	622	$P622$	$P6_122$	$P6_522$	$P6_222$	$P6_422$	$P6_322$
	$6mm$	$P6mm$	$P6cc$	$P6_3cm$	$P6_3mc$		
	$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}c2$	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2c$		
	$6/mmm$	$P6/mmm$	$P6/mcc$	$P6_3/mcm$	$P6_3/mmc$		
立方	23	$P23$	$F23$	$I23$	$P2_13$	$I2_13$	
	$m3$	$Pm3$	$Pn3$	$Fm3$	$Fd3$	$Im3$	$Pa3$
		$Ia3$					
	432	$P432$	$P4_232$	$F432$	$F4_132$	$I432$	$P4_332$
		$P4_132$	$I4_132$				
	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$	$P\bar{4}3n$	$F\bar{4}3c$	$I\bar{4}3d$
	$m3m$	$Pm3m$	$Pn3n$	$Pm3n$	$Pn3m$	$Fm3m$	$Fm3c$
		$Fd3m$	$Fd3c$	$Im3m$	$Ia3d$		

附录Ⅸ 参考文献

为了更完善或更深入地研究本书包括的诸课题，这里列举了参考书目，并加说明。首先列出有关第一部分的基础理论参考书，然后分别按章列出切合第二部分中各应用范围的参考书。

基础理论

很多有关量子力学的书介绍了适用于化学问题的原理。其中的一些列举在下面，它们将为研读本书提供一个良好的基础。但是为研读本书没有必要去精读这些书中的所有较为高深的材料。

W. Kauzman，“Quantum Chemistry”，Academic Press，NewYork (1957).

J. N. Murrell，S. F. A. Kettle 和 J. M. Tedder，“Valence Theory”，2nd Ed.，John Willey & Sons，New York (1970).

M. W. Hanna，“Quantum Mechanics in Chemistry”，3rd ed. Benjamin/Cummings Menlo Park，CA (1981).

D. A. McQuarrie，“Quantum Chemistry”，University Science Books，Mill Valley，CA (1983).

很多书在比本书更深入和熟练的水平上概括了群论在量子力学中的应用，理论工作者将发现有必要去参考其中的一些。几本最好的列举如下：

E. P. Wigner，“Group Theroy”，Academic Press，New York (1960).

H. Hammermesh，“Group Theory and Its Application to Physical Problems”，Addison-Wesley，Reading，MA (1962).

R. Mc Weeny，“Symmetry：An Introduction to Group Theory and Its Applications”，Pergamon Press，London (1963).

M. Tinkham，“Group Theroy and Quantum Mechanics”，McGraw-Hill，New York (1964).

L. M. Falicov，“Group Theory and Its Application”，The University of Chicago Press，Chicago IL (1966).

第七章

除了简单的休克尔近似以外，关于有机和杂环有机分子的各种近似计算的详细资料，以及这些计算的应用，可在下列文献中找到：

A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Jr., John Wiley & Sons, New York (1961).

J. N. Murrell, "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", Methuen, London (1963).

L. Salem, W. A. Benjamin, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", New York (1966).

M. J. S. Dewar "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York (1969).

J. A. Pople 和 D. L. Beveredge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York (1970).

对于很多有机分子的 π 体系休克尔计算结果的表册是有用的：

C. A. Coulson, A. Streitwieser: "Dictionary of π-electron Calculations", Jr., W. H. Freeman, San Francisco (1965).

被 Woodward 和 Hoffmann 发展的对于环化和其他重排及有机分子反应以对称性为基础的选律详细地包括在他们的书中：

R. B. Woodward 和 R. Hoffmann, "Conservation of Orbital Symmetry", Academic Press, New York (1970).

第八章

与络合物和金属有机化合物的分子轨道计算的定量方法有关的一些论文和研究文章是：

C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962) $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

H. B. Gray, C. J. Ballhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963) (正方形 MX_4^{n-} 络合物)。

L. L. Lohr, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **2**, 911 (1963) (通过半经验的分子轨道理论对于 Jahn-Teller 效应的近似)。

R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **4**, 33 (1965) (TiF_6^{5-} 离子).

R. S. Berry, M. Tamres, C. J. Ballhausen, H. Johnson, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 231 (1968) (AB_5 型分子).

对于 $(C_5H_5)_2M$ 和 $(C_6H_6)_2Cr$ 的电子结构的一些半经验分子轨道计算已经发表于：

E. M. Shustorovitch, M. E. Dyatkina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **123**, 1234 (1959); *J. Strukt. Chem.* (USSR), **1**, 98 (1960).

J. P. Dahl, C. J. Ballhausen, *Kong. Danske Vidensk. Selsk.*, *Mat. Fys. Medd.*, **33**, No. 5 (1961).

R. D. Fischer, *Theoret. Chim. Acta*, **1**, 418 (1963).

J. H. Schachtschneider, R. Prins, P. Rose, *Inorg. Chim.* Acta, **1**, 467 (1967).

M. F. Rettig, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3432 (1969).

关于 $C_6H_6Cr(CO)_3$ 的分子轨道研究发表于：

D. G. Carroll, S. P. McGlynn, *Inorg. Chem.*, **7**, 1285 (1968).

下列两篇重要论文中很好地说明了一种用 R. Hoffmann 及其学生们使用的扩展的休克尔计算进行的以对称性为基础的分子轨道分析方法：

D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **17**, 126 (1978).

S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4555 (1980).

第九章

对于化学工作者最好的一般原著是：

C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, New York (1962).

B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields", John Wiley & Sons, London (1966).

H. L. Schlafer, G. Glieman, "Basic Principles of Ligand Field Theory", John Wiley & Sons-Interscience, New York (1969).

一本很成熟的专著是：

J. S. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge University Press (1961).

第十章

关于描述单个分子的理论的关键书籍是：

E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York (1955).

晶体环境对于分子振动光谱的影响非常明了地包括在：

W. Vedder, D. F. Hornig "Advances in Inorganic Chemistry", Vol. II, W. Thompson, Ed., Interscience, New York, 189 (1961).

第十一章

下列 Martin Buerger 的晚期著作，由于它们对基本知识的明晰而详细的叙述，值得大力推荐。可惜其中有些已经绝版了，但很多图书馆中都有：

"X-Ray Crystallography", John Wiley & Sons, New York (1942).

"Elementary Crystallography", John Wiley & Sons, New York (1956).

"Vector Space", John Wiley & Sons, New York (1959).

"Crystal Structure Analysis", John Wiley & Sons, New York (1960).

"Introduction to Crystallography", Krieger, New York (1977).

一些其他有用的关于晶体学的书是：

J. D. Dunitz, "X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules", Cornell University Press, Ithaca and London (1979).

J. P. Glusker, K. N. Trueblood, "Crystal Structure Analysis, A Primer", 2nd ed. Oxford University Press, New York (1985).

M. F. C. Ladd, R. A. Aalmer, "Structure Determination by X-Ray Crystallography", 2nd ed., Plenum, New York (1985).

D. Mckie, C. Mckie, "Essentials of Crystallography", Blackwell Scientific, Oxford (1986).

（刘春万 译）

附录X 习题解答[1]

第二章

2.1 由于阿贝尔群乘法的可交换性，我们设定的任何相似变换，例如 $A^{-1}BA$ 都可以重新排列成 $A^{-1}AB=B$。换句话说，对每个群元素的任何相似变换都把该元素变换为其自身。

2.2 如 h 阶群中任意元素 X 具有一个循环（即，X，X^{-2}，…，$X^{-n}=E$），且 $n<h$，则必产生一 n 阶循环子群。但所有子群的阶必须是群阶 h 的整除数。因此对于任何群元素唯一可能的循环是 h 自身。若 h 是质数，则没有除数。因此对于任何群元素唯一可能的循环是 h 自身。由此可见，如果 h 是质数，则只有一个 h 阶群是可能的，即 h 阶循环群。

2.3 循环群具有下列乘法表

	E	A	B	C	D
E	E	A	B	C	D
A	A	B	C	D	E
B	B	C	D	E	A
C	C	D	E	A	B
D	D	E	A	B	C

改变该表的唯一方法（指一种实际的方法，而不是把这些字母扰混一下）应该是允许更多的元素为其自身之逆。这样做的结果我们总会剩下一对彼此互逆的元素。如此，我们可以从两对这种元素（B，C 和 A，D）开始进行试验直到只剩下一对或什么也不剩。让我们首先使 B 和 C 为其自身之逆，只剩下一对元素（A，D）彼此互逆。如此将得到如下起始的乘法表：

	E	A	B	C	D
E	E	A	B	C	D
A	A				E
B	B		E		
C	C			E	
D	D	E			

现在我们假设，比如，$BC=D$ 或 $BC=A$。这并没有实际的区别。现在引用假设的互逆关系我们可以得到如下结果：

① 本习题解答系原著者的另一本书，为方便读者使用，也录于此——译者注。

$$\begin{aligned} BC&=D \\ BBC&=BD \\ C&=BD \end{aligned} \qquad \begin{aligned} BC&=D \\ BCC&=DC \\ B&=DC \end{aligned}$$

如把这些结果填入上表，得：

	E	A	B	C	D
E	E	A	B	C	D
A	A				E
B	B		E		
C	C		D	E	B
D	D	E	C		

现在，为了完成 C 行必须填入 A。但因在第二列中已经有一个 A 而不能这样做。因此不可能完成该表。

同样，如果我们试图使每个元素为其自身之逆且令 $BC=D$ 等等，我们一直得到

	E	A	B	C	D
E	E	A	B	C	D
A	A	E			
B	B		E		
C	C		D	E	B
D	D		C		E

我们又走进了同样的死胡同。

2.4　问题本身是错误的。这种情况是可能的，例如第 8 页的 $G_4^{(1)}$①

2.5　因为 G_3 是一个群，它应该是我们所做的某个较大的群的子群。三为整除数的最小群（子群所要求的）是六阶群。换句话说，不可能简单地增加一个元素而做出一个四阶群。而是要求我们假定 $CA=D$ 和 $CB=F$。现在我们可以利用 G_3 群的乘法表证明：

$$\begin{aligned} CA&=D \\ CAB&=DB \\ C&=DB \end{aligned} \qquad \begin{aligned} CB&=F \\ CBA&=FA \\ C&=FA \end{aligned}$$

于是我们得到如下的部分乘法表：

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	D		C
B	B	E	A	F	C	
C	C					
D	D					
F	F					

① 原著误为 $G_4^{(2)}$。将 $G_4^{(1)}$ 中的 B，C 互换，即得 $A^2=B^2=C\neq E$——译者注。

所增加的三个元素 C，D 和 F 必须产生三个二阶子群（因为简单的新的四阶子群是不可能的）。这意味着 C，D 和 F 每个都是其自身之逆（要求沿乘法表的对角线填入 E）。此外，完成第二行和第三行的唯一方案是将 F 填入第二行，将 D 填入第三行。如此填加上列的部分乘法表后我们有

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	D	F	C
B	B	E	A	F	C	D
C	C			E		
D	D				E	
F	F					E

现在乘法表的其余部分实际上已经为我们定好了，如下列所示的具有代表性的关系式都建立在 $CC=E$，$DD=E$ 和 $FF=E$ 的关系之上。

$FA=C$	$CD=A$
$FFA=FC$	$CDD=AD$[1]
$A=FC$	$C=AD$
等等	等等

最后的结果是：

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	D	F	C
B	B	E	A	F	C	D
C	C	F	D	E	B	A
D	D	C	F	A	E	B
F	F	D	C	B	A	E

读者可以证明这个表实际上就是正文中给出的 $G_6^{(2)}$。不同的只是字母的选定作了如下变更，从前的字母相当于括号中现在的字母：$E(E)$，$A(C)$，$B(D)$，$C(F)$，$D(B)$[2]，$F(A)$。

2.6 在完整群 X，X^2，…，X^n，…X^h 中，令 n 为 h 的除数，则 $mn=h$，此处 m 和 n 都是 h 的整除数，且 $(X^n)^m=X^{mn}=X^h$。由此可见 X^n，X^{2n}，…，X^{mn} 为一 m 阶子群。对每个 m 或 n 值恰好有一个子群。

举八阶循环群为例。对于八的每个除数，即二和四都有一个子群，即

$$E,\ X^2,\ X^4,\ X^6$$
$$E,\ X^4$$

① 原著误为 $CDD=A$——译者注。

② 原著误为 $D(A)$——译者注。

2.7　有五个八阶群。循环群 $G_8^{(1)}$ 必有两个 E 在其乘法表的对角线上，它们是由 $EE=E$ 和 $X^4X^4=E$ 产生的。这就剩下三对互为逆的元素。为了系统地求出另外三个群，我们注意到必须存在一些群，其中分别只有两个这种对（即四个 E 在对角线上），只有一个这种对（即六个 E 在对角线上）和没有这种对（即八个 E 都在对角线上）。下面给出了 $G_8^{(2)}$，$G_8^{(3)}$ 和 $G_8^{(4)}$ 的乘法表。

还能找到第二个在对角线上有两个 E 的群，即上面给出的 $G_8^{(5)}$，显然，它不能用上述方法求得。

怎样才能知道不能有五个以上的八阶群？这个问题不属于本书的范围。在下列的论文中可以找到答案：*Amer. J. Math.*，**1930**，*52*，617；**1934**，*56*，328；**1935**，*57*，254。

$G_8^{(2)}$	E	A	B	C	D	F	G	H
E	E	A	B	C	D	F	G	H
A	A	B	C	E	F	G	H	D
B	B	C	E	A	G	H	D	F
C	C	E	A	B	H	D	F	G
D	D	F	G	H	E	A	B	C
F	F	G	H	D	A	B	C	E
G	G	H	D	F	B	C	E	A
H	H	D	F	G	C	E	A	B

$G_8^{(4)}$	E	A	B	C	D	F	G	H
E	E	A	B	C	D	F	G	H
A	A	E	C	B	F	D	H	G
B	B	C	E	A	G	H	D	F
C	C	B	A	E	H	G	F	D
D	D	F	G	H	E	A	B	C
F	F	D	H	G	A	E	C	B
G	G	H	D	F	B	C	E	A
H	H	G	F	D	C	B	A	E

$G_8^{(3)}$	E	A	B	C	D	F	G	H
E	E	A	B	C	D	F	G	H
A	A	C	E	B	H	G	D	F
B	B	E	C	A	G	H	F	D
C	C	B	A	E	F	D	H	G
D	D	G	H	F	E	C	A	B
F	F	H	G	D	C	E	B	A
G	G	E	D	H	B	A	E	C
H	H	D	F	G	A	B	C	E

$G_8^{(5)}$	E	A	B	C	D	F	G	H
E	E	A	B	C	D	F	G	H
A	A	E	C	B	F	D	H	G
B	B	C	A	E	G	H	F	D
C	C	B	E	A	H	G	D	F
D	D	F	H	G	A	E	B	C
F	F	D	G	H	E	A	C	B
G	G	H	D	F	C	B	A	E
H	H	G	F	D	B	C	E	A

2.8　对于 $G_8^{(2)}$，每个元素自成一类，其子群为：

$$(E,B),\ (E,D),\ (E,G)$$
$$(E,A,B,C)$$

对于 $G_8^{(3)}$，其类为 $E;A,B;C;D,F;G,H$。其子群为：

$$(E,C)$$
$$(E,A,B,C),(E,A,D,F),(E,C,G,H)$$

对于 $G_8^{(4)}$，每个元素自成一类，因为这个群是阿贝尔群（对角线两侧是对称的，因而所有乘法可交换），可能有二阶和四阶子群，其中的几个是：

$$(E,A),\ (E,B),\ (E,C),\ \cdots,\ \text{和}\ (E,H)$$
$$(E,A,B,C),(E,A,D,F),(E,B,D,G)\text{和}(E,C,D,H)$$

2.9 可以像我们作过的八阶群那样去进行。从循环群 $G_6^{(1)}$ 开始，可以直接写出其乘法表：

$G_6^{(1)}$	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	C	D	F	E
B	B	C	D	F	E	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	F	E	A	B	C
F	F	E	A	B	C	D

这个群有两 E 在对角线上，其余应考虑的可能性是有四个 E 和六个 E 在对角线上的群。我们已经有了四个对角线 E 的 $G_6^{(2)}$ 群的乘法表。现在我们转向求对角线上有六个 E 的群乘法表的问题，我们将发现这是个无法解决的问题。

我们现在从下列的部分乘法表开始，它体现了我们的设想：

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E				
B	B		E			
C	C			E		
D	D				E	
F	F					E

现在我们可以假定 $BA=C$。由于元素 B，C，D，F 仍然是任意的，我们可以任意作这种假定。我们同样有理由假定 $BA=D$ 或 F。所有我们所说的是乘积 BA 不是 B，A 或 E。然后我们继续左乘或右乘该式以及随后各式的两侧并利用每个元素为其自身之逆这一事实。

$$\begin{aligned} BA&=C & BA&=C \\ BBA&=BC & BAA&=CA \\ A&=BC & B&=CA \end{aligned}$$

填入这些结果后乘法表变成：

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	C	B		
B	B		E			
C	C		A	E		
D	D				E	
F	F					E

现在完成第二行的唯一方案是采取 $DA=F$ 和 $FA=D$。由这些等式可以导出另一些等式：

$$\begin{aligned} DA&=F & FA&=D \\ DDA&=DF & FFA&=FD \\ A&=DF & A&=FD \end{aligned}$$

用类似的方法第三列的其余地方必须填入 $BD=F$ 和 $BF=D$。把所有这些新结果填入表中得到：

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	C	B	F	D
B	B		E			
C	C		A	E		
D	D		F		E	A
F	F		D		A	E

现在我们发现如果不违反群论的规则就不可能继续作下去。乘积 CD 不能是 C，D 和 E；因此它必须是 A 和 F。但我们不能把 A 或 F 放进 D 行，因为那里已经有了这两个元素。

2.10 $G_4^{(1)}$ 群的乘法表对角线两侧是对称的，因此是阿贝尔群。由此可见每个元素自成一类。它有一个二阶子群，即(E,B)。

$G_4^{(2)}$ 群的乘法表也是对称的，每个元素自成一类，有三个子群，(E,A)，(E,B)和(E,C)。

$G_6^{(1)}$ 是六阶循环群，和所有循环群一样是阿贝尔群，且每个元素自成一类。根据这个群是某个生成元素 X 的循环的概念，即

$$X,\quad X^2,\quad X^3,\quad X^4,\quad X^5,\quad X^6$$

有两个子群。显然，$X^6=E$，因此(E,X^3)是一个子群，而且 $X^2X^2=X^4$，$X^4X^2=X^6$，因此(E,X^2,X^4)组成一个子群。在习题 2.9 得出的乘法表中，我们应把这些子群写成(E,C)和(E,B,D)。

第三章

A 组

A3.1　$C_{8h}(C_8)$；$D_{2d}(D_2)$；$C_{5v}(C_5)$

A3.2　$(a)S_6$　$(b)D_{3d}$　$(c)D_{5h}$　$(d)C_3$　$(e)O_h$　$(f)S_6$　$(g)C_{3v}$　$(h)C_{4h}$　$(i)C_3$

A3.3　C_{nh}

A3.4　S_5—见 C_{5h}

S_8—S_8，$S_8^2(C_4)$，S_8^3，$S_8^4(C_2)$，S_8^5，$S_8^6(C_4^3)$，S_8^7，$S_8^8(E)$

B 组

B3.2　D_{2d}和 O_h

B3.3　D_{2d}

B3.4　T_d

B3.5　T_h

B3.6　T 和 T_d

B3.7　T

B3.8　若 $\theta=30°$，O_h；否则 O

B3.9 T_h

B3.10 D_{3d}

B3.11 D_{2d}

C 组

(1) C_{4v} (2) C_{2v} (3) C_{2v} (4) C_{2v} (5) D_{2h} (6) D_{3h} (7) C_{2v} (8) C_s (9) D_{4h} (10) C_{2h}

(11) C_{3v} (12) D_{2h} (13) C_{2v} (14) C_s (15) a, C_s; b, C_{2v}; c, C_5; d, C_2; e, C_{2v}; f, C_{2h}; g, C_s; h, C_{4v}; i, D_{2h}; j, C_{2h}; k, C_{2h}; l, D_{2d}; m, C_i.

D 组

(1) C_{3v} (2) C_{2h} (3) C_{2h} (4) D_{2d} (5) D_{4h} (6) C_{2h} (7) C_{3h} (8) C_2 (9) D_{2h} (10) D_{3d} (11) D_{2d} (12) C_2

E 组

(1) D_{3d} (2) C_i (3) D_{6h} (4) D_{6d} (5) D_6 (6) D_2 (7) S_6 (8) D_4 (9) D_3 (10) D_{4d} (11) S_8 (12) C_{2h} (13) C_i

第四章

4.1 (1) 两个绕同一轴的转动。选 z 轴。转过 α 或 β 角的转动由下列矩阵给出：

$$\begin{bmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha\\ \sin\alpha & \cos\alpha\end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix}\cos\beta & -\sin\beta\\ \sin\beta & \cos\beta\end{bmatrix}$$

按上列次序相乘的积为

$$\begin{bmatrix}\cos\alpha\cos\beta-\sin\alpha\sin\beta & -\cos\alpha\sin\beta-\sin\alpha\cos\beta\\ \sin\alpha\cos\beta+\cos\alpha\sin\beta & -\sin\alpha\sin\beta+\cos\alpha\cos\beta\end{bmatrix}$$

而按相反次序相乘之积为

$$\begin{bmatrix}\cos\alpha\cos\beta-\sin\alpha\sin\beta & -\sin\alpha\cos\beta-\cos\alpha\sin\beta\\ \cos\alpha\sin\beta+\sin\alpha\cos\beta & -\sin\alpha\sin\beta+\cos\alpha\cos\beta\end{bmatrix}$$

除了平庸的重新排列外它们是等同的。

(2) 通过相互垂直的平面的反映。取 xz 和 yz 面

$$\underset{xz}{\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}}\underset{yz}{\begin{bmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}}=\begin{bmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}=\underset{yz}{\begin{bmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}}\underset{xz}{\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}}$$

(3) 反演和任意反映或转动。反演矩阵是带负号的单位矩阵：

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

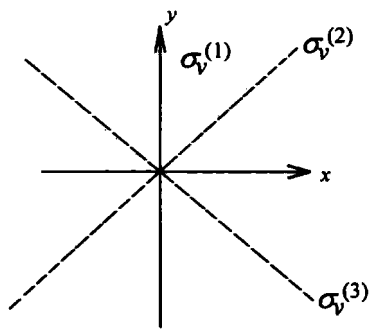
单位矩阵与 所有 其他矩阵互易。

(4) 两个绕相互垂直轴的 C_2 转动。这种转动用对角矩阵来描述。所有的一对对角矩阵互易。

(5) 转动和一个垂直的反映。取绕 z 轴转动 α 并在 xy 面内反映。下列矩阵显然互易

$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

4.2 操作是 E，C_3，C_3^2，$\sigma_v^{(1)}$，$\sigma_v^{(2)}$，$\sigma_v^{(3)}$，如下所示



对于两个一维表示，其特征标本身是完全矩阵。对于一个普通点，将两条线再靠近些生成三维矩阵，但它们都具有如下形式：

$$\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & 0 \\ M_{21} & M_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

因为没有改变 z 坐标的操作。因此可以只考虑 x 和 y 坐标。对于 C_3,C_3^2 和 $\sigma_v^{(1)}$ 通过观察可以写出：

$$\underset{c_3}{\begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix}}, \quad \underset{C_3^2}{\begin{bmatrix} \cos 2\alpha & -\sin 2\alpha \\ \sin 2\alpha & \cos 2\alpha \end{bmatrix}}, \text{和} \underset{\sigma_v^{(1)}}{\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}}$$

此处 $\alpha = 2\pi/3$，求得 $\sigma_v^{(2)}$ 和 $\sigma_v^{(3)}$ 矩阵的最简单的方法是利用群的乘法性质，即 $\sigma_v^{(2)} = C_3\sigma_v^{(1)}$ 和 $\sigma_v^{(3)} = C_3^2\sigma_v^{(1)}$。令相应的矩阵相乘，得：

$$\underset{\sigma_v^{(2)}}{\begin{bmatrix} -\cos\alpha & -\sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{bmatrix}} \text{ 和 } \underset{\sigma_v^{(3)}}{\begin{bmatrix} -\cos 2\alpha & -\sin 2\alpha \\ -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha \end{bmatrix}}$$

注意，这些矩阵的特征标为 0。当然，它们必定是这样，因为 $\sigma_v^{(1)}$ 的矩阵有 $\chi=0$。所有在同一类中的操作要求具有相同的特征标。如果所有我们要求的是一个类的特征标，可以只选择最容易的来作而忘掉其余的。

4.3 所有必要的矩阵都已在正文中给出，有一些则是显而易见的。只需确认每个矩阵之逆是哪一个（例如 C_3 和 C_3^2 互逆）并通过所有的相似变换作一番刻苦的工作。首先要注意，在每一类中只需用一个操作来求这一类的特征标。

4.4 正文中已经讨论过各 C_2，C_3，C_4 转动矩阵作用到普通点 x，y，z 时产生其表示，从而直接得出 T_1 的特征标。

对于较为复杂的函数我们如下进行：

$C_4(z)$操作作用于一组函数 xz，yz，xy 得出另一组 $-yz$，xz，$-xy$。为把它表为矩阵方程式，显然要求：

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} xz \\ yz \\ xy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -yz \\ xz \\ -xy \end{bmatrix}$$

特征标为 -1。

对于 C_3 操作（即把 x，y，z 变为 z，x，y 的操作）可以看到一组 xz，yz，xy 变为 yx（$=xy$），zx（$=xz$），yz。再写出有关的矩阵方程，并确定其特征标（0）。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} xz \\ yz \\ xy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} xy \\ xz \\ yz \end{bmatrix}$$

对于两种 C_2 操作（即，$C_2=C_4^2$ 和由六个操作组成的类）我们有：

$C_2(z)$作用到 xz，yz，xz，得 $-xz$，$-yz$，xy。其矩阵显然是对角化的，对角元为 -1，-1，1。因而 $\chi=-1$。

对于在 xy 面内位于 $+x$，$+y$ 之间的 C_2 轴，使一组 xz，yz，xy 变为 $-yz$，$-xz$，xy。矩阵方程为

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} xz \\ yz \\ xy \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -yz \\ -xz \\ -xy \end{bmatrix}$$

其特征标为 1。

4.5 由于阿贝尔群的可交换性，每个操作自成一类。因此 h 阶的阿贝尔群有 h 个不可约表示（规则 5）。唯一一组 h 个整数其平方相加直到 h^2 是一组 1。

4.6 C_4 群是循环群，其表示必定由 ε^p 组成，此处 $\varepsilon=\exp(2\pi ip/4)=\cos 2\pi p/4+i\sin\pi p/4$。因四阶循环群（因而是阿贝尔群）必有四个一维表示，我们有

	C_4	C_4^2	C_4^3	C_4^4 $(=E)$
Γ_1	ε	ε^2	ε^3	ε^4
Γ_2	ε^2	ε^4	ε^6	ε^8
Γ_3	ε^3	ε^6	ε^9	ε^{12}
Γ_4	ε^4	ε^8	ε^{12}	ε^{16}

由三角函数，$p=4n$ 时所有 ε^p 等于 1，$p=2n$ 时等于 -1。$p=4n+1$ 和 $4n+3$ 时分别等于 i 和 $-i$。由此得

	C_4	C_4^2	C_4^3	C_4^4 $(=E)$
Γ_1	i	-1	i	1
Γ_2	-1	-1	-1	1
Γ_3	$-i$	-1	i	1
Γ_4	1	1	1	1

按常规的方式重新分组并重新标记，上表变为：

C_4	E	C_4	C_4^2	C_4^3
A	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1
E	$\left\{\begin{matrix}1\\1\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}\right\}$

4.7 本题的解法是利用一个普通点 x，y，z 通过观察写出 C_3，C_3^2 和 $C_2(x)$ 的矩阵。利用矩阵乘法得出其他 C_2 操作的矩阵。将发现这些矩阵可分解成组成 E 表示的二维表示矩阵。由于其他两个表示都是一维的，其矩阵完全由 ± 1 组成并可通过观察写出。

注意：如果你真正细心的话，将发现，所有三个 C_2 操作都在同一类中，从而具有同样的特征标。因此你可以只用对于 C_3，C_3^2 和 $C_2(x)$ “明显的” 矩阵来作题。

4.8 对于两个二面平面，结果是

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 和 \quad \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

对于在 xy 面中的反映，矩阵为

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

这个矩阵与其余的两个都是互易的，因此只需考虑两个乘积，例如：

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

这个矩阵应该描述绕两个平面的交线方向的轴的二重转动，可以看出确实如此。

第五章

5.1 直积的特征标是

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$A_{1g}\times B_{1g}$	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
$A_{1u}\times A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{2u}\times E_{1g}$	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0
$E_{1g}\times E_{2u}$	4	−1	1	−4	0	0	−4	1	−1	4	0	0
$E_{1g}\times B_{2g}$	4	−1	1	−4	0	0	4	−1	1	−4	0	0
$\times A_{2u}\times E_{1u}$												

它们可以如下约化：

$A_{1g}\times B_{1g}=B_{1g}$

$A_{1u}\times A_{1u}=A_{1g}$

$B_{2u}\times E_{1g}=E_{2u}$

$E_{1g}\times E_{2u}=B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}$

$E_{1g}\times B_{2g}\times A_{2u}\times E_{1u}=B_{1g}+B_{2g}+E_g$

此处应该指出的重点是：

(1) 在直积中 任意 表示与全对称表示相乘时得到该表示自身。

(2) 任意 一维表示乘其自身得全对称表示。

(3) 乘积 $u\times g$ 或 $g\times u$ 必 等于 u。

(4) 更为普遍的是，任意含有奇数个 u 的直积为 u，否则为 g .

5.2　因 ψ_v^0 属于 A_1 或 A_{1g}（对于 C_{4v}或 D_{3d}），对于代数函数所属的表示和 ψ_v^1 所属的表示我们只需考虑各种二元直积并看它们是否是 A_1 或 A_{1g}或者包含 A_1 或 A_{1g}。这的确是一项繁琐的工作。从特征标表可以发现函数所属的表示，然后看到 ψ_v^1 必须属于同一表示。因此在 C_{4v}中 z 要求 A_1，(x, y) 要求 E，(x^2+y^2) 要求 A_1 等等。

5.3　在 T_d 群中特征标表表明，一组 (R_x, R_y, R_z) 属于 T_1 表示。如此，对于一个允许的跃迁上、下态的表示的直积必须是 T_1 或包含 T_1 表示。只需考虑维数≥3 的直积，结果列表如下。可以看到，有七对可能的态，它们在四面体分子中能参加磁允许跃迁。

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	不可约组分
$A_1\times T_1$	3	0	−1	1	−1	T_1
$A_1\times T_2$	3	0	−1	−1	1	T_2
$A_2\times T_1$	3	0	−1	−1	1	T_2
$A_2\times T_2$	3	0	−1	1	−1	T_1
$E\times E$	4	1	4	0	0	A_1+A_2+E
$E\times T_1$	6	0	−2	0	0	T_1+T_2
$E\times T_2$	6	0	−2	0	0	T_1+T_2
$T_1\times T_1$	9	0	1	1	1	$A_1+E+T_1+T_2$
$T_1\times T_2$	9	0	1	−1	−1	$A_2+E+T_1+T_2$
$T_2\times T_2$	9	0	1	1	1	$A_1+E+T_1+T_2$

第六章

6.1　(a) 通过观察，显然有四组轨道，其成员只能在它们本身之间被 D_{2h}的对称操作交换。它们是(1,4,5,8),(2,3,6,7),(9,10)。

(b) 每组轨道必须用作 D_{2h}的可约表示的基，因而每个表示必须约化。我们必须参看指定的坐标系以便知道哪个平面和轴是哪一个。我们将仔细考虑第一组轨道(1,4,5,8)。

对于 E，每个轨道变成其自身 $\chi=4$。

对于所有的 C_2 转动，i，$\sigma(xy)$ 和 $\sigma(yz)$，每个轨道变成某处的别的轨道。因而，这些操作的特征标都是 0。

在 xy 面内的反映把每个 $p\pi$ 轨道变成它自身乘以负号，因而产生了一个对角元为−1 的矩阵，即 $\chi=-4$。

所有三组轨道的结果如下：

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{1,4,5,8}$	4	0	0	0	0	−4	0	0
$\Gamma_{2,3,6,9}$	4	0	0	0	0	−4	0	0
$\Gamma_{9,10}$	2	0	−2	0	0	2	0	2

$$\Gamma_{1,4,5,8}=\Gamma_{2,3,6,7}=B_{2g}+B_{3g}+A_u+B_{1u}$$
$$\Gamma_{9,10}=B_{3g}+B_{1u}$$

(c) 因为所有表示都是一维的，通过观察特征表可以写出十个归一化的 SALC。对于函数 1，4，5 和 8 的 B_{2g}组合我们要求一个线性组合，它在 $C_2(z)$ 和 $\sigma(yz)$的作用下改变符号。这显然要求这组函数有如下的符号：

$$\varphi_1+\varphi_4-\varphi_5-\varphi_8$$

同样，B_{3g}组合对 $C_2(z)$必须是反对称的但对 $\sigma(yz)$是对称的，这要求：

$$\varphi_1-\varphi_4-\varphi_5+\varphi_8$$

对所有十个 SALC 很容易这样做。

当然，我们可以按照投影算符法的全过程进行。对于上列的 B_{2g}轨道

$$\begin{array}{lllllllll} & E & C_2(z) & C_2(y) & C_2(x) & i & \sigma(xy) & \sigma(xz) & \sigma(yz) \\ \hat{P}^{B2g}(\varphi_1) & =1\varphi_1 & +(-1)\varphi_3 & -(1)\varphi_8 & -(-1)\varphi_4 & -(1)\varphi_5 & -(-1)\varphi_1 & +(1)\varphi_4 & +(-1)\varphi_8 \\ & =2\varphi_1 & +2\varphi_4 & -2\varphi_5 & -2\varphi_8 & & & & \\ & \approx\varphi_1 & +\varphi_4 & -\varphi_5 & -\varphi_8 & & & & \end{array}$$

总之，整组归一化结果如下：

$$B_{2g}:\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_4-\varphi_5-\varphi_8)$$

$$\frac{1}{2}(\varphi_2+\varphi_3-\varphi_6-\varphi_9)$$

$$B_{3g}:\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_4-\varphi_5+\varphi_8)$$

$$\frac{1}{2}(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_6+\varphi_7)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_9-\varphi_{10})$$

$$A_u:\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_8)$$

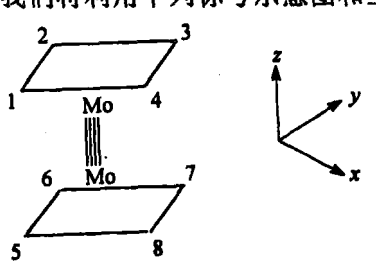
$$\frac{1}{2}(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_6-\varphi_7)$$

$$B_{1u}:\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_8)$$

$$\frac{1}{2}(\varphi_2+\varphi_3+\varphi_6+\varphi_7)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_9+\varphi_{10})$$

6.2 $Mo_2X_8^{4-}$ 离子具有正方平行六面体的形式，这个正方平行六面体有一个沿 z 轴方向的 Mo—Mo 单元。其点群是 D_{4h}。我们将利用下列标号示意图和坐标系：



八个 σ 轨道组成可约表示的基：

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0

$$\Gamma=A_{1g}+B_{1g}+E_g+A_{2u}+B_{2u}+E_u$$

系统地应用投影算符可以得到SALC的表示式。但利用手头的 $PtCl_4^{2-}$ 的结果更容易写出这些式子。

如果取两个函数，分子的每一端一个。它们对于 C_4，C_2，σ_v和 σ_d是全对称的，应属于 A_{1g} 或 A_{2u}表示。如果我们首先用正号组合它们然后用负号组合，在第一种情况下应有 A_{1g}函数，在第二种情况下有 A_{2u}函数，因此在所有操作之下将产生适当的变化，这些操作把基函数从一端移到另一端（即 i，C_2'，C_2''，S_4和 σ_h）：

$$\psi_{A_{1g}}=\frac{1}{\sqrt{8}}[(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)+(\sigma_5+\sigma_6+\sigma_7+\sigma_8)]$$

$$\psi_{A_{2u}}=\frac{1}{\sqrt{8}}[(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)-(\sigma_5+\sigma_6+\sigma_7+\sigma_8)]$$

类似地，从 $PtCl_4^{2-}$取 B_{1g}函数，对于分子的每一端写出一个那种类型的函数，然后用＋号和－号组合它们，相应地得到 B_{1g}和 B_{2u}的 SALC。

$$\psi_{B_{1g}}=\frac{1}{\sqrt{8}}[(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)+(\sigma_5-\sigma_6+\sigma_7-\sigma_8)]$$

$$\psi_{B_{2u}}=\frac{1}{\sqrt{8}}[(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)-(\sigma_5-\sigma_6+\sigma_7-\sigma_8)]$$

最后，对每对 E 轨道进行同样的步骤，得：

$$\psi_{Eg}=\frac{1}{2}[(\sigma_1-\sigma_3)+(\sigma_5-\sigma_7)] \quad 和 \quad \frac{1}{2}[(\sigma_2-\sigma_4)+(\sigma_6-\sigma_8)]$$

$$\psi_{Eu}=\frac{1}{2}[(\sigma_1-\sigma_3)-(\sigma_5-\sigma_7)] \quad 和 \quad \frac{1}{2}[(\sigma_2-\sigma_4)-(\sigma_6-\sigma_8)]$$

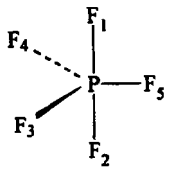
6.3 表示及其分解为不可约表示列出如下：

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ
Γ_{CH}	20	0	0	2	0	0	0	0	0	4
Γ_{CC}	30	0	0	0	2	0	0	0	0	4

$$\Gamma_{CH}=A_g+G_g+H_g+T_{1u}+T_{2u}+G_u$$

$$\Gamma_{CC}=A_g+G_g+2H_g+T_{1u}+T_{2u}+G_u+H_u$$

6.4 如下编号的一组 F 原子的 σ 轨道在 D_{3h}群中产生下列表示



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{12}	2	2	0	0	0	2
$\Gamma_{3\text{-}5}$	3	0	1	3	0	1

$$\Gamma_{12}=A_1'+A_2''$$
$$\Gamma_{3\text{-}5}=A_1'+E'$$

如下应用投影算符：

$$\hat{P}^{A_1'}(\sigma_1)=(1)\sigma_1+(2)(1)\sigma_1+3(1)\sigma_2+(1)\sigma_2+2(1)\sigma_2+3(1)\sigma_1$$
$$=6\sigma_1+6\sigma_2\approx\frac{1}{\sqrt{2}}\ (\sigma_1+\sigma_2)$$
$$\hat{P}^{A_2''}(\sigma_1)=(1)\sigma_1+(2)(1)\sigma_1+3(-1)\sigma_2+(-1)\sigma_2+2(-1)\sigma_2+3(1)\sigma_1$$
$$=6\sigma_1-6\sigma_2\approx\frac{1}{\sqrt{2}}\ (\sigma_1-\sigma_2)$$
$$\hat{P}^{A_1'}(\sigma_3)=(1)\sigma_3+(1)\sigma_4+(1)\sigma_5+(1)\sigma_3+(1)\sigma_4+(1)\sigma_5+$$
$$(1)\ \sigma_3+\ (1)\ \sigma_4+\ (1)\ \sigma_5+\ (1)\ \sigma_3+\ (1)\ \sigma_4+\ (1)\ \sigma_5$$
$$=4\sigma_3+4\sigma_4+4\sigma_5\approx\frac{1}{\sqrt{3}}\ (\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5)$$
$$\hat{P}^{E'}(\sigma_3)=(2)\sigma_3+(-1)\sigma_4+(-1)\sigma_5+(2)\sigma_3+(-1)\sigma_4+(-1)\sigma_5$$
$$=4\sigma_3-2\sigma_4-2\sigma_5\approx\frac{1}{\sqrt{6}}(2\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5)$$

现在按照对环丙烯基基团的 $E''\pi$ 轨道作过的方法进行，这时 C_3 转动把它变成

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(2\sigma_4-\sigma_5-\sigma_3)$$

然后将它与第一个组成线性组合，得

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_4-\sigma_5)$$

6.5 在每个对称操作之下 A_{1g}表示的 SALC 必定变成它自身。显然在归一化形式中它应为

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)$$

为求得一对 E_g SALC，我们利用与用于 T_{1u}的 SALC 相同的坐标系和标号示意图进行如下。我们还可以使用 O 群 E 表示的特征标省去不必要的代数运算，然后弄清楚，我们的函数对操作 i 是对称的。此外，我们务必考虑具有非零特征标的每一个操作（不一定是每个类）。

$$\hat{P}^{E}(\sigma_1)=(2)\sigma_1+\underbrace{(2)(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_2)}_{3C_2}+\underbrace{(-1)(\sigma_3+\sigma_6+\sigma_6+\sigma_4+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_5+\sigma_3)}_{8C_3}$$
$$=4\sigma_1+4\sigma_2-2\sigma_3-2\sigma_4-2\sigma_5-2\sigma_6=2\psi_1$$
$$\hat{P}^{E}(\sigma_3)=4\sigma_3+4\sigma_4-2\sigma_1-2\sigma_2-2\sigma_5-2\sigma_6=2\psi_2$$

$\hat{P}^E(\sigma_5)=4\sigma_5+4\sigma_6-2\sigma_1-2\sigma_2-2\sigma_3-2\sigma_4=2\psi_3$

利用三个独立的减法，即 $\psi_1-\psi_2$（ψ_{12}）和 $\psi_2-\psi_3$（ψ_{23}）和 $\psi_3-\psi_1$（ψ_{31}）可以把这三个函数组合成三个较简单的函数：

$$\psi_{12}=\sigma_1+\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4$$
$$\psi_{23}=\sigma_3+\sigma_4-\sigma_5-\sigma_6$$
$$\psi_{31}=\sigma_5+\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2$$

现在我们有两个问题，(a)有三个函数而不是两个，(b)没有两个是正交的。这两个问题都可以由组合任意两个函数来解决，例如：

$$\psi_{12}-\psi_{31}=2\sigma_1+2\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5-\sigma_6$$

这个函数与 ψ_{23}正交。这一对函数将产生 E 表示的正确矩阵。

在归一化形式中，这些函数是

$$\frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_1+2\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4-\sigma_5-\sigma_6)$$
$$\frac{1}{2}(\sigma_3+\sigma_4-\sigma_5-\sigma_6)$$

还应当注意，按照 O 和 O_h 的特征标表，共同标明 dz^2 和 $d_{x^2-y^2}$的两个 d 轨道组成 E（或 E_g）表示的基。通过对这些 d 轨道配套的简单要求我们就能得到 SALC。

第七章

7.1　对于 C_4H_4：

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3
Γ_π	4	0	0	0

$$\Gamma_\pi=A+B+E$$

直接从特征标表得到：

$$\psi(A)=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)$$
$$\psi(B)=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4)$$

对于 $\psi(E)$我们直接得到两个函数，但为得到实系数我们取其和以及除以 i 的差：

$$\psi(E_a)\approx 2\varphi_1+(i-i)\varphi_2-2\varphi_3+(-i+i)\varphi_4$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_3)$$
$$\psi(E_b)\approx[0\varphi_1+2i\varphi_2+0\varphi_3-2i\varphi_4]/i$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_4)$$

求能量：

$$A: \int\psi(A)H\psi(A)d\tau=\frac{1}{4}(\int\varphi_1H\varphi_1d\tau+\int\varphi_1H\varphi_2d\tau+\cdots)$$
$$=\frac{1}{4}(4\alpha+8\beta)=\alpha+2\beta$$
$$B: \int\psi(B)H\psi(B)d\tau=\frac{1}{4}(\int\varphi_1H\varphi_1d\tau+\int\varphi_1H\varphi_2d\tau+\cdots)$$
$$=\frac{1}{4}(4\alpha-8\beta)=\alpha-2\beta$$
$$E: \int\psi(E_a)H\psi(E_a)d\tau=\frac{1}{2}(\int\varphi_1H\varphi_1d\tau-\int\varphi_1H\varphi_3d\tau-\int\varphi_3H\varphi_1d\tau+\int\varphi_3H\varphi_3d\tau$$
$$=\frac{1}{2}(2\alpha)=\alpha$$

对于 C_8H_8，方法相似，但要求下列量的变换：

$$\varepsilon^*=\exp(2\pi i/8)=\cos2\pi/8+i\sin2\pi/8$$
$$\varepsilon^*=\exp(-2\pi i/8)=\cos2\pi/8-i\sin2\pi/8$$

为得到 E_1，E_2和 E_3 轨道的实系数，按照要求进行系数加减时将得到量 $\varepsilon+\varepsilon^*$和$(\varepsilon-\varepsilon^*)/i$。这些量化为三角函数后按下列方法求出数值：

$$\varepsilon+\varepsilon^*=2\cos2\pi/8=\cos45°=2/\sqrt{2}=\sqrt{2}$$
$$(\varepsilon+\varepsilon^*)/i=2\sin2\pi/8=2\sin45°=2/\sqrt{2}=\sqrt{2}$$

实系数 E_1 轨道的推导可总结如下：

φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
1	ε	i	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$-i$	ε^*
±1	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	i	ε
$+2$	$(\varepsilon+\varepsilon^*)$	0	$-(\varepsilon+\varepsilon^*)$	-2	$-(\varepsilon+\varepsilon^*)$	0	$\varepsilon+\varepsilon^*$
-0	$(\varepsilon-\varepsilon^*)$	$2i$	$(\varepsilon-\varepsilon^*)$	0	$-(\varepsilon-\varepsilon^*)$	$-2i$	$-(\varepsilon-\varepsilon^*)$

对于正组合代入（$\varepsilon+\varepsilon^*$），得

$$2 \quad \sqrt{2} \quad 0 \quad -\sqrt{2} \quad -2 \quad -\sqrt{2} \quad 0 \quad \sqrt{2}$$

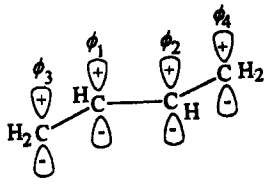
而对负组合代入（$\varepsilon-\varepsilon^*$）除以 i，得

$$0 \quad \sqrt{2} \quad 2 \quad \sqrt{2} \quad 0 \quad -\sqrt{2} \quad -2 \quad -\sqrt{2}$$

然后用$\sqrt{2}$除以上两个集合并归一化即得表 7.1 中的结果。

能量可直接求得。

7.2 顺式丁二烯



由于（φ_1，φ_2）和（φ_3，φ_4）两对是不等价的，它们必须各别用来组成C_{2h}的表示。

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_{12}	2	0	0	−2
Γ_{34}	2	0	0	−2

$$\Gamma_{12}=\Gamma_{34}=B_g+A_u$$

$$\psi(B)^{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1-\varphi_2) \qquad \psi(B)^{34}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3-\varphi_4)$$

$$\psi(A)^{12}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1+\varphi_2) \qquad \psi(A)^{34}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3+\varphi_4)$$

为求能量，须建立两个二维久期方程：

$$\begin{vmatrix} H_{12}-E & H_{12,34} \\ H_{12,34} & H_{34}-E \end{vmatrix}=0$$

对于 B 轨道：

$$\begin{aligned} H_{12}&=\int\psi(B)^{12}H\psi(B)^{12}d\tau \\ &=\frac{1}{2}\left(\int\varphi_1H\varphi_1d\tau-2\int\varphi_1H\varphi_2d\tau+\int\varphi_2H\varphi_2d\tau\right) \\ &=\frac{1}{2}(2\alpha-2\beta)=\alpha-\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{34}&=\int\psi(B)^{34}H\psi(B)^{34}d\tau \\ &=\frac{1}{2}\left(\int\varphi_3H\varphi_3d\tau-2\int\varphi_3H\varphi_4d\tau+\int\varphi_4H\varphi_4d\tau\right) \\ &=\frac{1}{2}(2\alpha-0)=\alpha \end{aligned}$$

[$\int\varphi_3H\varphi_4d\tau=0$，因为 φ_3 和 φ_4 不在相邻原子上。]

$$\begin{aligned} H_{12,34}&=\int\psi(B)^{12}H\psi(B)^{34}d\tau \\ &=\frac{1}{2}\left(\int\varphi_1H\varphi_3d\tau-\int\varphi_1H\varphi_4d\tau-\int\varphi_2H\varphi_3d\tau+\int\varphi_2H\varphi_4d\tau\right) \\ &=\frac{1}{2}(\beta-0-0+\beta) \\ &=\beta \end{aligned}$$

代入久期方程（$\alpha=0$，β 作为能量单位）：

$$\begin{vmatrix} -1-E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix}=0$$

由此得出二次方程式

$$E^2+E-1=0$$

用类似的方法求得 A 轨道的下列久期方程：

$$\begin{vmatrix} -1-E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix}=0$$

$$E^2-E-1=0$$

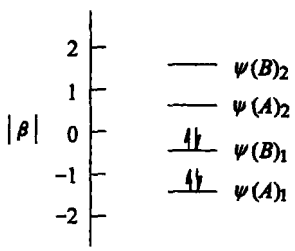
根据标准代数公式*这些方程式的根为

$$E_B=\frac{-1\pm\sqrt{5}}{2} \qquad E_A=\frac{1\pm\sqrt{5}}{2}$$

$$-1.62,\ +0.62 \qquad +1.62,\ -0.62$$

（*对于 $ax^2+bx+c=0$，$x=\dfrac{-b\pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a}$）

这些结果可以概括在右面的能级图中



两个最稳定的轨道中每个填入两个电子，由此给出总能量为 2(1.62+0.62)=4.48。由于两个定域的成键电子对的能量为 4.00，离域能为 4.48−4.00=0.48。

为求键级须求出占据分子轨道的表达式，它们是归一化的 SALC 的组合。所用方法在书中已经以四次甲基环丁烷为例作了说明，下面给出该法应用于丁二烯时同样步骤的总结。对于占据的 B_g 轨道：

$$C_{12}(H_{12}-E)+C_{34}H_{12,34}=0=C_{12}(-1-E)+C_{34}$$

$$C_{12}H_{12,34}+C_{34}(H_{34}-E)=0=C_{12}-C_{34}E$$

$$\frac{C_{12}}{C_{34}}=\frac{1}{E+1} \quad 或 \quad E$$

对于占据的 B_g 轨道，能量（记住，β 本身是负的）是 0.62。总之它给出

$$\frac{C_{12}}{C_{34}}=0.62$$

如同时用归一化方程

$$C_{12}^2+C_{34}^2=1$$

来解这个方程，我们得到

$$C_{12}=0.52 \text{ 和 } C_{34}=0.85$$

对于占据的 A_u 轨道：

$C_{12}(H_{12}-E)+C_{34}H_{12,34}=0=C_{12}(1-E)+C_{34}$

$C_{12}H_{12,34}+C_{34}(H_{34}-E)=0=C_{12}-C_{34}E$

$\frac{C_{12}}{C_{34}}=\frac{1}{E-1}$　或　E

$=1.62$

$C_{12}=0.85$ 和 $C_{34}=0.52$

对于两个占据分子轨道的波函数，最后得：

$$\psi(B)_1=0.52\psi(B)^{12}+0.85\psi(B)^{34}$$
$$=0.36(\varphi_1-\varphi_2)+0.60(\varphi_3-\varphi_4)$$
$$\psi(A)_1=0.85\psi(A)^{12}+0.52\psi(A)^{34}$$
$$=0.60(\varphi_1+\varphi_2)+0.36(\varphi_3+\varphi_4)$$

现在来完成最后的任务，计算键级。因为 C_1-C_3 和 C_2-C_4 的键级相同，我们只计算前者。

C_1-C_3 键级：

$\psi(A)_1$：$2\times(0.60)(0.36)=0.44$

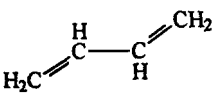
$\psi(B)_1$：$2\times(0.36)(0.60)=\frac{0.44}{0.88}$

C_1-C_2 键级：

$\psi(A)_1$：$2\times(0.60)(0.60)\quad=0.72$

$\psi(B)_1$：$2\times(0.36)(-0.36)=\frac{-0.26}{0.46}$

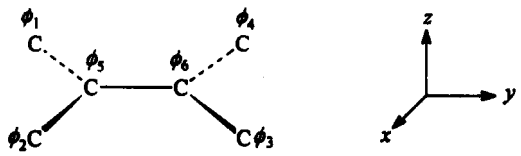
因此，我们看到表示丁二烯的最简单的方式为



略去 π 电子向两个中间的碳原子之间区域的离域。

7.3　所示的每个分子应按与丁二烯相同的方法处理。有两组或两组以上的不等价原子，因此应为每一组构造SALC。然后，应建立久期方程并解之以求出 π 电子总能量，从而得到离域能。最后，必须求出把SALC组合成实际分子轨道时要求的系数，如此即可计算键级。

7.4 我们仍有下列两组不等价轨道：



对称性为 D_{2h}，其表示为：

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_{1234}	4	0	0	0	0	-4	0	0
Γ_{56}	2	0	-2	0	0	-2	0	2

$$\Gamma_{1234}=B_{2g}+B_{3g}+A_u+B_{1u}$$

$$\Gamma_{56}=B_{3g}+B_{1u}$$

$$B_{2g}:\psi_{B_{2g}}=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4)$$

$$B_{3g}:\psi^0_{B_{3g}}=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-\varphi_4)$$

$$\psi^j_{B_{3g}}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_5-\varphi_6)$$

$$A_u:\psi_{A_u}=\frac{1}{2}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4)$$

$$B_{1u}:\psi^0_{B_{1u}}=\frac{1}{2}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)$$

$$\psi^j_{B_{1u}}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_5+\varphi_6)$$

为求能量，建立久期方程。对于唯一的 B_{2g}和 A_u 轨道，它们是简单的线性方程：

$$E_{B_{2g}}=\frac{1}{4}\int(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4)H(\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+\varphi_4)d\tau$$

$$=\alpha$$

$$E_{A_u}=\alpha$$

对于 B_{3g}和 B_{1u}的情况，我们有二次久期方程，其通式为

$$\begin{vmatrix} H_{oo}-E & H_{oi} \\ H_{oi} & H_{ii}-E \end{vmatrix}=0$$

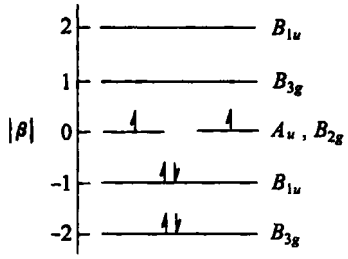
各种矩阵元为：

	B_{3g}	B_{1u}
H_{oo}	α	α
H_{ii}	$\alpha-\beta$	$\alpha+\beta$
H_{oi}	$\sqrt{2}\beta$	$\sqrt{2}\beta$

如令 $\alpha=0$ 并取 β 为能量单位，则这两个久期方程及其根为：

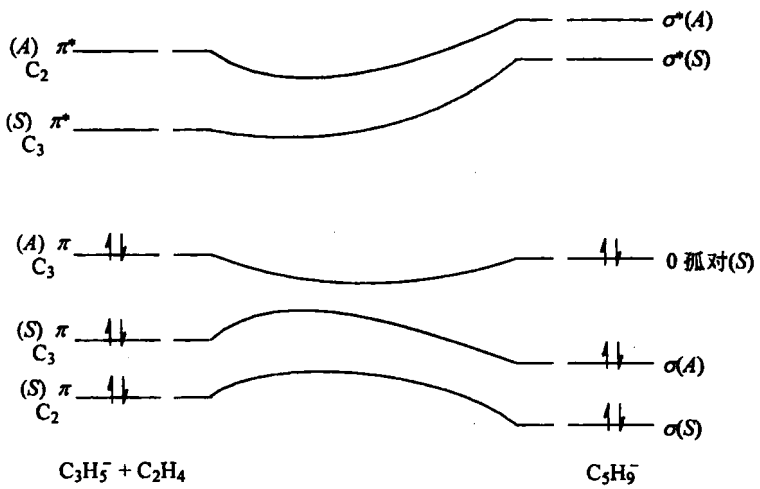
$$B_{3g}: E^2+E-2=0 \qquad E=+1,\ -2$$
$$B_{1u}: E^2-E-2=0 \qquad E=-1,\ +2$$

所有这些结果可以能级图的形式表示：



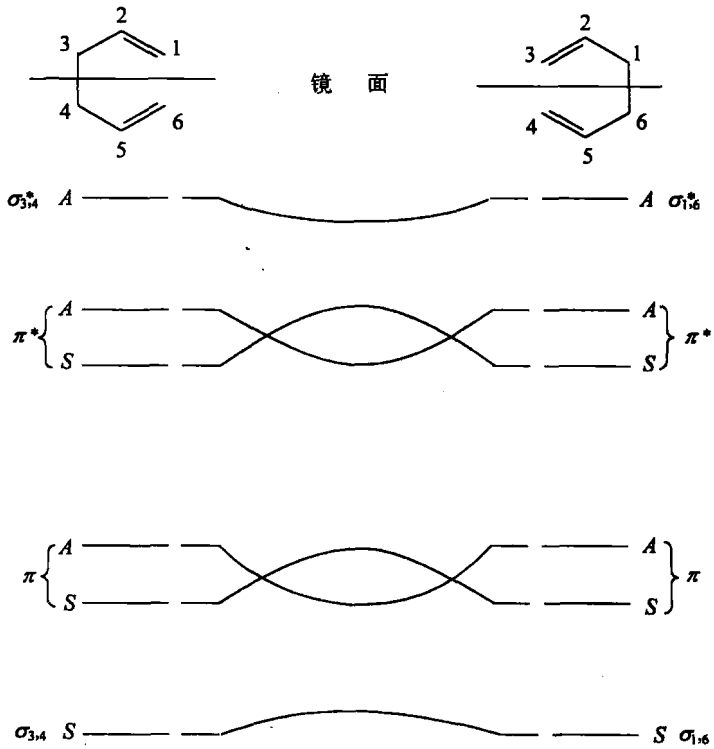
显然，在休克尔近似中，A_u 与 B_{2g}的偶然简并预示该分子是带有未偶电子的双自由基分子，这些未偶电子只在外侧的碳原子上离域。求得的离域能为 $6\beta-6\beta=0$。欲知这种预示的准确性如何，读者应查阅引文。

7.5　对该反应可绘出如下示意图，来说明轨道对于镜面是 S（对称的）或是 A（反对称的）。注意，我们把 σ 轨道放在稍低于 π 轨道的位置，而 σ^* 轨道稍高于 π^* 轨道。产物的孤对轨道和丙烯基阴离子的 π 轨道放在能量为 0 的位置。



7.6 对于科柏重排我们绘出如下所示能级图。左侧是起始分子的一组能级。所关心的最稳定的轨道是 σ 成键轨道 σ_{34}，其次是两个 π 成键轨道。所有这些轨道都是满填的。再往上有 π^* 和 σ^* 轨道，它们是空的。各对 π 和 π^* 轨道的成员彼此间的相互作用不太强，但它们仍然形成对称（S）和反对称（A）组合。σ 成键轨道对于镜面当然是对称的，而 σ^* 轨道是反对称的。除了原子编号外，产物分子的能级图相同。

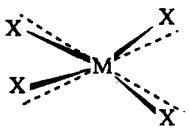
可以看到，这两个能级图可以连接起来，基态与基态相连，没有任何成键和反键轨道的混合。因此科柏重排是加热允许的。



第八章

8.1 答案在书中给出。

8.2 解题从四个 σ 轨道 σ_1，σ_2，σ_3 和 σ_4 给出的表示开始。



D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
Γ_σ	4	0	0	0	2

$$\Gamma_\sigma = A_1 + B_2 + E$$

由于SALC的性质基本上取决于绕 z 轴的主要转动对称性，我们可以利用 S_4 群的表示通过观察写出它们。可以取 E 表示的两个组份的线性组合来消去虚系数。

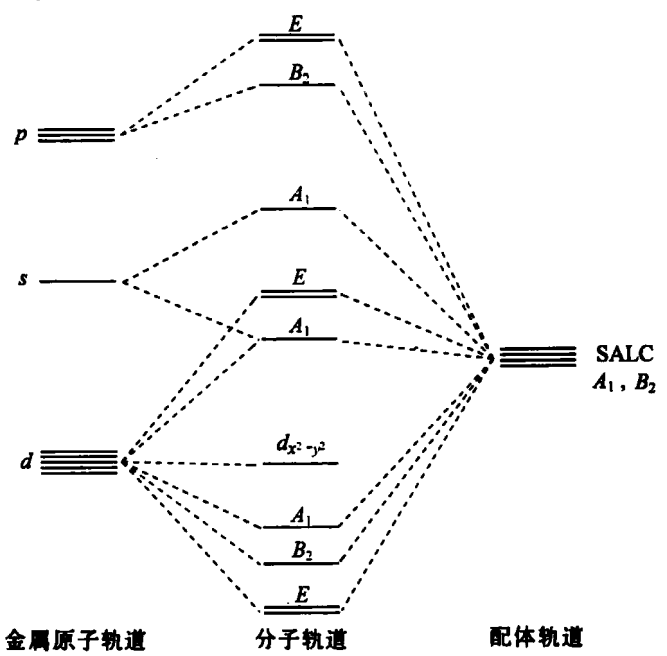
$$\psi(E_a) \approx \sigma_1 + i\sigma_2 - \sigma_3 - i\sigma_4$$
$$\psi(E_b) \approx \sigma_1 - i\sigma_2 - \sigma_3 + i\sigma_4$$
$$\psi(E_a) + \psi(E_b) = 2\sigma_1 - 2\sigma_3$$
$$[\psi(E_a) + \psi(E_b)]/i = 2\sigma_2 - 2\sigma_4$$

最后结果为：

不可约表示	M 上的原子轨道	X 原子上的 SALC
A_1	s，d_{z^2}	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$
B_2	p_z，d_{xy}	$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$
E	(p_x, p_y)，(d_{xy}, d_{yz})	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$ 和 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$

8.3 下列能级图的左侧表示金属的原子轨道，系按照它们的 $d<s<p$ 的相对能量大小绘出。可以假定配体轨道具有与金属 d 和 s 轨道相近的能量。

A_1 SALC 可以和 s 和 d_{z^2}轨道相互作用给出三个分子轨道。由于分子几乎是扁平的，可以设想 B_2SALC 与 d_{xy}有强相互作用而与 p_z 只有弱相互作用。大的能量差也不利于与 p_z 的相互作用。

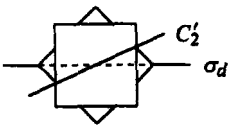


E SALC 将与 p_x，p_y 很好重叠，但能量差大。另一方面，d_{xz}和 d_{yz}轨道虽然能量相近，但取向不同，除非配体完全在中间的 xy 平面之外。或许两组金属 E 型轨道对 M－X σ 成键将做出一些贡献。

最后，$d_{x^2-y^2}$ 轨道不能以适当的对称性参与任何 σ 相互作用。因而能级图近似地如上图所示。

8.4 四方反棱柱体具有 D_{4d}对称性，如下面的略图所示。该图是从 z 轴向下看。并标明了一个 C_2'和一个 σ_d 的位置。

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$
Γ_σ	8	0	0	0	0	0	2



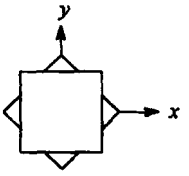
$$\Gamma_\sigma = A_1 + B_2 + E_1 + E_2 + E_3$$

D_{4d} 特征标表右方的资料表明，每个所要求的表示都有属于它的原子轨道。实际上 A_1 有两个原子轨道，s 和 d_{z^2}。s 轨道的形状更适于延伸到四方反棱柱体的角顶，因此最好的杂化是 sp^3d^4（缺少 d_{z^2}）虽然 p^3d^5与对称性限制不矛盾。

8.5 对于戴帽的四方反棱柱体的解答，从习题 **8.4** 中对于四方反棱柱体本身已经得到的结果可立即明了。如果我们利用 sp^3d^4杂化延伸到畸变的四方反棱柱体角顶处的八个原子，则 d_{z^2}轨道很适于与沿 z 轴的附加原子相结合。

当然，可以根据戴帽四方反棱柱体结构的 C_{4v}对称性用下列结果对此问题进行从头算处理：

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_\sigma^{总和}$	9	1	1	3	3
$\Gamma_\sigma^{轴向}$	1	1	1	1	1
$\Gamma_\sigma^{上部}$	4	0	0	0	2
$\Gamma_\sigma^{下部}$	4	0	0	2	0



注意，现在有三组不等价的键，而且 x 和 y 轴的位置必须与特征标表所指的相符，即 σ_v 必须与坐标轴相重合。

$$\Gamma_\sigma^{轴向} = A_1$$
$$\Gamma_\sigma^{上部} = A_1 + B_2 + E$$
$$\Gamma_\sigma^{下部} = A_1 + B_1 + E$$

查看 C_{4v}特征标表可知，有三个 A_1 轨道（s，p_z，d_{z^2}），一个 B_1 轨道（$d_{x^2-y^2}$），一个 B_2 轨道（d_{xy}）和两组 E 轨道（p_x，p_y；d_{xz}，d_{yz}）。因此，最后结果与把戴帽的外形看成不戴帽外形的“微扰”而得到的结果完全符合。

对于三戴帽三角棱柱体，我们利用 D_{3h}群。九个键显然分属两个组，即指向棱柱体角顶的一组（p）和指向帽顶的一组（c）。

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σh	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma\sigma^{总和}$	9	0	1	3	0	3
$\Gamma\sigma^{p}$	6	0	0	0	0	2
$\Gamma\sigma^{c}$	3	0	1	3	0	1

$$\Gamma\sigma^{p}=A'_1+A''_2+E'+E''$$
$$\Gamma\sigma^{c}=A_1'+E'$$

查看特征标表可知，合适的轨道为

A'_1：s，d_{z^2}

A''_2：p_z

E'：$(p_x,\ p_z)$，$(d_{x^2-y^2},\ d_{xy})$

E''：$(d_{xz},\ d_{yz})$

此外，可以利用 sp^3d^5 杂化形成全组的键。

8.6　首先求出平面型 C_4H_6 基团上的 π 分子轨道，其完全的对称性是 D_{3h}，但在 $C_4H_6Fe(CO)_3$ 中将约化成不高于 C_{3v}。为了实用的目的，可以利用 C_3 对称性来处理，以便得到所希望的信息。从外面的三个 $p\pi$ 轨道得到常见形式的 A 和 E 分子轨道（见环丙烯基）

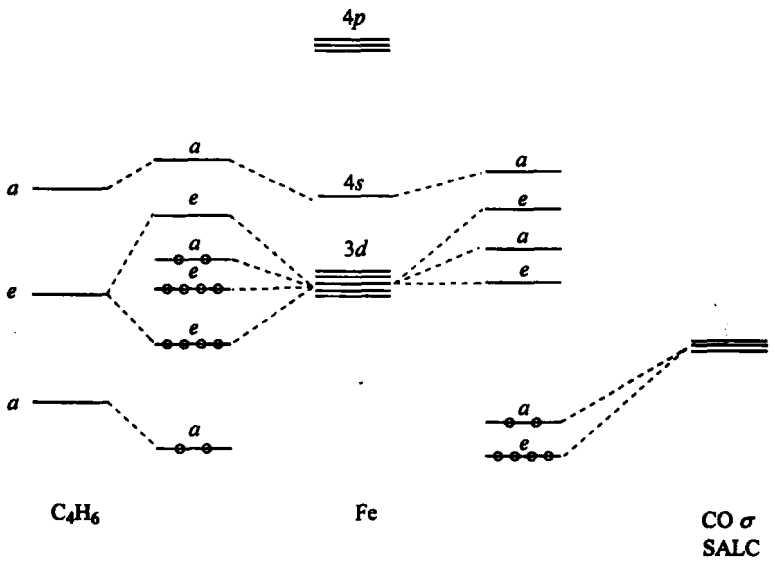
$$\psi_A^0=\frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3)\qquad E=0$$

$$\psi_E^0=\left\{\begin{array}{l}\frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3)\\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2-\varphi_3)\end{array}\right\}\qquad E=0$$

把能量定为等于 0 是因为在任意一对这些规道之间不存在直接的成键作用（或如此假定）。内部碳原子的 $p\pi$ 轨道具有 A 对称性，其能量为 0。整个 C_4H_6 单元的 A 分子轨道的久期方程为

$$\begin{vmatrix}-E & \sqrt{3}\beta\\ \sqrt{3}\beta & -E\end{vmatrix}=0$$
$$E^2-3\beta^2=0$$
$$E=\pm\sqrt{3}\beta$$

现在按照处理 $(C_6H_6)Cr(CO)_3$时使用过的同样方法继续进行（虽然此处对称性讨论可以是严格的）。结果在下面的定性能级图中给出。注意，不考虑 C_4H_6 基团对于 $Fe(CO)_3$ 基团的转动关系可以得到相同的定性能级图。气相电子衍射显示出交错的关系（参阅 A. Almenningen，A. Haaland，K. Wahl，*Acta Chem. Scand.* **1969**，*23*，1145）。



第九章

9.1 首先取直积 $t_{2g}\times t_{2g}$并列出所得的态及其可能的多重度，然后在下面列出当对称性降低成 C_{2v}时，O_h 对称中的每一个态的分裂

A_{1g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}
1	1	1	1
1	1	3	1
3	3	1	1
A_1	A_1	A_2	A_1
	A_2	B_1	B_1
		B_2	B_2

由于 t_{2g}在 C_{2v}中变为 $a_1+b_1+b_2$，下一步取下面六个直积：

$$a_1\times a_1=A_1$$
$$a_1\times b_1=B_1$$
$$a_1\times b_2=B_2$$
$$b_1\times b_1=A_1$$
$$b_1\times b_2=A_2$$
$$b_2\times b_2=A_1$$

所有的 A_1 态必定是$^1A_1$，因为它们都是把两个电子放到同一轨道而产生的。按照在 O_h中有$^1A_{1g}$，^1E_g和$^1T_{2g}$态因而有$^3T_{1g}$的要求，问题就完全解决了。

9.2 对于 T_d 我们还有两个有关自旋多重度的指认问题要作。对于 e^2 组态我们有如下两种可能：

$$\left.\begin{array}{ccc} A_1 & A_2 & E \\ 3 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \end{array}\right\} \text{可能的自旋多重度}$$

$$\begin{array}{ccc} A_1 & A_2 & A_1 \\ & & A_2 \end{array}$$

可以选择 C_{2v} 为较低对称性，这导致如下所示的 T_d 对称性的各个态，对于 C_{2v} 中个别轨道的直积表示为：

$$a_1 \times a_1 = A_1$$
$$a_1 \times a_2 = A_2$$
$$a_2 \times a_2 = A_1$$

所以两个 A_1 态必定是 $^1A_1$，因为它们是由双占据的轨道产生的，对于由 e^2 产生的态的自旋多重度问题的解是 $^1A_1$，$^3A_2$，^1E。

对于 $t_2{}^2$ 问题，严格的考虑可简要地总结如下：

由 $t_2 \times t_2$ 产生的态　　A_1　E　T_1　T_2

$$\text{可能的自旋多重度指认}\left\{\begin{array}{cccc} 1 & 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 3 & 1 \\ 3 & 3 & 1 & 1 \end{array}\right.$$

$$C_{2v}\text{中相应的表示}\left\{\begin{array}{cccc} A_1 & A_1 & A_2 & A_1 \\ & A_2 & B_1 & B_1 \\ & & B_2 & B_2 \end{array}\right.$$

显然，此处的解与上面讨论过的 9.1 题中的解完全一致。

9.3 我们可以把反式 $[Coen_2Cl_2]^+$ 的对称性理想化为 D_{4h}。特征标表告诉我们 R_z 属于 A_{2g} 表示，而 (R_x, R_y) 属于 E_g 表示。我们应当想一想三种电子跃迁，即从基态 ^1A_g 到对称性为 A_{2g}，B_{2g} 和 E_g 等激发态的跃迁的活性，是否由于磁偶极机理的结果。实际上我们是问，相应的积分，即 $\int\psi_e' R_z \psi_e d\tau$ 和 $\int\psi_e'(R_x, R_y)\psi_e d\tau$ 是否非零。这意味着，被积函数的对称性的直积必须是 A_{1g} 表示，或包含 A_{1g} 表示。

由于基态属于 A_{1g} 对称性，我们问，任何激发态的对称性是否给出 R_z 或 (R_x, R_y) 的合适的直积，结果如下：

对于 R_z：

$$A_{2g} \times A_{2g} = A_{1g}$$
$$A_{2g} \times B_{2g} = B_{1g}$$
$$A_{2g} \times E_g = E_g$$

对于(R_x, R_y)：

$$E_g \times A_{2g} = E_g$$
$$E_g \times B_{2g} = E_g$$
$$E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$$

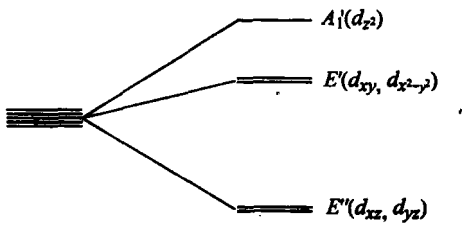
由此我们得到概括在下表中的选律：

跃 迁	磁偏振		观察到的偏振	
	z	x, y	z	x, y
$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	允许	禁阻	无	有
$A_{1g} \rightarrow B_{2g}$	禁阻	禁阻	有	有
$A_{1g} \rightarrow E$	禁阻	允许	有	有

读者如参阅 9.6 节中有关指认观察到的能带的讨论就会明白，这些预测与观察到的几乎全不相符（实际上，对于跃迁 $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$完全颠倒了），这只有振动-电子机理才是令人满意的。

9.4 如 D_{3h}特征标表所示，d 轨道包含如下表示：$d_{z^2}(A'_1)$，d_{xy}，$d_{x^2-y^2}(E')$ 和 d_{xz}，$d_{yz}(E'')$。

根据纯晶体场模型，d_{z^2}轨道应是最高的，因为它在 z 和 x，y 方向上都有振幅。d_{xz}和 d_{yz} 轨道未直接指向任何配体因而位于最低处。因此，能级分裂图有如下定性特征：



9.5 能级图最左边是从与图 9.3 和 9.4 中所示的自由离子态相同的排列开始。它们分裂成的态可按照表 9.3 中给出的 O_h 的结果并利用附录 Ⅰ B 中的相关表来辨认。

最右边，在强场限制下有一组根据不同方法得到的组态，电子可以占据（d_{xy}，$d_{x^2-y^2}$）轨道（$1e_g$），d_{z^2}轨道（a_{1g}）和（d_{xz}，d_{yz}）轨道（$2e_g$）。从假定的能量差看来可能的组态的能量次序是明确的。此外，直积允许我们得到如下结果：

相对能量

0	$1e_g \times 1e_g = {}^3A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^1E_g$ 或 ${}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g$
E_2	$1e_g \times a_{1g} = {}^1E_g + {}^3E_g$
$2E_2$	$a_{1g} \times a_{1g} = {}^1A_{1g}$
$4E_2$	$1e_g \times 2e_g = {}^1A_{1g} + {}^3A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g + {}^3E_g$

$5E_2$　　$a_{1g}\times 2e_g={}^1E_g+{}^3E_g$

$6E_2$　　$2e_g\times 2e_g={}^3A_{1g}+{}^1A_{2g}+{}^1E_g$　或　${}^1A_{1g}+{}^3A_{1g}+{}^1E_g$

只有一种模糊不清的自旋多重度需要加以分辨，虽然它发生了两次。我们可以通过把 C_{2v} 变成 D_{3d} 的子群来使用降低对称性方法。按照通常的安排，我们有：

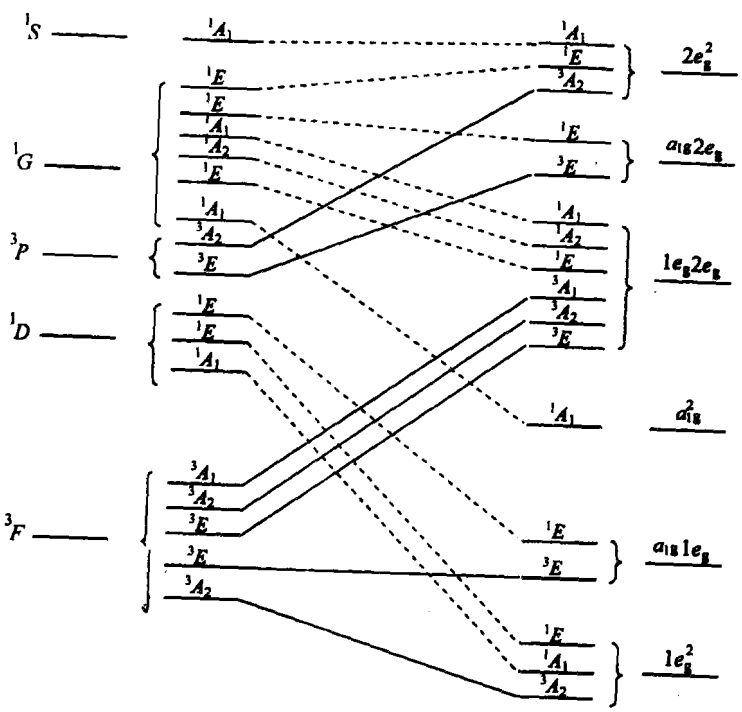
$e_g\times e_g=$	A_{1g}	+	A_{2g}	+	E_g
可能的自旋	3		1		1
	1		3		1
C_{2v}表示	A_1		A_2		A_1
					A_2

其在 C_{2v} 中的直积是

$$a_1\times a_1={}^1A_1$$
$$a_2\times a_2={}^1A_1$$
$$a_1\times a_2={}^1A_2+{}^3A_2$$

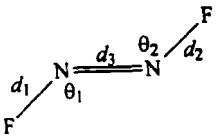
它表明在 D_{3d} 中的正确指认是 ${}^1A_{1g}+{}^3A_{2g}+{}^1E_g$。

现在我们可以画出连接线，从而得到下面的能级图。



第十章

10.1 对于平面内振动起作用的内坐标是三个键长和两个角：



分子属于点群 C_2h，z 轴垂直于分子平面。

振动的对称类型可如下确定：

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	
Δd_1，Δd_3	2	0	0	2	$=A_g+B_u$
$\Delta\theta_1$，$\Delta\theta_2$	2	0	0	2	$=A_g+B_u$
Δd_3	1	1	1	1	$=A_g$

通过观察显然可知，对称坐标是

$$A_g:\ S_1=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1+\Delta d_2)$$

$$S_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\theta_1+\Delta\theta_2)$$

$$S_3=\Delta d_3$$

$$B_u:\ S_4=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1-\Delta d_2)$$

$$S_5=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\theta_1-\Delta\theta_2)$$

这样一来对于 A_g 正则方式有 3×3 矩阵，对于 B_u 正则方式有 2×2 矩阵。我们将使用下列 **f** 矩阵，其中包括 Δd_1 与 Δd_2，Δd_1、Δd_2 与 Δd_3 以及 $\Delta\theta_1$ 与 $\Delta\theta_2$的相互作用力常数。

	Δd_1	Δd_2	Δd_3	$\Delta\theta_1$	$\Delta\theta_2$
Δd_1	f_{NF}	$f_{NF,NF}$	$f_{NF,NN}$	0	0
Δd_2	$f_{NF,NF}$	f_{NF}	$f_{NF,NN}$	0	0
Δd_3	$f_{NF,NN}$	$f_{NF,NN}$	f_{NN}	0	0
$\Delta\theta_1$	0	0	0	f_θ	$f_{\theta\theta'}$
$\Delta\theta_2$	0	0	0	$f_{\theta\theta'}$	f_θ

建立在上面的对称坐标的 **U** 矩阵是：

	d_1	d_2	d_3	θ_1	θ_2
S_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0
S_2	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
S_3	0	0	1	0	0
S_4	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	0
S_5	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

为求得 F 矩阵必须完成 UfU′变换。让我们从 fU′开始，其中

$$\mathbf{U}'=\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

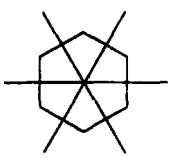
$$\mathbf{fU}'=\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF}}+\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF,NF}} & 0 & f_{\mathrm{NF,NN}} & \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF}}-\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF,NF}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF,NF}}+\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF}} & 0 & f_{\mathrm{NF,NN}} & \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF,NF}}-\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF,NN}}+\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF,NN}} & 0 & f_{\mathrm{NN}} & \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF,NN}}-\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\mathrm{NF,NN}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\theta}+\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\theta\theta'} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\theta}-\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\theta\theta'} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\theta}+\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\theta\theta'} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}f_{\theta\theta'}-\frac{1}{\sqrt{2}}f_{\theta} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{UfU'}=\begin{bmatrix} f_{NF}+f_{NF,NF} & 0 & \frac{2}{\sqrt{2}}f_{NF,NN} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\theta}+f_{\theta\theta'} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{2}}f_{NF,NN} & 0 & f_{NN} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_{NF}-f_{NF,NF} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_{\theta}-f_{\theta\theta'} \end{bmatrix}$$

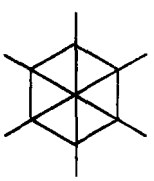
10.2 (a)为求得所有真振动的对称性类型，首先对每个原子(总共 36 个)使用一组 x,y,z 位移向量，给出一个表示，如对于 Γ_T 所示：

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	δ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_t	36	0	0	0	−4	0	0	0	0	12	0	4
Γ_{CH}	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2
Γ_{CC}	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
Γ_{δ}	6	0	0	0	−2	0	0	0	0	−6	0	2

应当指出，我们已经如下选择了 C_2'，C_2''，σ_v 和 σ_d 等操作：



C_2'' 和 σ_d



C_2' 和 σ_v

约化 Γ_t，得

$$\Gamma_t=2A_{1g}+2A_{2g}+2B_{2g}+2E_{1g}+4E_{2g}+2A_{2u}+2B_{1u}+2B_{2u}+4E_{1u}+2E_{2u}$$

查阅特征标表表明，$A_{2g}+E_{1g}+A_{2u}+E_{1u}$起因于平动和转动，因此它们必须从名单中除去以便得到真振动。

(b)直接查阅特征标表可得出真振动的活性。z 或(x,y)所属的表示是红外活性的，而二次函数所属于的表示是拉曼活性的，其余无活性。对于苯的结果是：

红外活性： $A_{2u}+3E_{1u}$

拉曼活性： $2A_{1g}+E_{1g}+4E_{2g}$

无活性：　$A_{2g}+2B_{2g}+2B_{1u}+2B_{2u}+2E_{2u}$

(c)平面内振动只能属于对 σ_h 是对称的表示，即 A_{1g}，A_{2g}，E_{2g}，B_{1u}，B_{2u}和 E_{1u}。为了寻求哪一个能包含 C—H 伸缩，我们去找由六个 C—H 键形成基的表示。在上面的表中它用 Γ_{CH}表示。它可约化为：

$$\Gamma_{CH}=A_{1g}+E_{2g}+B_{1u}+E_{1u}$$

同样，对于 C—C 伸缩，根据已经给出的表示我们有

$$\Gamma_{CC}=A_{1g}+E_{2g}+B_{2u}+E_{1u}$$

其余的平面内的正则方式，即 $A_{2g}+2E_{2g}+B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}$必须与平面内的角度弯曲相符。注意，虽然有 18 个平面内的角，但没有 18 个独立的平面内的振动，因为有很多角的大小在其他角的大小选定后就被固定了。这种情况下有些坐标是多余的，在环状体系中比较常见。但此处我们不再详细讨论。

(d)取每个 C—H 键向上弯出平面作为六维表示的基，所得结果在上面的表中给出为 Γ_δ，它约化为

$$\Gamma_\delta=B_{2g}+E_{1g}+A_{2u}+E_{2u}$$

(e)可以利用投影算符把从 $r_{CH}^{(1)}$到 $r_{CH}^{(6)}$等六个 C—H 键伸缩安排成适当的对称坐标(SALC)。对两个非简并的键伸缩通过观察很容易写出。A_{1g} SALC 对每个操作必须是对称的，它只能被

$$S_{CH}^{A_{1g}}=\frac{1}{\sqrt{6}}(r_1+r_2+r_3+r_4+r_5+r_6)$$

满足，几乎同样容易看到，B_{1u} SALC 应当是

$$S_{CH}^{B_{1u}}=\frac{1}{\sqrt{6}}(r_1-r_2+r_3-r_4+r_5-r_6)$$

为求各对 E_{2g}和 E_{1u}，只利用 C_6 群对称性求 E_1 和 E_2 表示可以节约时间。这样将能准确地求出我们已经得到的苯的 E_1 和 $E_2\pi$ 分子轨道表达式(105 页)。

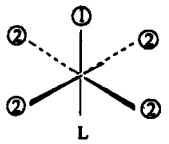
10.3 在每种情况下第一步都是利用分子对称性确定振动的对称类型。一组 C—O 键用作表示的基。把表示约化后，可以直接从特征标表得出每种类型的活性 (IR—红外活性，R—拉曼活性)。这些结果在下面给出。在所有 CO 都不等价的情况下，两种类型用 1 和 2 表示。

$M(CO)_6$: O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_d$
Γ_{CO}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

$$\Gamma_{CO}=A_{1g}(R)+E_g(R)+T_{1u}(IR)$$

我们将求出 $ML(CO)_5$ 的久期方程。把唯一的 C—O 键称为 r_1，其余的称为 r_2～r_5。

$ML(CO)_5$:

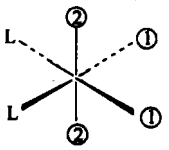


C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	4	0	0	2	0

$\Gamma_1 = A_1(R, IR)$

$\Gamma_2 = A_1(R, IR) + B_1(R) + E(R, IR)$

顺式 $ML_2(CO)_4$:

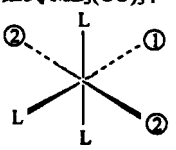


C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'
Γ_1	2	0	2	0
Γ_2	2	0	0	2

$\Gamma_1 = A_1(R, IR) + B_1(R, IR)$

$\Gamma_2 = A_1(R, IR) + B_2(R, IR)$

经式 $ML_3(CO)_3$:



C_{2v}	E	C_2	σ	σ'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	2	0	2	0

$\Gamma_1 = A_1(R, IR)$

$\Gamma_2 = A_1(R, IR) + B_2(R, IR)$

面式 $ML_3(CO)_3$:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

$\Gamma = A_1(R, IR) + E(R, IR)$

对称性坐标是适当的 SALC，它们用 r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 为基组，利用第六章和第十章的方法得到它们是如下 **U** 矩阵中的表示，从 **U** 矩阵可以直接得到 **U′** 矩阵：

	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
S_1	1	0	0	0	0
S_2	0	1/2	1/2	1/2	1/2
S_3	0	1/2	−1/2	1/2	−1/2
S_4	0	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	0
S_5	0	0	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$

然后写出 **f** 和 **g** 矩阵并完成必要的相似变换而得到 **F** 和 **G** 矩阵

$$\mathbf{f}\text{ 矩阵：}\begin{bmatrix} k_1 & k_i & k_i & k_i & k_i \\ k_i & k_2 & k_i & 2k_i & k_i \\ k_i & k_i & k_2 & k_i & 2k_i \\ k_i & 2k_i & k_i & k_2 & k_i \\ k_i & k_i & 2k_i & k_i & k_2 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{g}\text{ 矩阵：}\begin{bmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

此处 $\mu=\dfrac{M_C+M_O}{M_CM_O}=\dfrac{1}{M_C}+\dfrac{1}{M_O}$

$$\mathbf{UfU'}=\begin{bmatrix} k_i & 2k_i & 0 & 0 & 0 \\ 2k_i & k_2+4k_i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_2-2k_i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_2-2k_i \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{UgU'}=\begin{bmatrix} \mu & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix}$$

现在对每个对称类型写出相应的久期方程：

$$A_1:\ \begin{bmatrix} k_1 & 2k_i \\ 2k_i & k_2+4k_i \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \mu & 0 \\ 0 & \mu \end{bmatrix}-\begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix}=$$

$$\begin{vmatrix} \mu k_1-\lambda & 2\mu k_i \\ 2\mu k_i & \mu(k_2+4k_i)-\lambda \end{vmatrix}=0$$

B_2：$\mu k_2-\lambda=0$

E：$\mu(k_2-2k_i)-\lambda=0$

用同样的方法求得其他情况的久期方程如下：

$M(CO)_6$ A_{1g}: $\mu(k+6k_i)-\lambda=0$

E_g: $\mu k-\lambda=0$

T_{1u}: $\mu(k-2k_i)-\lambda=0$

顺式 $ML_2(CO)_4$ A_1: $\begin{vmatrix} \mu(k_2+2k_i)-\lambda & 2\mu k_i \\ 2\mu k_i & \mu(k_1+k_i)-\lambda \end{vmatrix}=0$

B_1: $\mu(k_2-2k_i)-\lambda=0$

B_2: $\mu(k_1-k_i)-\lambda=0$

经式 $ML_3(CO)_3$ A_1: $\begin{vmatrix} \mu k_1-\lambda & \sqrt{2}\,\mu k_i \\ \sqrt{2}\,\mu k_i & \mu(k_2+2k_i)-\lambda \end{vmatrix}=0$

B_1: $\mu(k_2-2k_i)-\lambda=0$

面式 $ML_3(CO)_3$ A_1: $\mu(k+2k_i)-\lambda=0$

E: $\mu(k-k_i)-\lambda=0$

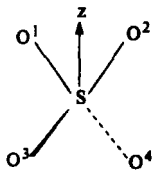
10.4 具有 T_d 对称性的 SO_4^{2-} 离子有一组与甲烷的 C—H 伸缩相当的 S—O 伸缩，即它们属于 A_1 和 T_2 对称。A_1 伸缩只是拉曼活性的，而 T_2 正则方式既是红外活性又是拉曼活性的。

给金属原子加上一个 O 原子将对称性降低成 C_{3v}。实际上，如果 M—S—O 角不是 180°，实际的对称性还要低一些，但事实上它是 C_{3v}。与此类似，当 SO_4^{2-} 离子通过三个氧原子配位时，对称性是 C_{3v}。在每种情况下有一个唯一的 S—O 键（1）和一组三个等价的键（2，3，4）。它们形成如下表示：

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
Γ_1	1	1	1	A_1
$\Gamma_{2,3,4}$	3	0	1	A_1+E

A_1 和 E 振动都既是红外活性，又是拉曼活性的。

其余两种情况包含 T_d 对称性约化为 C_{2v} 并把四个 S—O 键分成两组，每组两个。由于这两组键在相互垂直的平面中，它们不能导致相同的表示，如下图所示，



取纸面为 $\sigma(xz)$ 面

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma'(yz)$
Γ_{12}	2	0	0	2
Γ_{34}	2	0	2	0

$\Gamma_{12}=A_1+B_2$　　(皆为 R, IR 活性)
$\Gamma_{34}=A_1+B_1$　　(皆为 R, IR 活性)

第十一章

11.1　见正文 263—266 页

11.2　见正文 263，264 页

11.3　(a) *Cmm*　(b) *pg*　(c) *p*4　(d) *p*31*m*　(e) *pmg*　(f) *p*4*g*
(g) *cm*　(h) *pgg*　(i) *p*4*m*

11.4　见 282 页

11.5　在角顶、所有棱边的中点、所有面的中心和晶胞中心。有八个不同的反演中心（即不能通过晶格平移互相关联）。

11.6　矩阵使 z 坐标沿唯一轴（c）方向保持不变并将 x 和 y 移至 $(x+y)/2$ 和 $(x-y)/2$。因此，矩阵方程为：

$$\begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} (x+y)/2 \\ (x-y)/2 \\ z \end{bmatrix}$$

11.7　如果按照提示去考虑，将会发现点在晶格上半部分的分布与在下半部分的分布相同，这意味着真实的单胞只有一半高度，因而属于空间群 *Pba*2。

11.8　在 *Cmm*2 中加心是加在面（C）上，镜面与二重轴都与之垂直，而在 *Amm*2 中，加心是加在与这些对称元素平行的一个面上。

11.9　$Pn\bar{3}m$(等轴)；$P\bar{3}_221$(三方—六方)；$P\bar{4}2_1m$(四方)；*Ccca*(正交)；*P*2/*n*（单斜）；*Pcmb*(正交)；*I*4/*mmm*(四方)；*Amam*(正交)。

11.10 $Pbc2_1$和$Pbcm$：不可区分。由b滑移和c滑移引起的消光为$0kl$，$k=2n+1$和$h0l$，$l=2n+1$。螺旋消光$00l$，$l=2n+1$被c滑移消光覆盖。

$Pcca$：$0kl$，$l=2n+1$；$h0l$，$l=2n+1$；$hk0$，$h=2n+1$。

$Cmca$和$C2cb$：不可区分。使用垂直于c轴a滑移或b滑移实际上没有区别，除非只标记一个轴。因此我们可以比较$Cmca$和$C2ca$。由于唯一不同的是用2代替m，消光必须相同。C加心引起消光hkl，$h+k=2n+1$。只有两个滑移要求$h0l$，$l=2n+1$和$hk0$，$h=2n+1$。但由于加心条件的缘故，这些限制显得有些严格。对于$h0l$，h必须也是偶数（因为k是偶数），因此我们有$h0l$，h，$l=2n+1$。同样，只替换$hk0$，$h=2n+1$我们有h，$k=2n+1$。

$Pbcm$：$0kl$，$k=2n+1$；$h0l$，$l=2n+1$

$I4/mcm$：$h+k+l=2n+1$。只对于c滑移我们预期$h0l$，$l\neq 2n+1$，但由于加心消光它变成$h0l$，h，$l=2n+1$。

$F222$：根据面加心我们有$h+k$，$h+l$，$k+l=2n+1$。这包含了所有更小的类，其中包括零，因为零是偶数，例如：$0kl$，k，$l=2n+1$；$h00$，$h=2n+1$①，等等。

（刘春万 译）

① 原著误为h+2n+1——译者注

英中文人名对照表

Abelian 阿贝尔
Alder 阿耳德
Ballhausen 巴耳豪森
Bethe 贝特
Bragg 布拉格
Bravais 布拉维
Brown 布朗
Cope 科伯
Coulson 柯耳逊
Cramer 克拉姆
Cross 克罗斯
Decius 德修斯
Dewar 杜瓦
Diels 狄耳斯
Dyatkina 加特金娜
Fermi 费米
Friedel 伏雷德尔
Hamilton 哈密顿
Herman 赫尔曼
Hermite 厄米特
Herzberg 赫兹堡
Hoffmann 霍夫曼
Hornig 霍尼格
Hückel 休克尔
Hund 洪特
Jahn 尧翰
Kekulé 凯库勒
Kramer 克雷默
Laue 劳厄
Moffitt 莫菲特
Moore 穆尔
Mulliken 慕利肯
Orgel 欧格耳
Pauli 泡利
Pauling 鲍林
Plato 柏拉图
Platt 普拉特
Raman 拉曼
Rieka 李克
Russell 罗索
Saunders 桑德斯
Schoenflies 熊夫里
Shustorovich 舒斯托罗维奇
Slater 斯雷特
Sugano 菅野
Tanabe 田边
Teller 泰勒
Van Vleck 范夫利克
Vedder 维德
Wade 魏特
Wilson 威耳逊
Woodward 伍德瓦德
Yamada 山田
Wyckoff 魏科夫

内 容 索 引

一 画

二 画

三 画

四 画

五 画

六 画

七 画

八 画

九 画

十 画

十一 画

十二 画

十三 画

十四 画

十七 画

（刘春万 编译）