

[美] F. A. 科顿 著

群论在化学中的应用

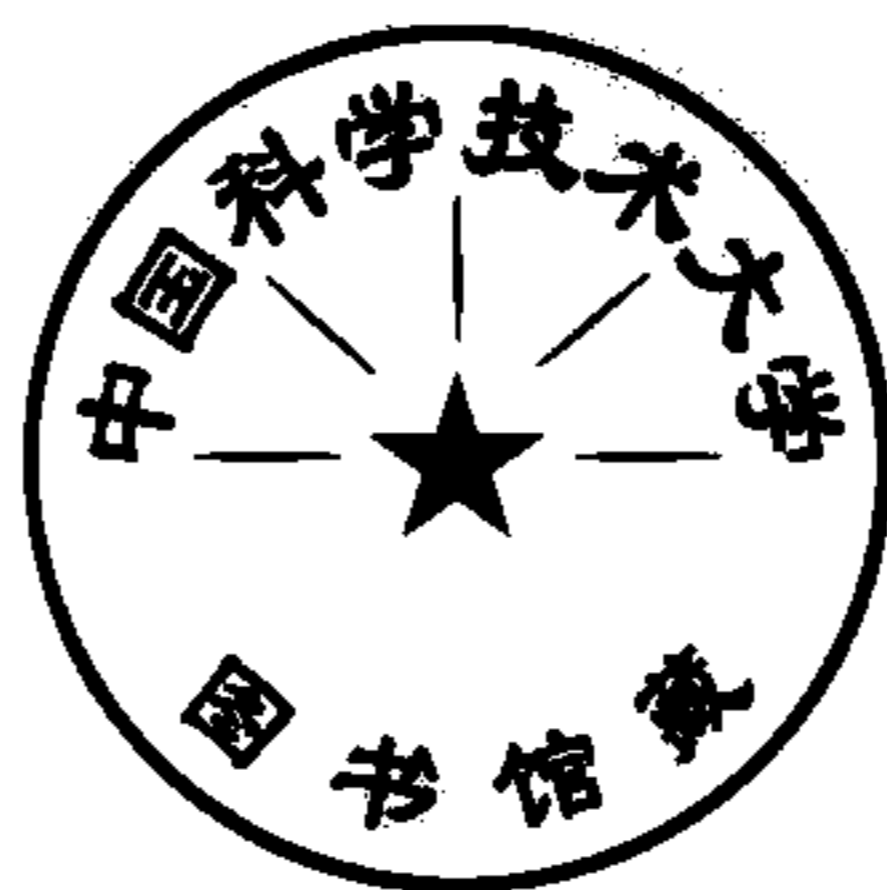
科学出版社

群论在化学中的应用

〔美〕F. A. 科顿 著

刘春万 游效曾 赖伍江 译

刘若庄 江元生 等校



科学出版社

1975

内 容 简 介

本书较全面地介绍了群论在化学中的应用。作者采用深入浅出的处理方法，较多地使用直观模型，避免数学推导，力图使抽象的对称性概念能较易地为化学工作者所掌握。由于近年来，量子化学理论在各实验化学领域中得到了广泛的应用，本书为化学工作者提供了一本自学和入门的参考书。

全书分为三部分，第一部分讲群论的基本原理，重点介绍了群的基本概念，群表示理论和投影算符方法。第二部分讲应用，介绍了群论在分子结构主要领域——分子轨道理论、杂化理论、配位场理论和分子振动光谱理论中的应用。取材比较新颖且实用。第三部分是附录。

本书对象是大学化学系高年级学生以及从事化学教学和科研的工作人员。

F. Albert Cotton

CHEMICAL APPLICATIONS OF GROUP THEORY

Wiley, 1971

群论在化学中的应用

〔美〕F. A. 科顿 著
刘春万 游效曾 赖伍江 译
刘若庄、江元生 等校

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1975年9月第一版 开本：850×1168 1/32
1975年9月第一次印刷 印张：12 1/2
印数：0001—10,660 字数：328,000

统一书号：13031·302

本社书号：469·13—4

定价：1.55 元

译 者 的 话

群论是从实践中发展起来的一门比较抽象的数学，但把它的基本理论与物质结构的具体对称性相结合之后，群论就成为研究物质微粒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。由于自然科学各学科彼此间的交叉、渗透，在近代化学领域内，研究化学键理论和分子动力学，应用各种波谱技术等方面，群论已成为重要的工具。

本书译自原著者在 1963 年第一版的基础上修改、充实后的第二版，主要讲述群论在化学中的应用。全书分为原理、应用和附录三大部分。作为一本入门书，其特点是通俗易懂，避免了不必要的烦琐的数学推导，并结合实例进行讨论，对问题的叙述比较具体。每章后面附有习题，便于初学者学习和掌握。显然，本书内容不可能面面俱到，在叙述方面只是初步的和概括性的。

我们遵照伟大领袖毛主席关于“**洋为中用**”的教导，将本书译出，供有关化学工作者和工农兵学员参考。由于译者思想水平和理论水平所限，我们诚恳地希望读者对译文错误和不妥之处提出批评和指正。

1101013

51.458

1(2)

目 录

第一部分 原 理

第一章 绪论	1
第二章 群论的定义和定理	4
2.1 群的定义	4
2.2 群的几个例子	6
2.3 子群	10
2.4 类	11
习题	13
第三章 分子对称性和对称群	15
3.1 通论	15
3.2 对称元素和对称操作	15
3.3 对称面和反映	17
3.4 反演中心	20
3.5 真轴和真转动	21
3.6 非真轴和非真转动	25
3.7 对称操作的乘积	28
3.8 等价对称元素和等价原子	31
3.9 对称元素和对称操作之间的一般关系	32
3.10 对称元素和旋光异构	34
3.11 对称点群	35
3.12 多重高阶轴的对称性	40
3.13 分子对称性的系统分类法	47
3.14 实例	49
3.15 对称操作的类	54
习题	58

第四章 群的表示	62
4.1 矩阵和向量的一些性质	62
4.2 群的表示	75
4.3 “广义正交定理”及其推论	78
4.4 特征标表	86
4.5 循环群的表示	89
习题	93
第五章 群论和量子力学	94
5.1 波函数作为不可约表示的基	94
5.2 直积	99
5.3 非零矩阵元的检验	102
习题	105
第六章 对称性匹配的线性组合	106
6.1 引言	106
6.2 投影算符	106
6.3 一些实例	113
习题	121

第二部分 应用

第七章 分子轨道理论的对称性课题	122
7.1 一般原理	122
7.2 对称性分解久期方程	129
7.3 碳环体系	132
7.4 更普遍的 LCAO-MO π 成键情况	148
7.5 一个实例: 萘	161
7.6 萘的电子激发作用: 选择定则和组态相互作用	167
7.7 三中心成键	171
7.8 环合反应的对称性“选择定则”	179
习题	193

第八章	AB_n型分子的杂化轨道和分子轨道	195
8.1	引言	195
8.2	原子轨道的变换性质	195
8.3	σ 轨道的杂化方案	200
8.4	π 成键的杂化方案	206
8.5	杂化轨道作为原子轨道的线性组合	214
8.6	AB _n 型分子的分子轨道理论	219
8.7	分子轨道和杂化处理的关系	224
8.8	正八面体和四面体分子的分子轨道	226
8.9	金属夹心化合物的分子轨道	230
	习题	242
第九章	配位场理论	244
9.1	引言	244
9.2	自由原子和离子的电子结构	245
9.3	在化学环境中能级和谱项的分裂	251
9.4	能级图的构造	257
9.5	轨道能级的估计	275
9.6	选择定则和偏振作用	283
9.7	双值群	292
	习题	298
第十章	分子振动	299
10.1	引言	299
10.2	正则振动的对称性	299
10.3	确定正则方式的对称类型	304
10.4	特定的内坐标对正则方式的贡献	311
10.5	如何计算力常数: F 和 G 矩阵法	314
10.6	关于基频振动跃迁的选择定则	322
10.7	实例	325
10.8	几个重要的特殊效应	335
	习题	344

第三部分 附录

附录 I	晶体点群、极射赤面投影和国际符号(赫尔曼-马琴符号).....	346
附录 II	行列式的展开和逆矩阵	351
附录 III	A. 化学上重要对称群的特征标表.....	355
	B. O_h 群的相关表	371
附录 IV	关于 β 积分的说明	371
附录 V	f 轨道的形状	373
附录 VI	半经验分子轨道的实例计算:用推广的休克尔法计算 BF_3	375
附录 VII	一些双值群的特征标表	380
附录 VIII	g 矩阵元	381
附录 IX	参考文献	384
	英中文人名对照表	387
	内容索引	388

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一切。今天，化学已成为一个巨大的课题。为了进行缜密和有成效的实验，就必须懂得如此大量的描述性化学知识以及有关实验技术的知识，以致没有时间再去精通化学理论了。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，这已经是属于专门人材的范畴了。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，了解象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。

如何训练化学专业学生以及我们自己的问题，就是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：“超过了这个限度我没有时间或兴趣去搞了”呢？这个问题的答案当然与实验工作的领域有关而且是因人而异的。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。

如象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回答。然而,只由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,但是只有经过计算或测量我们才能决定能量的差别有多大。还有,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中应用的四个主要领域各选择一个例子。第七章讨论了分子轨道的对称性,其中着重讨论了不饱和碳氢化合物的 π 分子轨道,但也处理了其他体系。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)。在第八章中解释了构成杂化轨道的方法,概述了适用于 AB_n 型分子的分子轨道法,并探讨了这两种处理方法之间的关系。

在第九章中,从对称性角度讨论了用以处理络合物内部轨道的晶体场和配位场理论的主要方面。最后,在第十章中还说明了,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系,不能由对称性预测。然而,本书详细地介绍了一种办法,即利用对称性的一些限制以确立计算中所要求的方程(按最可解的 FG 矩阵法形式)。

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,对讨论加以人为的限制也是不合适的。因此,在讨论分子轨道这一章中,自然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,即还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.引入一些定量的概念到配位场理论中去看来也是有好处的.

必需假定读者预先对量子理论的基本概念有一定程度的了解.希望读者一般地知道什么是波动力学、哈密顿算符的意义、波函数的物理意义等等,但是没有假定读者具有详尽的数学知识.即使一本象柯耳逊的《原子价》这种比较定性的书的内容就够了,当然,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章,叙述了应用.第一部分的材料是按连续阅读的形式写的.即每一章是有意识地建立在前面各章所讲的材料之上的.而第二部分虽然每一章都和第一部分中所有材料有关,但是和第二部分中其他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;这种安排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;或者虽然都选用它们,但和本书所选用的次序可以有所不同.

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 为第二部分中四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 刘若庄校]

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,或赋予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”借以避免不必要的甚或是不正确的含义。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 $3 \times 6 = 6 \times 3$ 。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 或 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

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

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:

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

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

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

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

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

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

这证明了上述法则。

2.2 群的几个例子

群可以是有限的或无限的, 即它们可以包含有限或无限个数的元素。我们所要研究的对称群绝大部分是有限的, 只有两个是无限的, 这就是线型分子所可能属于的群。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) \times (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, 也不可能有任何两个列是全同的. 因此每一个行和每一个列都是群元素的重新排列的表.

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

$$EA_n, A_2A_n, \dots, A_nA_n, \dots, A_hA_n$$

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.

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 $AA = B$ 就是 $AA = E$. 假若 $AA = E$, 则 $BB = E$, 我们可以把表增加为

	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>A</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	
<i>B</i>	<i>B</i>		<i>E</i>

但以后我们不能进一步做下去，因为为了完成最后一列和最后一行，我们必须分别地承认 $BA = A$ 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	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>A</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>E</i>
<i>B</i>	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>A</i>

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 $AB (= AAA) = E$ 。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 ， $X^n X^m = X^m X^n$ 。

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

$$\begin{aligned} X &= A & X^3 &= C \\ X^2 &= B & X^4 &= E \end{aligned}$$

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

存在第二种 G_4 群, 即 $G_4^{(2)}$ 是很明显的. 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.

把证明只存在一个五阶群留作一个习题. 同样, 系统地研究

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 $G_4^{(1)}$ 表中的 B , 如此我们并未创造出不同的 G_4 . 我们只不过是交换了相应的一些群元素的符号.

六阶群的各种可能性也留作一个习题。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.

$G_6^{(1)}$	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 $G_6^{(1)}$ 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 $G_6^{(1)}$ 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. 换句话说, $h/g = k$, k 是某个整数.

证明: 假设一组 g 个元素 $A_1, A_2, A_3, \dots, A_g$ 组成一个子群. 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, \dots, 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, \dots, 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 的群元素, 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 $3g$. 但是我们终究必能达到那种情况, 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.

(i) 每个元素与其自身共轭. 这意味着, 若我们选任意一个元素 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.

(ii) 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 .

(iii) 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, 可以从一个元素开始, 作出群中所有元素 (包括它自己在内) 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类中为止.

我们用群 $G^{(1)}$ 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.

$$E^{-1}EE = EEE = E$$

$$A^{-1}EA = A^{-1}AE = E$$

$$B^{-1}EB = B^{-1}BE = E$$

...

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

$$E^{-1}AE = A$$

$$A^{-1}AA = A$$

$$B^{-1}AB = C$$

$$C^{-1}AC = B$$

$$D^{-1}AD = B$$

$$F^{-1}AF = C$$

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 的所有变换都是 A, B 或 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, 它们是六阶群的全部因子. 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 证明只有一个五阶群, 并求出其乘法表.
- 2.2 推广习题 2.1 的结果, 来证明所有阶为质数的群都唯一地定义为循环的阿贝耳群.

- 2.3 推导出它种六阶群的乘法表.
- 2.4 辨认群 $G_4^{(1)}$, $G_4^{(2)}$ 的子群和六阶循环群的子群, 该六阶群的乘法表已在习题 2.3 中求出.
- 2.5 把 G_3 , $G_4^{(1)}$, $G_4^{(2)}$, G_6 群和六阶循环群的元素整理成类.
- 2.6 证明下列定理: 在任意阿贝耳群中每个元素都自成一类.
- 2.7 设想一个八阶的非循环群.
- 2.8 求出习题 2.7 中所设想群的所有子群和类.
- 2.9 证明对于任意循环群 $X, X^2, X^3, \dots, X^h = E$, 对应于阶 h 的每个整除数, 应存在一个子群.
- 2.10 假设把一个元素 C 加到 G_3 群的元素中. 若 C 与 A 及 B 可交换, 生成一个怎样的新群?
- 2.11 证明或否定下列定理: 在群 E, A, B, C, \dots 中不可能有 $A^2 = B^2 \neq E$.

[刘春万译 江元生校]

第三章 分子对称性和对称群

3.1 通 论

在本章开始先陈述一下我们的意图,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.另一种在结晶学中最初使用的系统摘录于附录 I 中.

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,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是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。

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)
1. 平 面	平面中的反映
2. 对称中心或反演中心	所有原子通过中心的反演
3. 真 轴	绕轴的一次或多次转动
4. 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

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。

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.

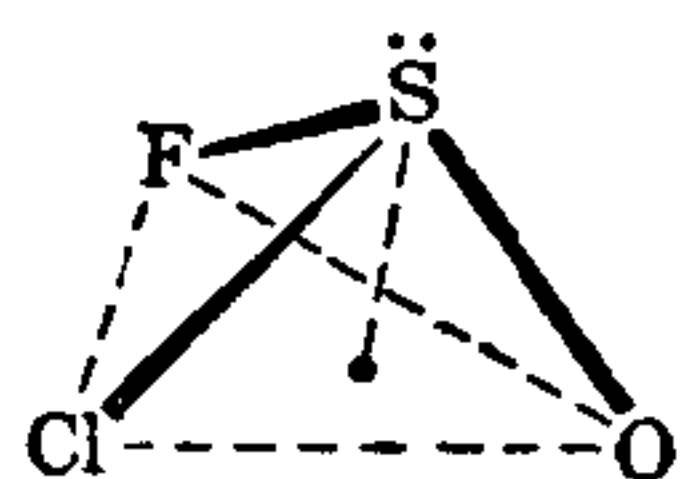
显然,位于平面中的原子构成特殊情况,因为通过平面的反映操作完全不使它们移动. 由此可见,任意平面型分子至少必须有一个对称面,即它的分子平面. 定义的另一重要而直接的结论,是对于具有对称面的分子中各种原子数目的限制. 不位于平面上的给定种类的全部原子必须按偶数出现,因为每个原子在平面的两侧必须是成对的. 当然,给定种类的任意数目的原子可以在平面上. 其次,若在分子中给定种类的原子只有一个,它必须在分子可能具有的每一个对称面上. 这意味着. 它必须在两个或两个以上的平面的交线上,或在三个或三个以上平面的交点上(假若存在那样一个点),因为这个原子必须同时位于所有的对称面上.

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。FCISO 就是一个例子，见左图。

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 FCISO，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。H₂O 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 AB₂C₂ 类型的四面体分子（例如 CH₂Cl₂）也具有两个相互垂直的对称面。一个包含 AB₂，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 AC₂，而通过它的反映只交换 B 原子。

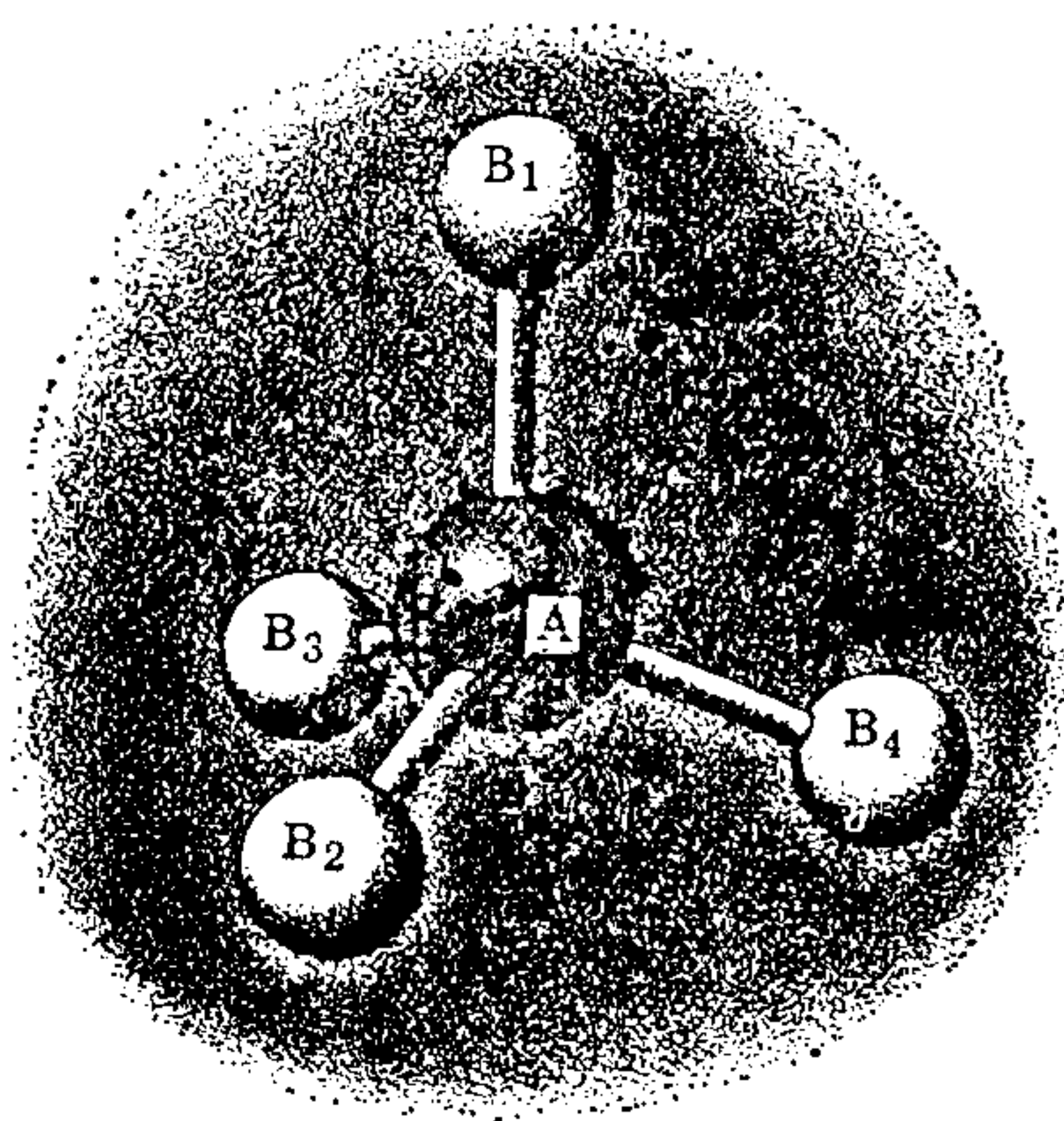
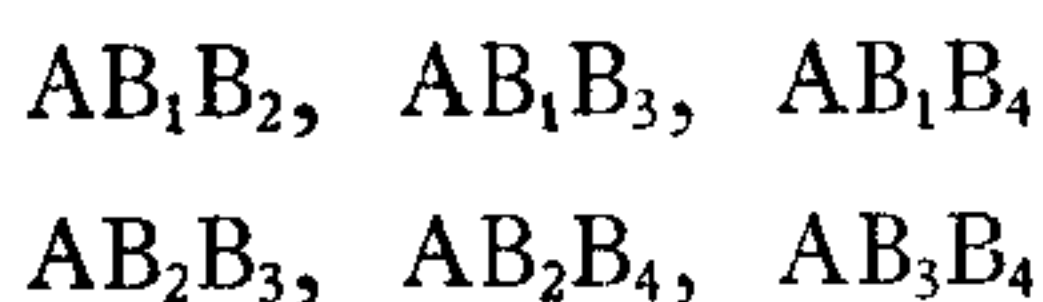
NH₃ 和 CHCl₃ 分子是含有三个对称面的典型。对于 NH₃，任一对称面都必须包含氮原子和一个氢原子或所有三个氢原子。因为 NH₃ 不是平面型的，所以不可能有包含 N 和所有三个 H 的对称面；因此我们指望包含 N 和一个 H，并平分其余两个 H 之间联线的平面。显然有三个这样的平面。对于 CHCl₃，除了氢原子必须也位于对称面中，情况完全相似。

NH₃ 分子只是普通三角锥型分子 AB₃ 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 。

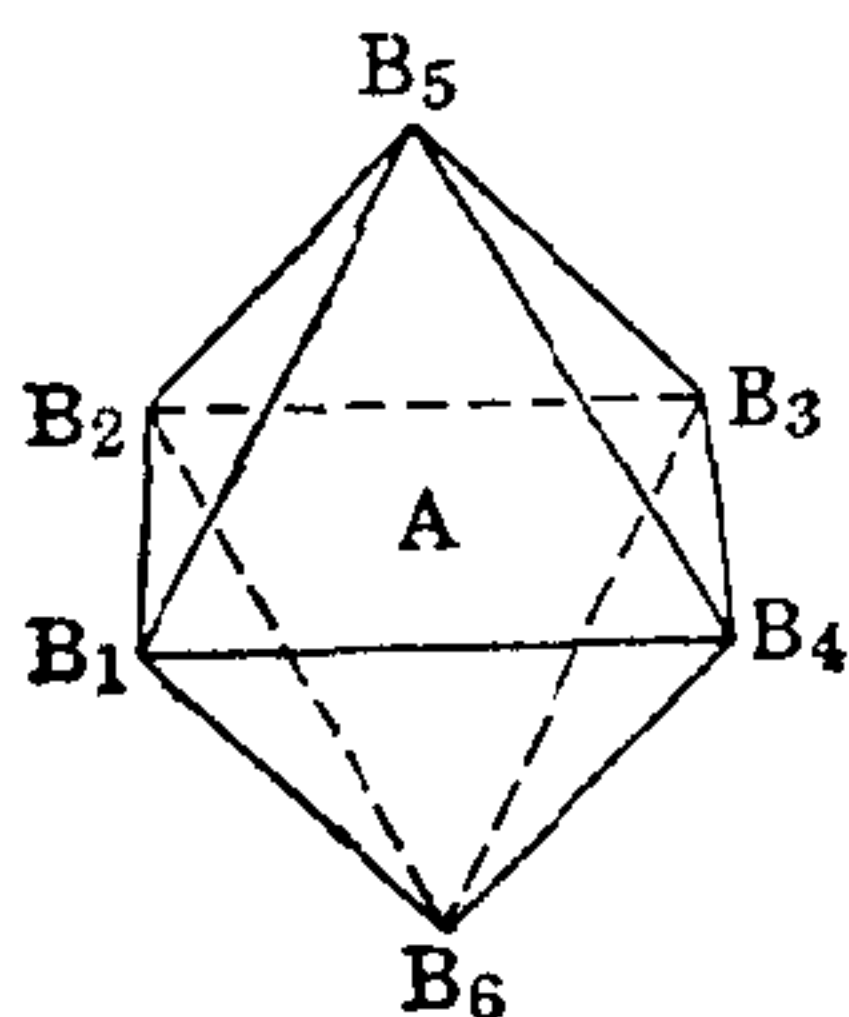
属于 $[PtCl_4]^{2-}$ 或 $[AuCl_4]^-$ 类型的平面型分子有五个对称面。一个是分子平面。还有两个垂直于分子平面且相互垂直，它们通过两个原子。最后还有两个也是垂直于分子平面且相互垂直，它们等分 $Cl-Pt-Cl$ 或 $Cl-Au-Cl$ 角。

正四面体分子具有六个对称面。利用下图所示的编号系统，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：



正八面体总共包含九个对称面。在逐一确定它们时，可参看下页附有原子编号的图。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 连线, 第二个包含 AB_1B_3 并且平分 B_2-B_5 和 B_4-B_6 连线, 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, 我们不必费心去寻求对称中心.

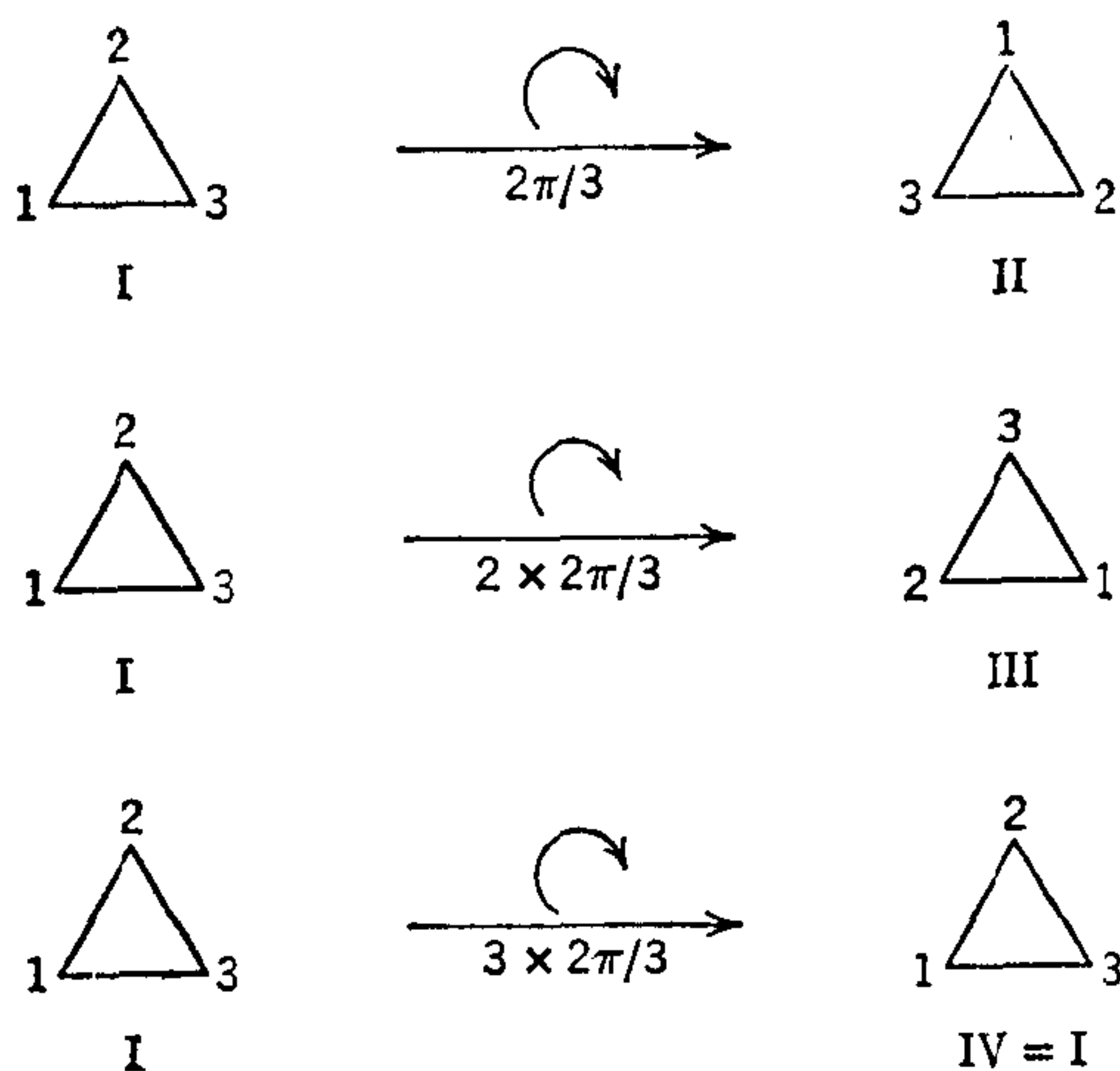
完成 n 次反演操作的效果, 可以写成 i^n . 应该容易看出, 当 n 是偶数时, $i^n = E$, 而当 n 是奇数时, $i^n = i$.

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° ($2 \times 2\pi/3$) 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 $2\pi/3$ ， $2 \times 2\pi/3$ 和 $3 \times 2\pi/3$ 的效果是：



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. 因而它不仅不是等价的, 而是恒等的.

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 $2 \times 2\pi/3$, 我们用符号 C_3^2 , 对于转动 $3 \times 2\pi/3$ 用符号 C_3^3 . 我们可以用符号写出 $C_3^3 = E$, 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 导至一个恒等构型, 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 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n (= E)$.

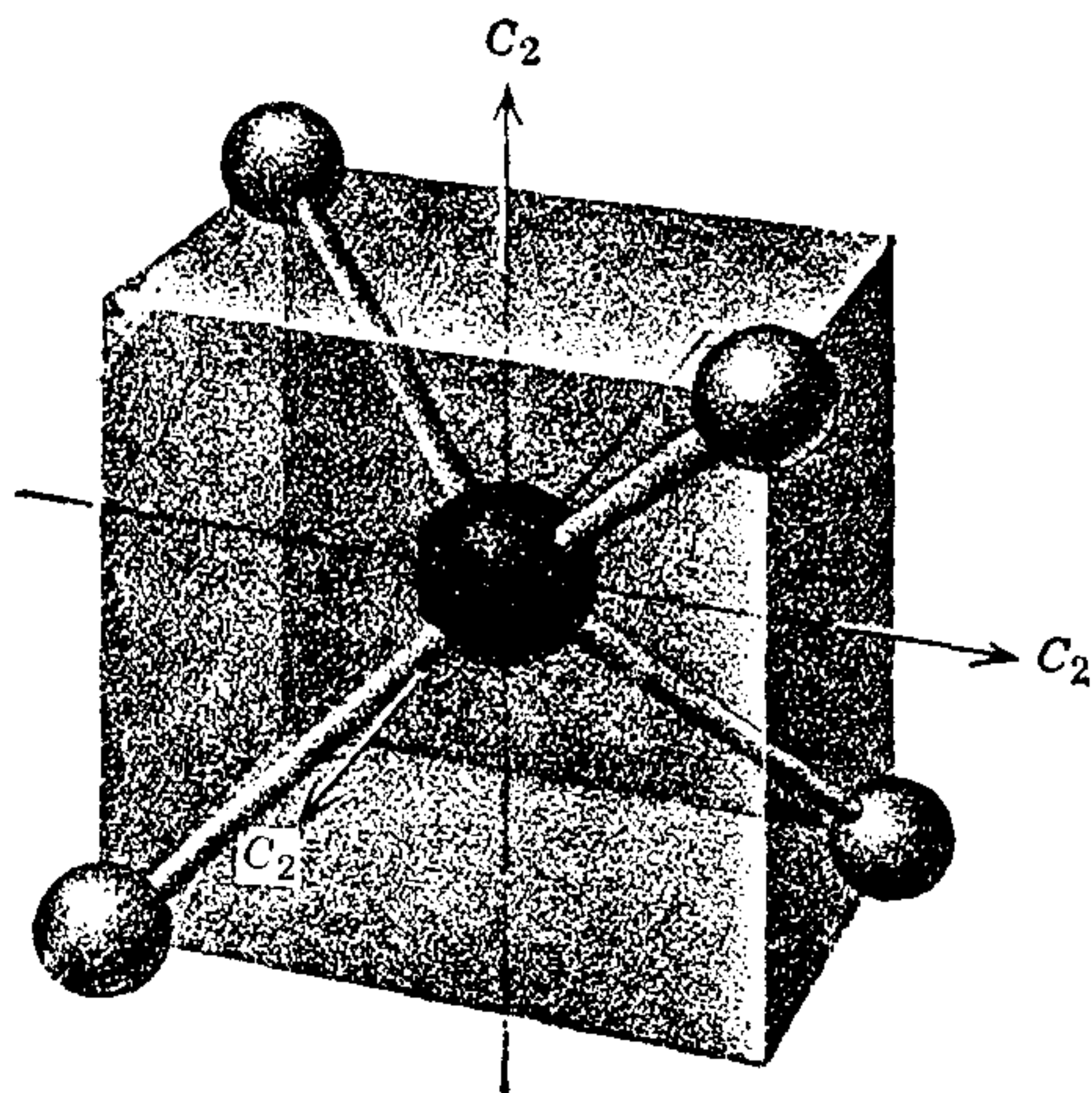
C_n 轴存在的最后一个一般性推论是要求在这种分子中, 每种类型的原子具有确定的数目. 当然, 绕这个轴作任意转动时, 在对称性真轴上的任何原子都不动. 因此, 位于轴上的每种类型的原子可以有任意数目, 即偶数或奇数 (除非其他对称元素给以一些限制). 但是, 假如有一个某种类型的原子位于 C_n 轴之外, 那么必须自动地还有 $n-1$ 个, 或总共有 n 个这种原子, 因为连续 n 次使用 C_n 轴时, 第一个原子总共移动了 n 个不同的点. 假若从一开始在所有其他 $n-1$ 个点上没有等价的原子, 新的构型就不是等价构型; 这意味着, 这个轴不是 C_n 对称轴, 而与原始假设相矛盾.

符号 C_n^m 表示一个转动 $m \times 2\pi/n$. 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 $2 \times 2\pi/4 = 2\pi/2$ 的转动, 因此同样可以写为 C_2 . 类似地, 在由 C_6 轴所生成的操作之中, 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 $(m/n)2\pi$ 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, 以至于他们立该可以看出, 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_6^1 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，FCISO 就没有。（实际上 FCISO 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，所有原子都位于这根轴上，不论什么角度的转动，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。

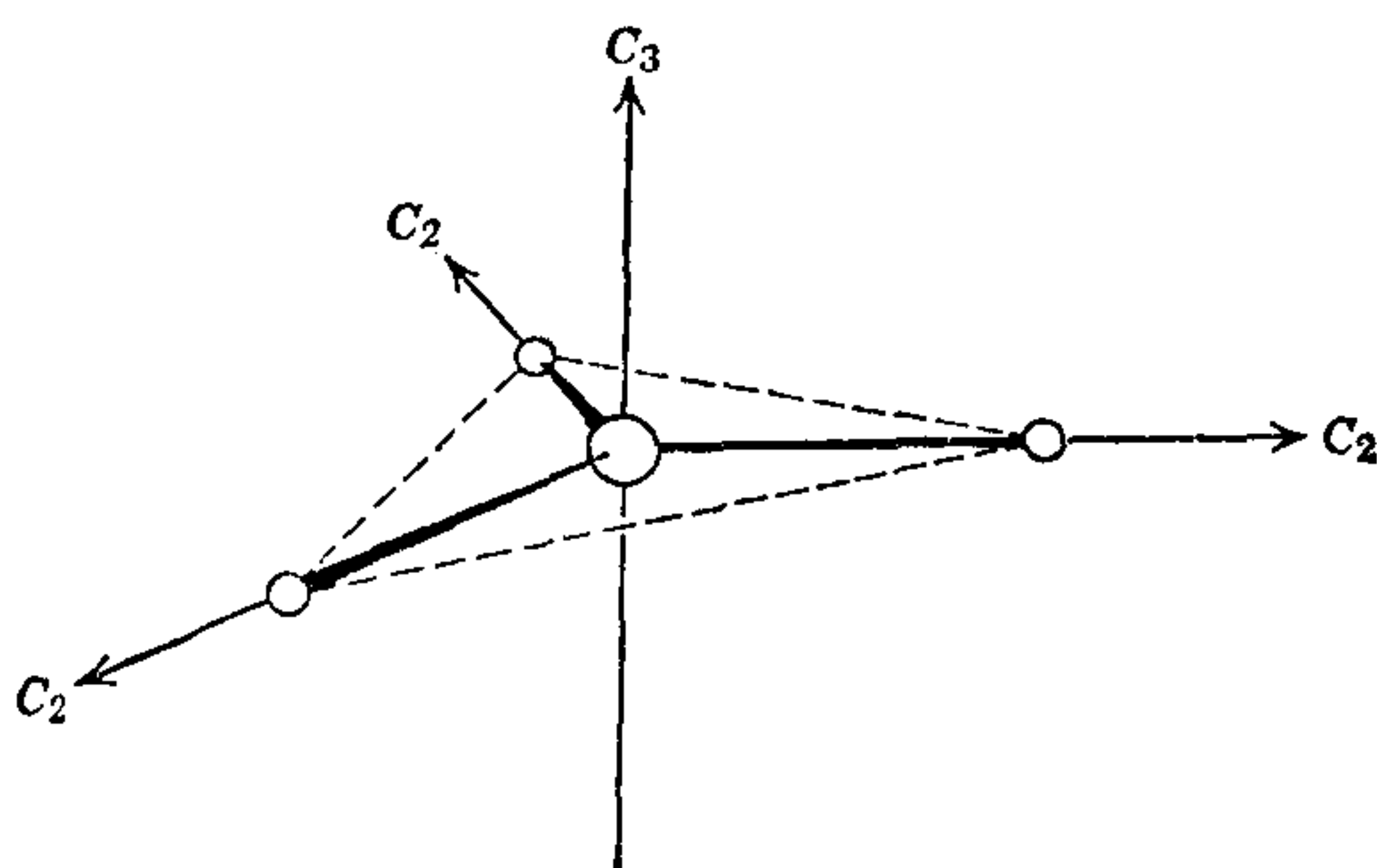
具有单个二重轴分子的例子中，有 H_2O 和 CH_2Cl_2 。没有恰好具有两个二重轴的分子；稍后将证明这一点在数学上是不可能的。有很多具有三个二重轴的分子的例子，例如乙烯 (C_2H_4)。一个 C_2 轴与 C—C 轴共线；第二个垂直于分子平面并平分 C—C 线。第三个垂直于前两个轴并在这两个 C—C 线的中点与它们相交。正四面体型分子也具有三个二重轴，如下图所示。



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。因为完成转动 C_3 ，我们可以从第一个 C_2 轴生成第二个 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 $C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}$ 在复制其他对称元素时的效应。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 ($C_n, 1 < n < 8$) 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_3 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. 动作 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.

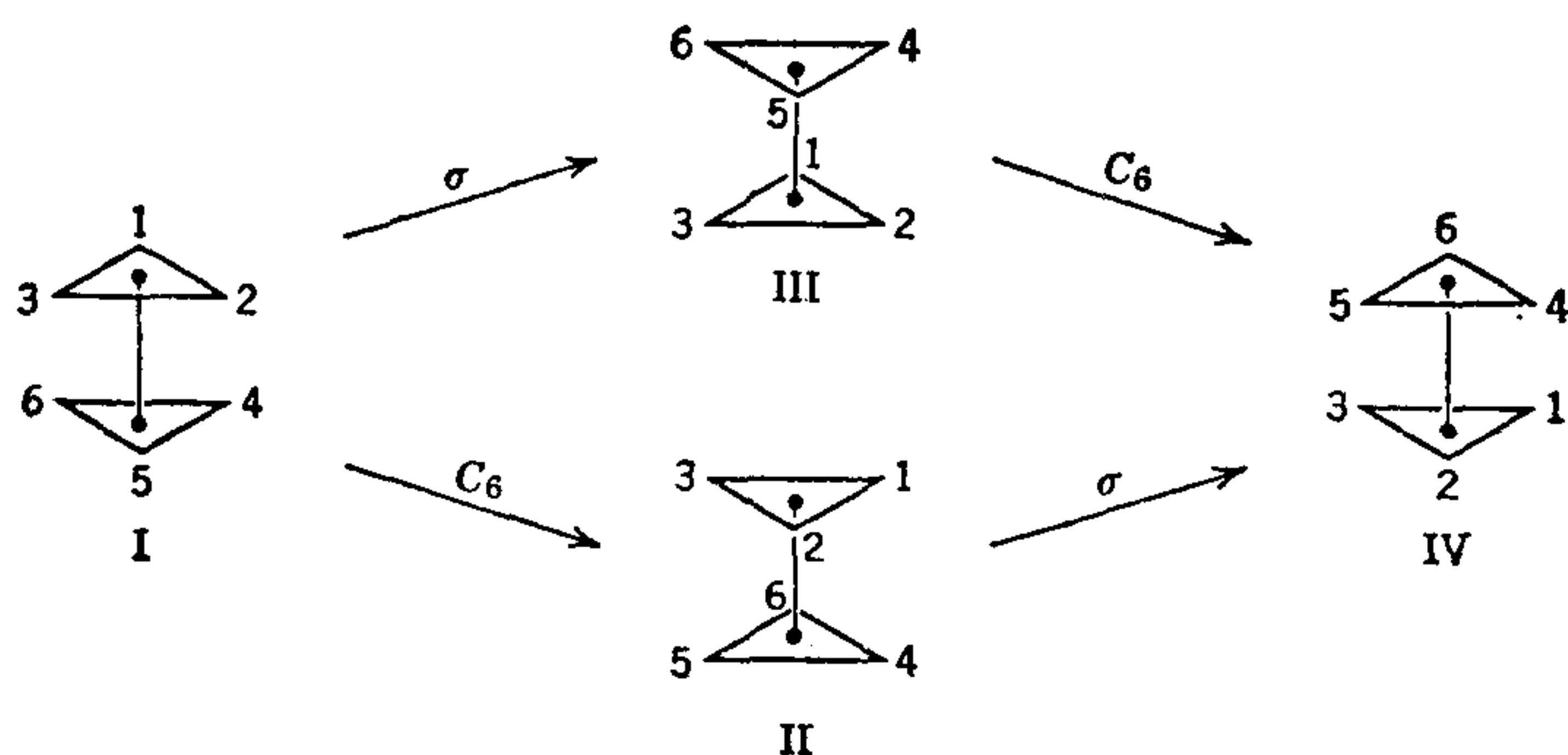
完全类似的讨论适用于平面. 在 C_6 的情况下,利用同样的论点,很容易看出,若存在一个垂直于 C_6 的轴,或包含一个 C_6 轴的平面,则必有另外两个同类轴或平面相伴随. 同理,一个 C_8 轴将复制一个垂直于它的 C_2 轴,从而产生四个为一组的同类 C_2 轴.

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 轴的分是平面型葶薁离子 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$. 具有 C_8 轴的分子的例子是 $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ (双环辛四烯铀).

3.6 非真轴和非真转动

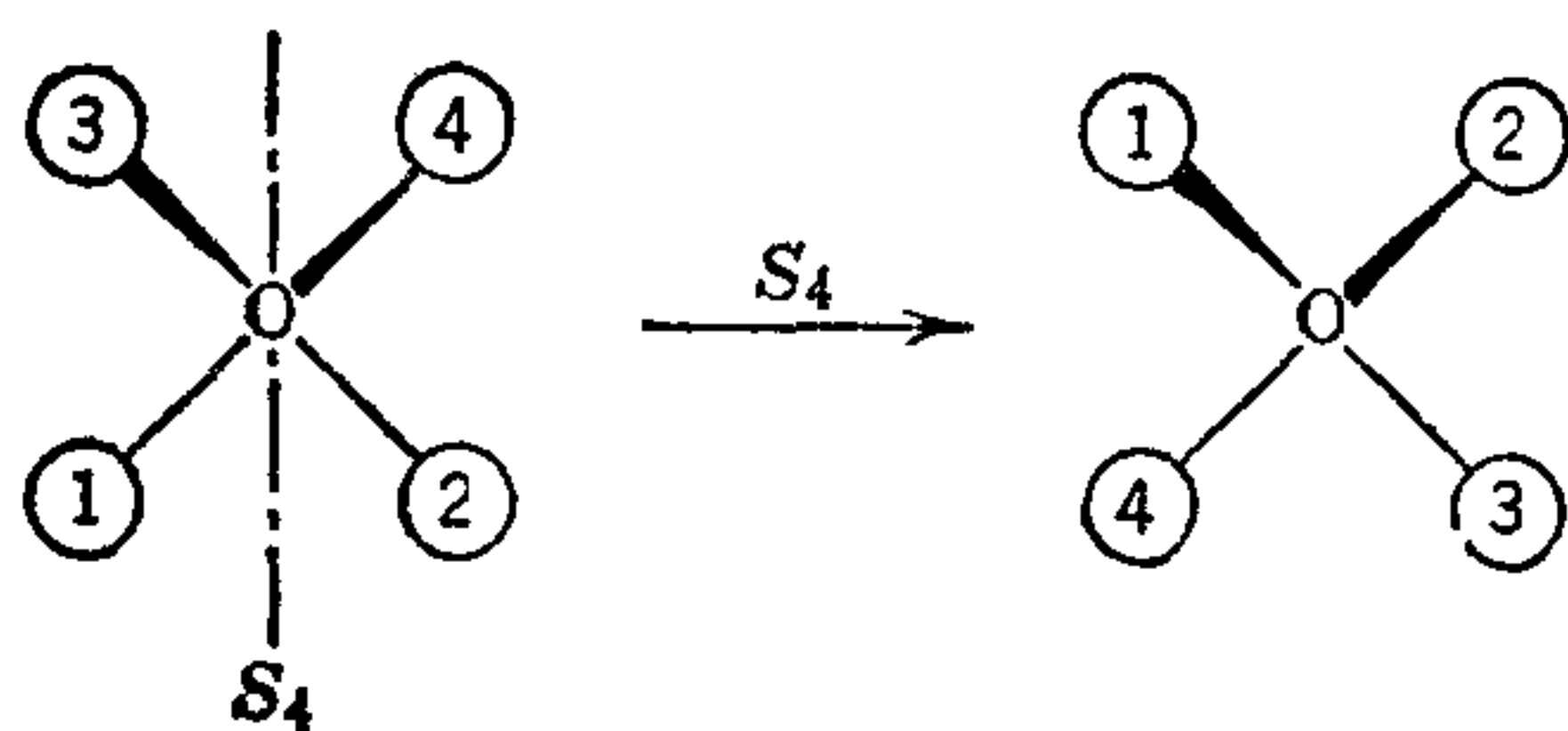
非真转动可以想象为按照两个步骤发生: 首先是真转动,然后通过垂直于转动轴的平面反映. 实现这一过程所对应的轴称为非真转动轴,或简称为非真轴,并用符号 S_n 表示,此处 n 仍旧表示阶. 非真转动 $2\pi/n$ 的操作也用符号 S_n 表示. 显然,若独立地存在一个 C_n 轴和一个垂直于它的平面,那么就存在 S_n . 然而,更重要的是,当分别地既不存在 C_n 也不存在垂直的 σ 时, S_n 也可以存在.

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, 没有垂直于 C_3 轴的对称面。然而有一个 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 一般生成一组操作 S_n, S_n^2, S_n^3, \dots 。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。假设,我们的 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 xy 面。

偶数阶的非真轴 S_n 生成一组操作 $S_n, S_n^2, S_n^3, \dots, S_n^n$ 。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 $C_n, \sigma, C_n, \sigma, \dots$ 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 $S_n, S_n^2, S_n^3, S_n^4, \dots$ 。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 $S_5, S_5^2, S_5^3, S_5^4, \dots$ 。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：

$$\begin{aligned}
 S_5 &= C_5 \text{ 之后 } \sigma \text{ (或 } \sigma \text{ 之后 } C_5) \\
 S_5^2 &= C_5^2 \\
 S_5^3 &= C_5^3 \text{ 之后 } \sigma \\
 S_5^4 &= C_5^4 \\
 S_5^5 &= \sigma \\
 S_5^6 &= C_5 \\
 S_5^7 &= C_5^2 \text{ 之后 } \sigma \\
 S_5^8 &= C_5^3 \\
 S_5^9 &= C_5^4 \text{ 之后 } \sigma \\
 S_5^{10} &= E \\
 S_5^{11} &= C_5 \text{ 之后 } \sigma
 \end{aligned}$$

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_n^r 表为单一的操作，其余五个则可以写为 C_n^r 或 σ 。因此有些操作即使借连续使用 C_n^r 和 σ 可以完成它们，但除了用 S_n^r 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应，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 相同的净效应”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的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

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

绕 z 轴顺时针方向的 C_4 转动, 作用于该点的效果可表为

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

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

$$\begin{aligned} C_4(z)\sigma(xz)[x_1, y_1, z_1] &\longrightarrow C_4(z)[x_1, -y_1, z_1] \\ &\longrightarrow [-y_1, -x_1, z_1] \end{aligned}$$

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

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

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 σ_d 的存在. 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. 这留作一个习题.

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

$$\begin{aligned} C_2(z)[x, y, z] &\longrightarrow [\bar{x}, \bar{y}, z] \\ \sigma(xy)[x, y, z] &\longrightarrow [x, y, \bar{z}] \\ C_2\sigma[x, y, z] &\longrightarrow C_2[x, y, \bar{z}] \longrightarrow [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}] \end{aligned}$$

以及

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

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,通过查看是十分明瞭的. 绕 x 轴的四重转动把坐标变换到 $[x_1, \bar{z}_1, y_1]$,也是明瞭的. 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. 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, 每一成员通过某一对称操作的运用, 可变为集合中的另一成员, 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 $2 \times 2\pi/3$ 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,

BF₃ 中所有垂直于分子平面的三个对称面, 以及 NH₃ 的三个平面同是等价的, 而 H₂O 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, SF₆ 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 PF₅ 中位于顶点和位于赤道面上的氟原子; 对于这种分子, 不可能有交换这些氟原子的对称操作. 萘的 α 和 β 氢原子和碳原子是不等价的. 环己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普通而有用的规则. 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; 作出努力去证明它们对读者是有裨益的.

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 29 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 $2\phi_{AB}$ 转动. 最简单的证明是几何方法, 如图 3.1 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, $n = 2\pi/2\phi_{AB}$. 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_{2n} 群 (参看下文) 的操作的完整集合存在.

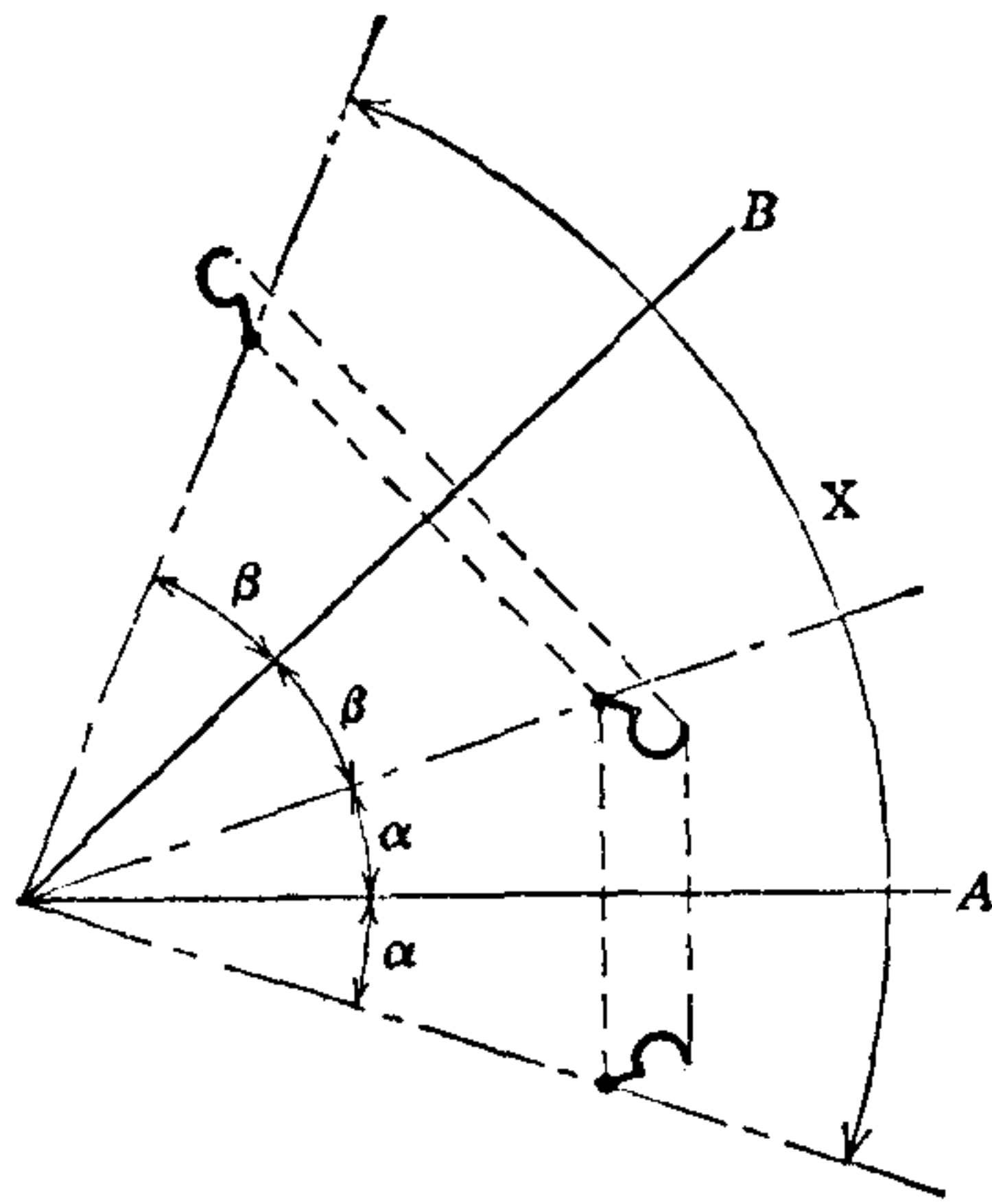


图 3.1 几何证明两个反映面 A 和 B 要求沿它们的交线存在一个 C_n 轴,
 $n = 2\pi/2\phi_{AB}$, $\phi_{AB} = \alpha + \beta$, $X = \alpha + \alpha + \beta + \beta = 2(\alpha + \beta)$,
 $\therefore X = 2\phi_{AB}$

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 3.1 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见到的 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, $C_{2n}^n i = i C_{2n}^n = C_2 i = i C_2 = \sigma$ 。

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

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

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.

与自身镜象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. 不对称分子可能而且往往具有某种对称性. 可以给出一个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应是不对称的.

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, 有关旋光学异构的较通俗(但不完整!)的讨论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51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象相重叠.

以上规则的证明采用下列形式.

1. 一个分子有一个且只有一个镜象. 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'') 实际上就是一个对称操作。因而分子显然和它的镜象相重叠。

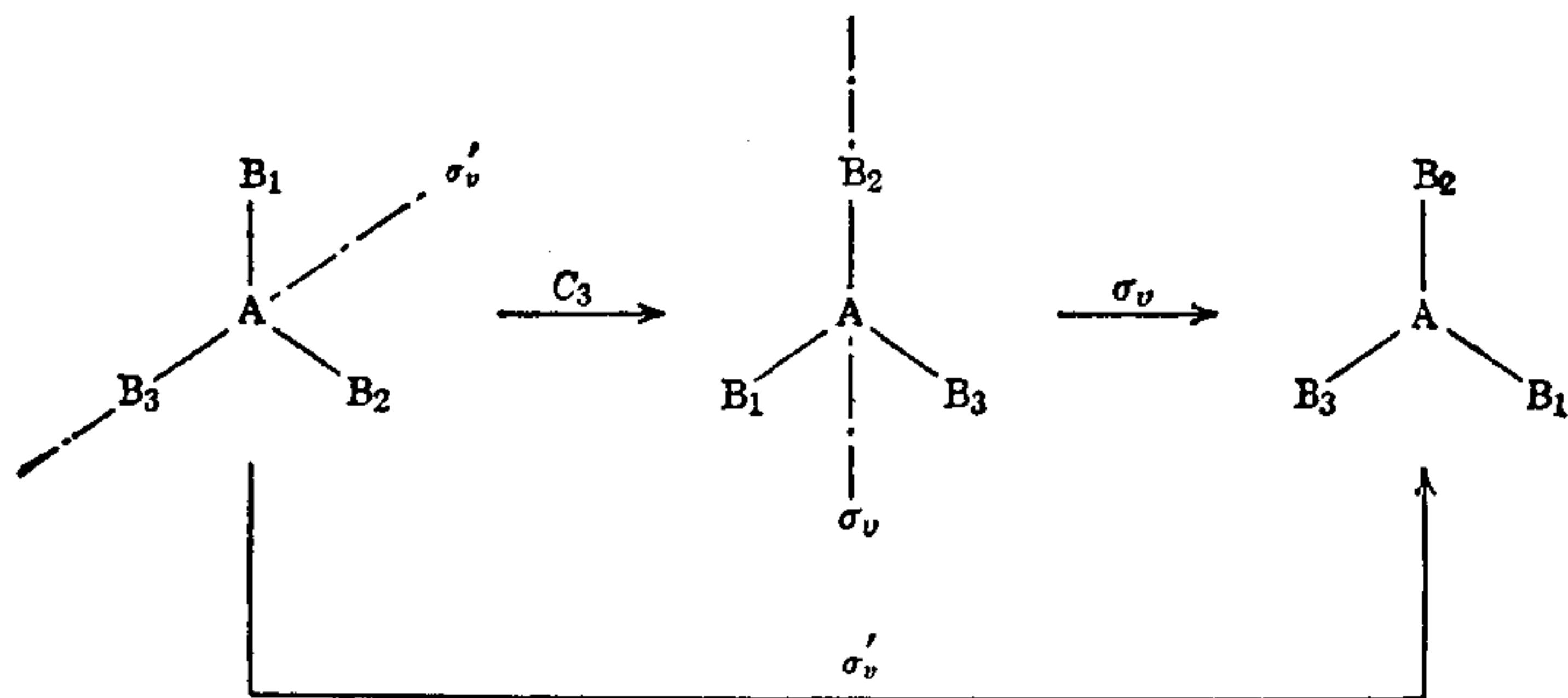
3. 若非真轴是偶数阶, 并且 σ_h 不独立存在, 反映将给出一个不与原始图象重叠的图象, 但为了重合只需转过 $2\pi/n$ 。整个分子的这一转动不改变它的结构, 因而分子和它的镜象相重叠。

由此得出一个明显的推论: 不对称分子是那样一些分子, 它们或是没有对称性或是只有真转动轴。

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满足数学群四准则, 对称操作的这种完整表格。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 $E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3$ 和 S_6 。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. 这可以作为一个有益的习题.

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 $C_n^{n-m} \sigma$, 它等于 $C_n^{2n-m} \sigma$, 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⁾.

1) 这一符号以及将介绍的对称群的其他符号, 例如 $C_n, D_n, C_{nh}, C_{nv}, D_{nh}, D_{nd}, \dots$, 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, 它含有移动操作. 后者在本书中不予考虑.

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，符号是 C_i 。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 。

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 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^n = E$ 。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 $E, S_n, C_{n/2}, S_n^3, \dots, S_n^{n-1}$ 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。

其次我们转到当存在两个或多个对称元素时，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 $E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}$ 加上 n 个二重转动组成对称操作的完全集合，此点通过实际作出所有二元乘积就可证明。于是，这个群总共包含 $2n$ 个元素。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。现考虑(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 31 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 个动作 C_n, C_n^2, \dots, E 的群扩展为包含所有乘积 $\sigma_h C_n, \sigma_h C_n^2, \sigma_h C_n^3, \dots, \sigma_h E = \sigma_h$, 总共得到 $2n$ 个操作. 现在操作 $\sigma_h C_n^m = C_n^m \sigma_h$, 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 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 n 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 上的效果。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_2 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 $n-1$ 个附加动作,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: $S_n, S_{n/2}, \dots, i (= C_n^{n/2} \sigma_h), \dots, S_{n/2}^{(n-2)/2}, S_n^{n-1}$ 。例如,在 D_{6h} 群中,我们有 S_6, S_3, i, S_3^2 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,我们得到下面 $n-1$ 个非真转动: $S_n, S_n^3, S_n^5, \dots, S_n^{2n-3}, S_n^{2n-1}$; 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它的 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。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,因此它们是值得过细研究的。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。所谓说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;以及
- (3) 多面体的稜边也都等价。

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。

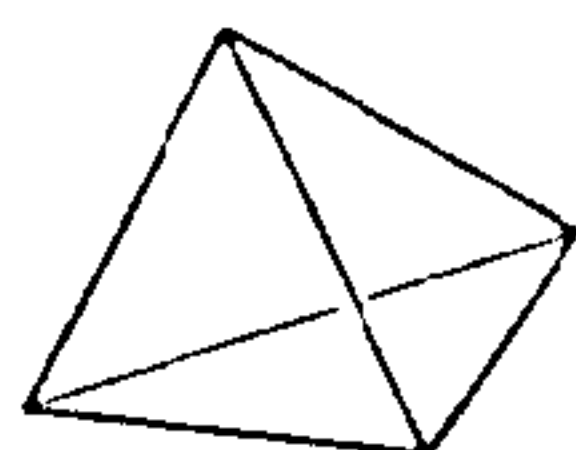
我们的第一个任务是证明这五个柏拉图体实际上代表了所有的可能性。这一点是非常容易做到的。

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 $6 \times 60^\circ = 360^\circ$ 。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

表 3.2 五种正多面体或柏拉图体

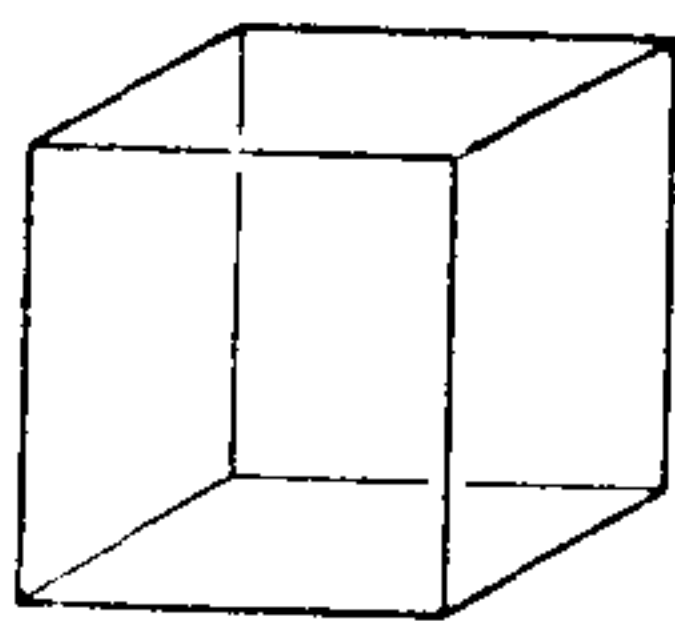


四面体

表面: 4 个等边三角形

角顶: 4

棱边: 6

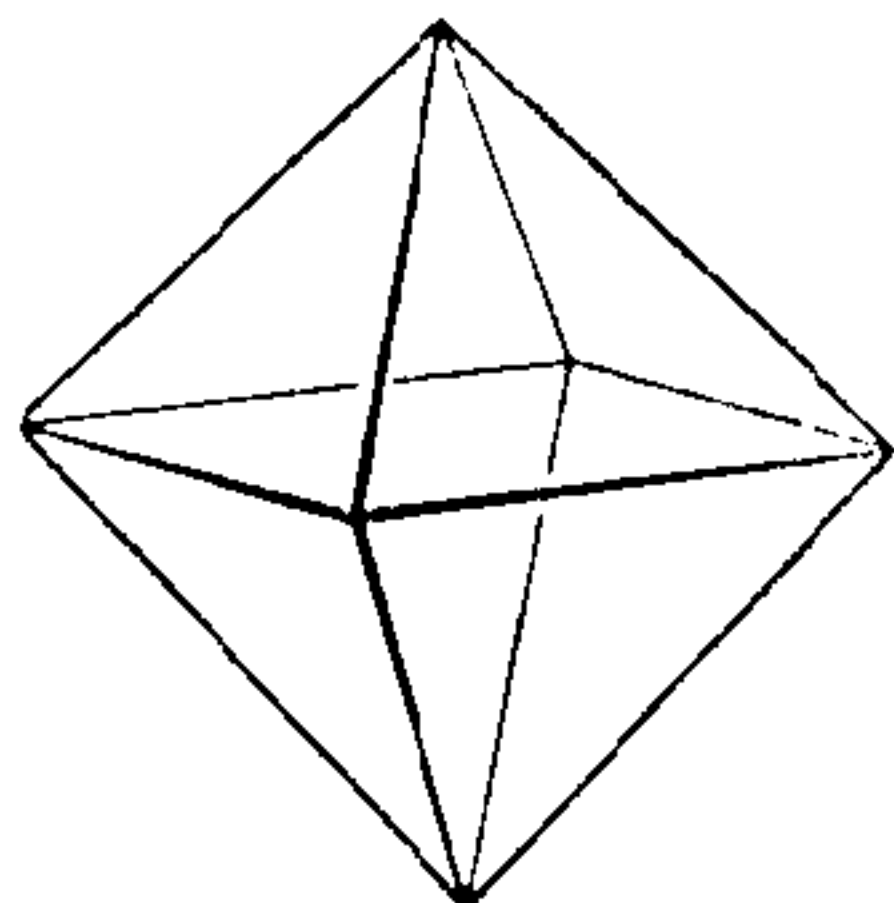


立方体

表面: 6 个正方形

角顶: 8

棱边: 12

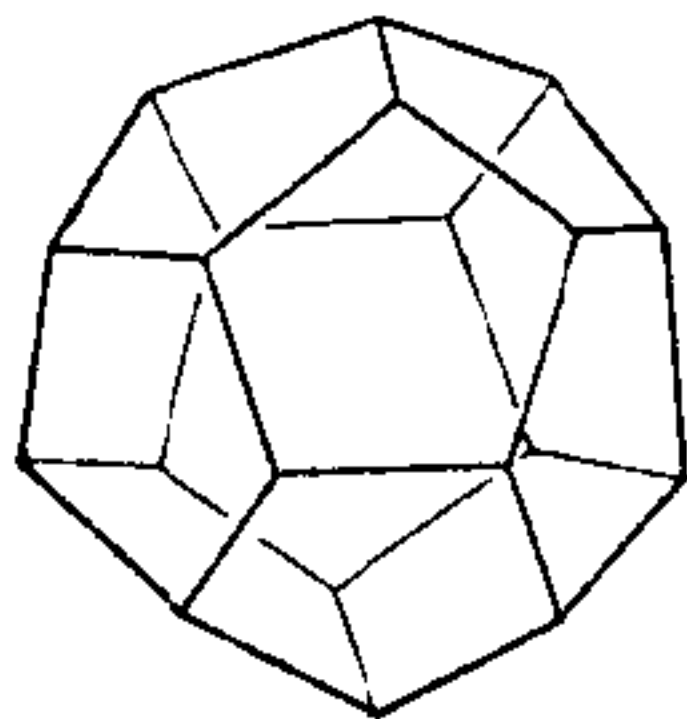


八面体

表面: 8 个等边三角形

角顶: 6

棱边: 12

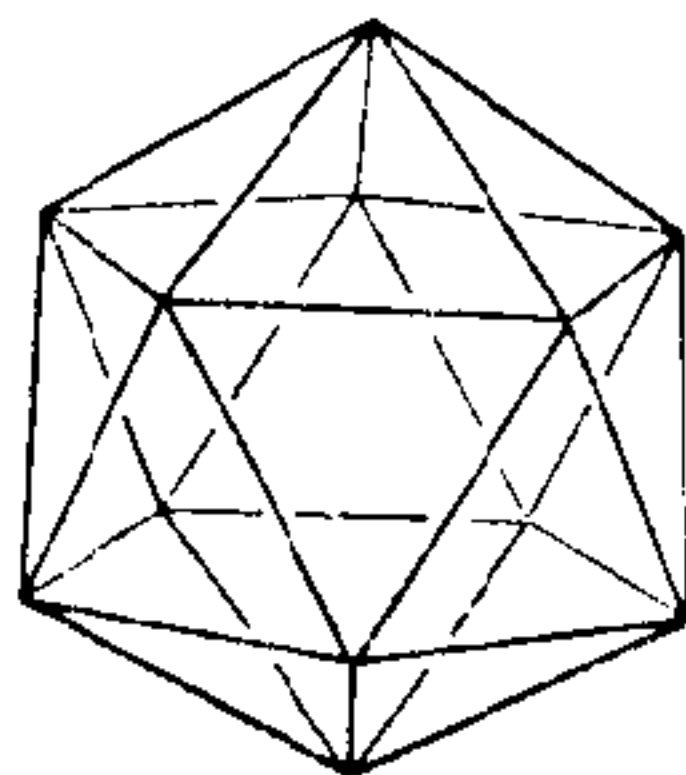


十二面体

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

体,如表 3.2 所示.

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 ($3 \times 108^\circ = 324^\circ$), 因为四个或四个以上的五边形不能适当地合在一起 ($4 \times 108^\circ = 432^\circ$). 这仅有的五边形连接复制产生一个十二面体.

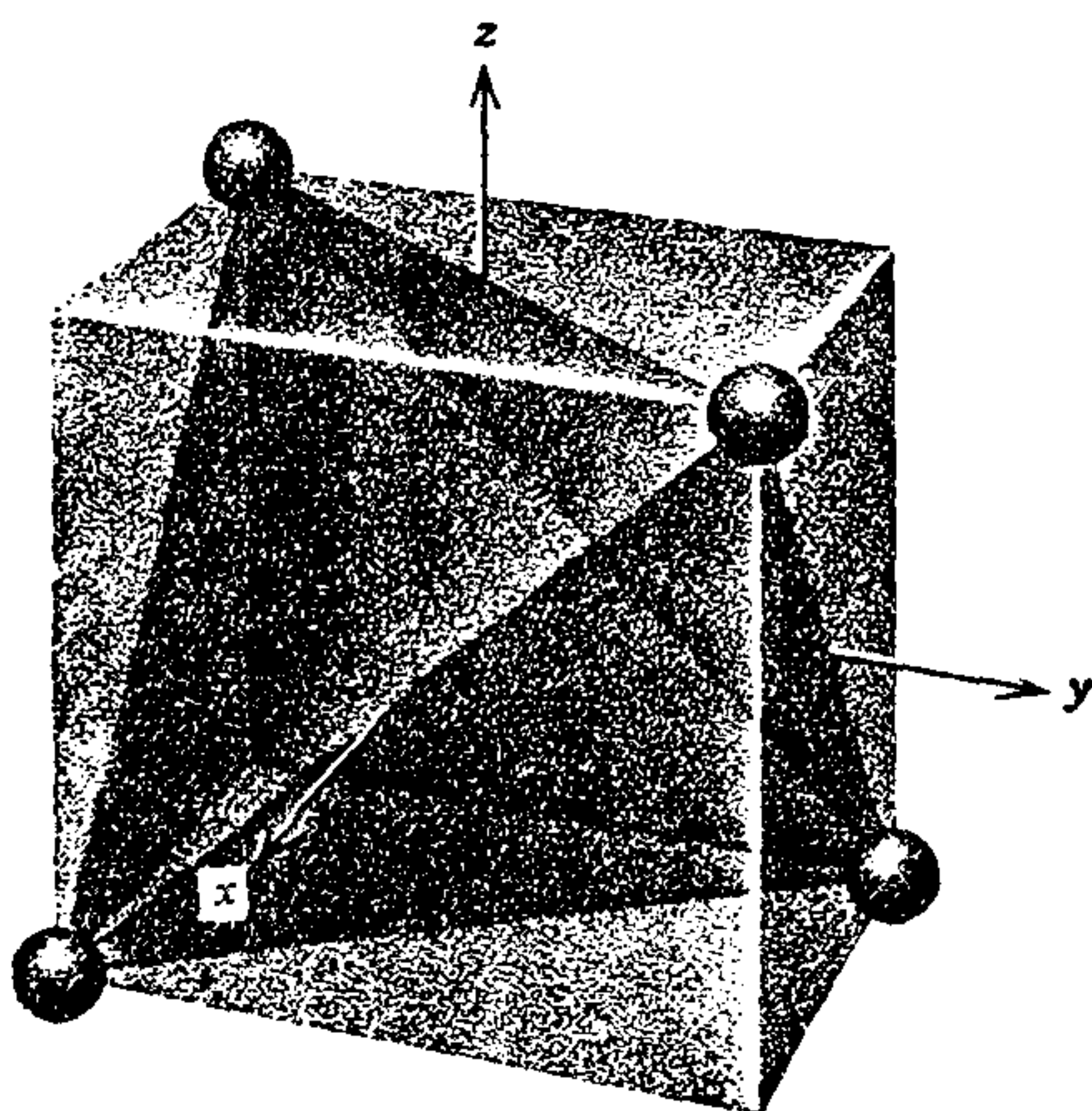
用六边形没有办法构成一个正多面体, 因为三个共用一个角顶的六边形恰好位于同一平面中. 对于所有更高的多面体, 不可能恰好有三个六边形适当地合在一个公共角顶上.

因此, 显然这五种柏拉图体是仅有的可能的多面体. 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_2 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 3.15 节中解释):

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

这个群称为 T_d .

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) 中计算了.

(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 , S_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 3.15 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 3.2 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

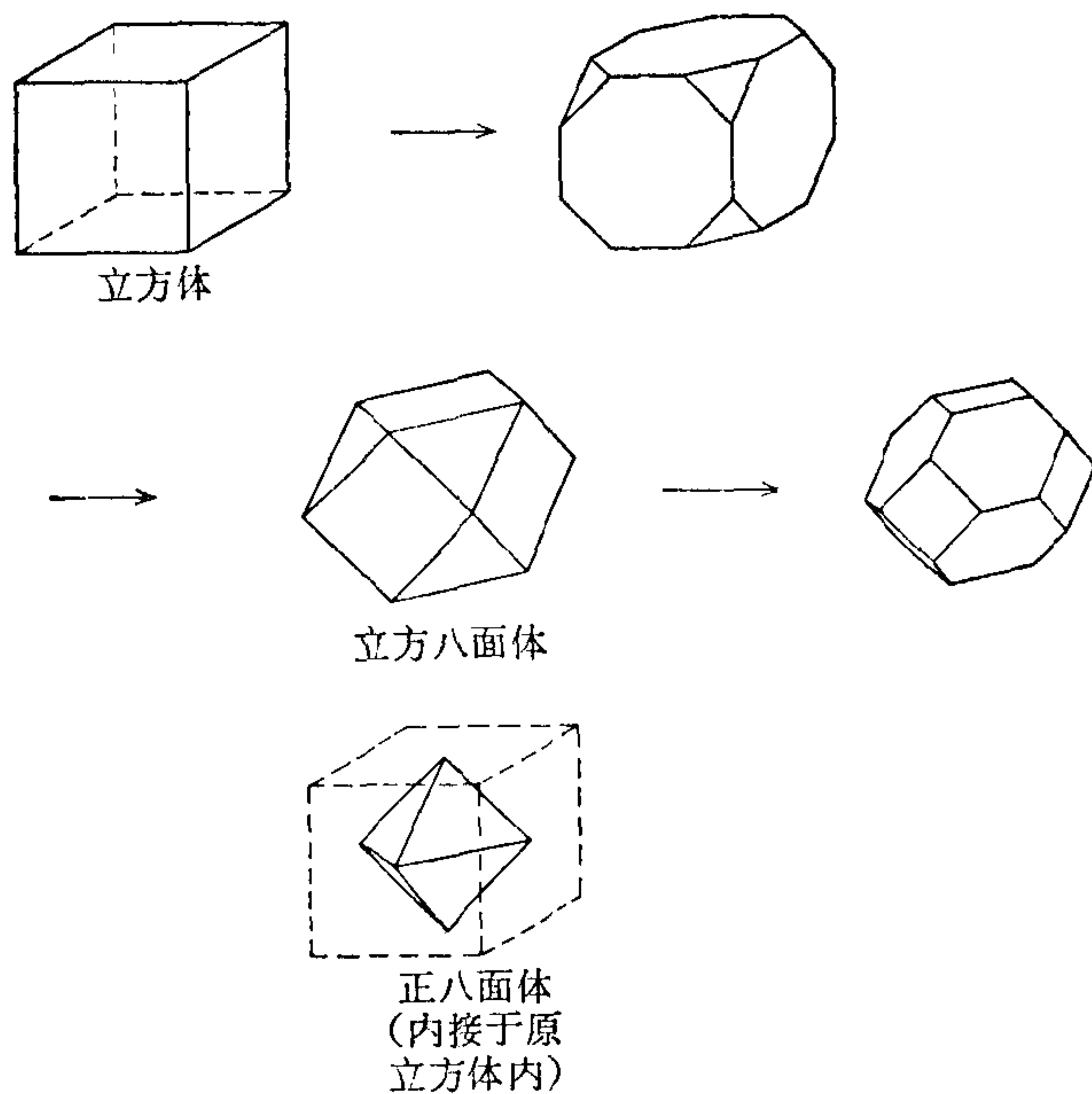


图 3.2 从立方体到八面体即立方八面体的转化

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 3.2 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} 格子，它与二十面体之间存在一个有趣的关系(参看习题 3.6)。

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: $S_{10}, S_{10}^2 = C_5, S_{10}^3, S_{10}^4 = C_5^2, S_{10}^5 = i, S_{10}^6 = C_5^3, S_{10}^7, S_{10}^8 = C_5^4, S_{10}^9, E$ 。

(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 前面已经出现过。

(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稜边。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(32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:

$$\begin{array}{ccc} T & O & I \\ T_h & O_h & I_h \\ T_d & & \end{array}$$

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 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 $C_n, D_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}, D_{nd}, T_d \dots$)。本节中, 我们将叙述用于确定任意分子属于那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, 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 $C_{\infty v}, D_{\infty h}$ 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 $D_{\infty h}$, 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, 立方体或二十面体上的分子才合乎条件, 而且它们的图象通常是很显著的。

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, \dots 。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_n, D_{nd}, D_{nh} 类型的群打交道，属于这些群的分子较少，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。

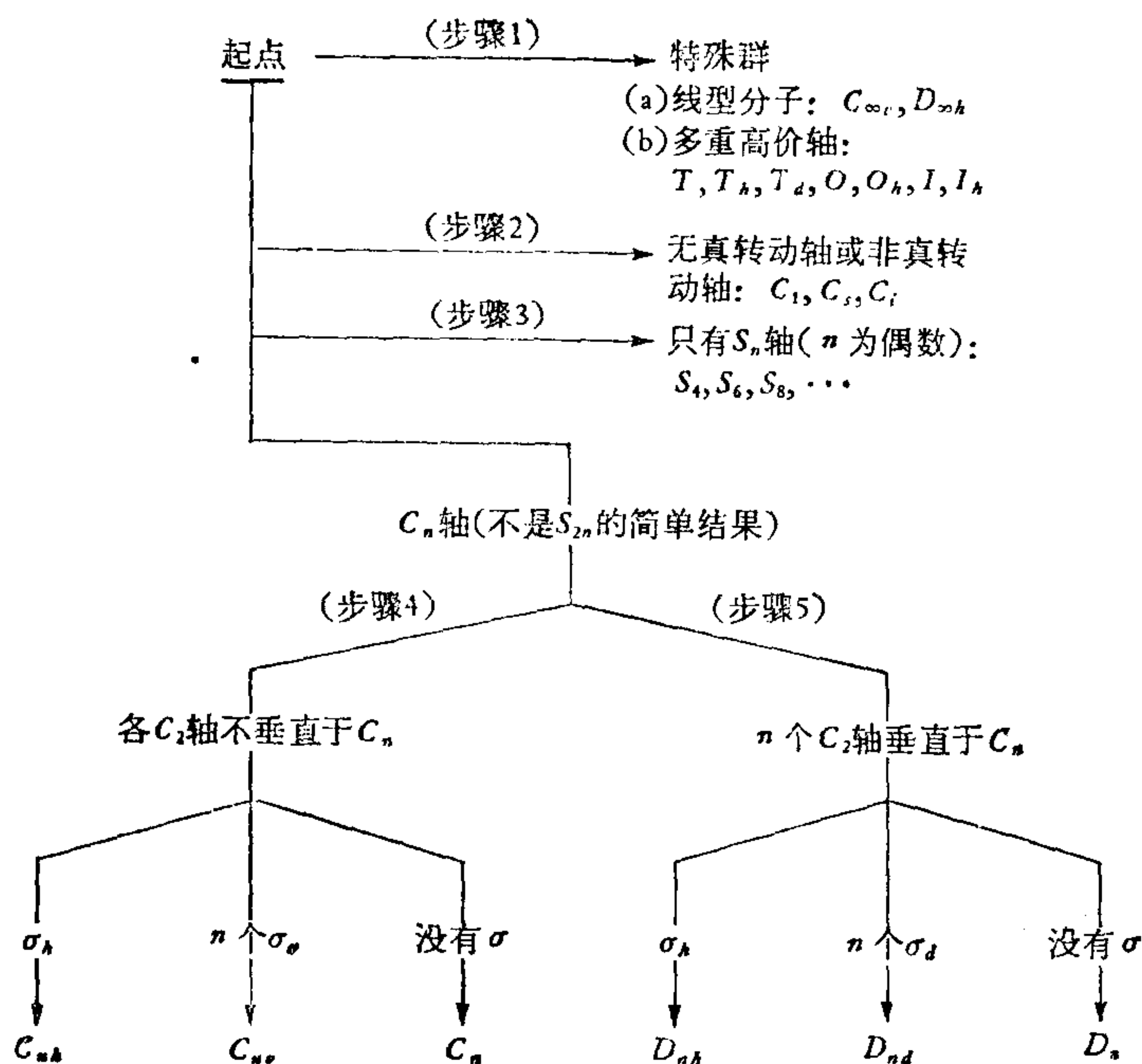


图 3.3 分子的对称分类的五步法

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. 它是往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 3.3 中的流程表内.

3.14 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_i 和 C_s 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.

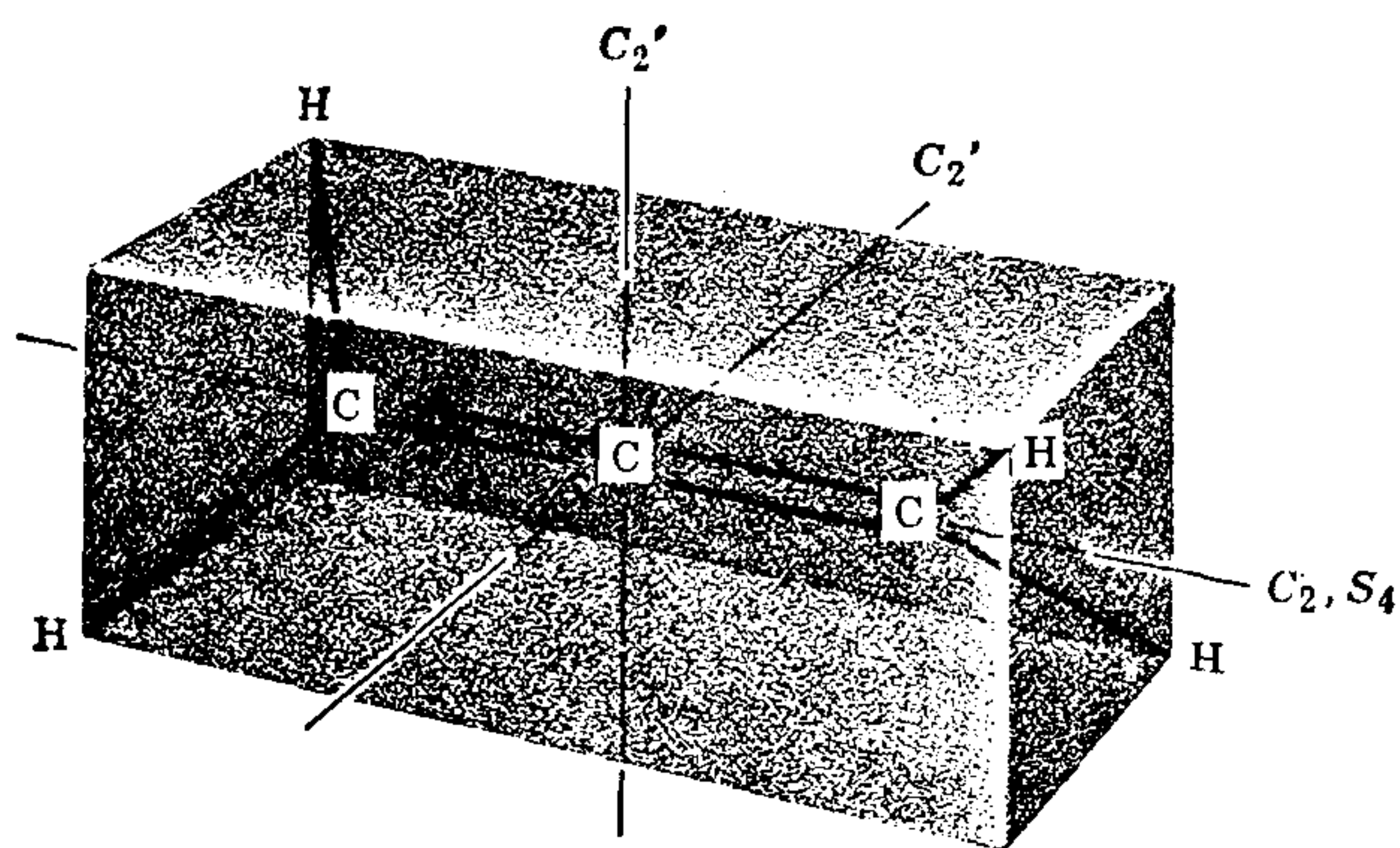
4. 最高阶真轴是通过氧原子并平分氢原子间连线的 C_2 轴. 没有其他 C_2 轴. 因此 H_2O 必定属于 C_2 , C_{2v} , 或 C_{2h} . 因为有两个垂直面, 其中之一是分子平面, 所以它属于 C_{2v} 群.

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



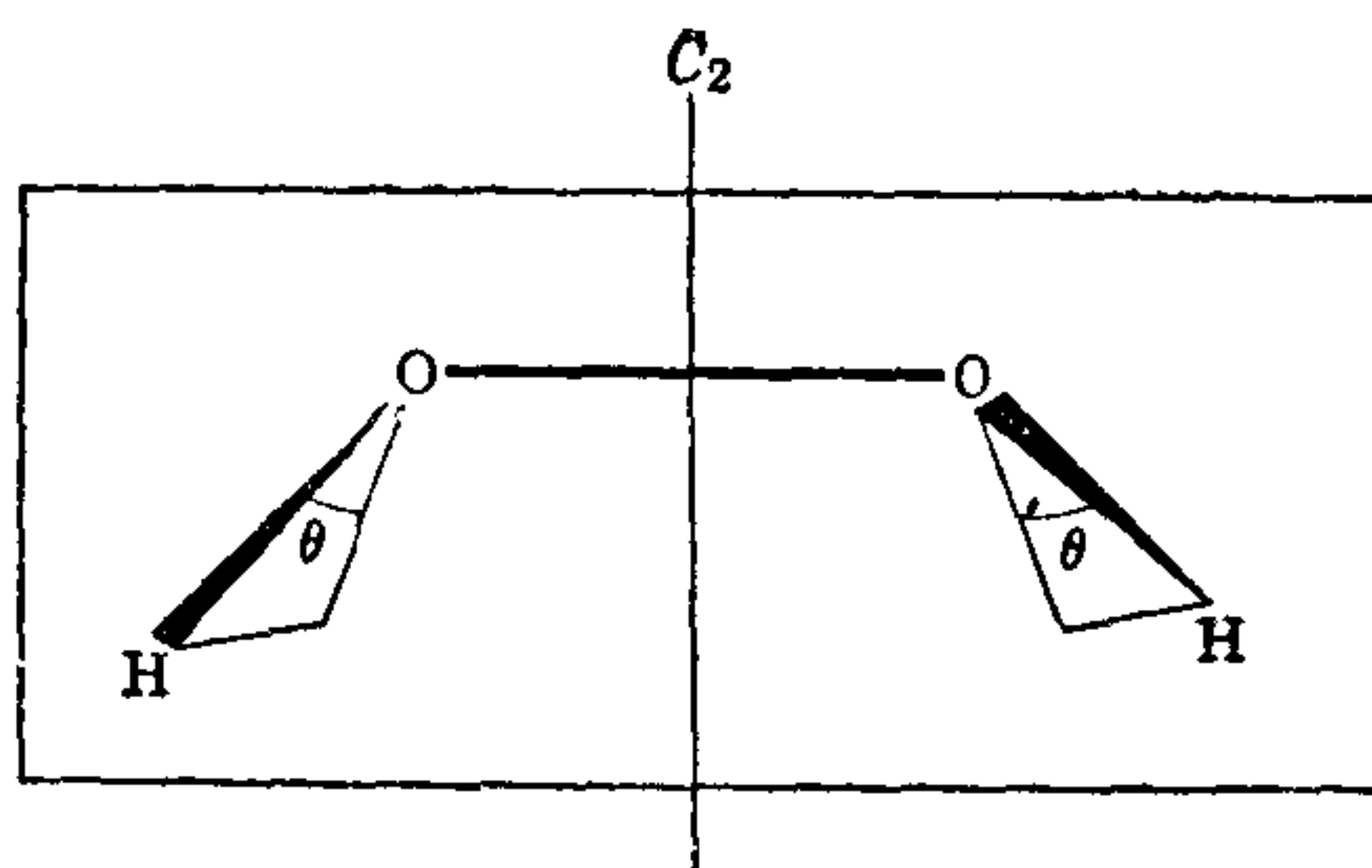
3. 有一个包含分子主轴 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) 的 S_4 轴. 但除了是 S_4 必然结果的 C_2 轴之外, 还有其他对称元素. 最明显的, 可能是穿过 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 两组原子的对称面. 因此, 虽然存在 S_4 轴, 附加的对称性不允许是点群 S_4 .

4. 如所指出的, 有一个位于沿 $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 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, 如略图中所示. 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 $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 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} .

例 4. H_2O_2

A. 非平面平衡构型



3. 没有非真轴。

4. 如略图所表示的，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。

B. 顺式平面构型 ($\theta = 0^\circ$)

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 ($\theta = 90^\circ$)

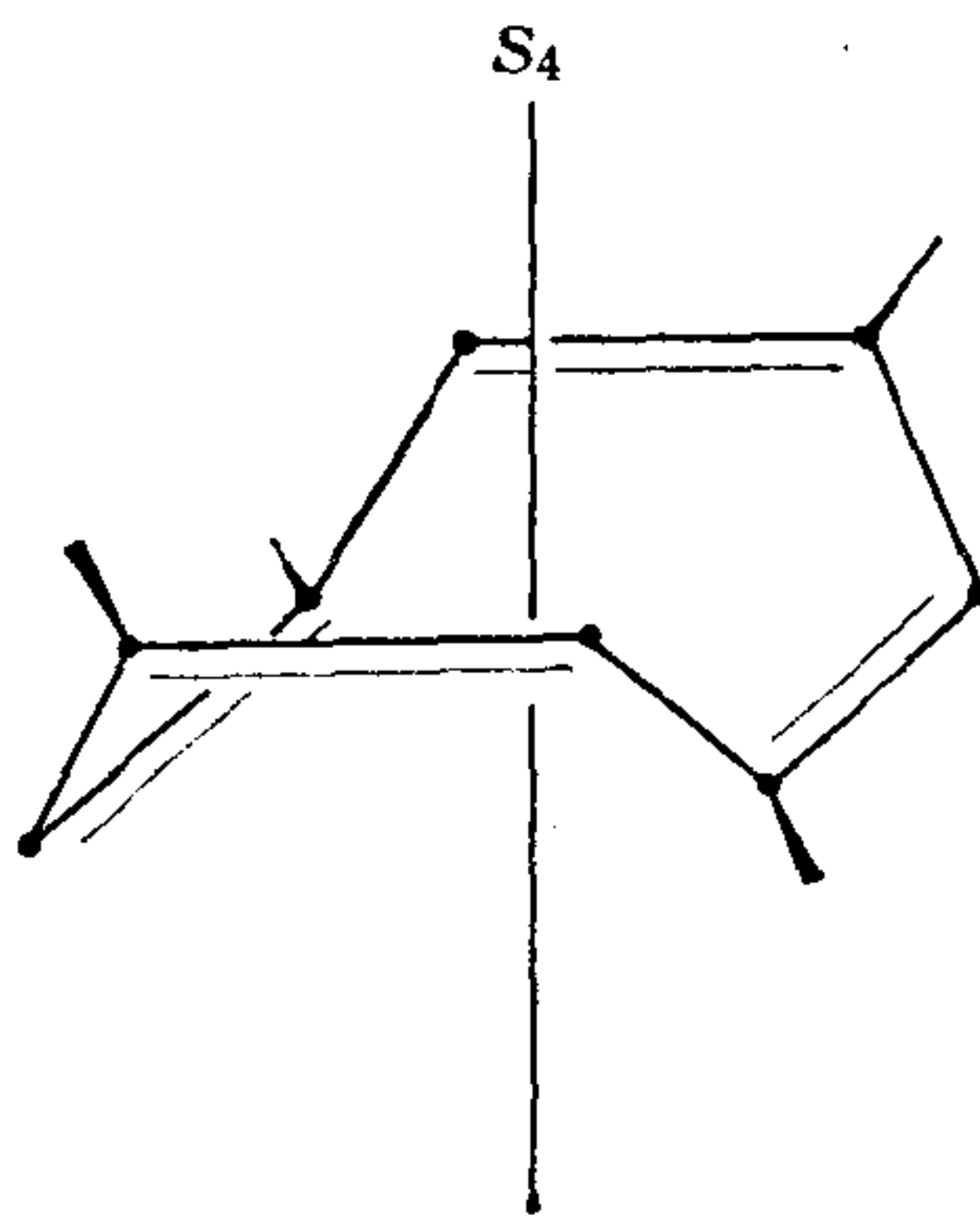
3. 仍旧没有偶数阶 S_n 轴 (除去 $S_2 \equiv i$)。

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

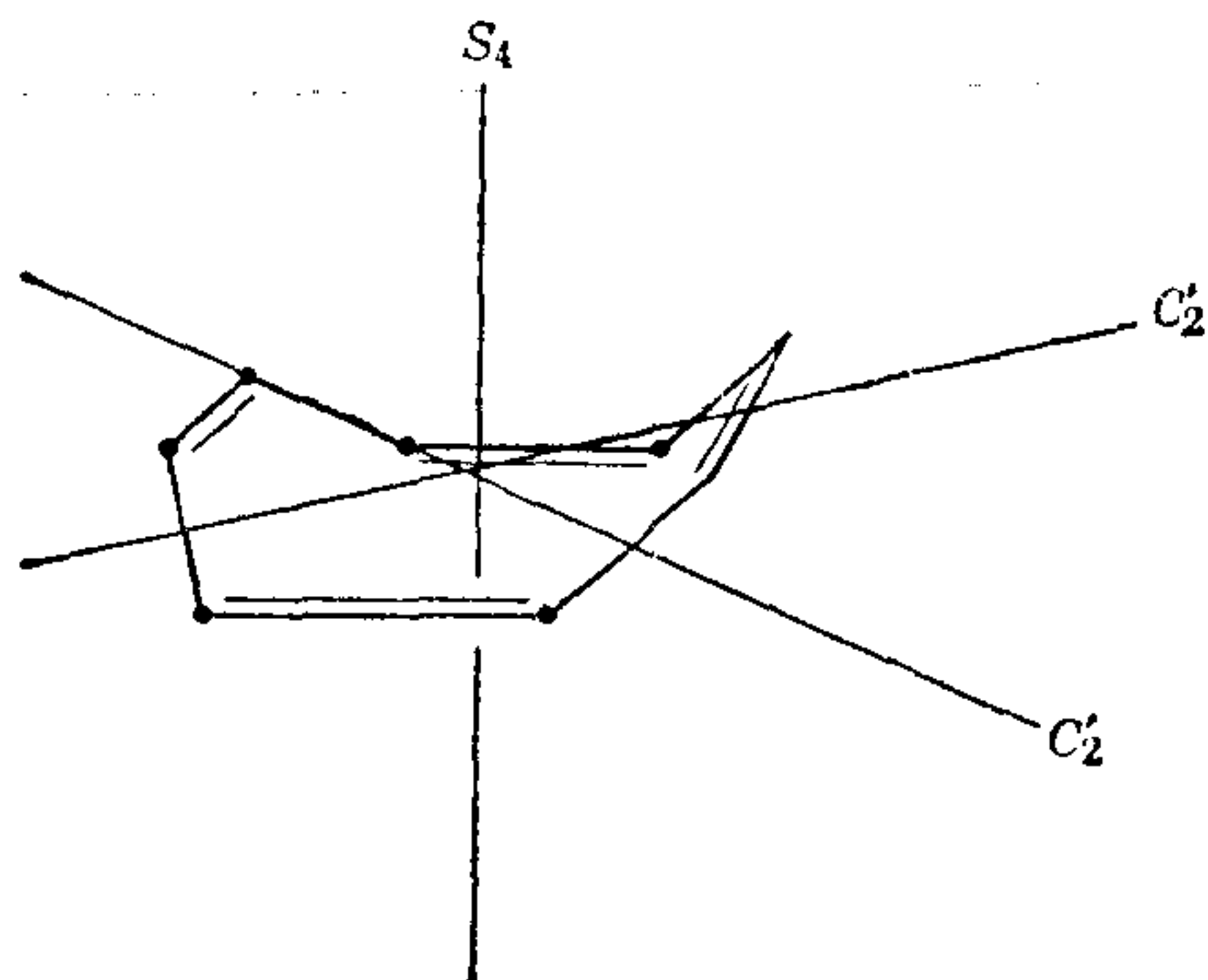
3. 有一个 S_4 轴。没有附加的独立对称元素；一组甲基基团破坏了所有的垂直面和存在于 C_8H_8 本身之内的水平 C_2 轴。因而群是 S_4 。

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.

例 6. 环辛四烯



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. 因此我们现在遇到的是 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} .

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.

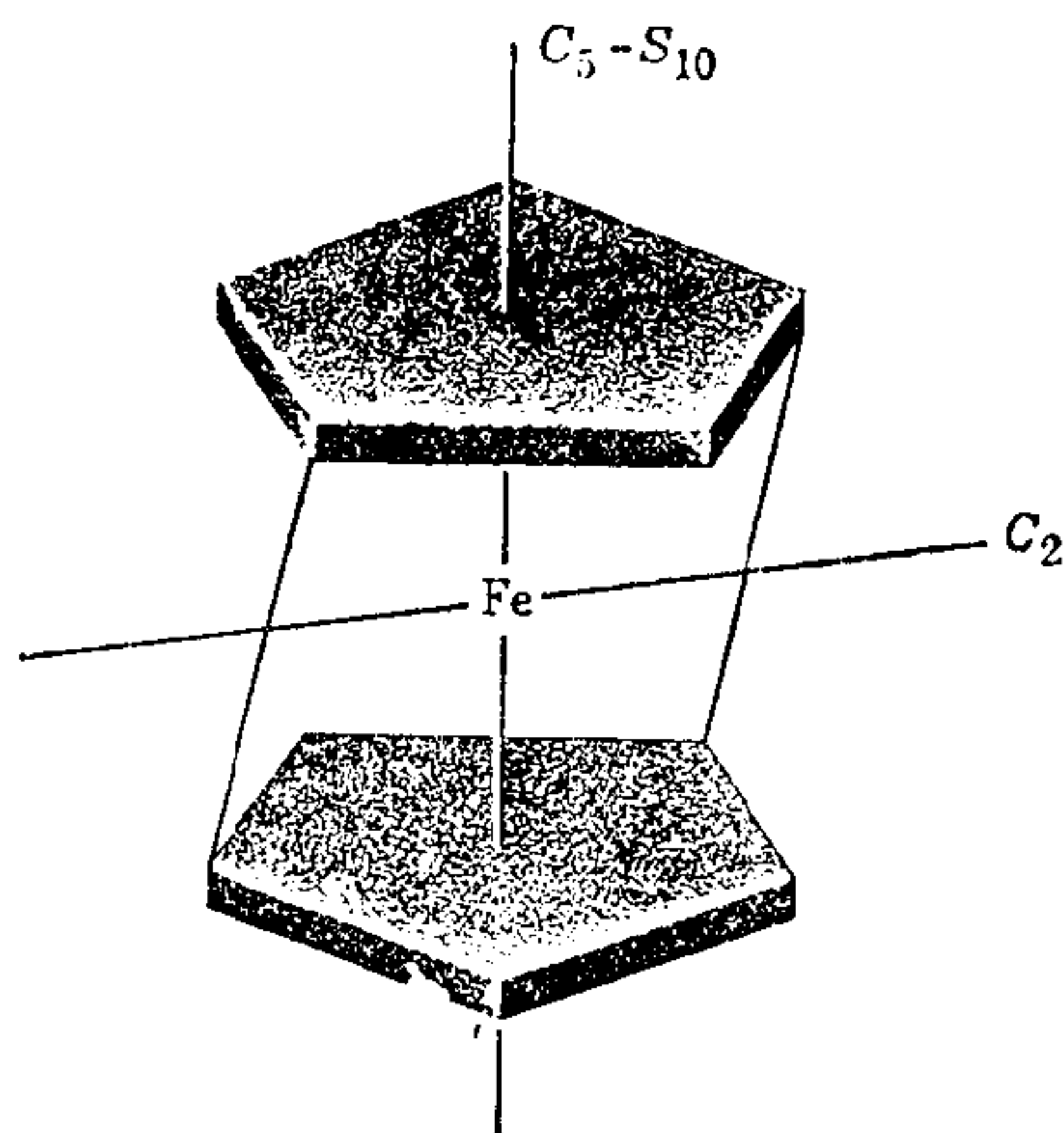
5. 因为有一个 σ_h , 所以群是 D_{6h} . 注意到有一些垂直的对称面, 它们包含 C_2 轴.

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



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

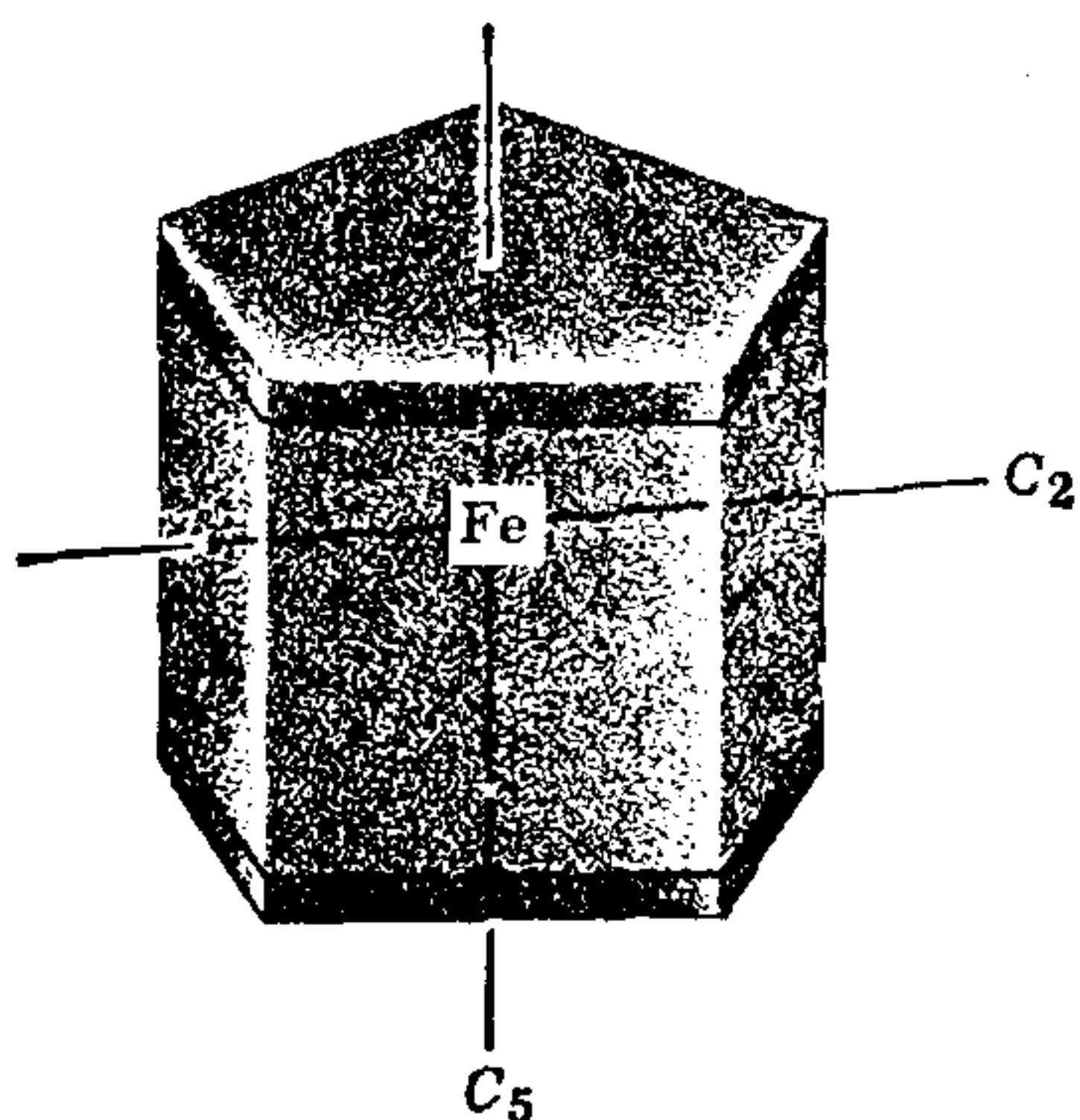
4. 唯一的高阶真轴是一个 C_5 轴, 如图所示, 有五个 C_2 轴与它相垂直.

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} .

B. 重叠构型

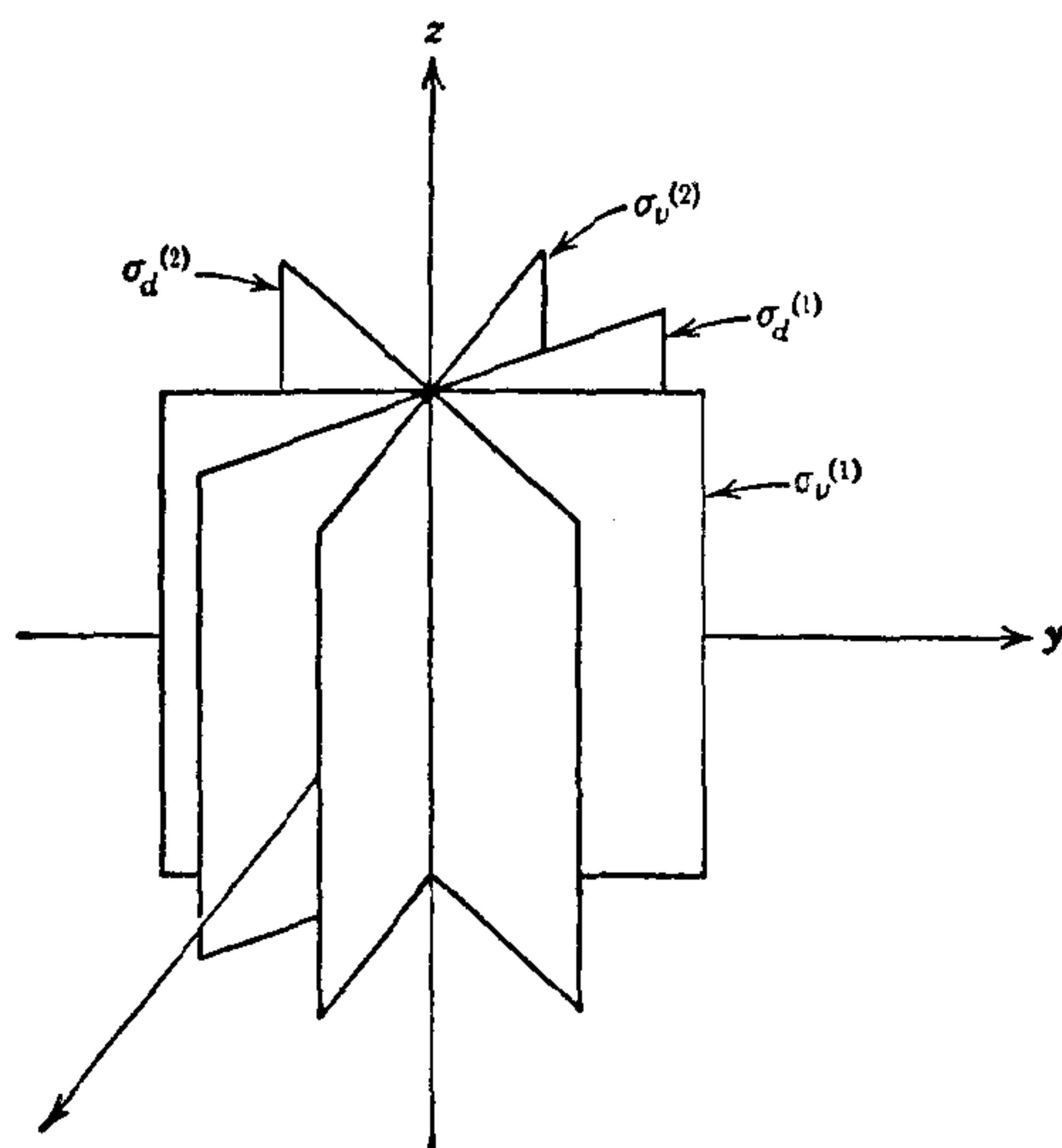
3. 没有偶数阶 S_n 轴.
4. 如图所示, 有一个 C_5 轴. 有五个垂直于 C_5 轴的 C_2 轴.

5. 有一个 σ_h , 因此群是 D_{5h} .



3.15 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。

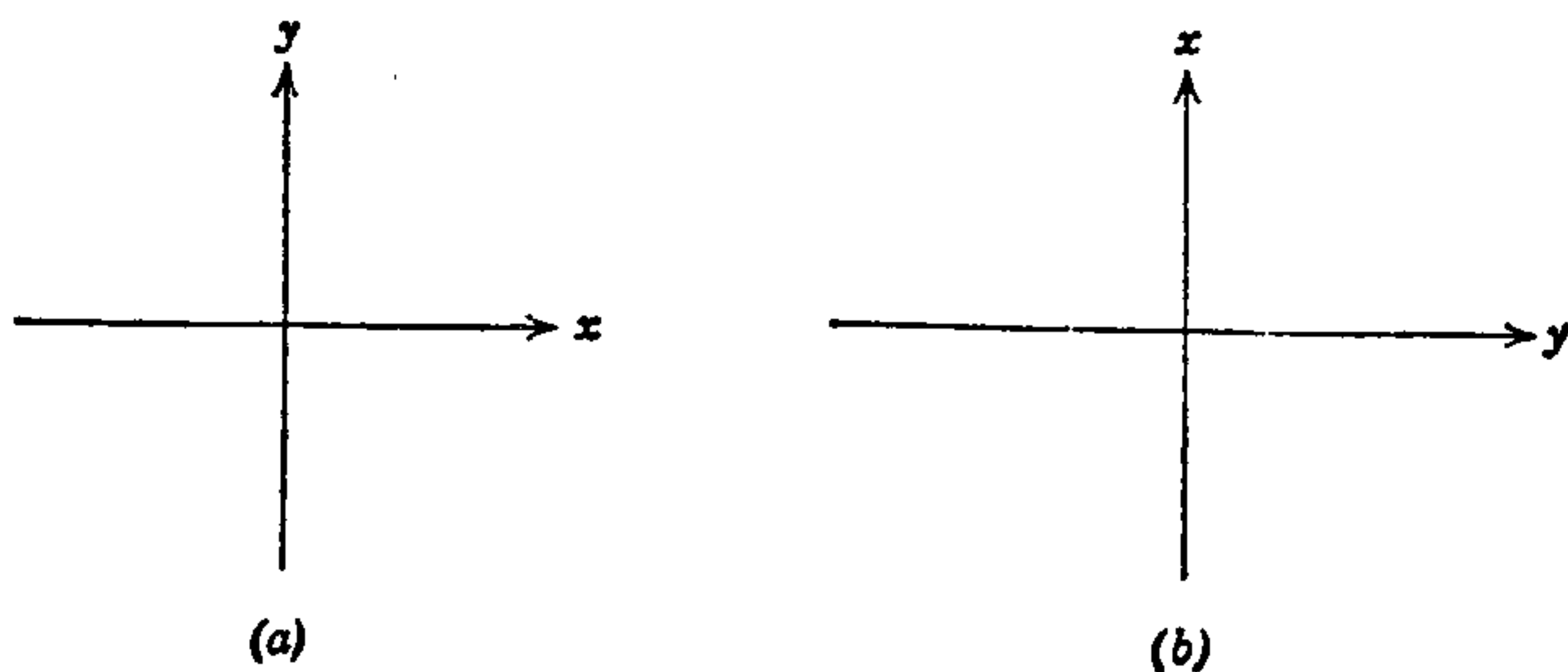
当然，在2.4节中所给类的一般定义和群元素分类方法完全适用于一个对称群。例如，让我们考虑 C_{4v} 群。当存在对称元素 C_4 和 σ_v 时，产生一些操作的群。在这些对称元素所生成的完全集合中有八个操作，即 $E, C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3, 2\sigma_v, 2\sigma_d$ 。 σ_v 是相互垂直并沿着 C_4 轴相交的平面，两个 σ_d 也是一样。 σ_d 和 σ_v 成 45° 角。利用前面所阐明的确定对称操作乘积的方法，可以造出这个群的乘法表。

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
- $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}$
- $\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}$

可以顺便指出，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：两个操作属于一类，当一个可被新坐标系中的另一个替换，新坐标系是借助一个对



称操作实现的。这一规则中加重点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 and 把每一点按逆时针方向移动 $2\pi/4$ 是一回事。因此, 我们暂时假定 C_4 操作是顺时针方向转动 $2\pi/4$, 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, 我们意识到, 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， $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$ 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	新符号
(按类分组)	
$C_7^m \left\{ \begin{array}{l} C_7, C_7^6 \\ C_7^2, C_7^5 \\ C_7^3, C_7^4 \end{array} \right.$	$2C_7$ $2C_7^2$ $2C_7^3$

$$C_6^m \begin{cases} C_6, C_6^5 & 2C_6 \\ C_6^2 = C_3, C_6^4 = C_3^2, & 2C_3 \\ C_6^3 = C_2 & C_2 \end{cases}$$

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 .

习 题

3.1 C_{3h}, D_{2d}, C_{3v} 的高阶纯转动子群是什么?

3.2 从下列各群中增加或减少所指出的操作得到什么群?

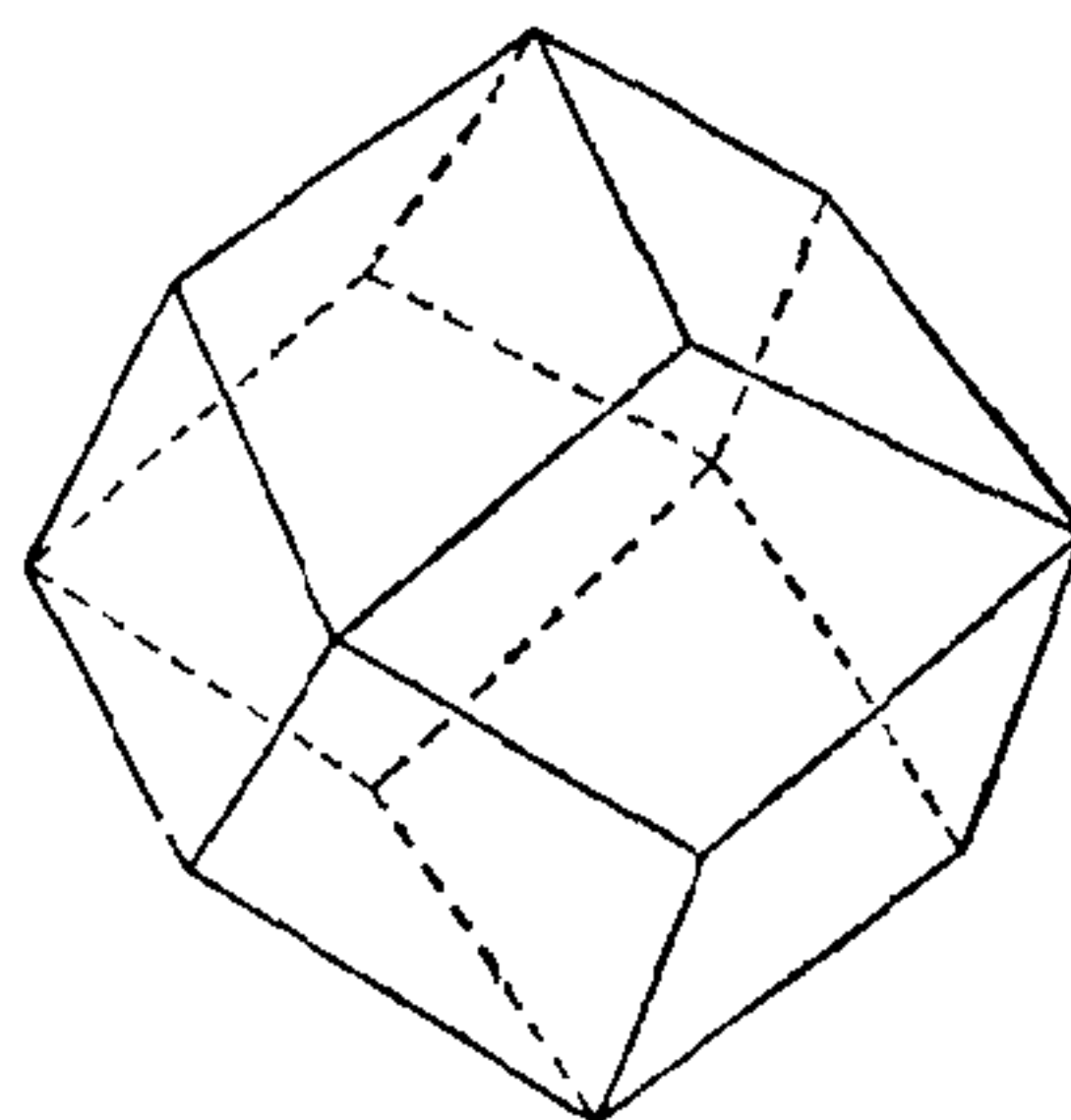
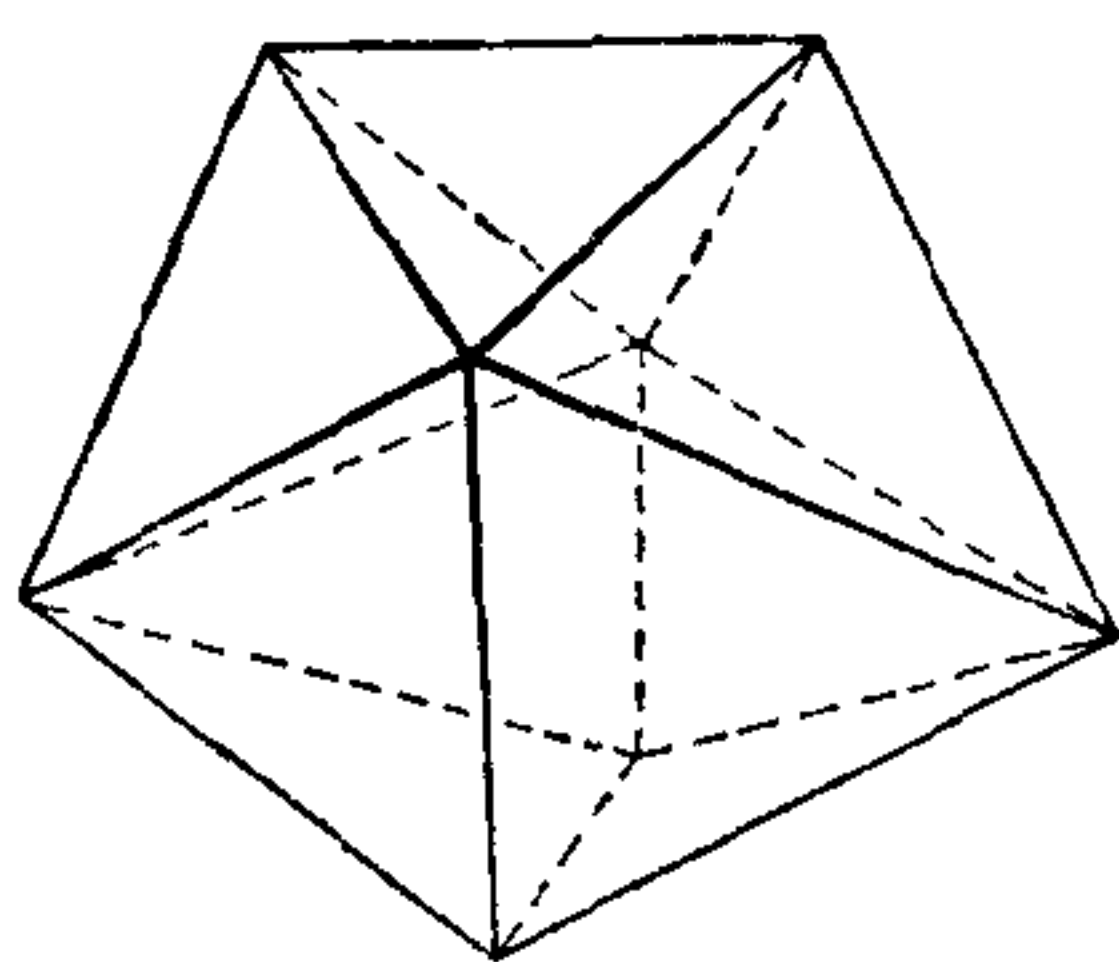
C_3 加 i	C_3 加 S_6
C_{3v} 加 i	D_{3d} 减 S_6
C_{3v} 加 σ_h	S_4 加 i
S_6 减 i	C_{3h} 减 S_6^5
T_d 加 i	

3.3 若一个立方体的各稜边被削掉,直到原始立方体的表面消失为止,从这个立方体得到什么样的多面体?

3.4 当 n 为奇数时,由一个 S_n 轴所生成的操作的群,常用名称是什么?

3.5 写出由 S_4 和 S_6 所生成的全部操作,并以常用符号表示之。

3.6 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稜边的一对三角形表面之后,这个立方八面体可以转变成二十面体。

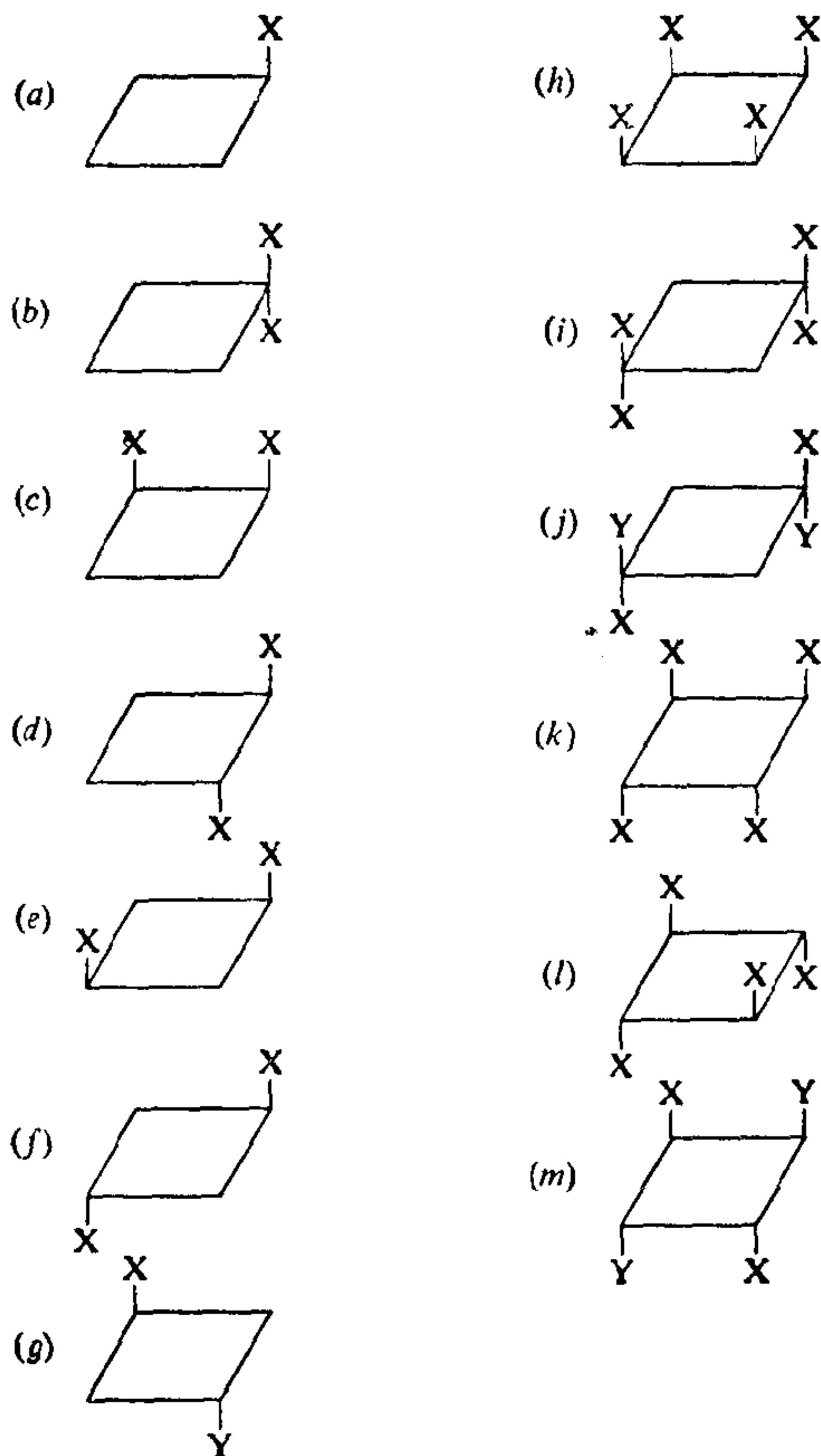


3.7 有三种比较普遍类型的十二面体. 除五边形的十二面体(点群 I_h)之

外，有三角形十二面体和菱形十二面体，如上图所示。它们各属于什么点群？

3.8 由于两苯环围绕中心 C—C 键的转动关系，联苯分子可以属于哪些不同的点群？对 *m, m*-二氯联苯考虑同样的问题。

3.9 下列被取代的环丁烷各属于什么点群？假设环丁烷本身具有 D_{2d} 对称性，且当 H 被 X 或 Y 取代时不改变其他结构参数。

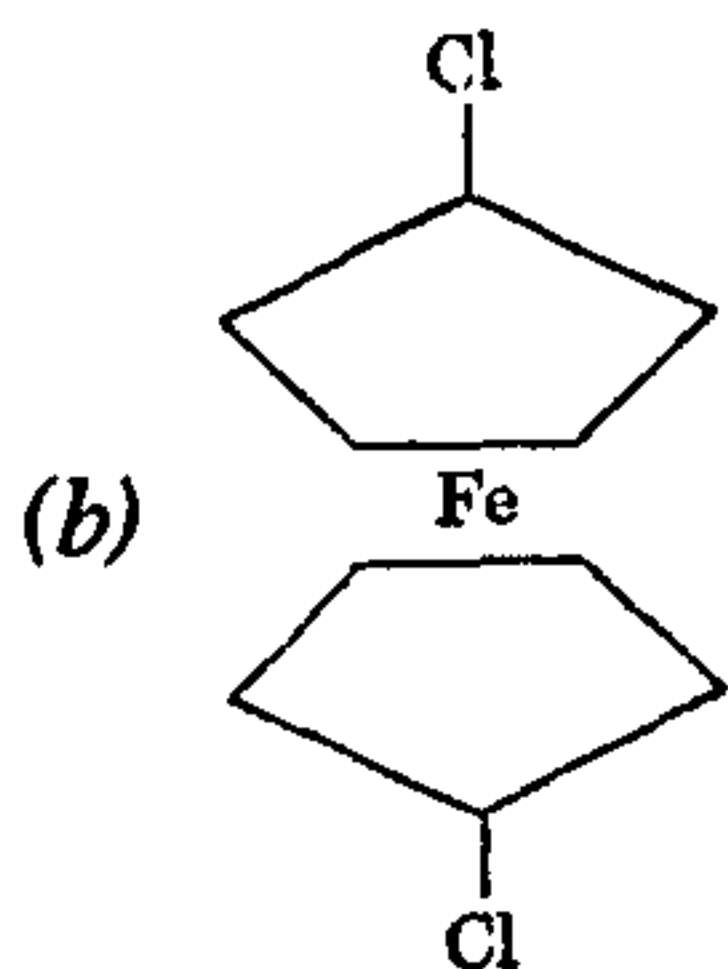
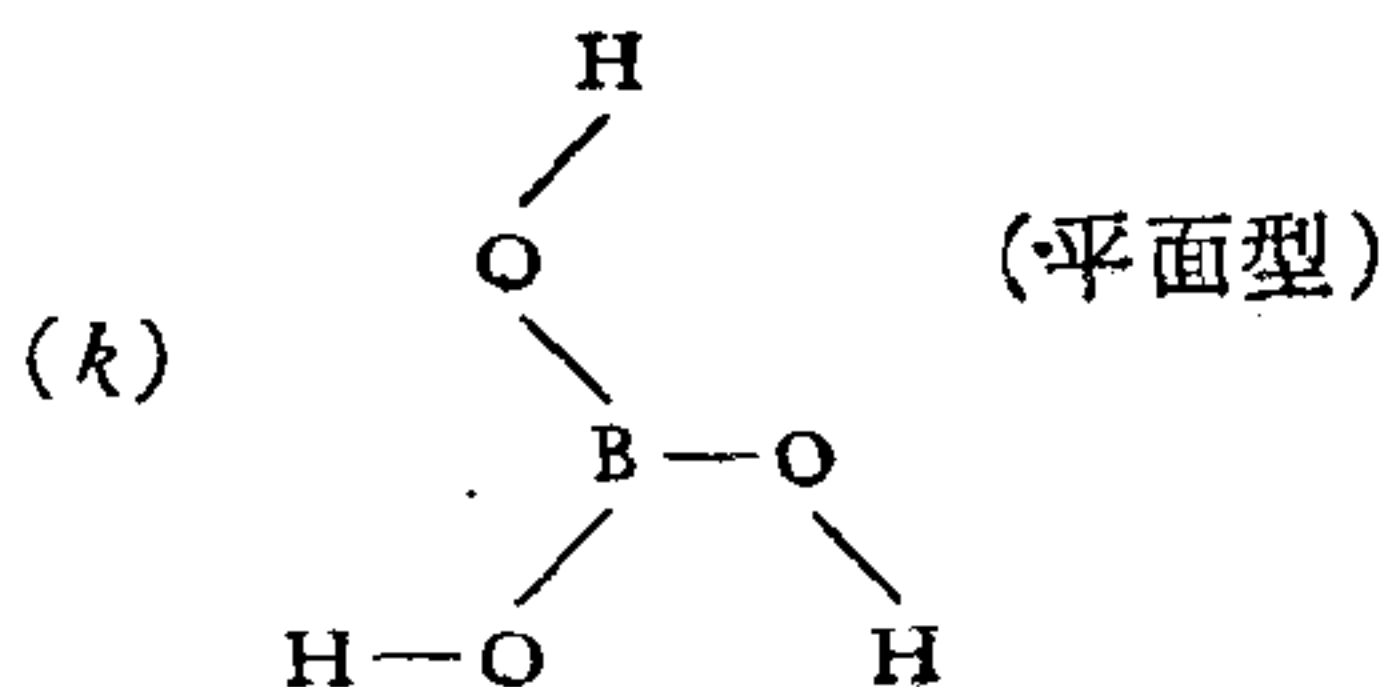
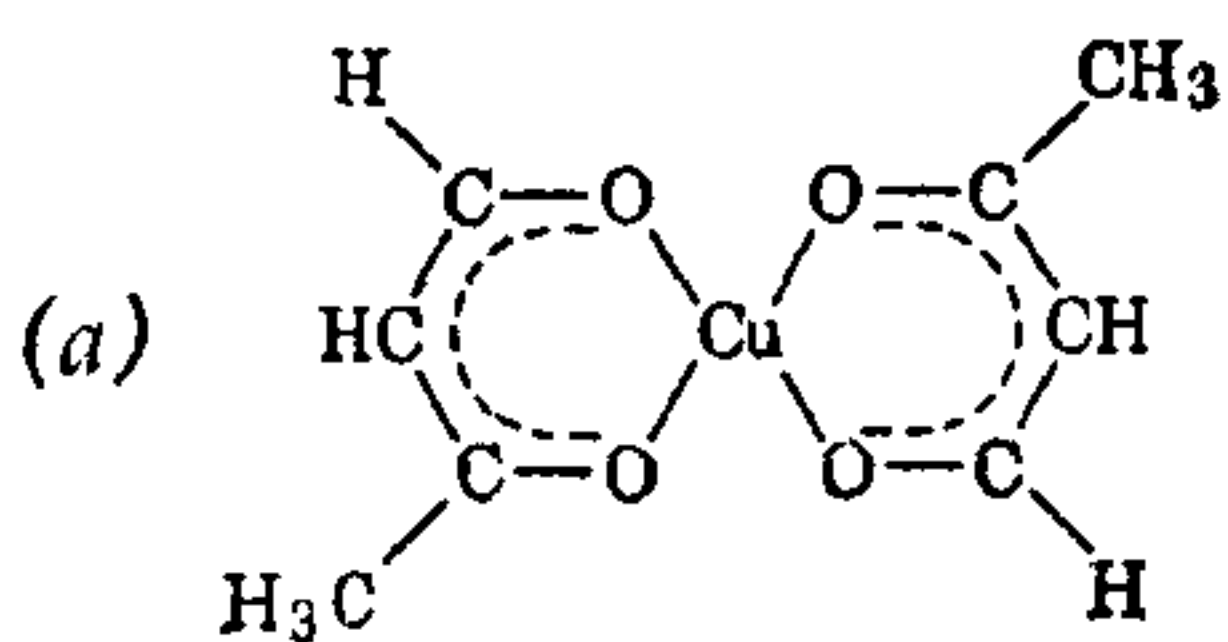


3.10 类乙烷交错排列的分子 $XYZC-CXYZ$ 的四种不同的几何异构体各属于什么点群？哪一个是不对称的？

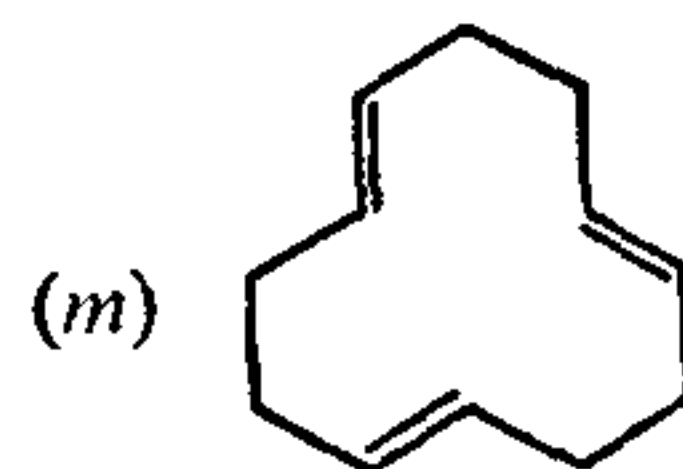
3.11 画出 $MA_2B_2C_2$ 类型的“八面体”络合物的所有几何异构体的结构式。

指出每个所属的点群,并把不对称的鉴别出来。

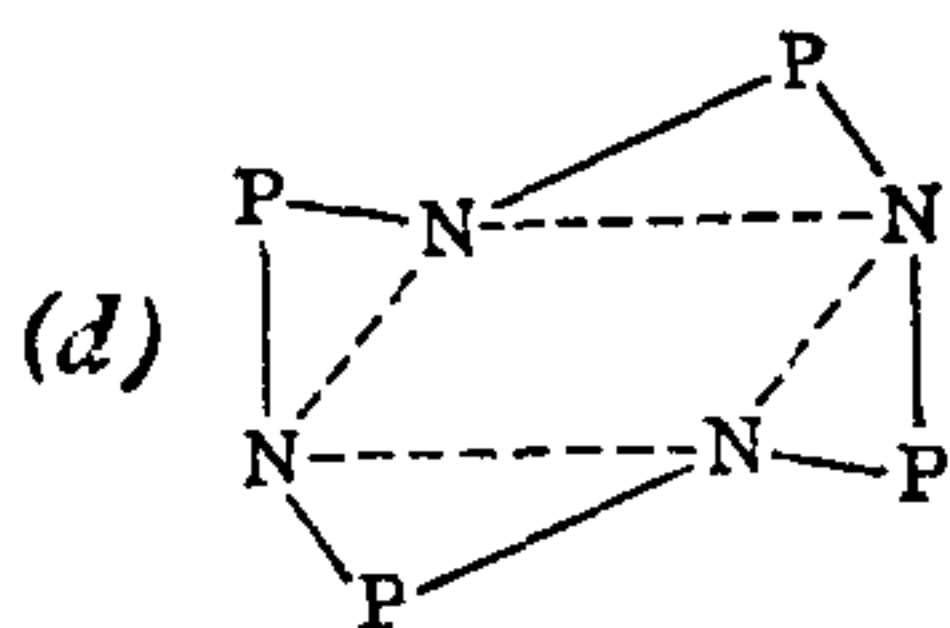
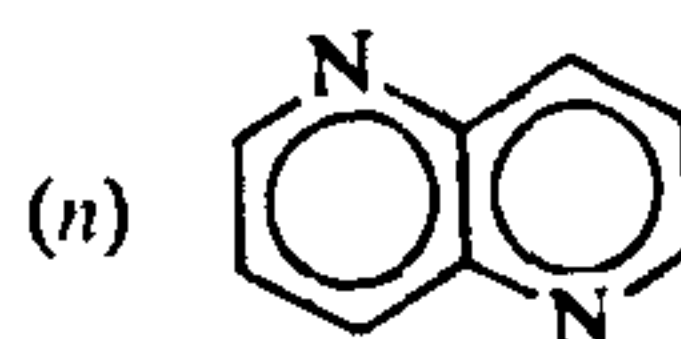
3.12 定出下列各分子或物体的点群:



(l) 螺戊烷



(c) Cl_3PO



(o) 通常的高脚型酒杯

(p) 二苯铬的三种旋转异构构型的每一种

(q) 椅式和船式环己烷

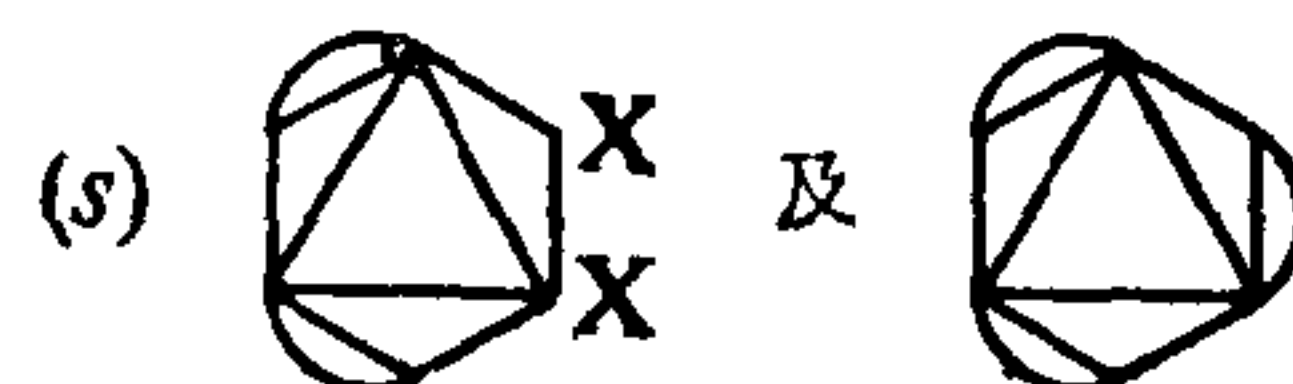
(e) 网球(把接缝考虑在内)

(r) 1,3-二氯丙二烯,
 $\text{HCIC}=\text{C}=\text{CHCl}$

(f) 反式- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (忽略 H)

(g) 1,3,5-三氯苯

(h) 反式- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (忽略 H)



(i) SF_3Cl

(j) BFClBr

其中曲线代表对称的双位配位体。

3.13 若把一个黑色稜边的四面体的不相交的两个稜边作成红色,那么这个四面体降为什么对称性?

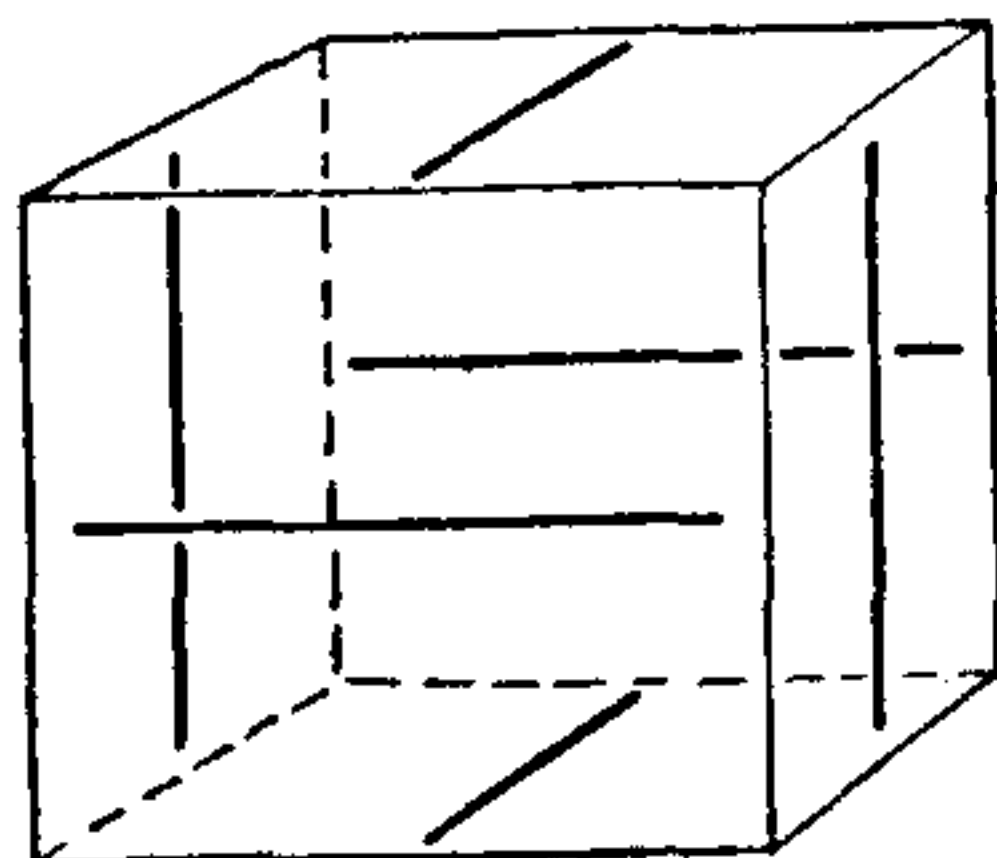
3.14 若从一个具有八个黑色表面的八面体开始,把其中四个表面涂成白色,这四个之中没有两个具有公共稜边,那么这个八面体属于什么对称群?

3.15 若新戊烷 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 处于这样一个旋转构象:每一组甲基 C—H 键被

一组 C—C 键所遮蔽,它具有 T_d 对称。假设从外面观看,每个甲基基团绕它的 C—C 轴按顺时针方向转动 10° ,现在的对称性是什么?

3.16 按右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?

3.17 假设习题 3.16 中所示立方体的每个表面上的线段,从外面观看按顺时针方向转动 θ 角,此处 $0 < \theta < 45^\circ$. 现在的点群是什么? 若转角是 45° , 点群是什么?



3.18 若把习题 3.16 中所示立方体的交错顶角涂成黑的,其对称性是什么?

3.19 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顺时针方向扭转一角度 θ , 此处 $0 < \theta < 60^\circ$, 这一图形应具有什么对称性?

3.20 确定下列各对象所属的最高可能点群:

(a) $W_2Cl_9^{3-}$ (共用一个表面的两个八面体)

(b) $\{[d-H_2NCH(CH_3)CH_2NH_2][l-H_2NCH(CH_3)CH_2NH_2]Pt\}^{2+}$ 的两个同分异构物的每一个, (Pt 和四个 N 原子共面)

(c) 沿四面体型 AB_4 分子的一个 S_4 轴被压扁 (但不足以使它完全成为平面型)

(d) 冠形构象中的环辛四烯

(e) ϕ_4As^+

[刘春万译 江元生校]

第四章 群的表示

4.1 矩阵和向量的一些性质

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有关方面开始，这对于理解以下表示理论的讨论是重要的。

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 \mathcal{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 \mathcal{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 \mathcal{E} 表之.

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, 在于为我们给出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. 则另一端可以用三个笛卡尔坐标 x, y, z 来决定. 实际上若假定向量一端位于坐标原点, 这三个坐标完全决定了向量本身. 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向量. 在 p 维空间中, 一个向量可以被一个 $(p \times 1)$ 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, 也可以想象为在 p 维空间一组 p 个正交坐标轴上决定投影的意义上定义向量.

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

$\mathcal{A} = \mathcal{B}$, 则对于所有的 i 和 j , $a_{ij} = b_{ij}$.

两个矩阵例如 \mathcal{A} 和 \mathcal{B} 相加或相减, 给出一个和或差 \mathcal{C} , 这三个矩阵必须有同样维数, \mathcal{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 $\mathcal{A}\mathcal{B} = \mathcal{C}$, \mathcal{A} 中的列数必须等于 \mathcal{B} 中的行数. 若这个要求得到满足, 则 \mathcal{A} 为 $(n \times h)$ 阶而 \mathcal{B} 为 $(h \times m)$ 阶, 因而 \mathcal{C} 为 $(n \times m)$ 阶. 积矩阵的每个元素由下列表示式给出:

$$c_{il} = \sum_k a_{ik} b_{kl} \quad (4.1-1)$$

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 \mathcal{A} 的第 i 行最后一个元素, 而 b_{hl} 是 \mathcal{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.

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \end{bmatrix}$$

$$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} \quad c_{21} = a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21}$$

$$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \quad c_{22} = a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22}$$

$$c_{13} = a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23} \quad c_{23} = a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23}$$

$$c_{14} = a_{11}b_{14} + a_{12}b_{24} \quad c_{24} = a_{21}b_{14} + a_{22}b_{24}$$

$$c_{31} = a_{31}b_{11} + a_{32}b_{21}$$

$$c_{32} = a_{31}b_{12} + a_{32}b_{22}$$

$$c_{33} = a_{31}b_{13} + a_{32}b_{23}$$

$$c_{34} = a_{31}b_{14} + a_{32}b_{24}$$

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 \mathcal{A} 的行乘到 \mathcal{B} 的列上，则行中的元素数目（它是矩阵 \mathcal{A} 中列的数目）显然必须等于 \mathcal{B} 的列中元素数目（它是矩阵 \mathcal{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 \mathcal{A} 和 \mathcal{B} 在 $\mathcal{A}\mathcal{B}$ 意义上是可乘的，它们在 $\mathcal{B}\mathcal{A}$ 意义上不一定是可乘的。实际上只有两个都是方阵，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 (4.1-1) 式来证明，建议作为一个习题作出证明。

商 \mathcal{A}/\mathcal{B} 可等同地看作积 $\mathcal{A}\mathcal{B}^{-1}$ ，即 \mathcal{A} 乘 \mathcal{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。这个问题为感兴趣的读者详述于附录 II 中；这里我们简单地叙述主要的结论。逆矩阵的表示式在分母中包含相应的行列式。因为被零除是没有定义的，只有具有非零行列式的矩阵才有逆矩阵，并由于只有正方行列式才可以是非零的，我们得到一个规则：只有方阵可以有逆矩阵。当然，某些方阵的行列式也会等于零，因而它们的逆矩阵无法确定。行列式 $|A|$ 等于零的矩阵 \mathcal{A} 称为奇异矩阵。我们感兴趣的是逆矩阵存在的矩阵，即所谓的非奇异矩阵。矩阵和它的逆矩阵的乘积可交换并等于单位矩阵

$$\mathcal{Q}\mathcal{Q}^{-1} = \mathcal{Q}^{-1}\mathcal{Q} = \mathcal{E}$$

矩阵乘法的一种特例

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:

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

按照上列次序,这两个矩阵的乘积是

$$\begin{bmatrix} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 13 & 3 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & 3 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 5 & 9 \end{bmatrix}$$

这个积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恒成立的。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,当两个方块形式相同的矩阵相乘时,每个矩阵中的对应方块可独立于其余方块加以考虑。特别地,对上述情况,

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

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

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

一组矩阵按同一方式沿对角线划分成方块,称为方块因子矩

阵。这一性质是关键性的。

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 chi) 表示它。即

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

现在我们将证明两个与特征标行为有关的重要定理。

若 $\mathcal{C} = \mathcal{A}\mathcal{B}$ 和 $\mathcal{D} = \mathcal{B}\mathcal{A}$, 则 \mathcal{C} 和 \mathcal{D} 的特征标相等。

证明:

$$\begin{aligned}\chi_{\mathcal{C}} &= \sum_i c_{ii} = \sum_i \sum_k a_{ik} b_{ki} \\ \chi_{\mathcal{D}} &= \sum_k d_{kk} = \sum_k \sum_i b_{ki} a_{ik} \\ &= \sum_i \sum_k b_{ki} a_{ik} = \sum_i \sum_k a_{ik} b_{ki} = \chi_{\mathcal{C}}\end{aligned}$$

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 \mathcal{R} 和 \mathcal{D} 共轭,存在另一矩阵 \mathcal{Q} , 使得

$$\mathcal{R} = \mathcal{Q}^{-1}\mathcal{D}\mathcal{Q}$$

因对矩阵乘法结合律成立,这个定理证明如下。

证明:

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

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应: 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:

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

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

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

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

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

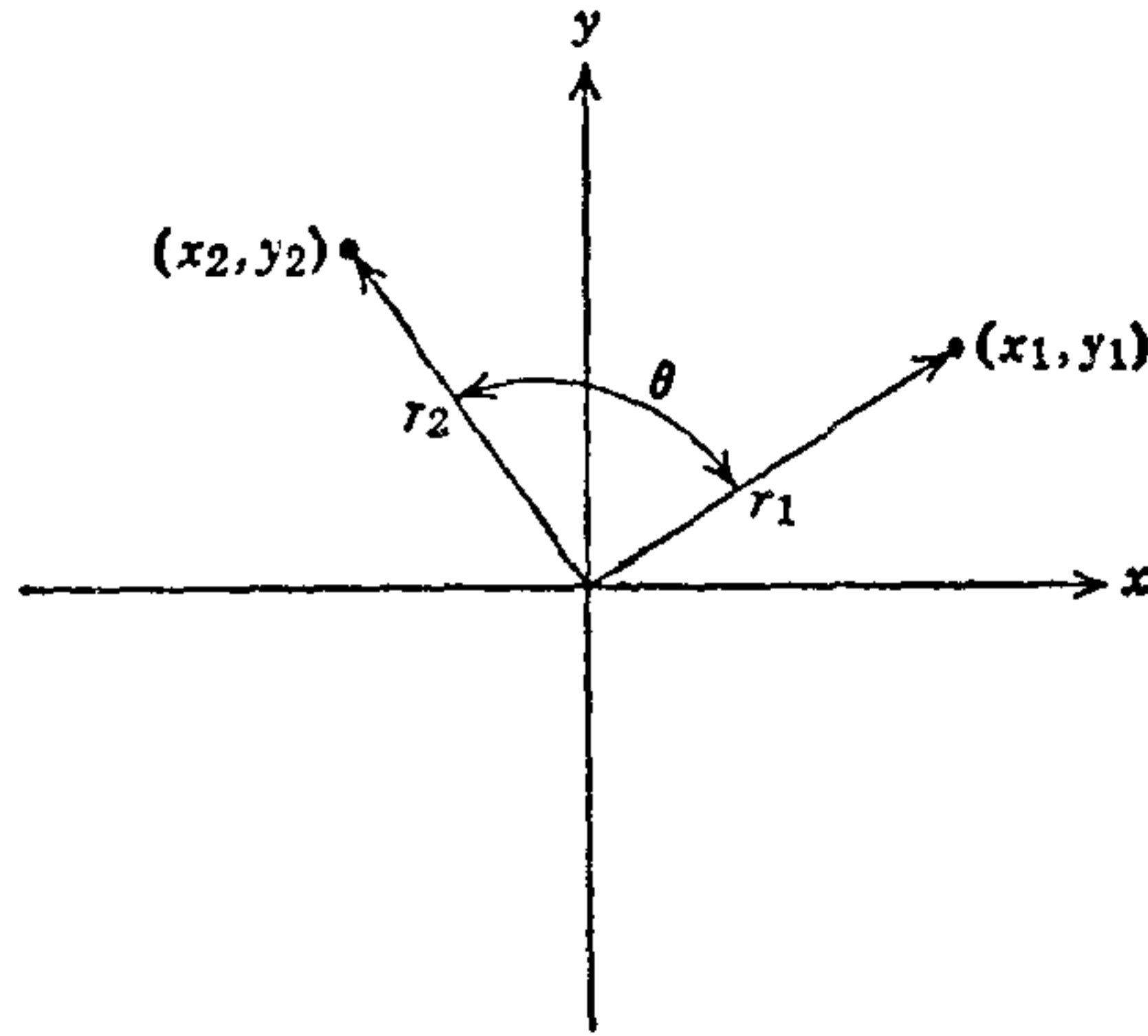
真转动. 若定义 z 轴为转动轴, 我们首先注意, 绕 z 轴的任何转动都不改变 z 坐标, 因此我们要寻找的矩阵, 一部分必须是

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

寻找四个短缺元素的问题可以作为在 xy 平面中的二维问题来解

决。

设如下图所示，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 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，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 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 分量为 $x_1 \sin \theta$ 的向量 x' 。类似地， r_1 的 y 分量 y_1 转动 θ 后变成一个新向量 y' ，它的 x 分量是 $-y_1 \sin \theta$ ， y 分量是 $y_1 \cos \theta$ 。现在 r_2 的分量 x_2 和 y_2 必须等于 x' 和 y' 的 x 和 y 分量之和，因此我们写

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 \cos \theta - y_1 \sin \theta \\ y_2 &= x_1 \sin \theta + y_1 \cos \theta \end{aligned} \tag{4.1-2}$$

由方程 (4.1-2) 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 $\cos \phi = \cos(-\phi)$ 同时 $\sin \phi = -\sin(-\phi)$ ，对顺时针转动 ϕ 角的矩阵必须是

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

因此,最后对于绕 z 轴顺时针转动 ϕ 角的总矩阵方程是

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

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

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

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 32 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

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

$\sigma_{xz} \quad \sigma_{yz} \quad \sigma_{yz} \quad \sigma_{xz} \quad C_2(z)$

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

$$\dots DCBA = X$$

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

$$\dots DCBA = X$$

一个矩阵的逆矩阵 A^{-1} 由方程

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

所定义,此处 \mathcal{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

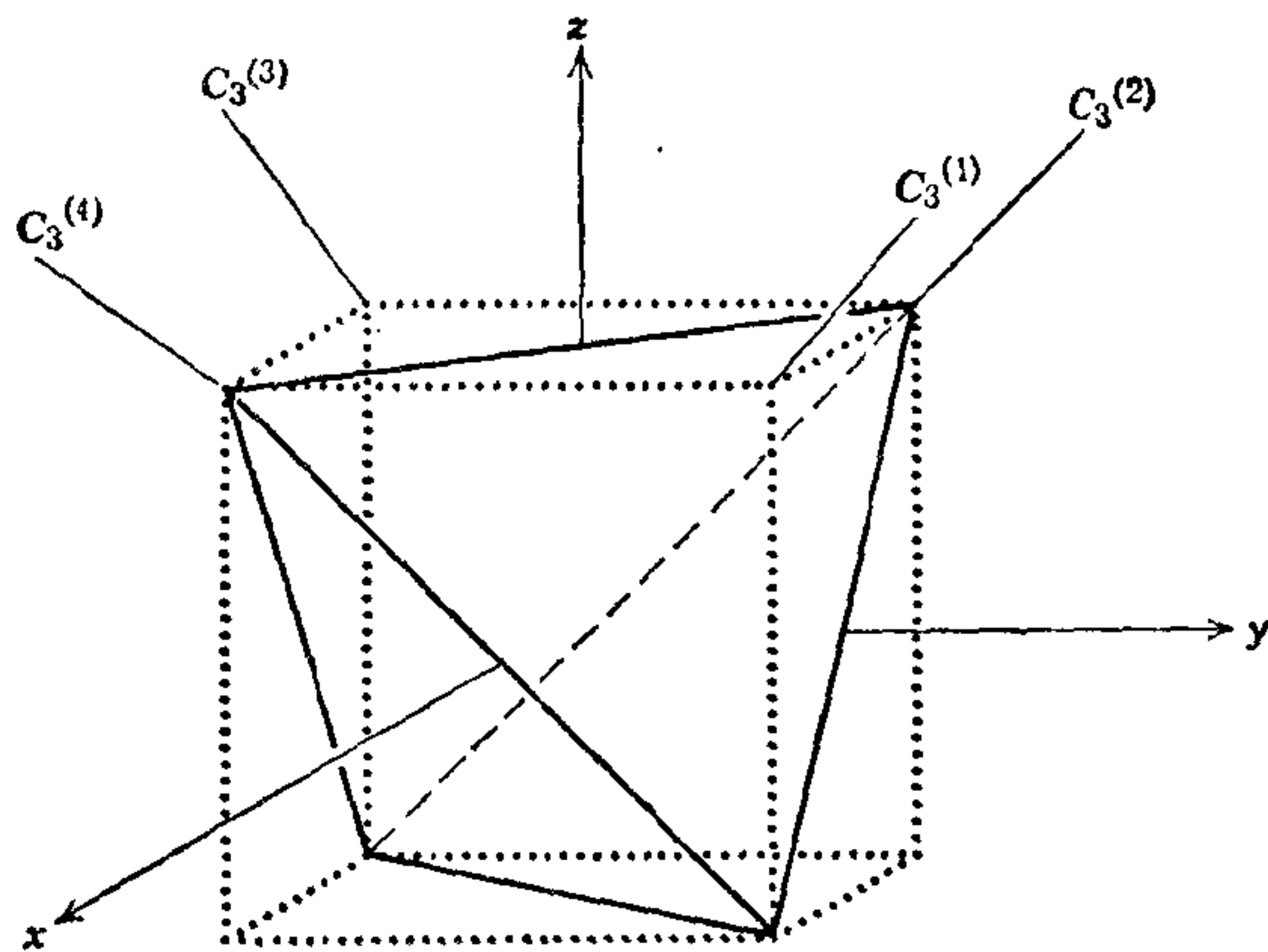
$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ 的逆矩阵是 } \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

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, 考虑下图所示四面体的八个 C_3 操作:



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 的普通点的效应, 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:

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

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

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

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.

借助这组矩阵容易证明, 绕不同轴的两个三重转动之积是绕一个笛卡尔轴的二重转动. 例如, 绕 $C_3^{(1)}$ 的 C_3 和绕 $C_3^{(3)}$ 的 C_3^2 之积可由下面的矩阵乘法得到:

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

积矩阵表示绕 x 轴的二重转动. C_2 操作的矩阵和 C_3 或 C_3^2 操作矩阵之积将得到另外的 C_3 或 C_3^2 操作的矩阵. 例如, 绕 x 轴的 C_2 乘

绕 $C_3^{(2)}$ 轴的 C_3^2 得到

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

它是绕 $C_3^{(4)}$ 轴的 C_3^2 转动的矩阵。照此继续下去，与上图排列的四个 C_3 轴存在有关的对称操作完全集合可被生成。此集合构成一个群，包含八个 C_3 操作，三个 C_2 操作和恒等操作。这个群被认为是纯转动群 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。

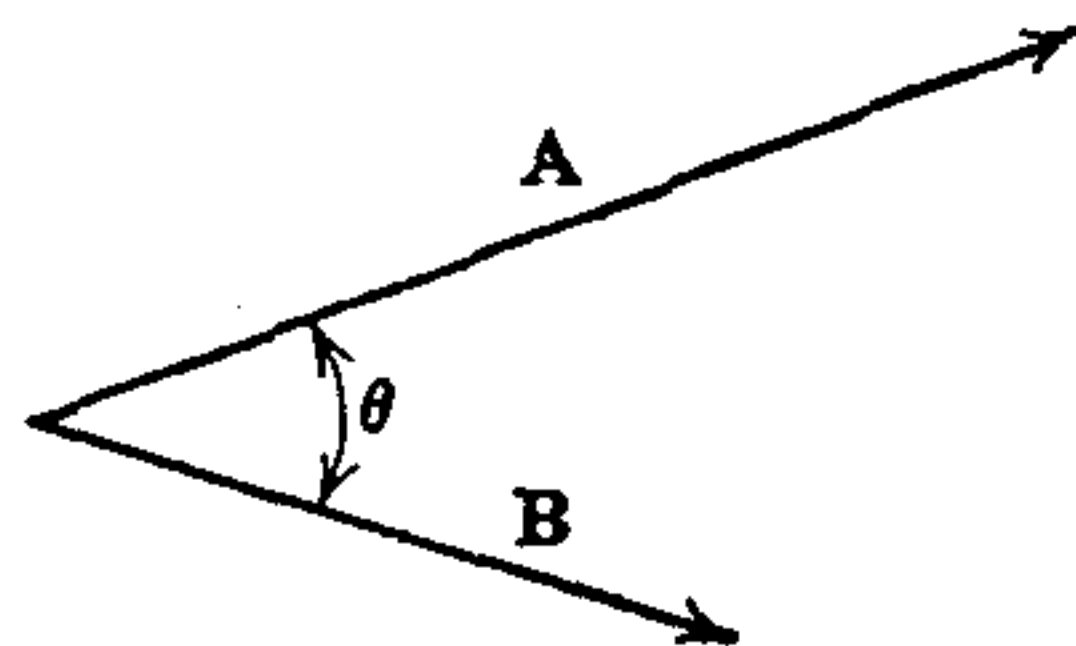
p 维空间中的一个向量可借助它在该空间中的一组 p 个正交轴上的每一投影长度来定义。例如，在实空间中外部端点坐标为 x_1, y_1, z_1 的向量 \mathbf{A} ，在 x 轴上有长度为 x_1 的投影 A_x ，在 y 轴上有长度为 y_1 的投影 A_y ，在 z 轴上有长度为 z_1 的投影 A_z 。

两向量乘积的一种类型是一个数，一个标量，称为标量积。定义为两向量长度的乘积乘以向量夹角的余弦。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 \mathbf{A} ，它的长度为 A ，它在坐标轴上的投影为 A_x, A_y, \dots 。

若两个向量 \mathbf{C} 和 \mathbf{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 $\cos 0 = 1$ 。

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

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = AB \cos \theta = AB \cos(\psi - \phi) \quad (4.1-3)$$

现在 \mathbf{A} 的分量，即它在 x 和 y 轴上的投影为

$$\begin{aligned} A_x &= A \cos \phi \\ A_y &= A \sin \phi \end{aligned} \quad (4.1-4)$$

对于 \mathbf{B} ，类似地有

$$\begin{aligned} B_x &= B \cos \psi \\ B_y &= B \sin \psi \end{aligned} \quad (4.1-5)$$

利用三角恒等式，方程 (4.1-3) 可写为下列形式：

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

它可以整理成

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

将关系式 (4.1-4) 和 (4.1-5) 代入，我们得到

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_x B_x + A_y B_y$$

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

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

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

$$\sum_{i=1}^p A_i B_i = 0$$

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以定义为一组矩阵，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——在此情况下是对称操作——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 $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$ 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

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

$$\sigma_v: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma'_v: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

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, 借助考虑一个普通点的变换这一方法, 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 (71—73 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 中的每个原子沿着 x, y, z 轴指定三个单位向量, 并写出它们在对称操作作用后的变换矩阵, 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, 对于任何群只有少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 $\mathcal{S}, \mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}, \dots$ 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

$$\begin{aligned} \mathcal{E}' &= \mathcal{Q}^{-1} \mathcal{E} \mathcal{Q} \\ \mathcal{A}' &= \mathcal{Q}^{-1} \mathcal{A} \mathcal{Q} \\ \mathcal{B}' &= \mathcal{Q}^{-1} \mathcal{B} \mathcal{Q} \\ &\dots \end{aligned}$$

容易证明,这组新的矩阵也是群的一个表示,即设

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

则

$$\begin{aligned} \mathcal{A}' \mathcal{B}' &= (\mathcal{Q}^{-1} \mathcal{A} \mathcal{Q})(\mathcal{Q}^{-1} \mathcal{B} \mathcal{Q}) = \mathcal{Q}^{-1} \mathcal{A} (\mathcal{Q} \mathcal{Q}^{-1}) \mathcal{B} \mathcal{Q} \\ &= \mathcal{Q}^{-1} (\mathcal{A} \mathcal{B}) \mathcal{Q} = \mathcal{Q}^{-1} \mathcal{D} \mathcal{Q} = \mathcal{D}' \end{aligned}$$

显然在这组矩阵 $\mathcal{E}', \mathcal{A}', \mathcal{B}', \dots$ 中的所有乘积都与表示 $\mathcal{E}, \mathcal{A}, \mathcal{B}, \dots$ 中的乘积平行;因而带撇的一组也构成一个表示。

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

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

假若每个矩阵 $\mathcal{A}', \mathcal{B}', \mathcal{C}'$ 等等都按同样方式划分成方块,那么,如 66 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

$$\begin{aligned} \mathcal{A}'_1 \mathcal{B}'_1 &= \mathcal{D}'_1 \\ \mathcal{A}'_2 \mathcal{B}'_2 &= \mathcal{D}'_2 \\ \mathcal{A}'_3 \mathcal{B}'_3 &= \mathcal{D}'_3 \\ &\dots \end{aligned}$$

由此可见各组矩阵

$$\begin{aligned} & \mathcal{E}'_1, \mathcal{A}'_1, \mathcal{B}'_1, \mathcal{C}'_1, \mathcal{D}'_1, \dots \\ & \mathcal{E}'_2, \mathcal{A}'_2, \mathcal{B}'_2, \mathcal{C}'_2, \mathcal{D}'_2, \dots \\ & \dots \end{aligned}$$

本身都是一个群表示。于是我们称这组矩阵 $\mathcal{E}, \mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}, \mathcal{D}, \dots$ 为可约表示，因为利用矩阵（在这种情况下是 \mathcal{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多个低维表示。（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，它是该表示中每个矩阵的阶。群中各种操作由共同的符号 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，等式左端的一个因子必须取复共轭。

广义正交定理可以表述如下：

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

这意味着在一组不可约表示矩阵中，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，即等于 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

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

的明显符号,但应该记住,当包含复数时必须保留。这三个较简单的等式如下:

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

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{m'n'} = 0 \quad \text{若 } m \neq m' \quad \text{或 } n \neq n',$$

$$\text{或同时 } m \neq m', n \neq n' \quad (4.3-3)$$

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

因此,选自不同表示矩阵的不同向量,它们是正交的[式(4.3-2)].若向量选自同一表示,但来源于不同组的矩阵元,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.

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

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots = h \quad (4.3-5)$$

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 $\sum l_i^2 \leq h$. 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 . 因为对第 i 个不可约表示, E 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

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

2. 不可约表示的特征标平方和等于 h , 即

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

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, 就得到

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

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

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

证明: 令式 (4.3-2) 中 $m = n$, 我们得到

$$\begin{aligned} \sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_j(R)_{mm} &= 0 \quad \text{若 } i \neq j \\ \sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) &= \sum_R \left[\sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \sum_m \Gamma_j(R)_{mm} \right] \\ &= \sum_m \left[\sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_j(R)_{mm} \right] = 0 \end{aligned}$$

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 67 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

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

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

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

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,因此一个包含 k 类的群不可能有多于 k 个的不可约表示.

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,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 $\chi_i(R) = \pm 1$ 时才成立. 此外, 为了保证每个其他表示都与 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

$$E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_v$$

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, 唯一的可能性是

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

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

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

$$6\chi_3(\sigma_v) = 0$$

$$\chi_3(\sigma_v) = 0$$

和

$$2\chi_3(C_3) + 3(0) = -2$$

$$\chi_3(C_3) = -1$$

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

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

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. 因此我们可以写

$$\chi(R) = \sum_j a_j \chi_j(R) \quad (4.3-10)$$

此处 $\chi(R)$ 是与操作 R 相对应的可约表示矩阵的特征标, 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 we 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公式. 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

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

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,在此情况下就有

$$\sum_R \chi(R) \chi_i(R) = h a_i$$

把它重新排列写成

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

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

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	$2C_3$	$3\sigma_v$
a_1	Γ_1	1	1	1
a_2	Γ_2	1	1	-1
	Γ_2	1	1	-1
a_3	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_b	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,都要利用所谓的特征标表方法。在附录 IIIA¹⁾中给出了一组在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

1) 附录 IIIA 可以在书后查到。

表,即转抄在下面的群 C_{3v} 的特征标表. 该表的四个¹⁾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 3.15 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 III 所有表中的那种符号. 这种命名是由慕利肯提出的,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.

1) 在一些书里区域 III 和 IV 合在一起.

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 (75 页) 和 T 群 (71 页) 表示的基. 在目前情况下, 容易看出对于三个类的每一个, 其中一个操作的矩阵为

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

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:

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

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 象 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 合在一起象 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 象 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。除了代数和普遍地增加以外(并不经常如此),用与 x, y 和 z 相同的方法容易求出这些结果。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。

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: $\Gamma^1, \Gamma^2, \Gamma^3, \Gamma^4, \Gamma^5$, 他们在下列的意义上是正交规一化的:

$$\sum_{m=1}^{m=5} [\Gamma^p(C_5^m)][\Gamma^q(C_5^m)]^* = h\delta_{pq} \quad (4.5-1)$$

我们用指数函数

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

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:

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

这可以重新写为

$$\begin{aligned}
 & (\varepsilon^p)^* \varepsilon^p \varepsilon^r + (\varepsilon^{2p})^* \varepsilon^{2p} \varepsilon^{2r} + (\varepsilon^{3p})^* \varepsilon^{3p} \varepsilon^{3r} \\
 & + (\varepsilon^{4p})^* \varepsilon^{4p} \varepsilon^{4r} + (\varepsilon^{5p})^* \varepsilon^{5p} \varepsilon^{5r}
 \end{aligned} \tag{4.5-3b}$$

因为对于指数函数一般有

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

表示式(4.5-3b)简化为较简单的和

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

显然这些表示是归一化的,因为假若 $\Gamma^p = \Gamma^q$, $r = 0$,则式(4.5-3c)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(4.5-3c)型的和简化为

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

由于下列三角恒等式

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

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

由此得出结论, 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 $\varepsilon^5, \varepsilon^{10}, \varepsilon^{15}, \dots$, 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, 所有其他超过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 相互为复共轭. 例如

$$\begin{aligned} (\varepsilon^4)^* &= \left(\cos 2\pi \frac{4}{5} + i \sin 2\pi \frac{4}{5} \right)^* \\ &= \cos 2\pi \frac{4}{5} - i \sin 2\pi \frac{4}{5} \\ &= \cos 2\pi \frac{1}{5} + i \sin 2\pi \frac{1}{5} = \varepsilon \end{aligned}$$

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_3	C_3^2	C_3^3	C_3^4	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 $C_3^3 \equiv E$ 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表。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^*
		ϵ^*	ϵ

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

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

$$\begin{array}{c} E \\ \left[\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \end{array} \begin{array}{c} C_3 \\ \left[\begin{array}{ccc} \cos 2\pi/3 & -\sin 2\pi/3 & 0 \\ \sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \end{array} \begin{array}{c} C_3^2 \\ \left[\begin{array}{ccc} \cos 4\pi/3 & -\sin 4\pi/3 & 0 \\ \sin 4\pi/3 & \cos 4\pi/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \end{array}$$

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，这就是数学上正确表的完整形式中所表达的结果。

习 题

- 4.1 用矩阵法证明 32—33 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。
- 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 群用一组函数 (x, y, z) , (xy, xz, yz) 和 $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ 求出完全的不可约矩阵表示，分别用 T_1, T_2 和 E 表出。
- 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，当这些反映的一个作用后，继以 xy 平面反映，其结果是什么操作。

[刘春万译 江元生校]

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. 为了了解本章中的内容,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

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (5.1-1)$$

此处 \mathcal{H} 是哈密顿算符,这表示对于写在 \mathcal{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 \mathcal{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,它是系统的能量.

哈密顿算符的得到,是通过写出系统的经典能量的表示式,它只是所考虑体系位能和动能之和,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. 我们没有必要去过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,使两个或更多粒子交换,哈密顿量必须不变. 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和哈密顿算符可交换,可写为

$$R\mathcal{H} = \mathcal{H}R \quad (5.1-2)$$

哈密顿算符和任意常数因子 c 也是可交换的,因此

$$\mathcal{H}c\Psi = c\mathcal{H}\Psi = cE\Psi \quad (5.1-3)$$

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 . 这是一般正确的,但在许多情况下,几个本征函数给出同一个本征值,例如,

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

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:

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

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

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

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

$$\mathcal{H} R\Psi_i = E_i R\Psi_i \quad (5.1-8)$$

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

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

因此, 把群中每一个操作应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

$$\mathcal{H} R\Psi_{il} = E_i R\Psi_{il} \quad (5.1-9)$$

但此处 $R\Psi_{il}$ 一般是 Ψ_{ij} 的线性组合, 即

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

对于另一操作 S , 类似地有

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

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

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

把前面关于 S 和 R 的单独作用表示式结合起来, 得到

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

比较式 (5.1-12) 和 (5.1-13), 得到

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

这恰好给出矩阵 \mathcal{T} 作为矩阵乘积 $\mathcal{S}\mathcal{R}$ 的矩阵元表示式. 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 $\Psi_{i1}, \Psi_{i2}, \dots, \Psi_{ik}$ 或它们的 k 个线性组合分成一些子集合,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_{ii} 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:

$$p_x = R \sin \theta \cos \phi$$

$$p_y = R \sin \theta \sin \phi$$

此处 R 是常数,当只考虑对称操作时,而 θ 和 ϕ 是极坐标系中的角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,应用对称操作后的 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

$$\phi_2 = \phi_1 + 2\pi/3$$

因而

$$\begin{aligned} \cos \phi_2 &= \cos(\phi_1 + 2\pi/3) \\ &= \cos \phi_1 \cos 2\pi/3 - \sin \phi_1 \sin 2\pi/3 \\ &= -\frac{1}{2} \cos \phi_1 - (\sqrt{3}/2) \sin \phi_1 \\ \sin \phi_2 &= \sin(\phi_1 + 2\pi/3) \\ &= \sin \phi_1 \cos 2\pi/3 + \cos \phi_1 \sin 2\pi/3 \\ &= -\frac{1}{2} \sin \phi_1 + (\sqrt{3}/2) \cos \phi_1 \end{aligned}$$

1) 见 196 页图 8.1.

若在 xz 平面中反映,我们有

$$\phi_2 = -\phi_1$$

因而

$$\cos \phi_2 = \cos \phi_1$$

$$\sin \phi_2 = -\sin \phi_1$$

现在我们可以利用这些线索,求出所要求的矩阵:

E :

$$E p_x = E(R \sin \theta_1 \cos \phi_1) = R \sin \theta_2 \cos \phi_2$$

$$= R \sin \theta_1 \cos \phi_1 = p_x$$

$$E p_y = E(R \sin \theta_1 \sin \phi_1) = R \sin \theta_2 \sin \phi_2$$

$$= R \sin \theta_1 \sin \phi_1 = p_y$$

C_3 :

$$C_3 p_x = C_3(R \sin \theta_1 \cos \phi_1) = R \sin \theta_2 \cos \phi_2$$

$$= R(\sin \theta_1) \left(-\frac{1}{2}\right) (\cos \phi_1 + \sqrt{3} \sin \phi_1)$$

$$= -\frac{1}{2} R \sin \theta_1 \cos \phi_1 - (\sqrt{3}/2) R \sin \theta_1 \sin \phi_1$$

$$= -\frac{1}{2} p_x - (\sqrt{3}/2) p_y$$

$$C_3 p_y = C_3(R \sin \theta_1 \sin \phi_1) = R \sin \theta_2 \sin \phi_2$$

$$= R(\sin \theta_1) \left(-\frac{1}{2}\right) (\sin \phi_1 - \sqrt{3} \cos \phi_1)$$

$$= (\sqrt{3}/2) R \sin \theta_1 \cos \phi_1 - \frac{1}{2} R \sin \theta_1 \sin \phi_1$$

$$= (\sqrt{3}/2) p_x - \frac{1}{2} p_y$$

σ_v :

$$\sigma_v p_x = \sigma_v(R \sin \theta_1 \cos \phi_1) = R \sin \theta_2 \cos \phi_2$$

$$= R \sin \theta_1 \cos \phi_1 = p_x$$

$$\sigma_v p_y = \sigma_v(R \sin \theta_1 \sin \phi_1) = R \sin \theta_2 \sin \phi_2$$

$$= -R \sin \theta_1 \sin \phi_1 = -p_y$$

把这些结果表为矩阵形式,我们写出

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

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

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

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 $\sin \theta \cos \phi$ 和 $\sin \theta \sin \phi$ 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 $\sin \theta \cos \phi$ 的 p 轨道称为 p_x , 具有本征函数 $\sin \theta \sin \phi$ 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, \dots, X_m 和 Y_1, Y_2, \dots, 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

$$RX_i Y_k = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n x_{ji} y_{lk} X_j Y_l = \sum_j \sum_l z_{jl, ik} X_j Y_l$$

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

现在介绍一个关于群中各种操作的 \otimes 矩阵特征标的重要定理:

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:

$$\chi_z(R) = \sum_{jl} z_{jl,jl} = \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^n x_{jj} y_{ll} = \chi_x(R) \chi_y(R)$$

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

$$\chi(R) = \chi_1(R) \chi_2(R) \quad (5.2-1)$$

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
$A_1 A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1 E$	2	-2	0	0	0
$A_1 E B_2$	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,两个或多个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:

$$\begin{aligned} A_1 A_2 &= A_2 & E^2 &= A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \\ B_1 E &= E \\ A_1 E B_2 &= E \end{aligned}$$

现在要说明直积在解决分子物理问题中的重要性。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。对这样常见情况,若 $y = f(x)$, 积分

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

等于零,若 y 是一个奇函数,即若 $f(x) = -f(-x)$ 。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,或当 $f_A f_B$ 的展开式中某一项是不变的,则这一项组成全对称表示的基。但从上面所谈到的,如我们知道如何确定由 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 $\Gamma_A = \text{不可约表示 } \Gamma_B$ 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

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

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

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

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

$$a_1 = \delta_{AB} \quad \text{证毕}$$

我们还看到,当 Γ_1 出现时,它总共只出现一次. 利用附录 III 中的特征标表很容易验证这个定理,做到这一点对进一步熟悉直积的应用可能会有帮助.

从上面对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

$$\int \Psi_i P \Psi_j d\tau \quad (5.2-4)$$

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通常类型(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)中所描述的类型矩阵元的最普通实例.

能量元素

若我们取波动方程

$$H\Psi_i = E\Psi_i \quad (5.3-1)$$

左乘 Ψ_i , 两边同时积分, 并稍加整理, 得

$$\frac{\int \Psi_i H \Psi_i d\tau}{\int \Psi_i \Psi_i d\tau} = E \quad (5.3-2)$$

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_i 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_i 所属不可约表示的知识中, 可以很简单地得到这种线索.

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 $\Psi_i H \Psi_i$ 的对称性完全决定于 Ψ_i 和 Ψ_i 的表示直积中所包含的表示. 只有当 Ψ_i 和 Ψ_i 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, 我们得到一个完全一般且极为有用的定理:

只有当 Ψ_i 和 Ψ_i 属于分子点群的同时不可约表示时, 能量积分 $\int \Psi_i H \Psi_i d\tau$ 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, 产生于与各种类型跃迁的选择定则有关, 在这些跃迁中系统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

$$I \propto \int \Psi_i \mu \Psi_j d\tau \quad (5.3-3)$$

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,多极子,或极化率张量的变化.

最普通的跃迁类型,也是立刻要考虑的唯一类型,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.这种跃迁通过和谐振电向量的相互作用而可与电磁辐射偶合,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,一般这是最强的强度给出过程,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:

$$\mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i \quad (5.3-4)$$

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

$$\begin{aligned} I_x &\propto \int \Psi_i x \Psi_j d\tau \\ I_y &\propto \int \Psi_i y \Psi_j d\tau \\ I_z &\propto \int \Psi_i z \Psi_j d\tau \end{aligned} \quad (5.3-5)$$

在这些方程中象标量 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. 我们总是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, 则电偶极矩跃迁将被允许, 且具有 x, y 或 z 偏振.

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 $\int \Psi_0^0 f \Psi_0^1 d\tau$ 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_0^0 是全对称的, 而 Ψ_0^1 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_0^1 可以属于哪些不可约表示.

[刘春万译 江元生校]

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——例如构成杂化轨道、构成分子轨道、寻求在配位场作用下的真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)。本章的目的是来解释和叙述用一般方式构成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。

6.2 投影算符

让我们假设有 l_i 个正交函数 $\phi_1^i, \phi_2^i, \dots, \phi_{l_i}^i$ 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

$$\hat{R}\phi_s^i = \sum_r \phi_r^i \Gamma(R)_{rs}^i \quad (6.2-1)$$

再把这个方程乘以 $[\Gamma(R)_{rs}^i]^*$ ，并把两边对群中所有操作求和，得

$$\sum_R [\Gamma(R)_{s',s}^i]^* \hat{R} \phi_s^i = \sum_R \sum_s \phi_s^i \Gamma(R)_{s',s}^i [\Gamma(R)_{s',s}^i]^* \quad (6.2-2)$$

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

$$\sum_s \phi_s^i \sum_R \Gamma(R)_{s',s}^i [\Gamma(R)_{s',s}^i]^*$$

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(78页)的约束, 它表明

$$\sum_R \Gamma(R)_{s',s}^i [\Gamma(R)_{s',s}^i]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{s's} \delta_{s''}$$

因此除 $\phi_{s'}^i$ 之外, 所有 ϕ_s^i 的系数都等于零, 而且只有当 $i = j$ 和 $s = s'$ 时 $\phi_{s'}^i$ 中的项才能存在. 因此式(6.2-2)简化为

$$\sum_R [\Gamma(R)_{s',s}^i]^* \hat{R} \phi_s^i = \left(\frac{h}{l_i} \right) \phi_{s'}^i \delta_{ij} \delta_{s''} \quad (6.2-3)$$

我们现在引入符号

$$\hat{P}_{s',s}^i = \frac{l_i}{h} \sum_R [\Gamma(R)_{s',s}^i]^* \hat{R} \quad (6.2-4)$$

并把式(6.2-3)重新写为

$$\hat{P}_{s',s}^i \phi_s^i = \phi_{s'}^i \delta_{ij} \delta_{s''} \quad (6.2-5)$$

算符 $\hat{P}_{s',s}^i$ 称为投影算符. 它可以应用于任意函数 ϕ_s^i , 而且只有当函数本身或其中的某几项为 $\phi_{s'}^i$ 时, 其结果才不为零. 若 $\phi_{s'}^i$ 是任意函数的分量, $\phi_{s'}^i$ 应是它的“投影”, 而其余的将被废除. 因此我们有

$$\hat{P}_{s',s}^i \phi_{s'}^i = \phi_{s'}^i$$

在很重要的特殊情况下, 我们用 $\hat{P}_{s',s}^i$, 得到

$$\hat{P}_{s',s}^i \phi_s^i = \phi_{s'}^i \delta_{ij} \delta_{s''} \quad (6.2-6)$$

它意味着 $\hat{P}_{s',s}^i$ 把 ϕ_s^i 从一个任意函数 ϕ_s^i 中投影出来. 因此, 利用基于 l_i 个对角矩阵元的投影算符, 我们可以从某个任意函数 ϕ_s^i 生成第 j 个不可约表示的基的函数.

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.

我们将首先用投影算符 \hat{P}_{11}^E .

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

我们现在把各项集中起来. xz , yz 和 z^2 各项的系数如下:

$$\begin{aligned} xz: & \frac{2}{6} \left[1 + \frac{1}{4}(1 + \sqrt{3}) - \frac{1}{4}(\sqrt{3} - 1) + 1 \right. \\ & \left. + \frac{1}{4}(1 + \sqrt{3}) - \frac{1}{4}(\sqrt{3} - 1) \right] \\ & = \frac{2}{6} \left[1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right. \\ & \left. + \sqrt{3} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right) \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{6} (3 + 0) = 1$$

$$\begin{aligned} yz: & \frac{2}{6} \left[1 - \frac{1}{4} (\sqrt{3} - 1) + \frac{1}{4} (1 + \sqrt{3}) - 1 \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{4} (1 - \sqrt{3}) - \frac{1}{4} (1 + \sqrt{3}) \right] \\ & = \frac{2}{6} \left[1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} - 1 - \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right. \\ & \quad \left. + \sqrt{3} \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right) \right] \\ & = \frac{2}{6} (0) = 0 \end{aligned}$$

$$z^2: \frac{2}{6} \left(1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) = \frac{2}{6} (0) = 0$$

其次我们用投影算符 \hat{P}_{22}^E .

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

再集中各项和计算系数值,得

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

$$\begin{aligned}
 yz: \frac{2}{6} & \left[1 - \frac{1}{4}(\sqrt{3} - 1) + \frac{1}{4}(1 + \sqrt{3}) + 1 \right. \\
 & \left. + \frac{1}{4}(1 - \sqrt{3}) + \frac{1}{4}(1 + \sqrt{3}) \right] \\
 & = \frac{2}{6} \left[1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right. \\
 & \left. + \sqrt{3} \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) \right] \\
 & = \frac{2}{6} (3) = 1
 \end{aligned}$$

$$z^2: \frac{2}{6} \left(1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) = \frac{2}{6} (0) = 0$$

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.

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, 必需知道矩阵的个别对角元素. 这是麻烦的, 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特征标的集合——所有对角矩阵元之和. 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 $\hat{P}_{i, i}$ 的明确表示式不难导出所要求的算符, 即

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	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

表 6.2 x, y, z 的一些简单函数的变换

算符	函 数		
	x	y	z
E	x	y	z
C_3	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y - \sqrt{3}x)$	z
C_3^2	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y + \sqrt{3}x)$	z
$\sigma_v(xz)$	x	$-y$	z
σ'_v	$\frac{1}{2}(-x - \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(y - \sqrt{3}x)$	z
σ''_v	$\frac{1}{2}(-x + \sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(y + \sqrt{3}x)$	z

$$\hat{P}^i_{i' i''} = \frac{l_i}{h} \sum_R [\Gamma(R)_{i' i''}]^* \hat{R} \quad (6.2-7)$$

若我们对每边的全部 i' 值求和, 得

$$\begin{aligned} \hat{P}^i &= \sum_{i'} \hat{P}^i_{i' i''} = \frac{l_i}{h} \sum_{i'} \sum_R [\Gamma(R)_{i' i''}]^* \hat{R} \\ &= \frac{l_i}{h} \sum_R \left\{ \sum_{i'} [\Gamma(R)_{i' i''}]^* \right\} \hat{R} \\ \hat{P}^i &= \frac{l_i}{h} \sum_R \chi(R) \hat{R} \end{aligned} \quad (6.2-8)$$

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。

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

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}_{11}^E 和 \hat{P}_{22}^E 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象 $\hat{P}^{j'}$ 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 一些实例

环丙烯基团的 π 轨道

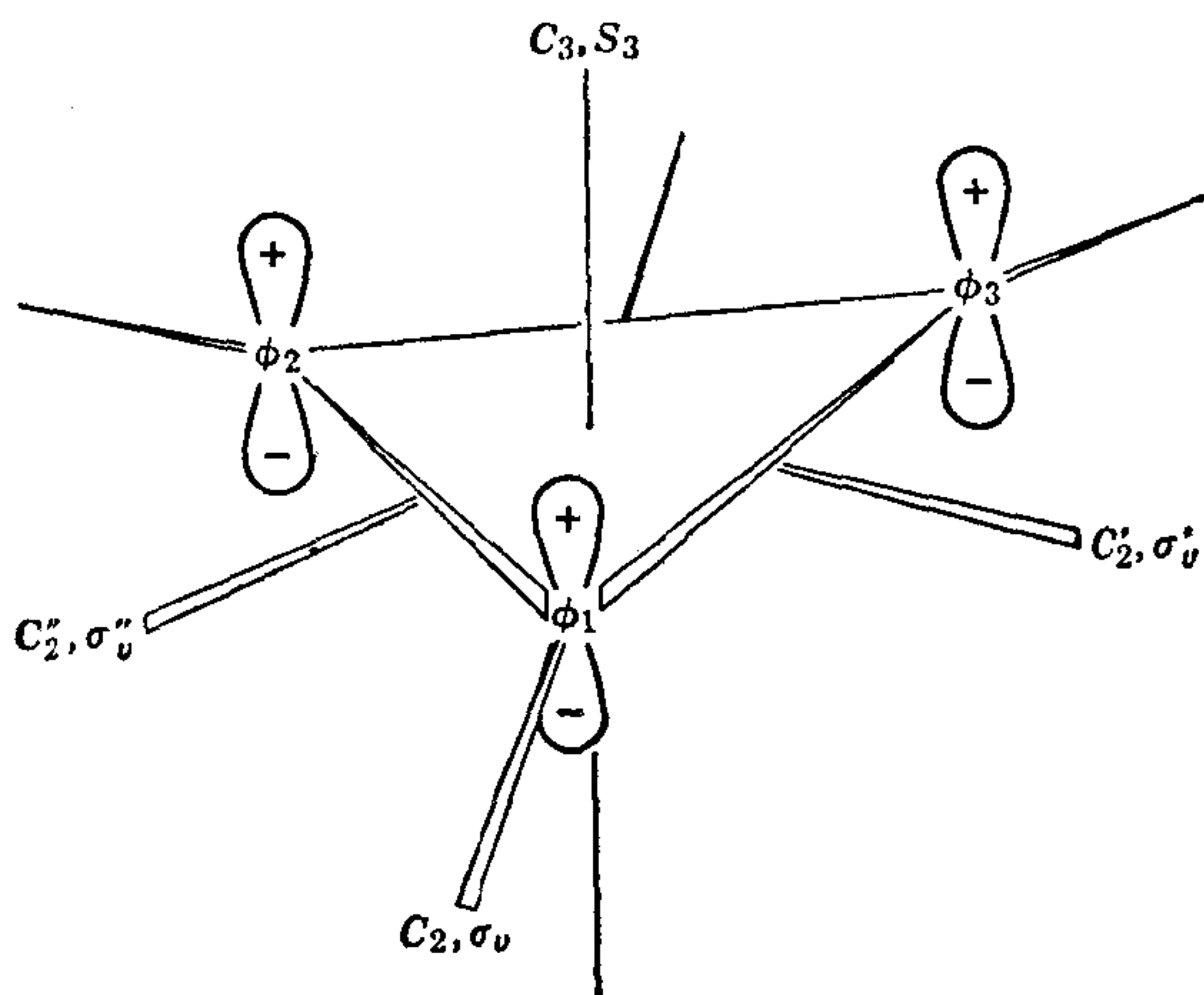
环丙烯基基团 C_3H_3 是最简单的带有非定域 π 系统的碳环, 并可作为这类分子的典型. 让我们观察碳原子的 $p\pi$ 轨道怎样组合成具有 π 分子轨道所需对称性的线性组合——或至少是真实 π 分子轨道的直接前身. 分子轨道的课题将在第八章详细讨论, 这一实例只企图说明用不同原子上的原子轨道构成 SALC 时, 投影算符的用途.

构成 SALC 之前的准备步骤可实际安排如下:

1. 确定点群 D_{3h} .
2. 用下图中所表示和确定的三个 $p\pi$ 轨道作为一个表示的基:

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

3. 把这个表示约化成它的不可约组分 $A_2'' + E''$.



首先让我们对 ϕ_1 应用投影算符 $\hat{P}^{A_2''}$. 显然, 这个算符是

$$\hat{P}^{A_2''} = \frac{1}{12} \sum_R \chi(R)^{A_2''} \hat{R}$$

没有复共轭符号出现,因为所有的 $\chi(R)$ 都是实的,同时我们还要略去数字因子 $1/12$,因为在 SALC 中,与系数相对值对应的绝对值可以在后面用归一化方法来确定. 我们得到

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_2''} \phi_1 \approx & (1)\hat{E}\phi_1 + (1)\hat{C}_3\phi_1 + (1)\hat{C}_3^2\phi_1 + (-1)\hat{C}_2\phi_1 \\ & + (-1)\hat{C}_2'\phi_1 + (-1)\hat{C}_2''\phi_1 + (-1)\hat{\sigma}_h\phi_1 \\ & + (-1)\hat{S}_3\phi_1 + (-1)\hat{S}_3^5\phi_1 + (1)\hat{\sigma}_v\phi_1 \\ & + (1)\hat{\sigma}'_v\phi_1 + (1)\hat{\sigma}''_v\phi_1 \end{aligned}$$

其中括号中的数字是取自附录 III 的 A_2'' 表示的特征标. 注意已写出了每个操作.

现在每个操作都必须完成,并写出结果. 例如,取顺时针转动,我们有

$$\begin{aligned} \hat{C}_3\phi_1 &= \phi_2 \\ \hat{C}_2'\phi_1 &= -\phi_3 \end{aligned}$$

等等,因此我们得到

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_2''} \phi_1 \approx & \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2 + \phi_1 + \phi_2 \\ & + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2 = 4(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \\ \approx & \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \end{aligned}$$

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.

在构成 SALC 时,通常使用正交归一化基集合,然后要求 SALC 归一化. 正确构成好的 SALC 必需相互正交. 基集合正交归一化的意义是基函数 $f_1, f_2, \dots, f_i, \dots, f_j, \dots$ 满足条件

$$f_i f_j = \delta_{ij} \quad (6.3-1)$$

若它们是向量,且是一组坐标的函数,这些坐标统一用 τ 表示,则相对应的条件是

$$\int f_i f_j d\tau = \delta_{ij} \quad (6.3-2)$$

假设集合 ϕ_1, ϕ_2 和 ϕ_3 满足式 (6.3-2), 我们可以着手把函数 A_2'' 归一化,它的形式方才已被求出. 如所表明的那样,它不是归一化的,因为

$$\begin{aligned}
& \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) d\tau \\
&= \int (\phi_1^2 + \phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_3 + \phi_2\phi_1 + \phi_2^2 \\
&\quad + \phi_2\phi_3 + \phi_3\phi_1 + \phi_3\phi_2 + \phi_3^2) d\tau \\
&= \int \phi_1^2 d\tau + \int \phi_1\phi_2 d\tau + \dots \\
&= 1 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 1 \\
&= 3
\end{aligned}$$

显然,若把 A_2'' SALC 乘以 $1/\sqrt{3}$, 就归一化. 因此 A_2'' 的最后结果是 $(1/\sqrt{3})(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$.

对于 E'' 表示,再用 ϕ_1 , 我们有

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{E''} \phi_1 &\approx (2)\hat{E}\phi_1 + (-1)\hat{C}_3\phi_1 + (-1)\hat{C}_3^2\phi_1 + (0)\hat{C}_2\phi_1 \\
&\quad + (0)\hat{C}_2'\phi_1 + (0)\hat{C}_2''\phi_1 + (-2)\hat{\sigma}_h\phi_1 + (1)\hat{S}_3\phi_1 \\
&\quad + (1)\hat{S}_3^5\phi_2 + (0)\hat{\sigma}_v\phi_1 + (0)\hat{\sigma}_v'\phi_1 + (0)\hat{\sigma}_v''\phi_1 \\
&= 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \approx 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3
\end{aligned}$$

容易证明归一化函数是 $(1/\sqrt{6})(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$.

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. 我们怎样才能找到第二个函数, 即第一个函数的配偶? 有几种方法, 但下列方法是既明确而又容易应用.

若我们对这两个函数之一施行一个对称操作, 它或者变成它本身的 ± 1 倍, 变成它的配偶, 或者变成它本身和配偶的线性组合. 让我们选出一个操作, 这一操作不把它变成它本身的 ± 1 倍, 即 \hat{C}_3 :

$$\hat{C}_3 \left[\frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \right] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1)$$

容易证明, 第二个函数既不是第一个的 ± 1 倍, 也不与它正交, 象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:

$$\begin{aligned}
 & (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) - \left(-\frac{1}{2}\right)(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \\
 &= 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1 + \phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_3 \\
 &= \frac{3}{2}\phi_2 - \frac{3}{2}\phi_3 \approx \phi_2 - \phi_3
 \end{aligned}$$

这一函数可以归一化为 $(1/\sqrt{2})(\phi_2 - \phi_3)$ 。它与第一个函数正交,因而它是一个合适的配偶

$$\begin{aligned}
 & \int \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)d\tau \\
 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \int (2\phi_1\phi_2 - 2\phi_1\phi_3 - \phi_2^2 + \phi_2\phi_3 - \phi_3\phi_2 + \phi_3^2)d\tau \\
 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \left(2 \int \phi_1\phi_2 d\tau - 2 \int \phi_1\phi_3 d\tau - \int \phi_2^2 d\tau + \dots \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{12}} [2(0) - 2(0) - 1 + 0 - 0 + 1] = 0
 \end{aligned}$$

读者可以证明这对函数

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

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_1'' 的 SALC 正交。

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 $p\pi$ 轨道对操作 σ_h 或 C_2 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。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' , A_1'' 和 A_2'' , C_3 和 C_3^2 操作的特征标相同;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_1'' 和 E'' 的 SALC 这件

事,来之于 $p\pi$ 基函数的固有本质.

凭借上面的讨论,一种只考虑绕主轴转动对称性的方法,可以用来构成 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. 但后者在特征标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成 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

$$\begin{aligned} \hat{P}^A \phi_1 &\approx (1)\hat{E}\phi_1 + (1)\hat{C}_3\phi_1 + (1)\hat{C}_3^2\phi_1 \\ &= (1)\phi_1 + (1)\phi_2 + (1)\phi_3 \\ &= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \\ \hat{P}^{E(1)} \phi_1 &\approx (1)\hat{E}\phi_1 + (\varepsilon)\hat{C}_3\phi_1 + (\varepsilon^*)\hat{C}_3^2\phi_1 \\ &= \phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3 \\ \hat{P}^{E(2)} \phi_1 &\approx (1)\hat{E}\phi_1 + (\varepsilon^*)\hat{C}_3\phi_1 + (\varepsilon)\hat{C}_3^2\phi_1 \\ &= \phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3 \end{aligned}$$

A 表示的 SALC 与我们前面充分利用 D_{3h} 对称性, 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, 留下带有实系数的 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

$$\begin{array}{r} (\phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3) \\ + (\phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3) \\ \hline 2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_2 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_3 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon + \varepsilon^* &= (\cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3) + (\cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3) \\ &= 2 \cos 2\pi/3 = 2 \left(-\frac{1}{2} \right) = -1 \end{aligned}$$

于是,第一个新的 SALC 是

$$2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3$$

其次,我们把原始 E 的两个 SALC 相减,并用 i 来除

$$\begin{array}{r} (\phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3) \\ - (\phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3) \\ \hline (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_3 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon - \varepsilon^*}{i} &= \frac{(\cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3) - (\cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3)}{i} \\ &= (2i \sin 2\pi/3)/i \\ &= 2 \sin 2\pi/3 = 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) = \sqrt{3} \end{aligned}$$

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

$$\phi_2 - \phi_3$$

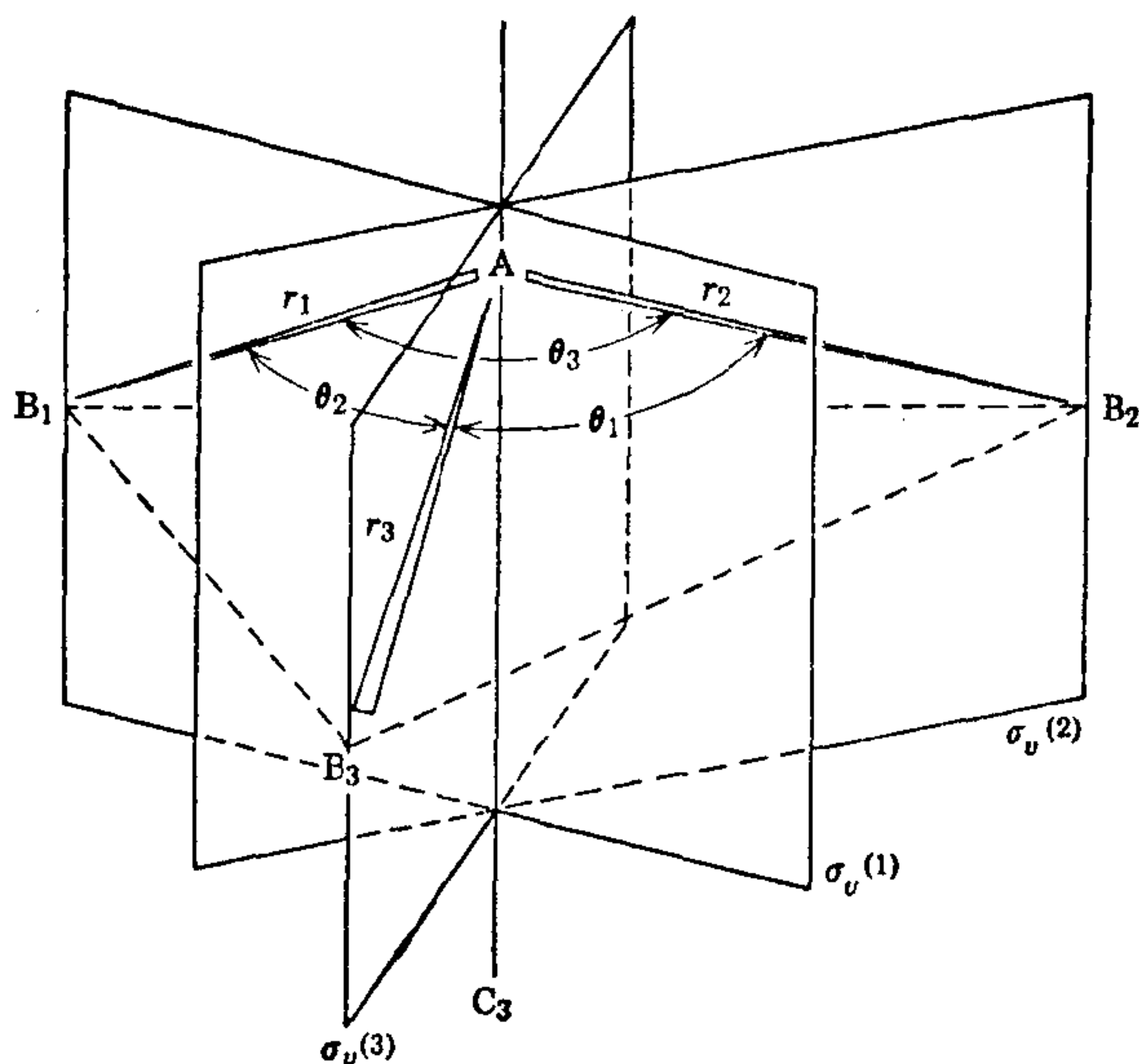
显然,当我们方才得到的 SALC 完全归一化时,它们恒等于前面利用 D_{3h} 全部对称性得到的 SALC。此第二种更为简单的方法可以总结如下:

1. 根据查阅特征标表,可写出一组原始的 SALC。每一个都有 $a\phi_1 + b\phi_2 + c\phi_3$ 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。

AB₃ 型分子的对称坐标

作为构造 SALC 方法的第二个实例，我们考虑一个在分析分子振动时出现的问题。分子振动的课题将在第十章里充分讨论，那时我们所要解释的方法的关键重要性会是明显的，暂时可以只把它看做是构成 SALC 的投影算符技术普遍性的另一实例。

附图表明一个三角锥 AB₃ 分子，它属于点群 C_{3v}。两组内坐标——键长 r_1, r_2, r_3 和键角 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 都被指定。分子的允许振动可表为分子内坐标变化的线性组合。在目前情况下，一组键长的改变 $\Delta r_1, \Delta r_2$ 和 Δr_3 必须组合成与 C_{3v} 的 A₁ 和 E 表示相对应的 SALC。对于一组键角的改变 $\Delta\theta_1, \Delta\theta_2, \Delta\theta_3$ 同样也是正确的，为什么在每种情况下 A₁ 和 E 表示必定匹配的理由将在第十章中解释；这里我们只致力于如何做的问题。



象在处理 C₃H₃ 的 π 分子轨道的前一实例中，我们可以直接按问题的真实点群 C_{3v} 来进行计算。然而，基于和前面相同的理由，只用单轴转动对称性来进行计算是方便的，这意味着使用子群

C_3 . 在这个群中有三个操作: E , C_3 和 C_3^2 . 对称操作对内坐标改变的影响如下:

$$\begin{array}{ll}
 \hat{E}(\Delta r_1) = \Delta r_1 & \hat{E}(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_1 \\
 \hat{C}_3(\Delta r_1) = \Delta r_2 & \hat{C}_3(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_2 \\
 \hat{C}_3^2(\Delta r_1) = \Delta r_3 & \hat{C}_3^2(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_3 \\
 \vdots & \vdots \\
 \hat{C}_3^2(\Delta r_2) = \Delta r_1 & \hat{C}_3^2(\Delta \theta_2) = \Delta \theta_1 \\
 \vdots & \vdots \\
 \text{等等} & \text{等等}
 \end{array}$$

投影算符可应用如下:

$$\begin{aligned}
 \hat{P}^A(\Delta r_1) &\approx (1)\hat{E}(\Delta r_1) + (1)\hat{C}_3(\Delta r_1) + (1)\hat{C}_3^2(\Delta r_1) \\
 &= (1)\Delta r_1 + (1)\Delta r_2 + (1)\Delta r_3 \\
 &= \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 \\
 \hat{P}^A(\Delta \theta_1) &\approx (1)\hat{E}(\Delta \theta_1) + (1)\hat{C}_3(\Delta \theta_1) + (1)\hat{C}_3^2(\Delta \theta_1) \\
 &= (1)\Delta \theta_1 + (1)\Delta \theta_2 + (1)\Delta \theta_3 \\
 &= \Delta \theta_1 + \Delta \theta_2 + \Delta \theta_3 \\
 \hat{P}^{E(1)}(\Delta r_1) &\approx (1)\hat{E}(\Delta r_1) + \varepsilon\hat{C}_3(\Delta r_1) + \varepsilon^*\hat{C}_3^2(\Delta r_1) \\
 &= \Delta r_1 + \varepsilon\Delta r_2 + \varepsilon^*\Delta r_3 \\
 \hat{P}^{E(2)}(\Delta r_1) &\approx (1)\hat{E}(\Delta r_1) + (\varepsilon^*)\hat{C}_3(\Delta r_1) + (\varepsilon)\hat{C}_3^2(\Delta r_1) \\
 &= \Delta r_1 + \varepsilon^*\Delta r_2 + \varepsilon\Delta r_3 \\
 \hat{P}^{E(1)}(\Delta \theta_1) &= \Delta \theta_1 + \varepsilon\Delta \theta_2 + \varepsilon^*\Delta \theta_3 \\
 \hat{P}^{E(2)}(\Delta \theta_1) &= \Delta \theta_1 + \varepsilon^*\Delta \theta_2 + \varepsilon\Delta \theta_3
 \end{aligned}$$

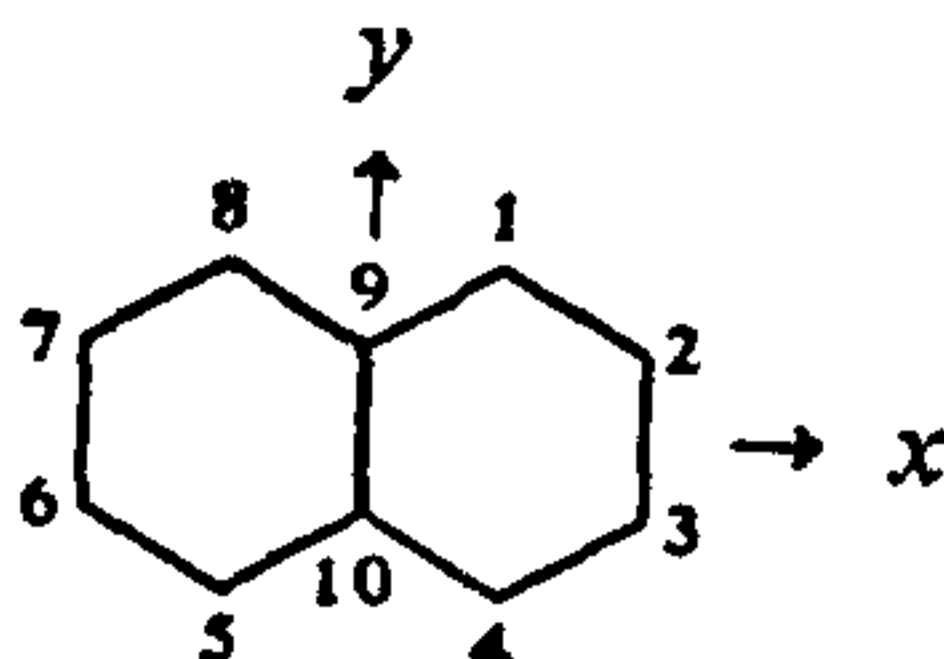
这些结果与得自 C_3H_3 的 π 轨道结果相类似. 为消去复系数或虚系数, 取一对 E 型 SALC 的和与差的过程以及归一化程序按照前面一样完成, 得到下列最后结果:

$$\left. \begin{aligned}
 S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\
 S_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta \theta_1 + \Delta \theta_2 + \Delta \theta_3)
 \end{aligned} \right\} A_1$$

$$\begin{aligned}
 S_{3a} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\
 S_{3b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_3) \\
 S_{4a} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2 - \Delta\theta_3) \\
 S_{4b} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\theta_2 - \Delta\theta_3)
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} S_{3a} \\ S_{3b} \\ S_{4a} \\ S_{4b} \end{aligned}} \right\} E$$

符号 S 用来表示所谓的对称坐标。可以证明它们按照右方标号组成点群 C_{3v} 的 A_1 和 E 表示的基, 虽然得到它们只是明确地借助于纯转动子群 C_3 的对称性。

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:
- 它们怎样分为对称等价轨道的子集合?
 - 每个子集合包括什么表示?
 - 十个归一化的 SALC 是什么?
- 6.2 在分子 $(C_5H_5)Fe(CO)_2-Fe(CO)_2(C_5H_5)$ 的“锯木马”形的转动构型 (C_{2v} 对称) 中考虑这个分子。对于四个 CO 距离求出四个对称坐标的归一化表示式。

[刘春万译 江元生校]

第二部分 应 用

第七章 分子轨道理论的对称性课题

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,在这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,定域作用不是象价键理论处理那样一开始就当做一个假定“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。

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

$$\psi_k = \sum_i c_{ik} \phi_i \quad (7.1-1)$$

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:

$$\int \phi_i \phi_i d\tau = 1 \quad (7.1-2)$$

应用 LCAO-MO, 由以下方法引入了一种特殊的波动方程, 即所谓久期方程。将波动方程写成

$$\mathcal{H}\psi - E\psi = (\mathcal{H} - E)\psi = 0 \quad (7.1-3)$$

再引入 ψ 的 LCAO 表示, 得到

$$\sum_i c_i (\mathcal{H} - E)\phi_i = 0 \quad (7.1-4)$$

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

$$c_1 (\mathcal{H} - E)\phi_1 + c_2 (\mathcal{H} - E)\phi_2 = 0 \quad (7.1-5)$$

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

$$c_1 \int \phi_1 (\mathcal{H} - E)\phi_1 d\tau + c_2 \int \phi_1 (\mathcal{H} - E)\phi_2 d\tau = 0 \quad (7.1-6)$$

为了简化符号, 再引入下列定义:

$$H_{ii} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_i d\tau \quad (7.1-7)$$

$$H_{ij} = \int \phi_i \mathcal{H} \phi_j d\tau \quad (7.1-8)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j d\tau \quad (7.1-9)$$

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

$$\int \phi_i E \phi_j d\tau = E \int \phi_i \phi_j d\tau = E S_{ij} \quad (7.1-10)$$

方程 (7.1-6) 可以写成

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (7.1-11)$$

也可以将方程 (7.1-5) 乘以 ϕ_2 并进行积分, 得到

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - E) = 0 \quad (7.1-12)$$

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他非零解 (克拉姆定理)。因此, 得到所谓的久期方程

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (7.1-13)$$

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 II) 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

$$(1 - S_{12}^2)E^2 - (H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12})E + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0 \quad (7.1-14)$$

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} , 可得出具有能量 E_1 的分子轨道 ϕ_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 ϕ_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

不作进一步的近似, 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, 其中最粗略的一种称之为休克尔近似法. 对我们的要求来说, 这种相当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

$$\psi_i = N_i \sum_j a_{ij} \phi_j$$

并要求

$$\int \psi_i \psi_i d\tau = 1$$

我们得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_i^2} &= \int \left(\sum_j a_{ij} \phi_j \right)^2 d\tau \\ &= \sum_j a_{ij}^2 \int \phi_j \phi_j d\tau + \sum_{\substack{j,k \\ (j \neq k)}} a_{ij} a_{ik} \int \phi_j \phi_k d\tau \end{aligned}$$

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

$$N_i = \frac{1}{\sqrt{\sum_j a_{ij}^2}}$$

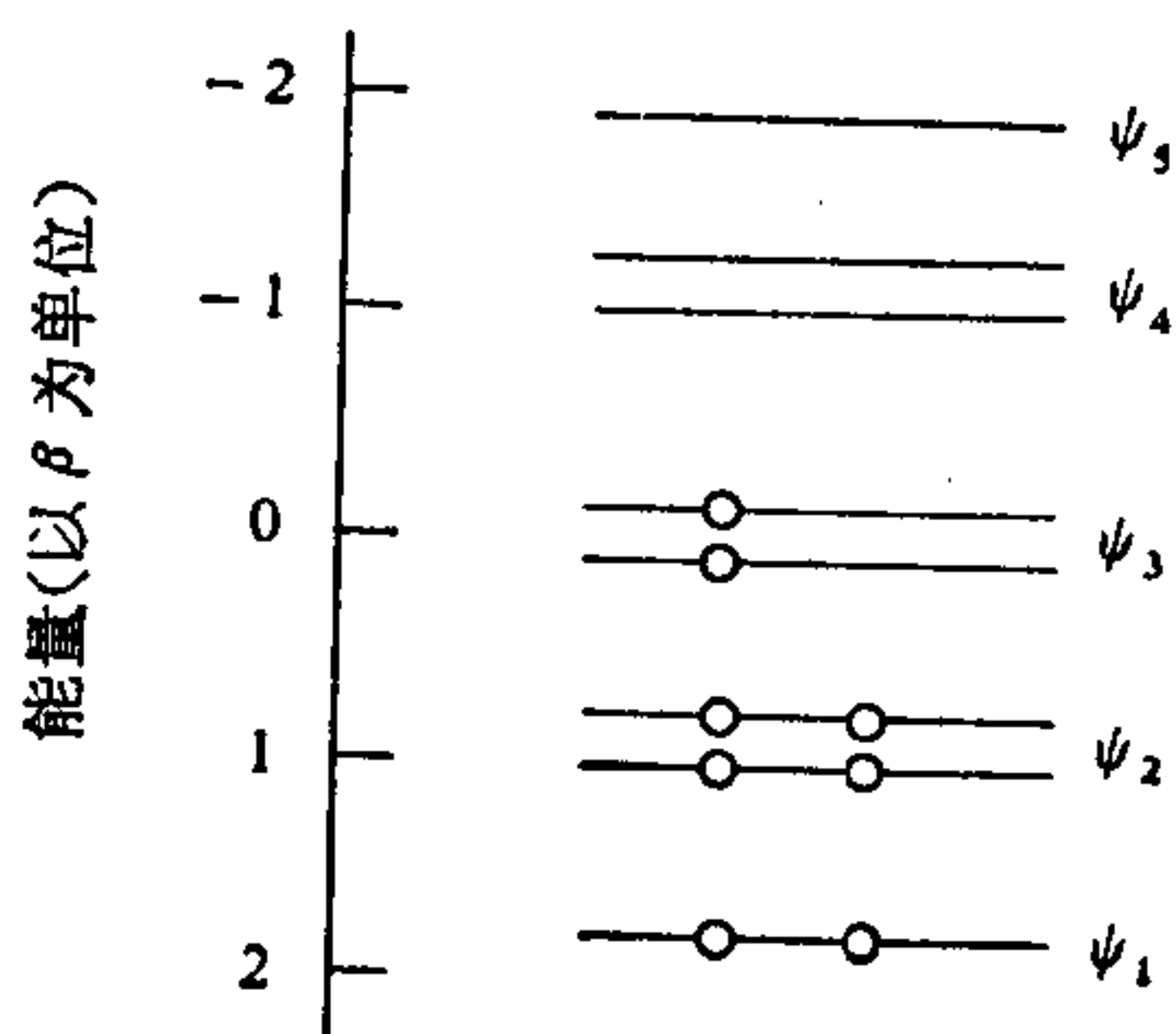
对于特殊的（但还是常见的）情况，这时所有的 a_{ij} 为 ± 1 ， N 正好是 $1/\sqrt{n}$ ，其中 n 是在线性组合中原子轨道的数目。

休克尔近似法广泛用于碳氢化合物的 π 轨道，这时常采用下列缩写：

$\alpha = H_{ii}$ ，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出如下的图解是有帮助的。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，电子在进入最低未充满的能级时受到下

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）。当两个电子位于一对简并轨道中时，两个简并轨道（如图中 ψ_3 所示）各容纳一个电子，总自旋为 1（洪特规则）。

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，即选择在各原子轨道间无相互作用的假想条件下体系的能量为零的选择法是方便的。于是，在真实状态的分子中，某些分子轨道具有较低的能量，某些分子轨道具有较高的能量，而在有些情况下某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。上面的例子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化，我们来考虑萘的 π 轨道。如图 7.1 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：

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & \cdots & H_{1,10} - ES_{1,10} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E & & & \\ & & H_{33} - E & & \\ & & & \ddots & \\ H_{10,1} - ES_{10,1} & & \cdots & \cdots & H_{10,10} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (7.1-15)$$

再应用 α, β 记号，引入休克尔近似法，通常取 α 为能量零点，并用 β 本身作为能量单位。显然有

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \cdots H_{99} = H_{10,10} = \alpha = 0$$

$$S_{ij} = \delta_{ij}$$

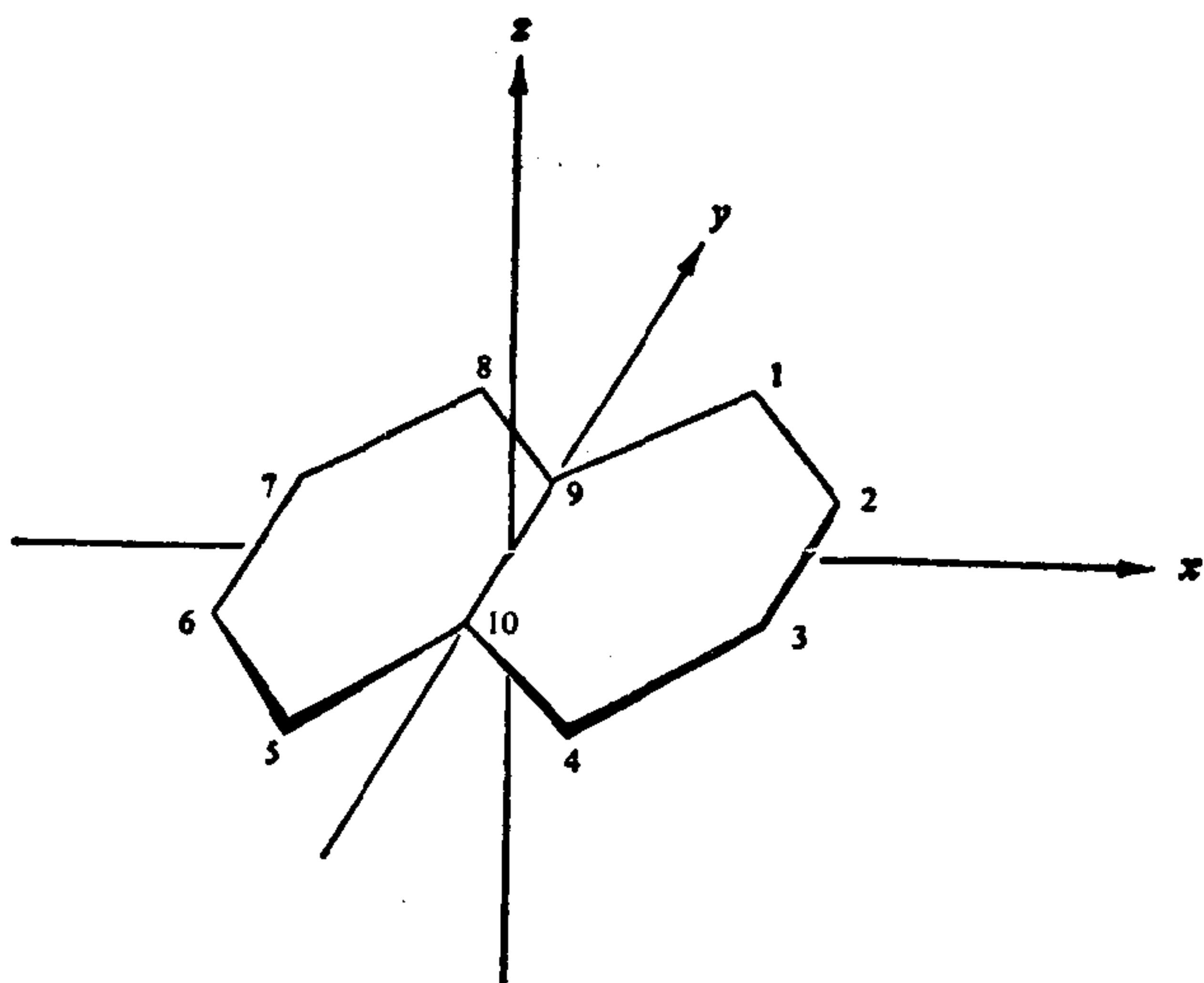


图 7-1 萘分子的笛卡尔坐标轴和原子标号

$H_{ij} = H_{ji} = 0$, 但 $H_{12}, H_{23}, H_{34}, H_{56}, H_{67}, H_{78}, H_{89}, H_{9,10}, H_{19}, H_{4,10}$ 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

$$\begin{vmatrix}
 -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E
 \end{vmatrix} = 0$$

(7.1-16)

上式比 7.1-15 式简单些, 在展开行列式而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烦琐. 好在这种情况下, 以及分子具有对称性的其他情况下, 正确应用对称性质, 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 (例如休克尔近似法) 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, 而对对称性考虑对此提供了一个系统的和严格的方法.

从基集合的个别原子轨道的阵列导出了象 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, 可以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理由.

假定不用原子轨道的 $n \times n$ 阵列, 而用基集合轨道的 n 个正交、线性组合的 $n \times n$ 阵列去写出久期行列式. 再假定——这是关键性的——我们要求这种线性组合是 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

$$\int \phi_i \phi_j d\tau \text{ 和 } \int \phi_i \mathcal{H} \phi_j d\tau$$

类型的积分完全等于零, 除非 ϕ_i 和 ϕ_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, 前面的考虑引出三个步骤:

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. 将基轨道进行线性组合以对应于各个不可约表示, 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。

作为一个用对称性分解法减少计算工作的一个很有说服力的例子(这个工作对于在没有数字计算机而直接用笔和纸操作的人来说是不可能的)，我们再考虑萘分子。在第 7.1 节中已经说明，如果直接应用十个 $p\pi$ 轨道集合以构成 LCAO-MO，则 π 分子轨道的久期方程是 10×10 的行列式 7.1-15。

萘分子属于点群 D_{2h} 。十个 $p\pi$ 轨道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

$$\Gamma_\pi = 2A_u + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{3g}$$

当十个 $p\pi$ 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

$$\begin{array}{cccc} \underbrace{\psi_1, \psi_2}_{A_u} & \underbrace{\psi_3, \psi_4, \psi_5}_{B_{1u}} & \underbrace{\psi_6, \psi_7}_{B_{2g}} & \underbrace{\psi_8, \psi_9, \psi_{10}}_{B_{3g}} \end{array}$$

再用这十个 SALC 去构成久期行列式，取第 131 页所表示的形式，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，则各个方块必须是零。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 161 页)，并且解出它的能量、LCAO-MO 系数和其他有用的结果。

	A_u		B_{1g}			B_{2g}		B_{3g}		
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}
ψ_1	$H_{11} - E$	H_{12}								
ψ_2	H_{21}	$H_{22} - E$								
ψ_3			$H_{33} - E$	H_{34}	H_{35}					
ψ_4			H_{43}	$H_{44} - E$	H_{45}					
ψ_5			H_{53}	H_{54}	$H_{55} - E$					
ψ_6						$H_{66} - E$	H_{67}			
ψ_7						H_{76}	$H_{77} - E$			
ψ_8								$H_{88} - E$	H_{89}	$H_{8,10}$
ψ_9								H_{98}	$H_{99} - E$	$H_{9,10}$
ψ_{10}								$H_{10,8}$	$H_{10,9}$	$H_{10,10} - E$

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 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_d 为六角形中通过对面碳原子的对称元素, C_2'' 和 σ_v 为平分六角形对面稜边的对称元素。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):

$$\Gamma_\pi = A_{2u} + B_{1g} + E_{1g} + E_{2u}$$

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解决所提出的这类问题,最好是从不太直接的观点来着手这项工作。

如 6.3 节中对 $(CH)_3$ 所指出那样,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。当六个 $p\pi$ 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_6^5	
A	1	1	1	1	1	1	
B	1	-1	1	-1	1	-1	
E_1	{	1	ϵ	- ϵ^*	-1	- ϵ	ϵ^* }
	{	1	ϵ^*	- ϵ	-1	- ϵ^*	ϵ }
E_2	{	1	- ϵ^*	- ϵ	1	- ϵ^*	- ϵ }
	{	1	- ϵ	- ϵ^*	1	- ϵ	- ϵ^* }
Γ_π	6	0	0	0	0	0	

$$\Gamma_{\phi} = A + B + E_1 + E_2$$

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纵行求和. 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 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例子.

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, 在纯转动群 C_6 中遇到的 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 上的 $p\pi$ 轨道) 的效果:

$$\begin{aligned} \hat{P}\phi_1 &= \chi(E)\hat{E}\phi_1 + \chi(C_6)\hat{C}_6\phi_1 + \chi(C_6^2)\hat{C}_6^2\phi_1 \\ &\quad + \chi(C_6^3)\hat{C}_6^3\phi_1 + \chi(C_6^4)\hat{C}_6^4\phi_1 + \chi(C_6^5)\hat{C}_6^5\phi_1 \\ &= \chi(E)\phi_1 + \chi(C_6)\phi_2 + \chi(C_6^2)\phi_3 + \chi(C_6^3)\phi_4 \\ &\quad + \chi(C_6^4)\phi_5 + \chi(C_6^5)\phi_6 \end{aligned}$$

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 $E, C_6, C_6^2, \dots, C_6^5$). 这对每个表示都必须是真实的. 因此, 群的一组特征标就是 LCAO-MO 的系数. 这显然是一个普遍性的论证, 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 :

$$A: \quad \psi_1 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$B: \quad \psi_2 = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6$$

$$E_1: \quad \begin{cases} \psi_3 = \phi_1 + \varepsilon\phi_2 - \varepsilon^*\phi_3 - \phi_4 - \varepsilon\phi_5 + \varepsilon^*\phi_6 \\ \psi_4 = \phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 - \varepsilon\phi_3 - \phi_4 - \varepsilon^*\phi_5 + \varepsilon\phi_6 \end{cases}$$

$$E_2: \quad \begin{cases} \psi_5 = \phi_1 - \varepsilon^*\phi_2 - \varepsilon\phi_3 + \phi_4 - \varepsilon^*\phi_5 - \varepsilon\phi_6 \\ \psi_6 = \phi_1 - \varepsilon\phi_2 - \varepsilon^*\phi_3 + \phi_4 - \varepsilon\phi_5 - \varepsilon^*\phi_6 \end{cases}$$

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

$$\begin{aligned} \psi(E_1a) &= 2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon^* + \varepsilon)\phi_3 \\ &\quad - 2\phi_4 - (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_5 + (\varepsilon^* + \varepsilon)\phi_6 \end{aligned}$$

可以简化为

$$\psi(E_1a)^{1)} = 2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6$$

第二个线性组合 $(\psi_3 - \psi_4)/i$ 显然是

$$\begin{aligned} \psi(E_1b) &= [(\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon^* - \varepsilon)\phi_3 \\ &\quad - (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_5 + (\varepsilon^* - \varepsilon)\phi_6]/i \\ &= -\sqrt{3}\phi_2 - \sqrt{3}\phi_3 + \sqrt{3}\phi_5 + \sqrt{3}\phi_6 \end{aligned}$$

类似地, ψ_5 和 ψ_6 可以组合为

$$\psi(E_2a) = \psi_5 + \psi_6 = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi(E_2b) = (\psi_5 - \psi_6)/i = -\sqrt{3}\phi_2 + \sqrt{3}\phi_3 - \sqrt{3}\phi_5 + \sqrt{3}\phi_6$$

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:

$$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

1) 原书误为 $\psi(E_1b)$, 已校正——译者注.

$$\psi(B) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_1a) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

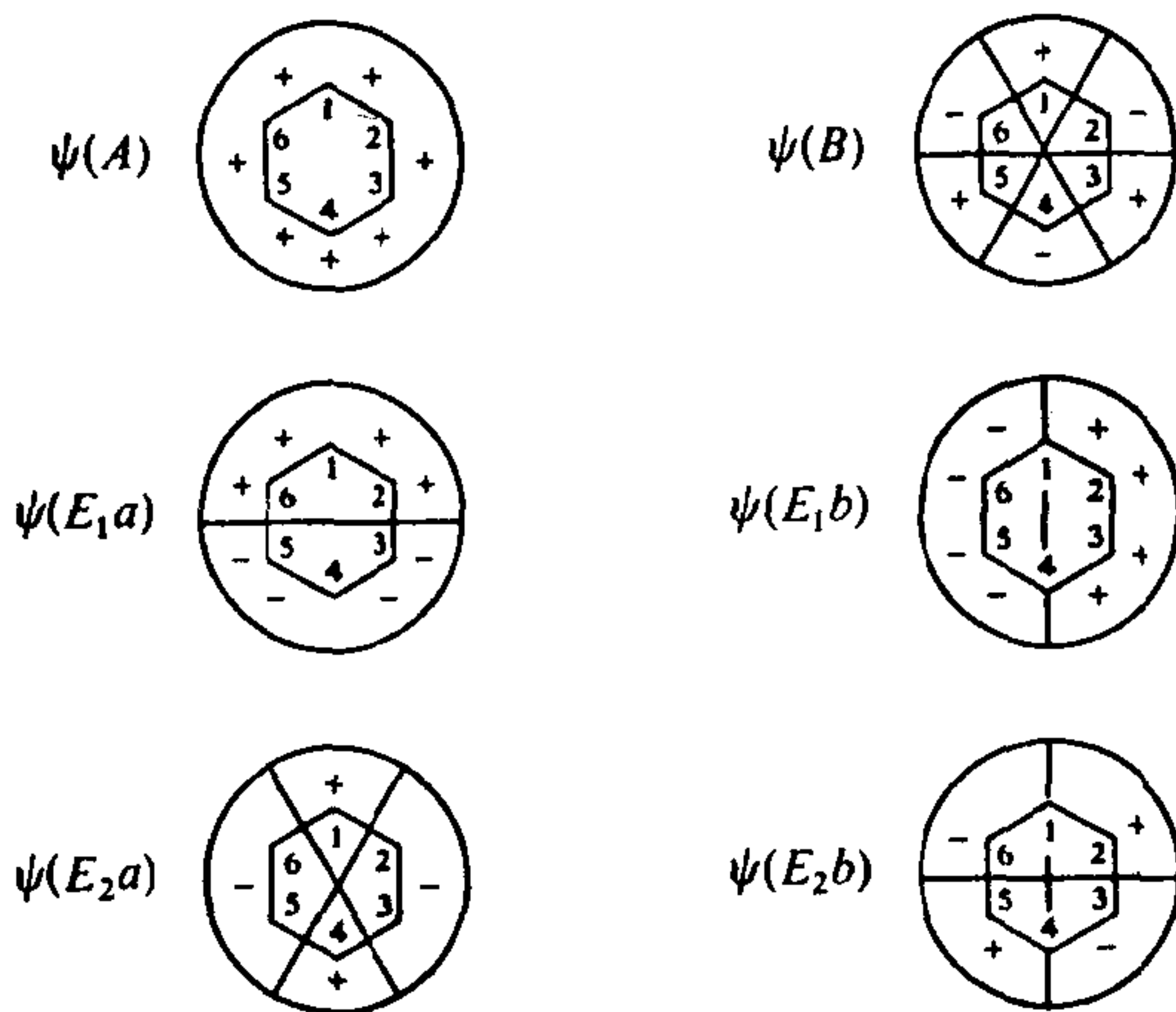
$$\psi(E_1b) = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_2a) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_2b) = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

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 $\psi(A)$ 得到

$$E_A = \frac{1}{6} [6\alpha + 12\beta] = \alpha + 2\beta$$

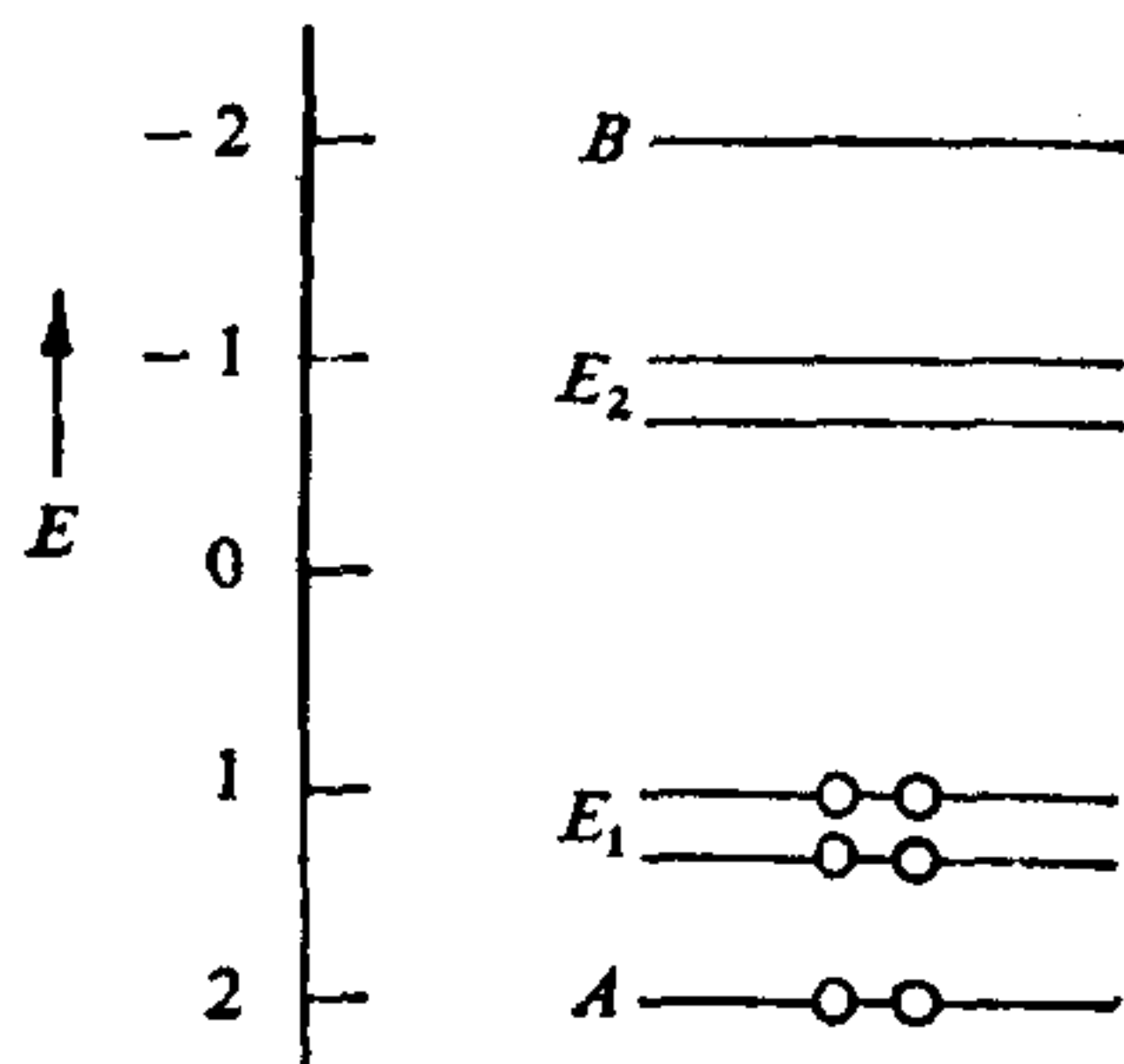
用类似的方法做下去得到苯的其他LCAO-MO的能量为

$$E_B = \alpha - 2\beta$$

$$E_{E_1,a} = E_{E_1,b} = \alpha + \beta$$

$$E_{E_2,a} = E_{E_2,b} = \alpha - \beta$$

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¹⁾)

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 , 如果象上面所假定那样, 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

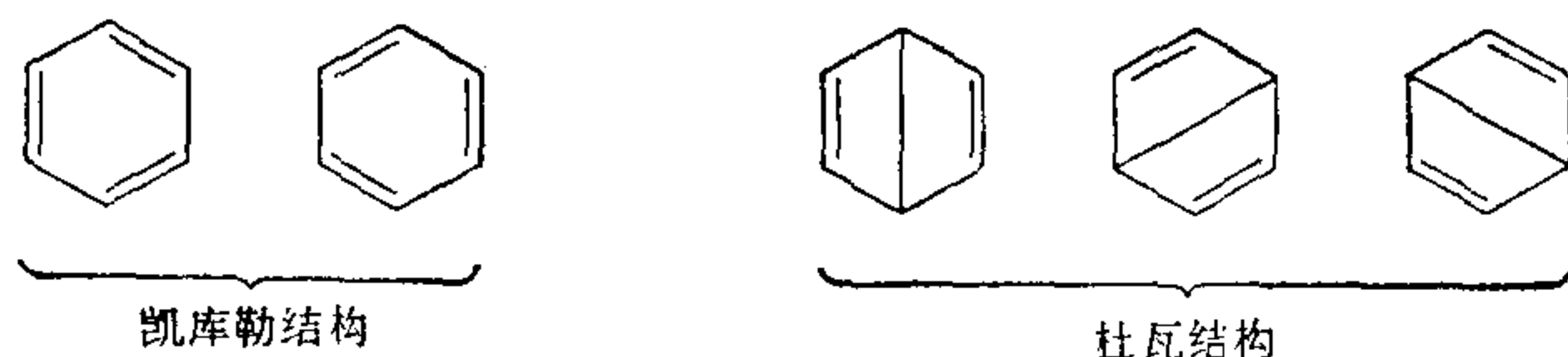
$$E_T = 2(2\beta) + 4(\beta) = 8\beta$$

由于 β 是负值, 由此看出 π 成键使分子稳定了 8β . 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, 因此我们可以计算出 β , 用计算的方法估计 β 是不实际的.

严格地说, 非定域能或共振能的概念属于价键理论. 它的定

1) 必须指出, 共振结构并不具有客观真实性, “共振”不是客观物理现象. 但对与此有关的共振理论目前尚有不同看法, 此处按原文译出, 供读者参考——译者注.

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,苯分子的实际能量假定可以通过考虑所有可能正则结构之间的共振而加以计算得到。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凯库勒结构之一的能量和实际能量之差将也是共振能,有时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六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) 相互作用形成一个双中心键,得到两个分子轨道 ψ_1 和 ψ_2 。为了使它们是实数、归一化以及正交,它们必须是

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

容易看出它们的能量是

$$E_1 = \int \psi_1 \mathcal{H} \psi_1 d\tau = \frac{1}{2} \left[\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{2} [2\alpha + 2\beta] = \beta$$

$$E_2 = -\beta$$

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

表 7.1 (CH)_n 体系的休克

体 系 (对称性)	LCAO-MO 表 示 式	能 量
C ₃ H ₃ (D _{3h}) (注1)	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$	$\alpha + 2\beta$
	$\psi(Ea) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$	} $\alpha - \beta$
	$\psi(Eb) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3)$	
C ₄ H ₄ (D _{4h}) (注2)	$\psi(A) = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$	$\alpha + 2\beta$
	$\psi(Ea) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_3)$	} α
	$\psi(Ea) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_4)$	
	$\psi(B) = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$	$\alpha - 2\beta$

尔分子轨道计算总结

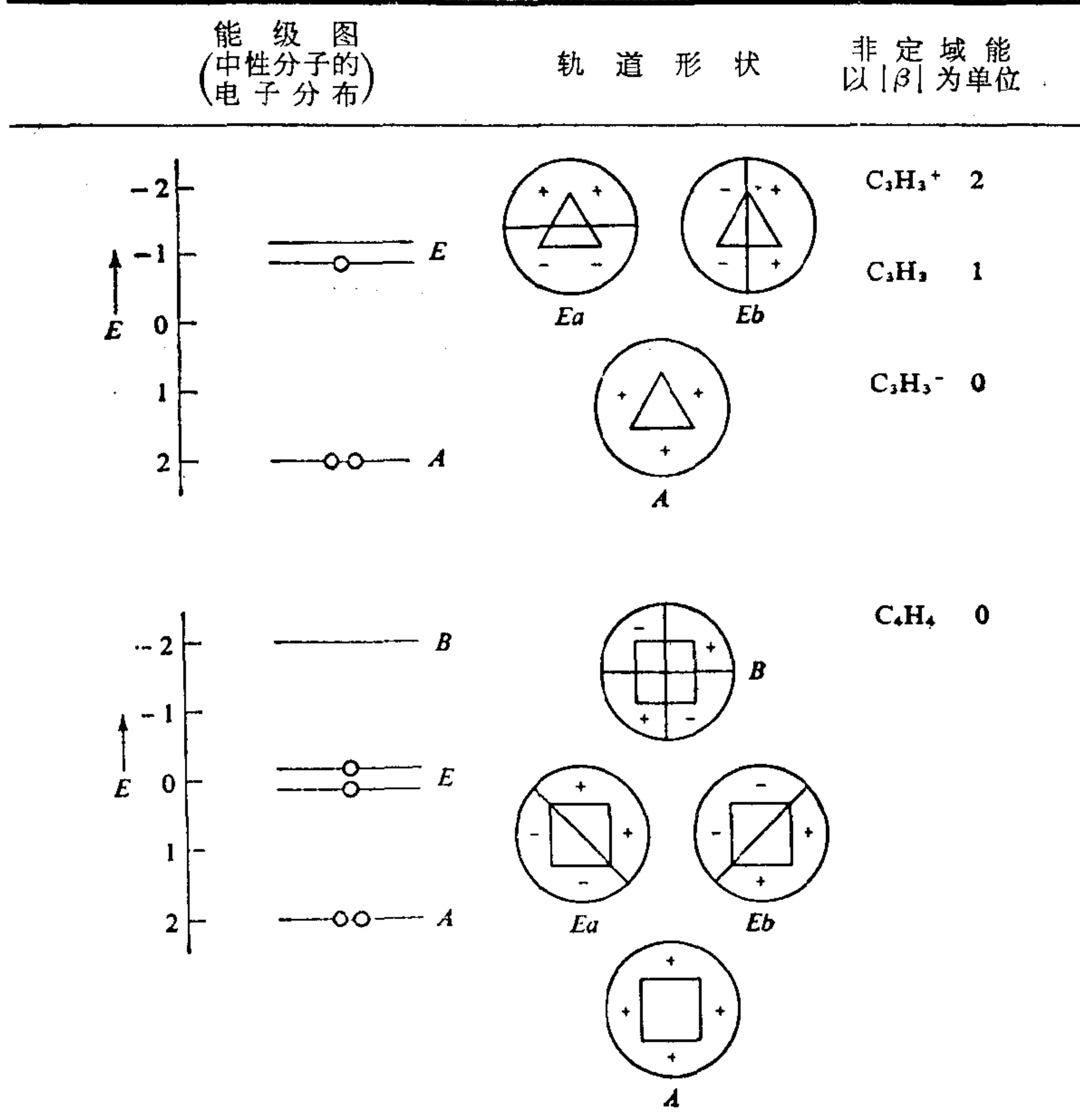


表 7.1

体 系 (对称性)	LCAO-MO 表 示 式	能 量
C_5H_5 (D_{5h})	$\phi(A) = \frac{1}{\sqrt{5}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5)$	$\alpha + 2\beta$
$\omega = 2\pi/5$ (注 3)	$\phi(E_1a) = \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_1 + \phi_2 \cos \omega + \phi_3 \cos 2\omega + \phi_4 \cos 2\omega + \phi_5 \cos \omega)$ $\phi(E_1b) = \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_2 \sin \omega + \phi_3 \sin 2\omega - \phi_4 \sin 2\omega - \phi_5 \sin \omega)$	$\alpha + (2 \cos \omega)\beta$
	$\phi(E_2a) = \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_1 + \phi_2 \cos 2\omega + \phi_3 \cos \omega + \phi_4 \cos \omega + \phi_5 \cos 2\omega)$ $\phi(E_2b) = \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_2 \sin 2\omega - \phi_3 \sin \omega + \phi_4 \sin \omega - \phi_5 \sin 2\omega)$	
C_6H_6 (D_{6h})	参 看 正 文	

(续)

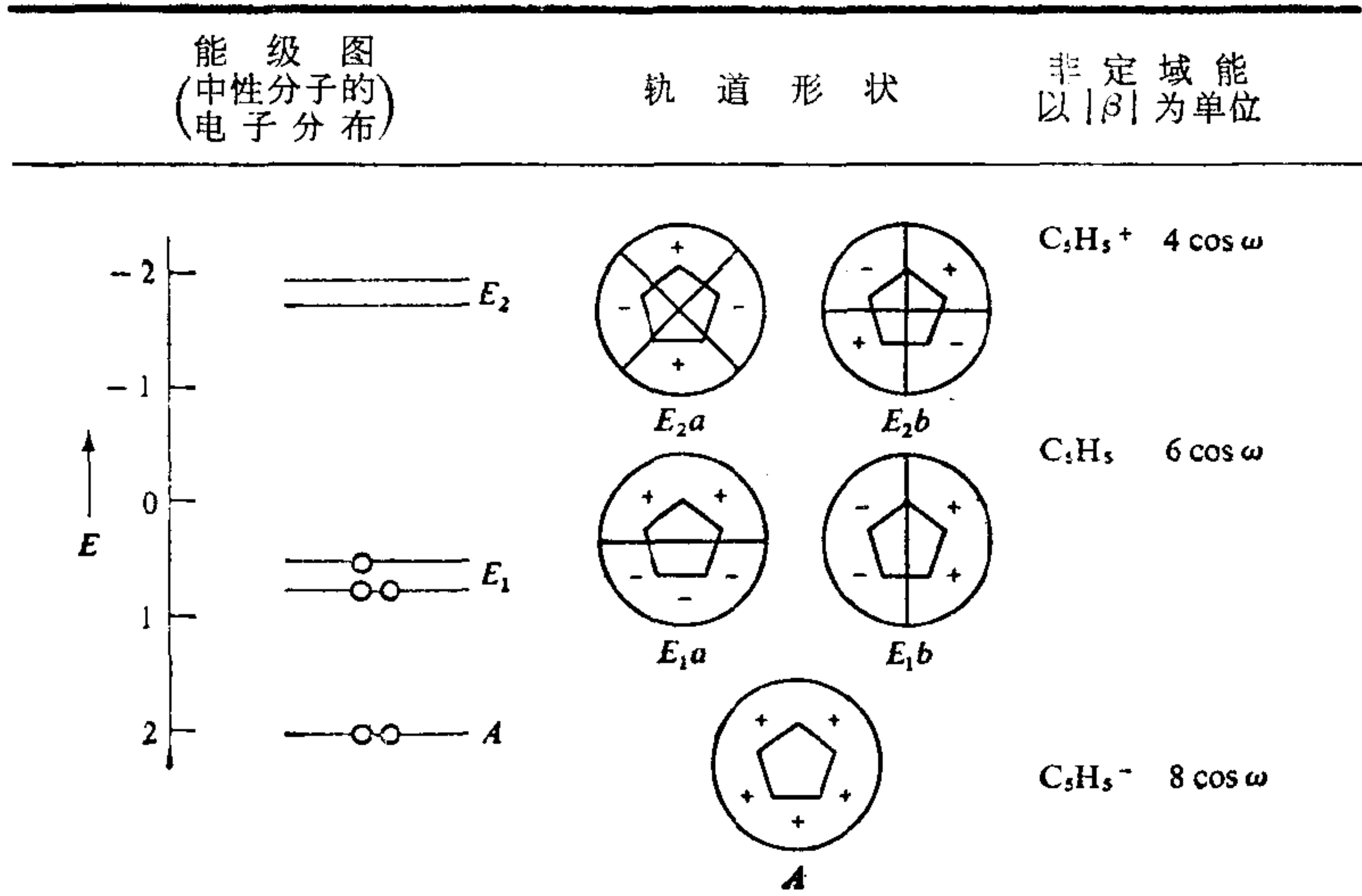


表 7.1

体系 (对称性)	LCAO-MO 表示式	能量
C_7H_7 (D_{7h}) $\omega = 2\pi/7$ (注3)	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{7}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7)$ $\psi(E_{1a}) = \sqrt{\frac{2}{7}} (\phi_1 + \phi_2 \cos \omega + \phi_3 \cos 2\omega + \phi_4 \cos 3\omega + \phi_5 \cos 3\omega + \phi_6 \cos 2\omega + \phi_7 \cos \omega)$ $\psi(E_{1b}) = \sqrt{\frac{2}{7}} (\phi_2 \sin \omega + \phi_3 \sin 2\omega + \phi_4 \sin 3\omega - \phi_5 \sin 3\omega - \phi_6 \sin 2\omega - \phi_7 \sin \omega)$ $\psi(E_{2a}) = \sqrt{\frac{2}{7}} (\phi_1 + \phi_2 \cos 2\omega + \phi_3 \cos 3\omega + \phi_4 \cos \omega + \phi_5 \cos \omega + \phi_6 \cos 3\omega + \phi_7 \cos 2\omega)$ $\psi(E_{2b}) = \sqrt{\frac{2}{7}} (\phi_2 \sin 2\omega - \phi_3 \sin 3\omega - \phi_4 \sin \omega + \phi_5 \sin \omega + \phi_6 \sin 3\omega - \phi_7 \sin 2\omega)$ $\psi(E_{3a}) = \sqrt{\frac{2}{7}} (\phi_1 + \phi_2 \cos 3\omega + \phi_3 \cos \omega + \phi_4 \cos 2\omega + \phi_5 \cos 2\omega + \phi_6 \cos \omega + \phi_7 \cos 3\omega)$ $\psi(E_{3b}) = \sqrt{\frac{2}{7}} (\phi_2 \sin 3\omega - \phi_3 \sin \omega + \phi_4 \sin 2\omega - \phi_5 \sin 2\omega + \phi_6 \sin \omega - \phi_7 \sin 3\omega)$	$\alpha + 2\beta$ $\alpha + 2\beta \cos \omega$ $\alpha + 2\beta \cos 2\omega$ $\alpha + 2\beta \cos 3\omega$

(续)

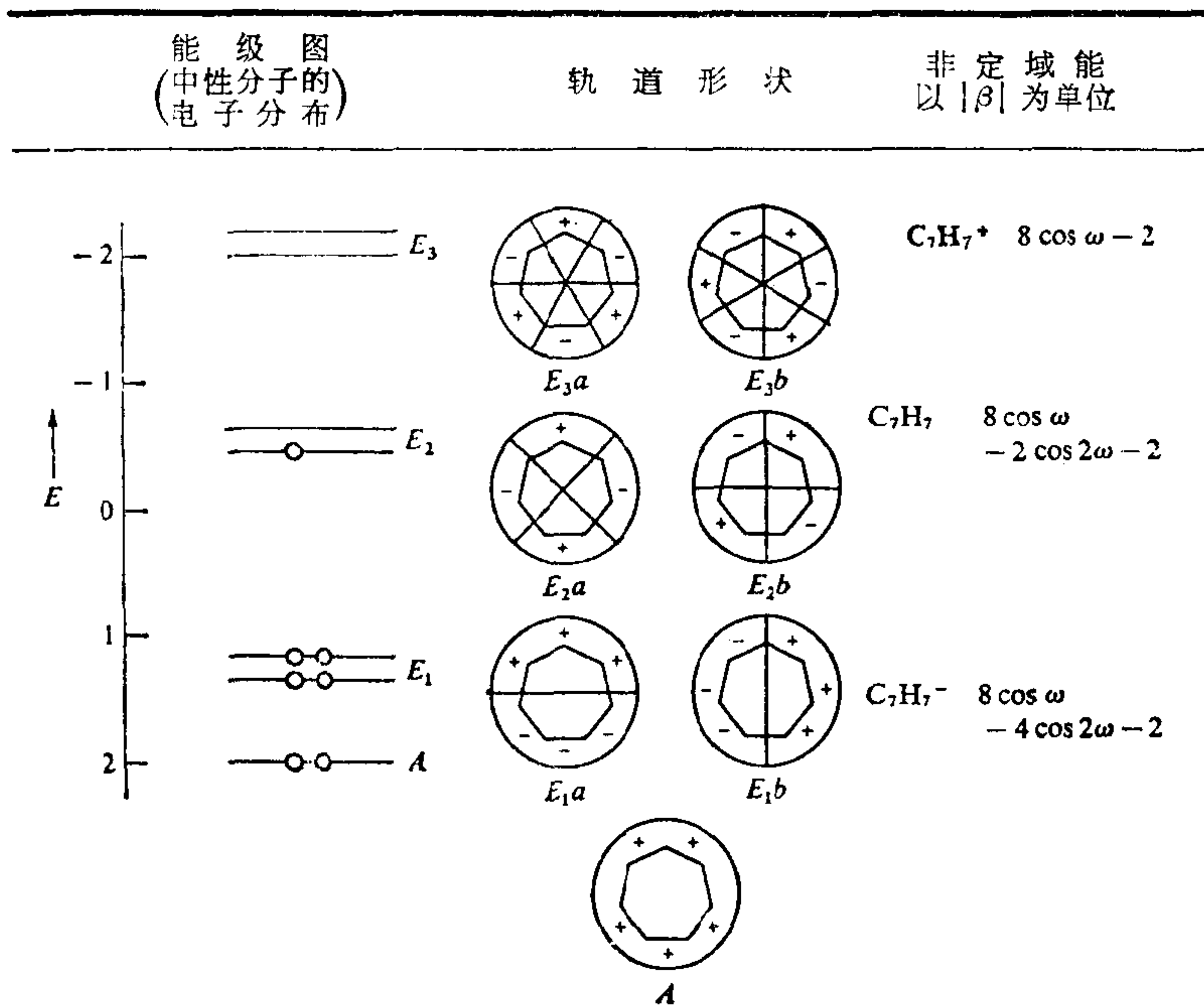


表 7.1

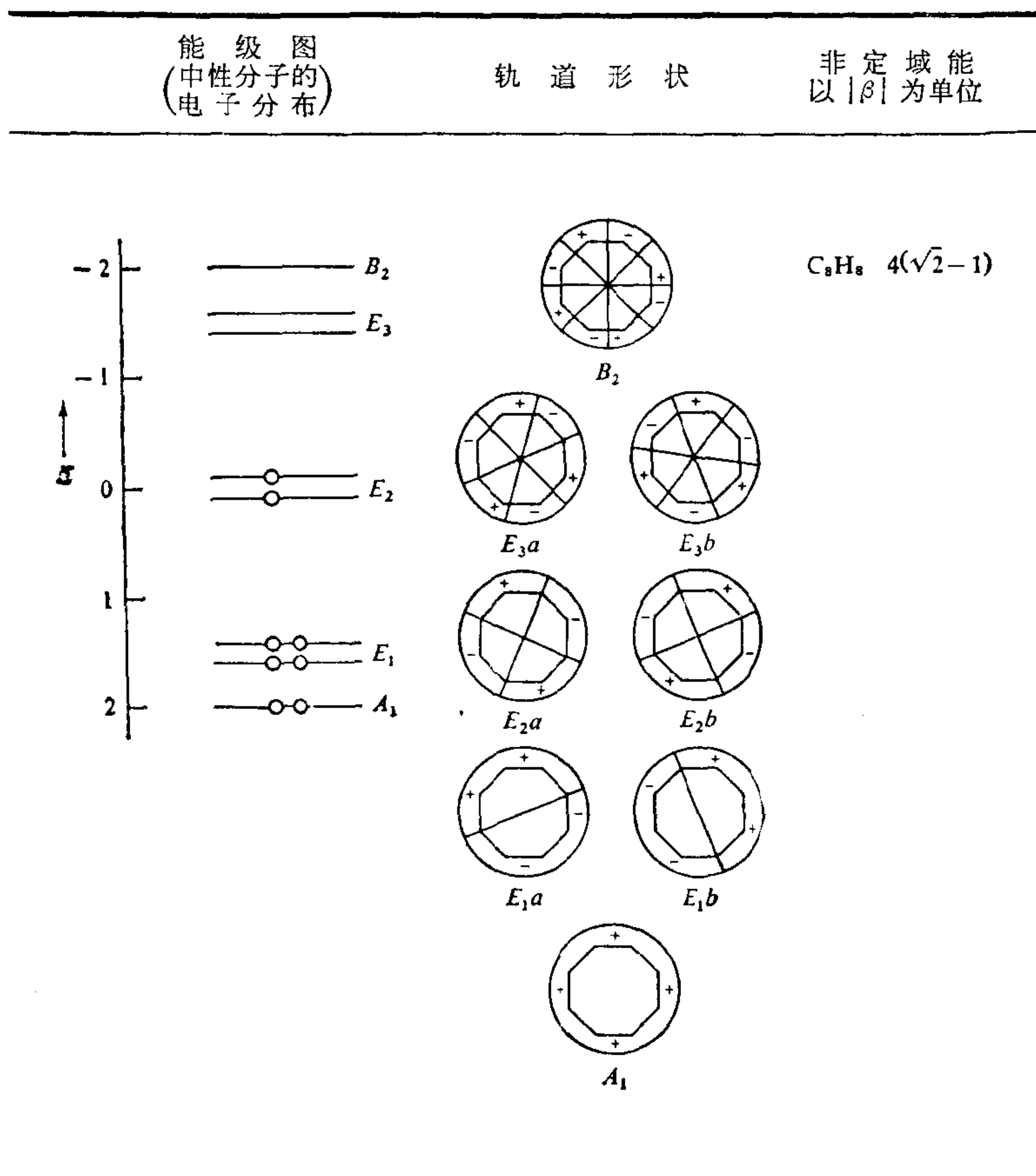
体系 (对称性)	LCAO-MO 表示式	能量
C ₈ H ₈ (D _{8h}) (注4)	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8)$	$\alpha + 2\beta$
	$\psi(B) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_8)$	$\alpha - 2\beta$
	$\psi(E_{1a}) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{2}\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \sqrt{2}\phi_5 - \phi_6 + \phi_8)$	} $\alpha + \sqrt{2}\beta$
	$\psi(E_{1b}) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_2 + \sqrt{2}\phi_3 + \phi_4 - \phi_6 - \sqrt{2}\phi_7 - \phi_8)$	
	$\psi(E_{2a}) = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_7)$	} α
	$\psi(E_{2b}) = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_4 + \phi_6 - \phi_8)$	
	$\psi(E_{3a}) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{2}\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \sqrt{2}\phi_5 + \phi_6 - \phi_8)$	} $\alpha - \sqrt{2}\beta$
	$\psi(E_{3b}) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_2 - \sqrt{2}\phi_3 + \phi_4 - \phi_6 + \sqrt{2}\phi_7 - \phi_8)$	

1. 对 C₃H₃ 体系的讨论参看 R. Breslow, *Angew. Chem.*, Intern. Ed. (Engl.), **7**, 565 (1968).
2. C₄H₄ 体系是介稳的, 它在长方形 (D_{2h}) 时具有最小的能量; 参看 P. Reeves, T. Devon and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5890 (1969).
3. 为了得到 C₅H₅ 和 C₇H₇ 体系的结果, 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

(续)



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)。

4. 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，以及可能由于生成阴离子 $C_8H_8^-$ 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**, 7521 (1969) 及其中所引文献。

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(象乙烷和乙烯)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 18—20 千卡/克分子，它随键能的选择而定¹⁾。实际上，当用同样的方法处理其他芳香性分子(象萘、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。

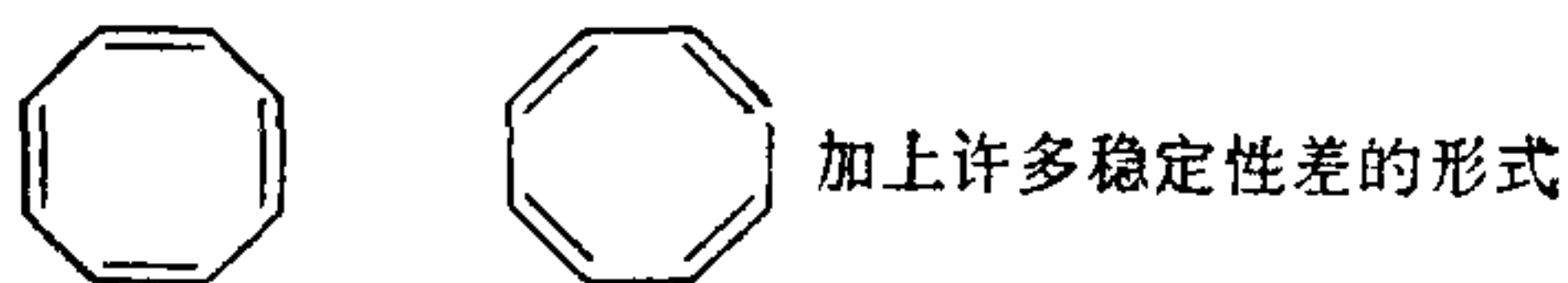
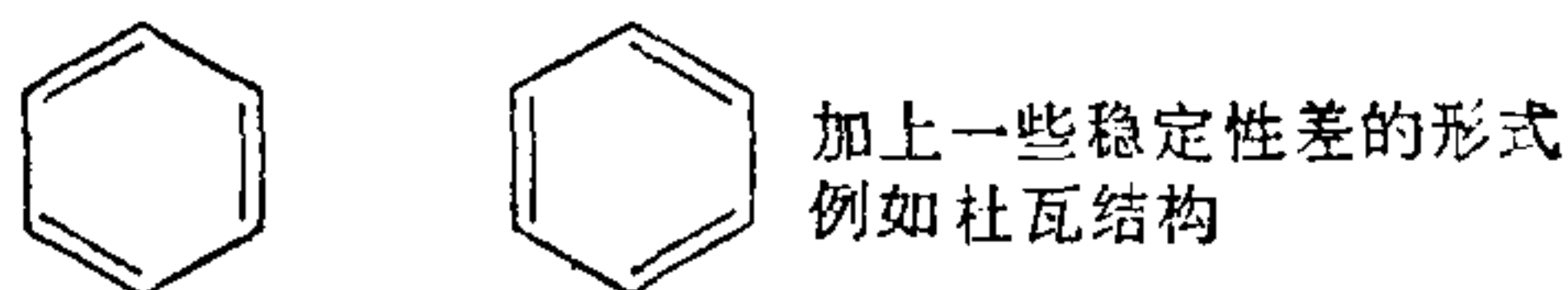
其他属于点群 D_{nh} 的 $(CH)_n$ 型碳环体系中最有兴趣的是 n 等于 3, 4, 5, 7 和 8 的这种体系。在某些情况下，真实体系(可以是阳离子、中性分子或阴离子)并不一定是 D_{nh} 对称性，但是若只作为一个出发点，常常为了某种目的把它们看作是这种对称性而加以处理。上面对苯所作的处理加必要的变更后可以应用于所有这种体系。在表 7.1 中总结了这些结果。应用这种处理方法以核对这些结果可以使_·学生得到训练。

$4n + 2$ 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，而现在几乎已成为众所周知的了。

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：

1) 关于估计 β 值的一些重要评述参看附录 IV。



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，可以想象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 $(\psi_A)^2 (\psi_{E_1})^4 \cdots (\psi_{E_x})^2$ 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, \cdots 。对于其他的偶整数，即 4, 8, 12, \cdots ，我们总有一种 $(\psi_A)^2 (\psi_{E_1})^4 \cdots (\psi_{E_x})^2$ 型的电子组态。

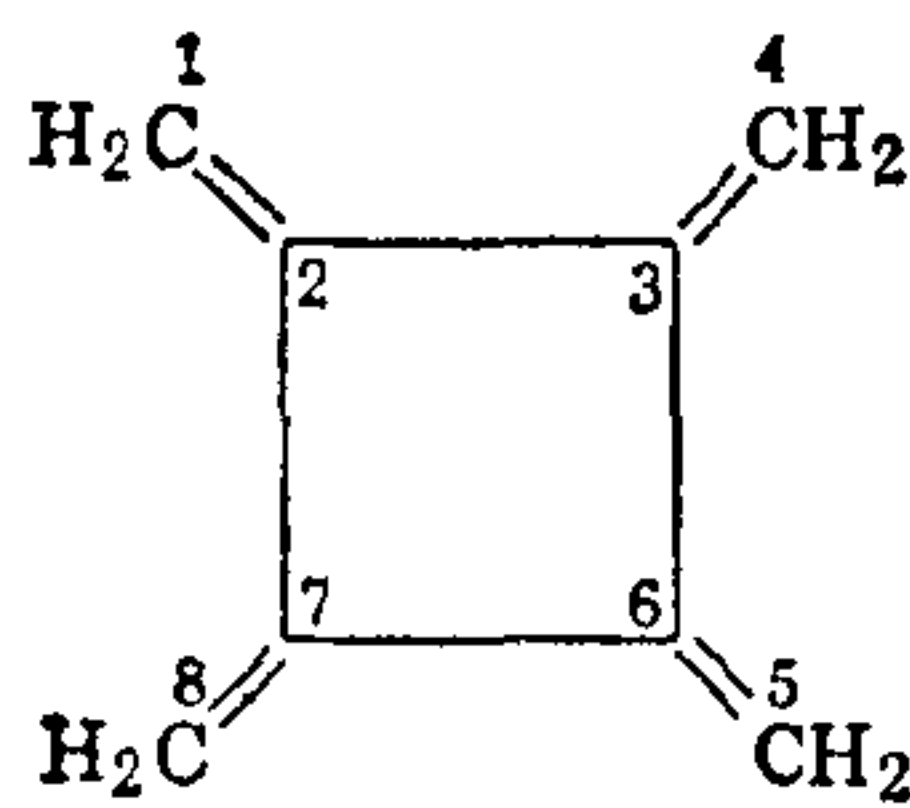
具有 $4n$ 个电子的 C_4H_4 和 C_8H_8 之类的体系（作为具有 D_{nh} 对称性的平面体系会是双基）当它们含有一组交替的单键和双键时

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 $H \cdots H$ 排斥作用，平面型 C_8H_8 比船式的更不稳定，约差 17 千卡/克分子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⁾。

7.4 更普遍的 LCAO-MO π 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 30 千卡/克分子的非定域能³⁾。1962 年就被合成出来了，并证明它是稳定的⁴⁾。



假定分子是平面型的，而且我们采用左图的标号方法。

该分子属于点群 D_{4h} 。利用八个碳原子的 $p\pi$ 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

$$\Gamma_\pi = 2A_{2u} + 2B_{1u} + 2E_g$$

- 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).
- 3) J. D. Roberts, A. Streitwieser, Jr. and C. M. Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4579 (1952).
- 4) G. W. Griffin and L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3398 (1962).

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对等关系.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

$$\Gamma'_\pi = A_{2u} + B_{1u} + E_g$$

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

$$\psi_{A_{2u}} = N(a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_6\phi_6 + a_7\phi_7 + a_8\phi_8)$$

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

$$\begin{aligned} \psi_{A_{2u}} = & N(a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_6\phi_6 + a_7\phi_7) \\ & \text{内集合} \\ & + N(a_1\phi_1 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_8\phi_8) \\ & \text{外集合} \end{aligned}$$

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.同样的理由适用于任何其他对称性的分子轨道.

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

有对称性的结果，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，则构成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。对于 E 轨道我们将得到一些虚系数，但是可以通过适当的线性组合而把它们消除。几乎只要直接察看 C_4 群的特征标表就可以写出

$$\psi_{A^i} = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

$$\psi_{A^o} = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$

$$\psi_{B^i} = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$\psi_{B^o} = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_{Ea^i} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_6)$$

$$\psi_{Eb^i} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_7)$$

$$\psi_{Ea^o} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_5)$$

$$\psi_{Eb^o} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_4 - \phi_8)$$

其中我们用上标 i 和 o 分别表示组合是由内轨道或外轨道构成的。

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

$$\begin{vmatrix} H_{A^i A^i} - E & H_{A^i A^o} \\ H_{A^o A^i} & H_{A^o A^o} - E \end{vmatrix} = 0$$

利用休克尔近似法很容易算出这个行列式的元素

$$\begin{aligned}
H_{A^i A^i} &= \int \phi_{A^i} \mathcal{H} \phi_{A^i} d\tau \\
&= \frac{1}{4} \int (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) \mathcal{H} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) d\tau \\
&= \frac{1}{4} \left(\int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_3 d\tau \right. \\
&\quad \left. + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_6 d\tau + \dots + \int \phi_7 \mathcal{H} \phi_7 d\tau \right) \\
&= \frac{1}{4} (\alpha + \beta + 0 + \dots + \alpha) \\
&= \frac{1}{4} (4\alpha + 8\beta) = \alpha + 2\beta
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{A^o A^o} &= \int \phi_{A^o} \mathcal{H} \phi_{A^o} d\tau \\
&= \frac{1}{4} \int (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) \mathcal{H} (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) d\tau \\
&= \frac{1}{4} (4\alpha) = \alpha
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{A^i A^o} &= H_{A^o A^i} = \int \phi_{A^o} \mathcal{H} \phi_{A^i} d\tau \\
&= \frac{1}{4} \int (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) \mathcal{H} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) d\tau \\
&= \frac{1}{4} (4\beta) = \beta
\end{aligned}$$

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

$$E^2 - 2E - 1 = 0, \quad E_A = (1 + \sqrt{2}), (1 - \sqrt{2})$$

对 B 对称性的轨道, 按照同样的步骤, 则得到

$$\begin{vmatrix} H_{B^i B^i} - E & H_{B^i B^o} \\ H_{B^o B^i} & H_{B^o B^o} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -2 - E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

它的解是

$$E_B = (\sqrt{2} - 1) \text{ 及 } (-\sqrt{2} - 1)$$

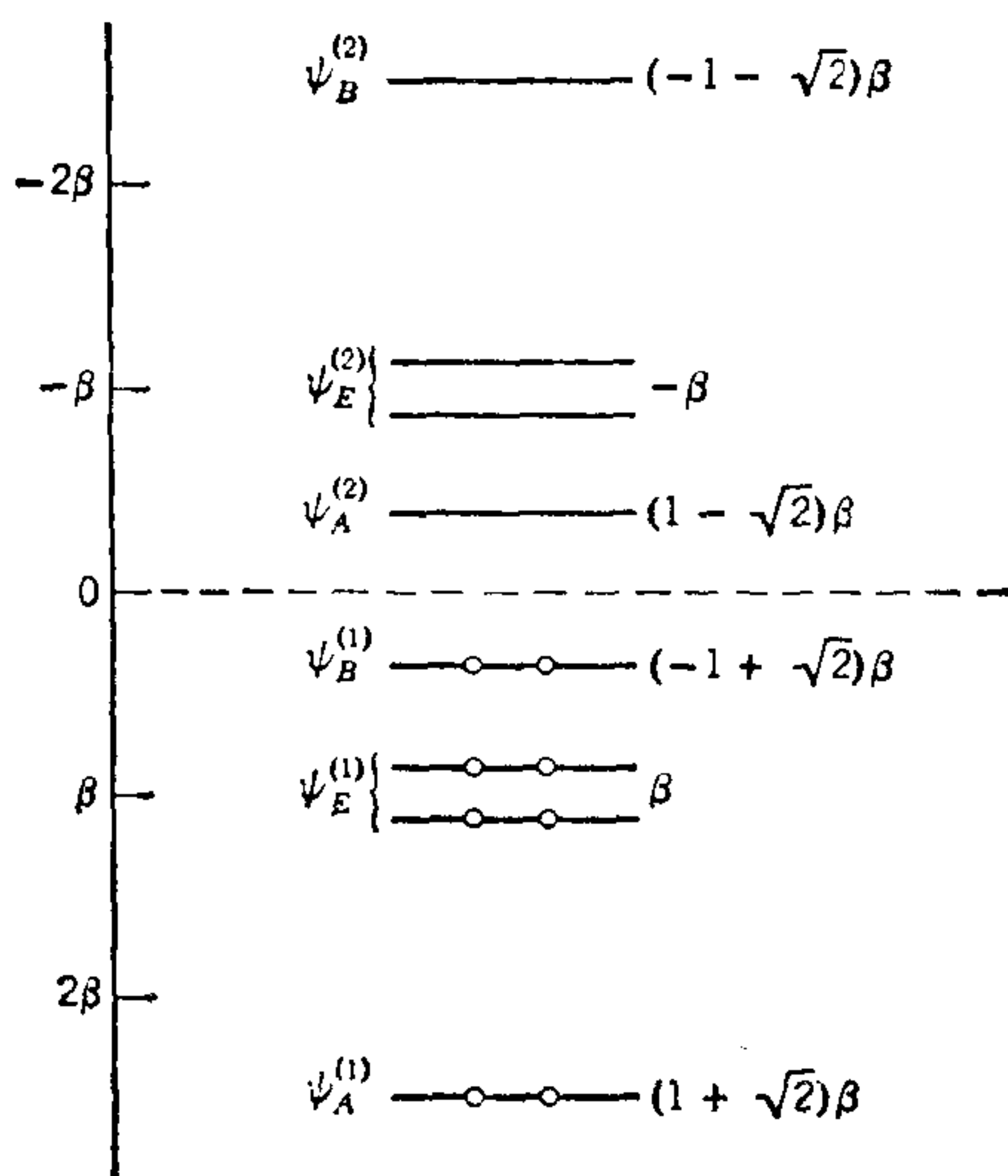
对于 E 轨道我们得到两个二维行列式, 一个包含 Ea 轨道, 另一个包含 Eb 轨道. 只需要解其中的一个. 选 Ea 行列式, 则有

$$\begin{vmatrix} H_{E^i E^i} - E & H_{E^i E^o} \\ H_{E^o E^i} & H_{E^o E^o} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

它的根是

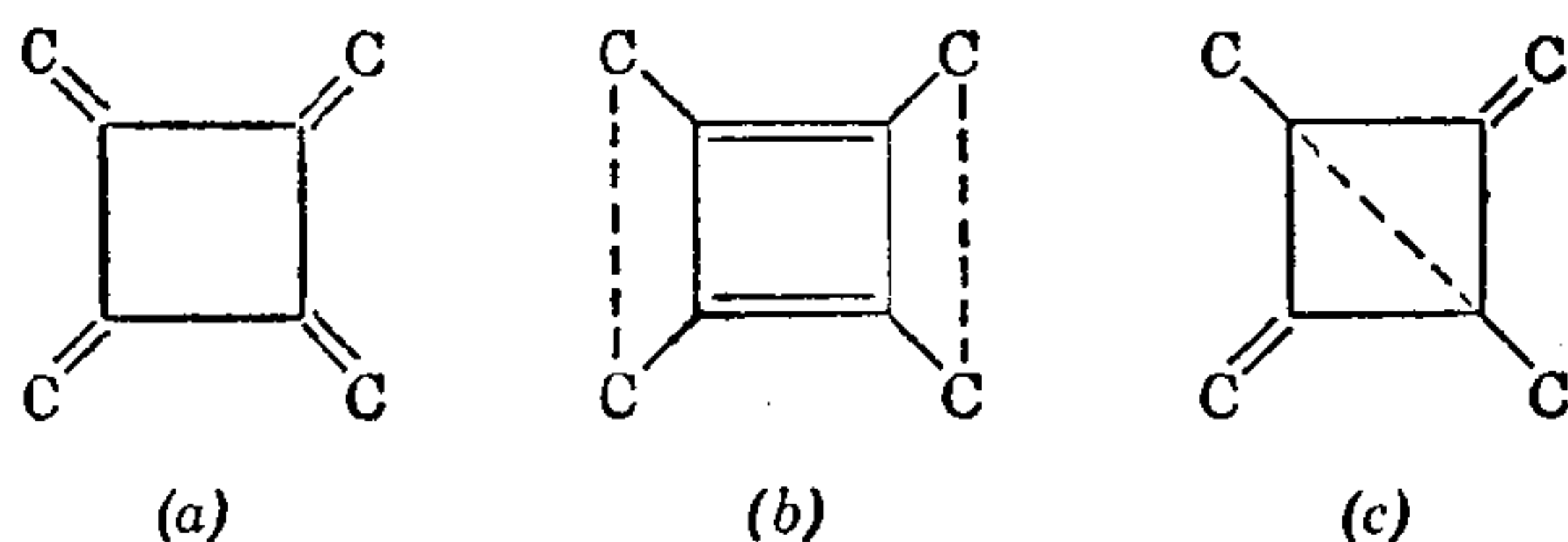
$$E_E = \pm 1$$

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, 其中八个电子填充到较低四个轨道



可见能级的次序是这样的, 所有的成键能级(能量 < 0 的能级)恰恰被充满, 而且所有的电子都是自旋成对的.

很容易计算出非定域能。在定域双键中四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 [象 (b) 或 (c)] 包含的短而强的双键都不到四个。由在第 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 . 占据上述能级图中所示分子轨道的这八个电子的总能量是

$$[2(1 + \sqrt{2}) + 4(1) + 2(\sqrt{2} - 1)]\beta = 9.656\beta$$

因此共振能或非定域能是 1.66β , 取 $|\beta| = 20$ 千卡/克分子, 则非定域能约为 33 千卡/克分子。

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

$$c_i(H_{A^i A^i} - E) + c_o H_{A^i A^o} = 0 = c_i(2 - E) + c_o$$

和

$$c_i H_{A^i A^o} + c_o(H_{A^o A^o} - E) = 0 = c_i - c_o E$$

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

$$c_o = 0.382 \text{ 和 } c_i = 0.924$$

那么, $\psi_A^{(1)}$ 分子轨道的最后表示式为

$$\begin{aligned} \psi_A^{(1)} &= c_i \psi_{A^i} + c_o \psi_{A^o} \\ &= (0.924)(1/2)(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) \\ &\quad + (0.382)(1/2)(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) \\ &= 0.191(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) \\ &\quad + 0.462(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} \psi_B^{(1)} &= 0.462(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) \\ &\quad + 0.191(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7) \\ \psi_{Ea}^{(1)} &= 0.500(\phi_1 + \phi_2 - \phi_5 - \phi_6) \\ \psi_{Eb}^{(1)} &= 0.500(\phi_3 + \phi_4 - \phi_7 - \phi_8) \end{aligned}$$

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乘以占据该分子轨道的电子数。因此,对于环上的一个键,比如 C_2 和 C_3 之间的键,有

$$\begin{aligned} \psi_A^{(1)}: 2 \times (0.462)(0.462) &= 0.428 \\ \psi_B^{(1)}: 2 \times (0.191)(-0.191) &= -0.074 \\ \psi_{Ea}^{(1)}: 2 \times (0.500)(0) &= 0.000 \\ \psi_{Eb}^{(1)}: 2 \times (0.500)(0) &= 0.000 \\ &= \underline{\quad\quad\quad} \\ &= 0.354 \end{aligned}$$

对于外部的一个键,如 C_1 和 C_2 之间的键,有

$$\begin{aligned}
\psi_A^{(1)}: 2 \times (0.191)(0.462) &= 0.176 \\
\psi_B^{(1)}: 2 \times (0.462)(0.191) &= 0.176 \\
\psi_{Ea}^{(1)}: 2 \times (0.500)(0.500) &= 0.500 \\
\psi_{Eb}^{(1)}: 2 \times (0)(0) &= 0.000 \\
\hline
&0.852
\end{aligned}$$

从这些数字可以看出, π 电子定域在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 年第一次报导的, 它的可能结构¹⁾ 示于图 7.2(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。

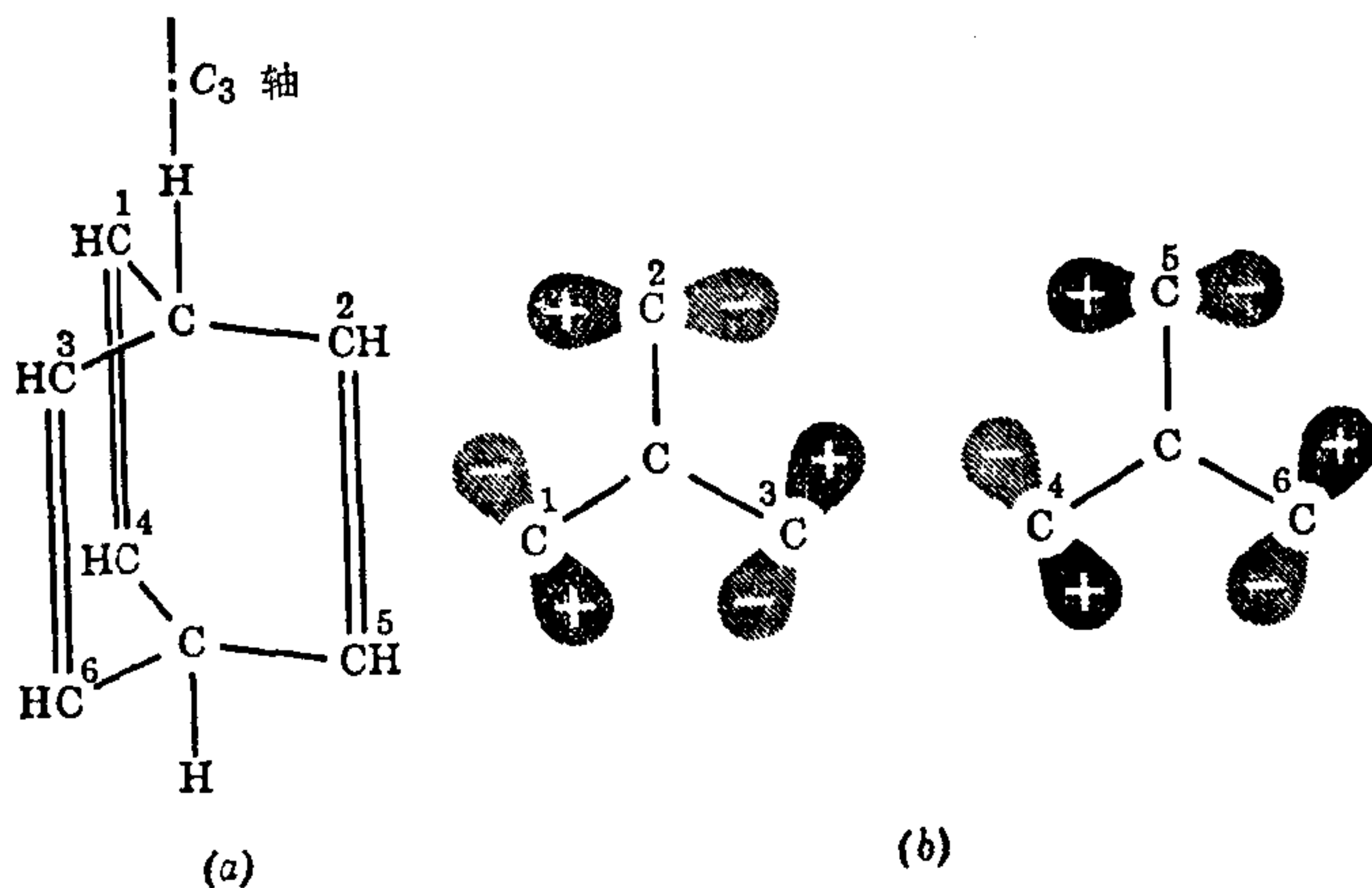


图 7.2 (a) 二环辛三烯的分子结构和碳原子标号; (b) 在分子轨道处理中要用到的 $p\pi$ 轨道 (ϕ_i) 取向图

- 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 7.2(b) 画出了六个带标号的 $p\pi$ 原子轨道集合, 它是用于构成 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一员; 有些对称操作会使其中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, 需要考虑所有六个轨道; 事实上, 用少于六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)和构成子群 C_3 的转动具有相同的对称性; 对于这些转动 E' 和 E'' 各轨道也具有相同的性质. 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

$$A: \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \quad \text{和} \quad \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$E: \left\{ \begin{array}{l} \phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3 \\ \phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3 \end{array} \right\} \quad \text{和} \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_4 + \varepsilon\phi_5 + \varepsilon^*\phi_6 \\ \phi_4 + \varepsilon^*\phi_5 + \varepsilon\phi_6 \end{array} \right\}$$

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

$$E: \left\{ \begin{array}{l} 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \\ \phi_2 - \phi_3 \end{array} \right\} \quad \text{和} \quad \left\{ \begin{array}{l} 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6 \\ \phi_5 - \phi_6 \end{array} \right\}$$

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原子轨道的效果如下:

$$\begin{aligned} \sigma_h(\phi_1) &\rightarrow \phi_4 & \sigma_h(\phi_4) &\rightarrow \phi_1 \\ \sigma_h(\phi_2) &\rightarrow \phi_5 & \sigma_h(\phi_5) &\rightarrow \phi_2 \\ \sigma_h(\phi_3) &\rightarrow \phi_6 & \sigma_h(\phi_6) &\rightarrow \phi_3 \end{aligned}$$

因此, 我们利用各别原子轨道的上述变换性质, 可以把对于三重转动具有 A 对称性的这两个轨道组相互组合起来, 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

$$\psi_{A'} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

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要求的是 A_2' 型轨道而不是 A_1' 型轨道, 无需我们再明确地去寻找了. 容易证实, 我们所要求的是 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:

$$\begin{aligned} \sigma_v(\phi_1) &\rightarrow -\phi_1 & \sigma_v(\phi_4) &\rightarrow -\phi_4 \\ \sigma_v(\phi_2) &\rightarrow -\phi_3 & \sigma_v(\phi_5) &\rightarrow -\phi_6 \\ \sigma_v(\phi_3) &\rightarrow -\phi_2 & \sigma_v(\phi_6) &\rightarrow -\phi_5 \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \sigma_v(\psi_{A'}) &= \sigma_v(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ &= (-\phi_1 - \phi_3 - \phi_2 - \phi_4 - \phi_6 - \phi_5) \\ &= -(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ &= -\psi_{A'} \end{aligned}$$

因此, 正如所说的, 这个轨道是个 A_2' 轨道. 在休克尔近似法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

$$\psi_{A_1''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

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 中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:

$$\psi_{E'a} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi_{E'b} = \phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6$$

$$\psi_{E''a} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$\psi_{E''b} = \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6$$

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:

$$\psi_{A_1'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_{A_1''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'a} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'b} = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E''a} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_{E''b} = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)$$

现在, 考虑这些分子轨道的能量. 如果我们利用休克尔近似法计算能量, 设除了 $H_{14} = H_{41}$, $H_{25} = H_{52}$ 和 $H_{36} = H_{63}$ 以外所有其他 β 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_1'	$\alpha + \beta$
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, 应用休克尔近似法使得应用分子轨道处理的整个过程没有意义, 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)。所以在休克尔近似法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 $\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_2 d\tau$ 并不完全是零, 而具有一定的数值 (比如说 β')。同样, 象 $\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_5 d\tau$ 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

$$\begin{aligned}
 E_{A_1''} &= \frac{1}{6} \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\
 &\quad \times \mathcal{H} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6) d\tau \\
 &= \frac{1}{6} \left(\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_2 d\tau + \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_3 d\tau \right. \\
 &\quad \left. - \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_4 d\tau - \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_5 d\tau - \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_6 d\tau \right. \\
 &\quad \left. + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \dots \right) \\
 &= \frac{1}{6} (\alpha + \beta' + \beta' - \beta - \beta'' - \beta'' + \beta' + \dots) \\
 &= \alpha - \beta + 2\beta' - 2\beta''
 \end{aligned}$$

同样, 对于 $\psi_{E''}$ 得到

$$\begin{aligned}
E_{E''b}' &= \frac{1}{4} \int (\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6) \mathcal{H} (\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6) d\tau \\
&= \frac{1}{4} \left(\int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau - \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_3 d\tau - \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_5 d\tau \right. \\
&\quad \left. + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_6 d\tau - \int \phi_3 \mathcal{H} \phi_2 d\tau + \dots \right) \\
&= \frac{1}{4} (\alpha - \beta' - \beta + \beta'' - \beta' + \dots) \\
&= \alpha - \beta - \beta' + \beta''
\end{aligned}$$

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没有了.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共振能计算会有什么影响.

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 7.3(a)]. 积分 β' 度量了如图 7.3(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

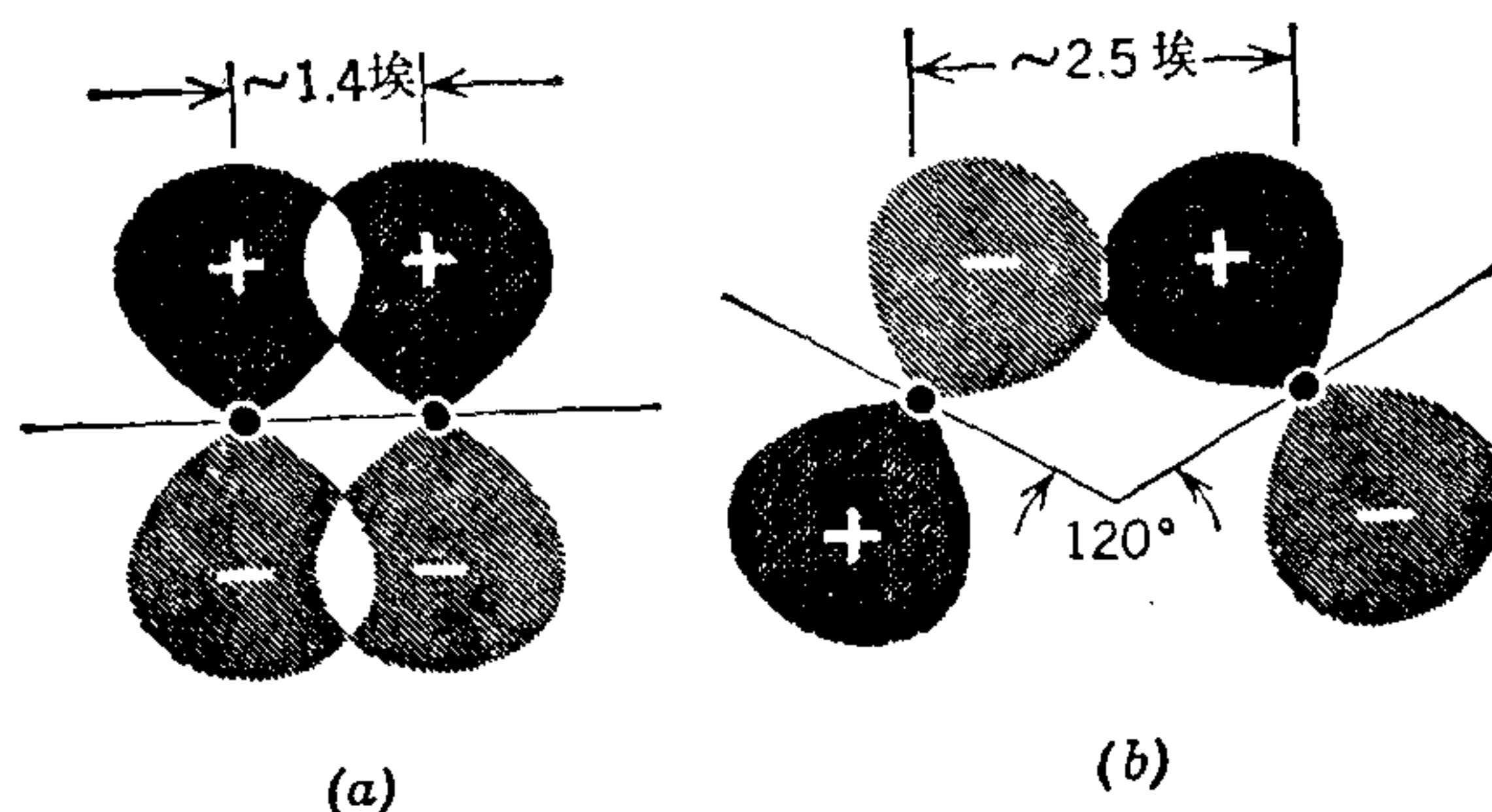
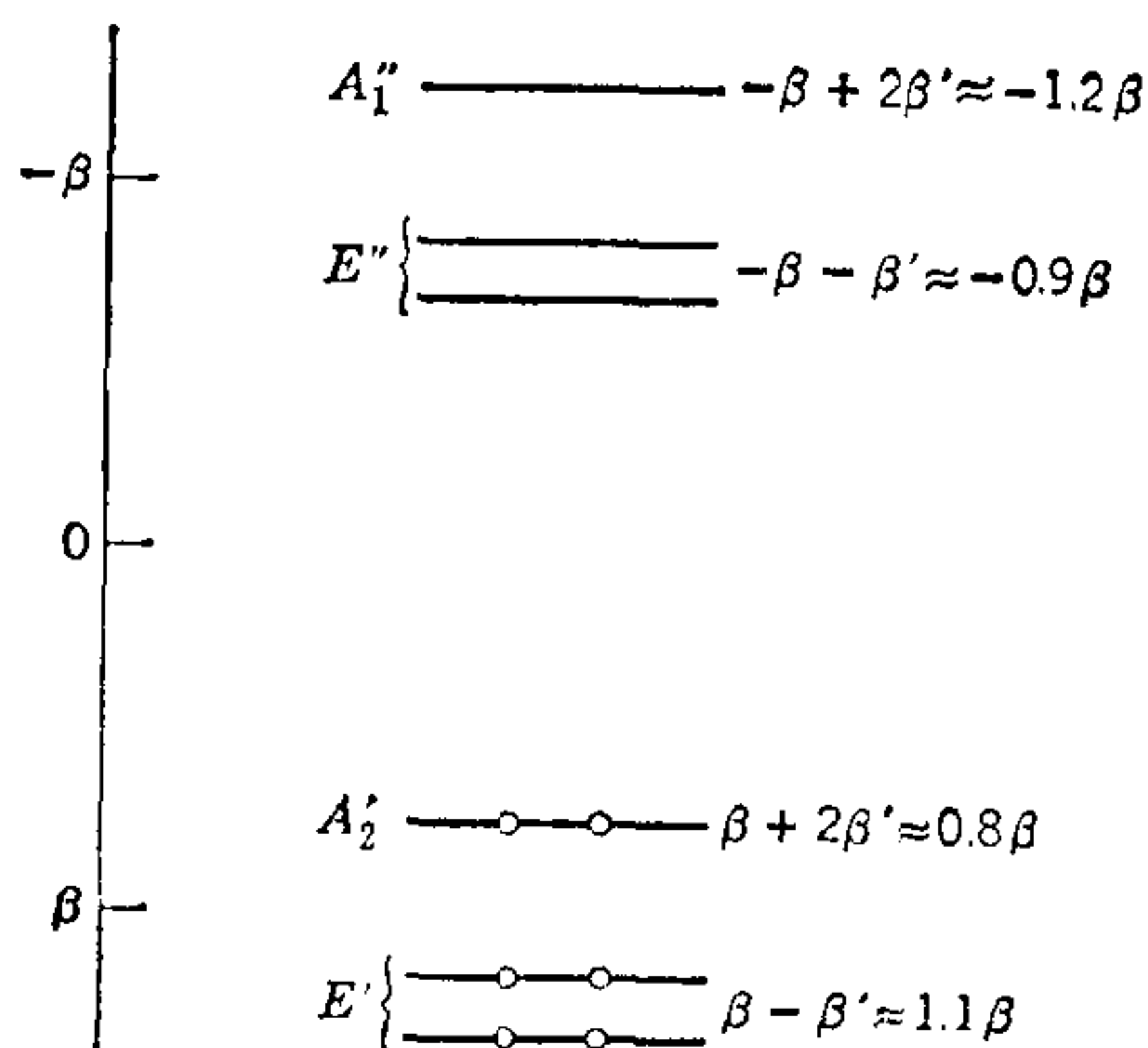


图 7.3 (a) 在二环辛三烯中相邻成键碳原子上 $p\pi$ 轨道的相对取向;
(b) 在二环辛三烯中两个不相邻碳原子上 $p\pi$ 轨道的相对取向

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,和通常一样取 α 为能量的零点:



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在不用计算机数字解范围内的实例。萘分子适合这个目的,这里我们对萘分子的分子轨道计算(按休克尔近似法)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 7.1 节中已经说明了其坐标轴及原子的标记方法。 $p\pi$ 轨道 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{10}$ 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

$$\text{集合 1: } \phi_1, \phi_4, \phi_5, \phi_8 \quad A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$$

$$\text{集合 2: } \phi_2, \phi_3, \phi_6, \phi_7 \quad A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$$

$$\text{集合 3: } \phi_9, \phi_{10} \quad B_{1u}, B_{3g}$$

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. 通过构成与这些表示相当的 SALC, 求解 10×10 行列式的困难问题就还原成较容易的工作, 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

$$\begin{aligned} \hat{P}^{B_{2g}}\phi_2 &\approx (1)\hat{E}\phi_2 + (-1)\hat{C}_2^z\phi_2 + (1)\hat{C}_2^y\phi_2 + (-1)\hat{C}_2^x\phi_2 \\ &\quad + (1)\hat{I}\phi_2 + (-1)\hat{\sigma}^{xy}\phi_2 + (1)\hat{\sigma}^{xz}\phi_2 + (-1)\hat{\sigma}^{yz}\phi_2 \\ &= \phi_2 - \phi_6 - \phi_7 + \phi_3 - \phi_6 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_7 \\ &\approx \phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7 \\ &\approx \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7) \end{aligned}$$

SALC 的完全集合如下(它们也是习题 6.1 的解):

$$A_u: \quad \psi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

$$B_{1u}: \quad \psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 + \phi_{10})$$

$$B_{2g}: \quad \psi_6 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_7 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$

$$B_{3g}: \phi_8 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8)$$

$$\phi_9 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$$

$$\phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 - \phi_{10})$$

由此组成下列久期方程:

$$A_u: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{1u}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha + \beta - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{2g}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{3g}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha - \beta - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

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):

$$A_u: E^2 + E - 1 = 0; E = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = -1.618, +0.618$$

$$B_{1u}: (E - 1)(E^2 - E - 3) = 0; E = 1$$

$$E = \frac{1 \pm \sqrt{13}}{2} = 2.303, -1.303$$

$$B_{2g}: E^2 - E - 1 = 0; E = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618, -0.618$$

$$B_{3g}: (E + 1)(E^2 + E - 3) = 0; E = -1$$

$$E = \frac{-1 \pm \sqrt{13}}{2} = -2.303, 1.303$$

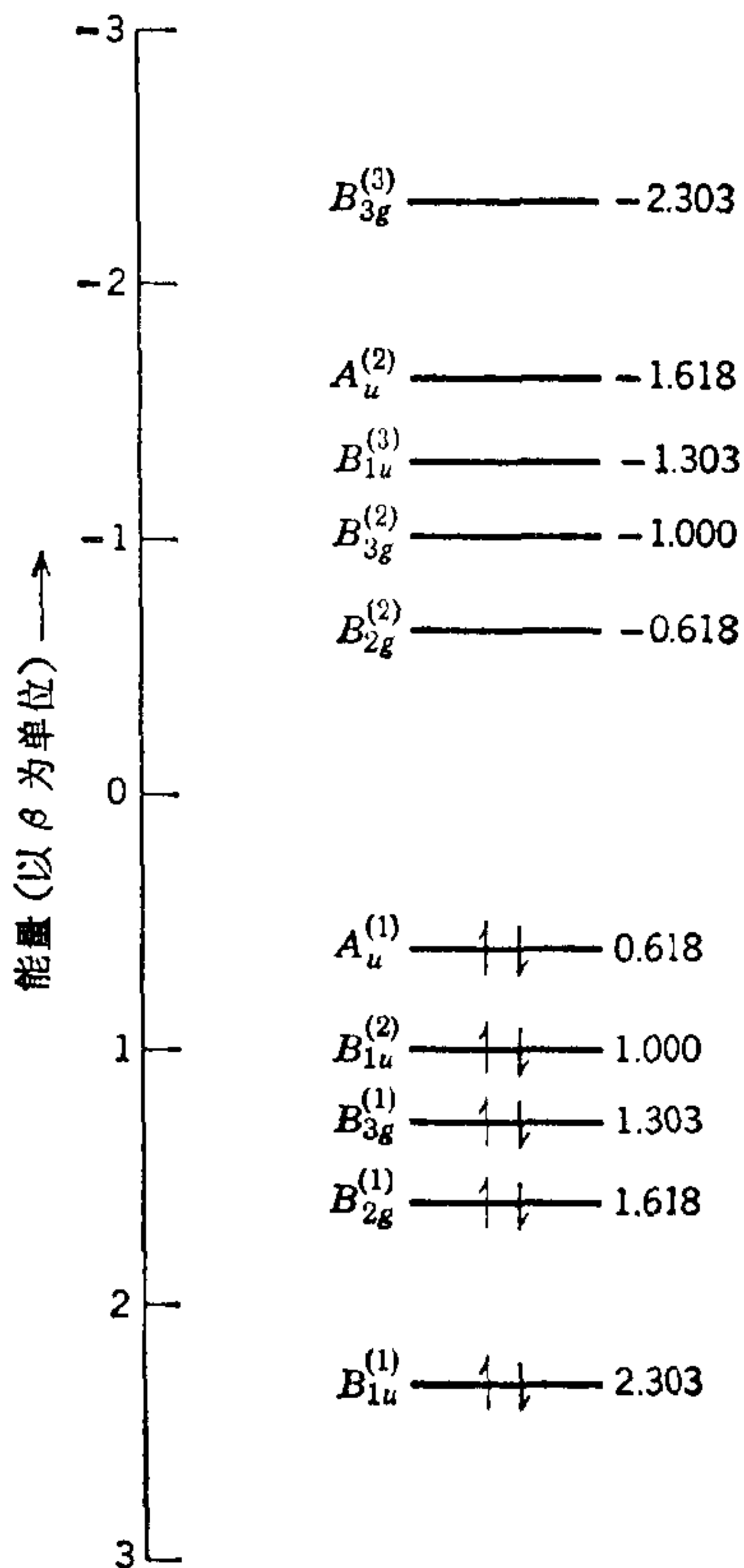


图7.4 苯的 π 轨道能级图

从这些结果得到图 7.4 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 分子轨道可以写为

$$\begin{aligned} \psi_{A_u}^{(1)} &= 0.850\phi_1 + 0.526\phi_2 \\ &= 0.425(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7) \end{aligned}$$

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 中所示的分子轨道, 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

$$\begin{aligned} \psi_{B_{1u}}^{(1)}: & 2 \times (0.301 \times 0.231) = 0.139 \\ \psi_{B_{2g}}^{(1)}: & 2 \times (0.263 \times 0.425) = 0.225 \\ \psi_{B_{3g}}^{(1)}: & 2 \times (0.400 \times 0.174) = 0.139 \\ \psi_{B_{1u}}^{(2)}: & 2 \times (0.000 \times 0.408) = 0.000 \\ \psi_{A_u}^{(1)}: & 2 \times (0.425 \times 0.263) = 0.225 \\ & \hline & 0.728 \end{aligned}$$

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:

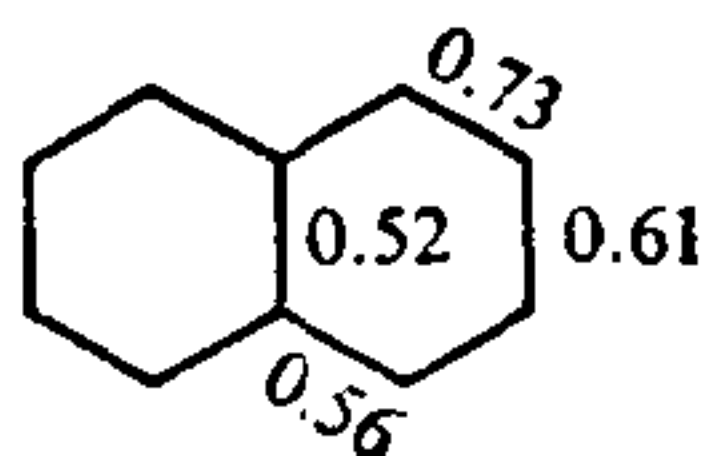


表7.2 萘的分子轨道

分子轨道	能量 以 β 为单位 ($\alpha = 0$)	LCAO 表示式
$\psi_{B_{1u}}^{(1)}$	2.303	$0.301(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) + 0.231(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) + 0.461(\phi_9 + \phi_{10})$
$\psi_{B_{2g}}^{(1)}$	1.618	$0.263(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) + 0.425(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$
$\psi_{B_{3g}}^{(1)}$	1.303	$0.400(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) + 0.174(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) + 0.347(\phi_9 - \phi_{10})$
$\psi_{B_{1u}}^{(2)}$	1.000	$0.408(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) - 0.408(\phi_9 + \phi_{10})$
$\psi_{A_u}^{(1)}$	0.618	$0.425(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$
$\psi_{B_{2g}}^{(2)}$	-0.618	$0.425(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) - 0.263(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$
$\psi_{B_{3g}}^{(2)}$	-1.000	$0.408(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0.408(\phi_9 - \phi_{10})$
$\psi_{B_{1u}}^{(3)}$	-1.303	$0.400(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) - 0.174(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) - 0.347(\phi_9 + \phi_{10})$
$\psi_{A_u}^{(2)}$	-1.618	$0.263(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) - 0.425(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$
$\psi_{B_{3g}}^{(3)}$	-2.303	$0.301(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) - 0.231(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0.461(\phi_9 - \phi_{10})$

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、极化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，我们认为只从电子的组态进行思考是方便的（即电子占据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编造的：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的电子跃迁时，经常要考虑的是状态的对称性；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，状态的名称将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

$$b_{1u}^2 b_{2g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}'^2 a_u^2$$

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

1) 这时应该注意附录 IV 中关于 β 值的注释。

出来的,不同的 b_{1u} 轨道用一撇来区分,而不用另一种较为麻烦的方法标记号码,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,只有完全充满轨道(如上所考虑那样)的那种电子组态才会得出唯一的状态,而且这个状态是全对称性的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:

$$B_{2u}: b_{1u}^2 b_{1g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}'^2 a_u b_{2g} \quad E = 0.618 - (-0.618) = 1.236$$

$$B_{3u}: b_{1u}^2 b_{1g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}'^2 a_u b_{3g} \quad E = 0.618 - (-1.000) = 1.618$$

$$B_{3u}: b_{1u}^2 b_{1g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}'^2 a_u^2 b_{2g} \quad E = 1.000 - (-0.618) = 1.618$$

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 $a_u b_{2g}$, $a_u b_{3g}$ 和 $b_{1u}' b_{2g}$, 其对称性可以用在第 5.2 节中说明过的作直积表示的方法得到.

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.

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是（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 7.1）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。

实验上，在近紫外观察到三种跃迁，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 $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ 跃迁的要高。然而，实验表明 $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ 跃迁的能量处在 $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ 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 5.3 节), 形式为

$$\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_2 d\tau$$

的积分只有当 ϕ_1 和 ϕ_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 ϕ_1 和 ϕ_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, 而我们一直还含蓄地那样假定, 应该有组态混合和能级分裂, 它们是用二级久期方程来描述的。

$$\begin{vmatrix} E^0 - E & H_{12} \\ H_{12} & E^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

其中

$$H_{12} = \int \phi_{B_{3u}} \mathcal{H} \phi'_{B_{3u}} d\tau$$

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两个相同对称性的单个轨道所存在的 2×2 行列式相类似。然而, 实际上有一些差别, 因为没有估计 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 7.5 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。

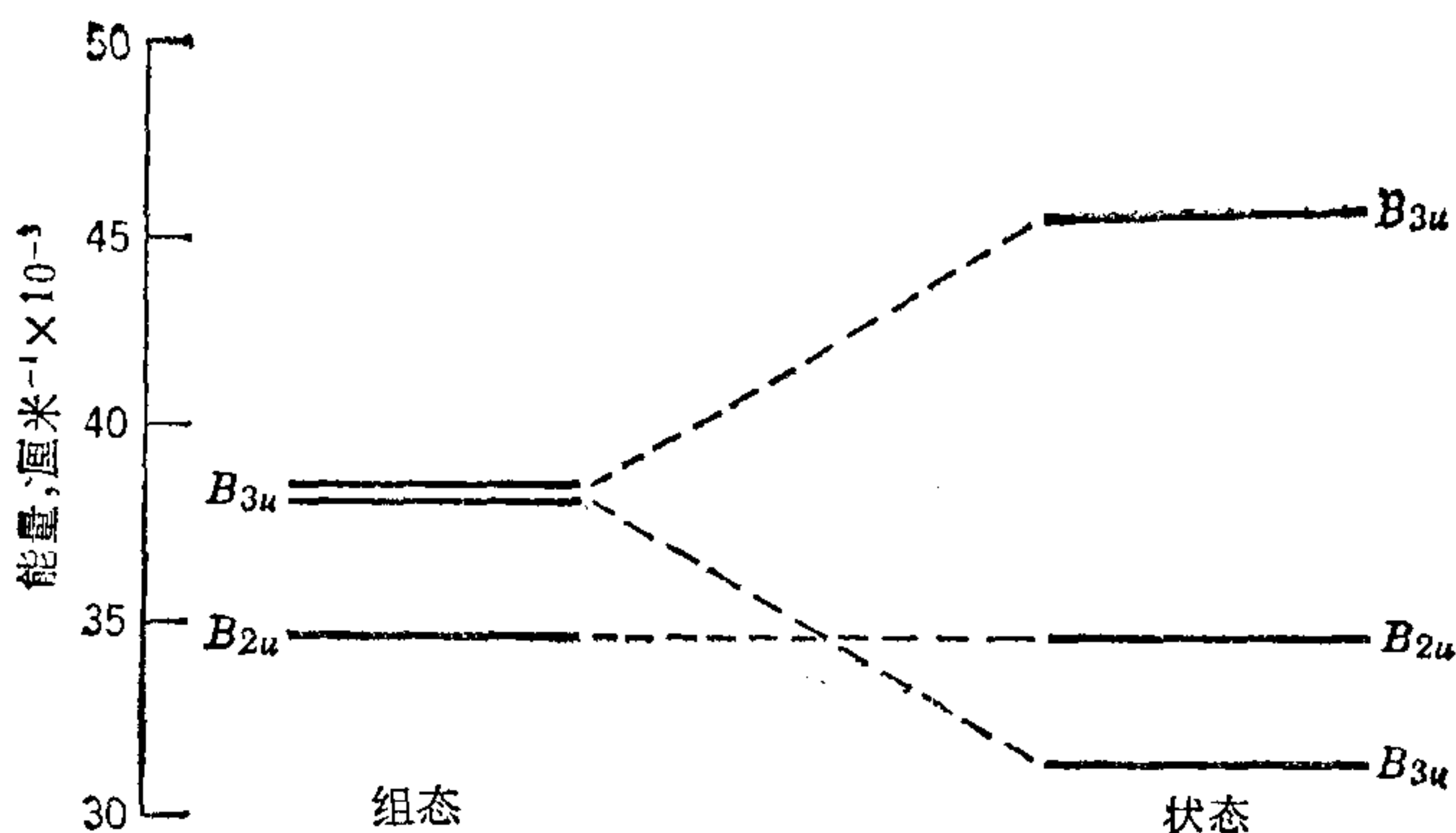


图7.5 能级图,它表示苯的 B_{3u} 激发组态如何在组态相互作用后导致两个分离很宽的 B_{3u} 态. 能量的度量是以基态能量作为零点

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(第336页).事实上,如同在价键理论中所应用那样,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位当作一个最小的单位来考虑.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双中心体系(有一个共同的原子).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,我们分析的就不是严格的分子轨道.但是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:

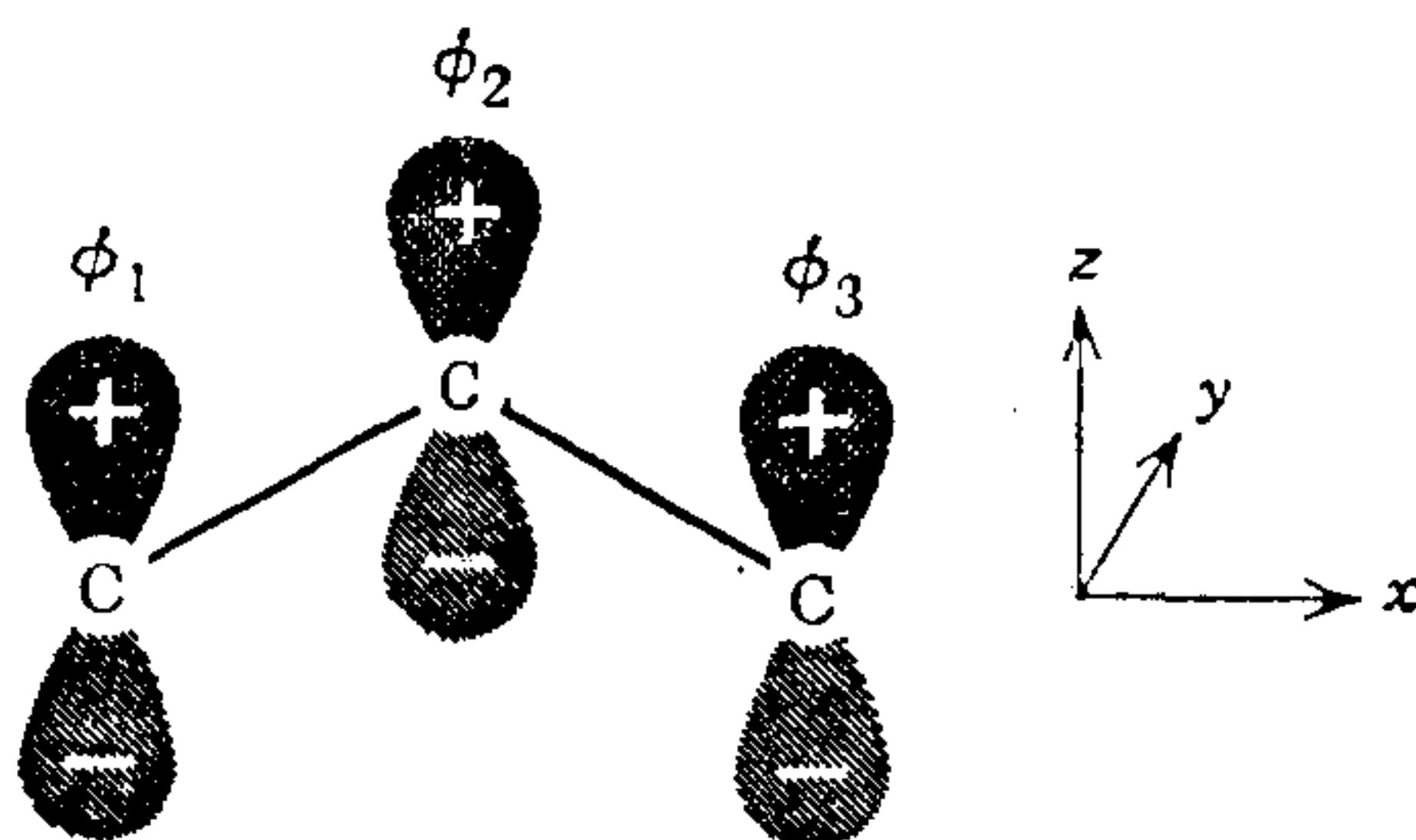
(i) 开式三中心成键,例如烯丙基离子 $[H_2CCHCH_2]^+$ 的 π 体

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

下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}	σ_{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

$$\phi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

$$\phi_{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3)$$

由于 ϕ_2 是单一的, 它本身必定形成 B_1 表示的基。考察它在各个对称操作下的行为就很容易证明这一点。因此另一个 B_1 对称性

的 SALC 是

$$\psi'_{B_1} = \phi_2$$

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:

$$H_{BB} = \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_2 d\tau = \alpha$$

$$\begin{aligned} H_{BB'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int (\phi_2) \mathcal{H} (\phi_1 + \phi_3) d\tau \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\int \phi_2 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_2 \mathcal{H} \phi_3 d\tau \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta + \beta) = \sqrt{2} \beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{B'B'} &= \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_3) \mathcal{H} (\phi_1 + \phi_3) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \left(\int \phi_1 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_1 \mathcal{H} \phi_3 d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int \phi_3 \mathcal{H} \phi_1 d\tau + \int \phi_3 \mathcal{H} \phi_3 d\tau \right) \\ &= \frac{1}{2} (\alpha + 0 + 0 + \alpha) = \alpha \end{aligned}$$

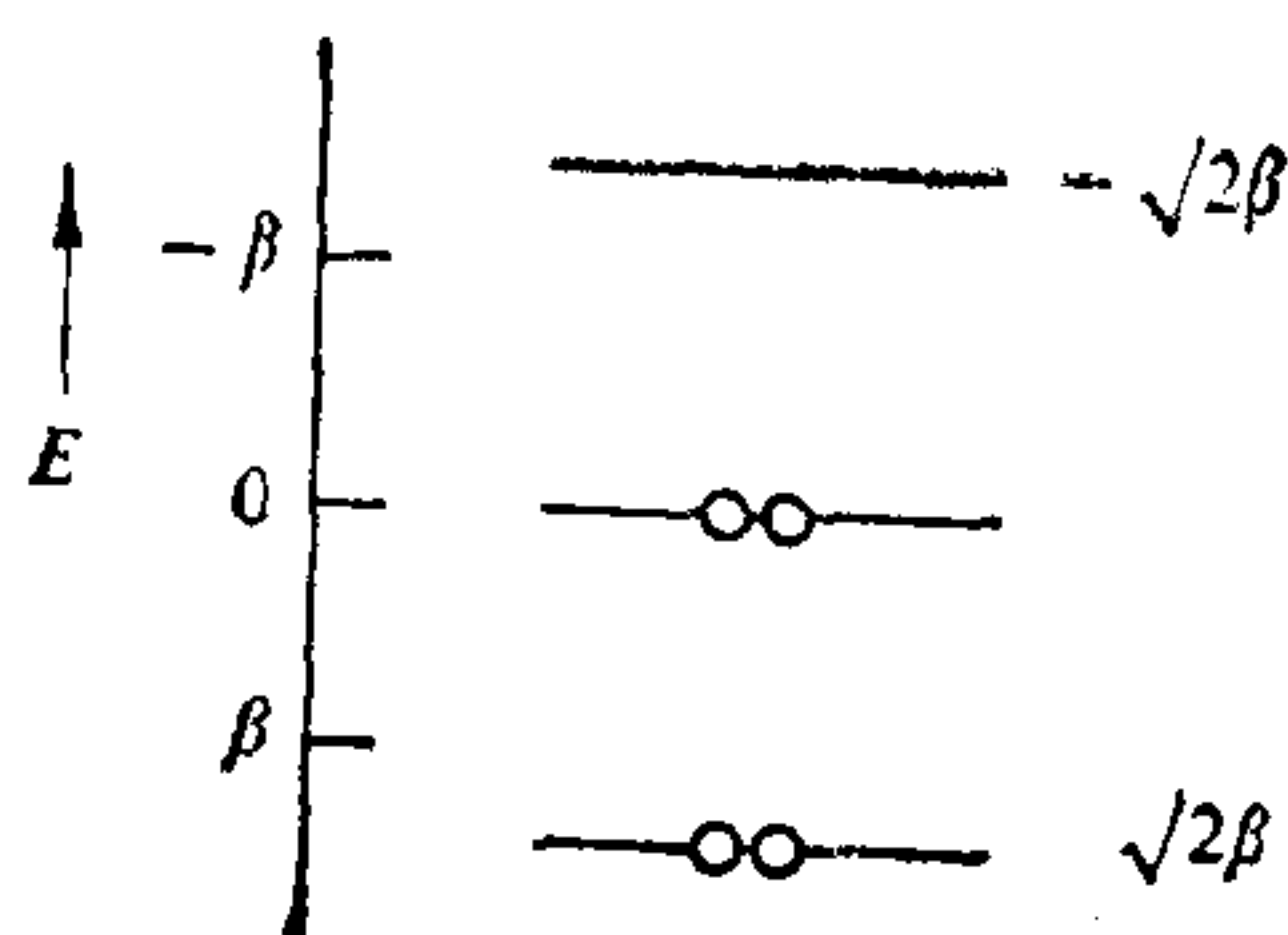
和通常一样, 取 $\alpha = 0$, 并代入行列式得到

$$\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2} \beta \\ \sqrt{2} \beta & -E \end{vmatrix} = 0$$

它的根是 $\pm \sqrt{2} \beta$.

可以直接看出, 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 $\alpha (=0)$.

现在可以作出烯丙基阴离子的能级图如下:



在定域形式 $\text{H}_2\ddot{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 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, 电子分布的能量为 $2\sqrt{2}\beta$. 因此计算的非定域能为 $(2\sqrt{2} - 2)\beta = 0.828\beta \approx 16$ 千卡/克分子.

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 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

$$\psi_{B_1}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_3) + \phi_2 \right]$$

$$= \frac{1}{2} (\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

同样可以证明, 反键的 B_1 轨道 $\psi_{B_1}^{(2)}$ 为

$$\psi_{B_1}^{(2)} = \frac{1}{2} (\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

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。容易半定量的推广这种结果。举一些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

$$\psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_3)$$

它的能量是 α_0 ，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：

$$\begin{vmatrix} \alpha_N - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha_0 - E \end{vmatrix} = 0$$

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，但是定性地它和图 7.6 所表示的结果非常类似。这

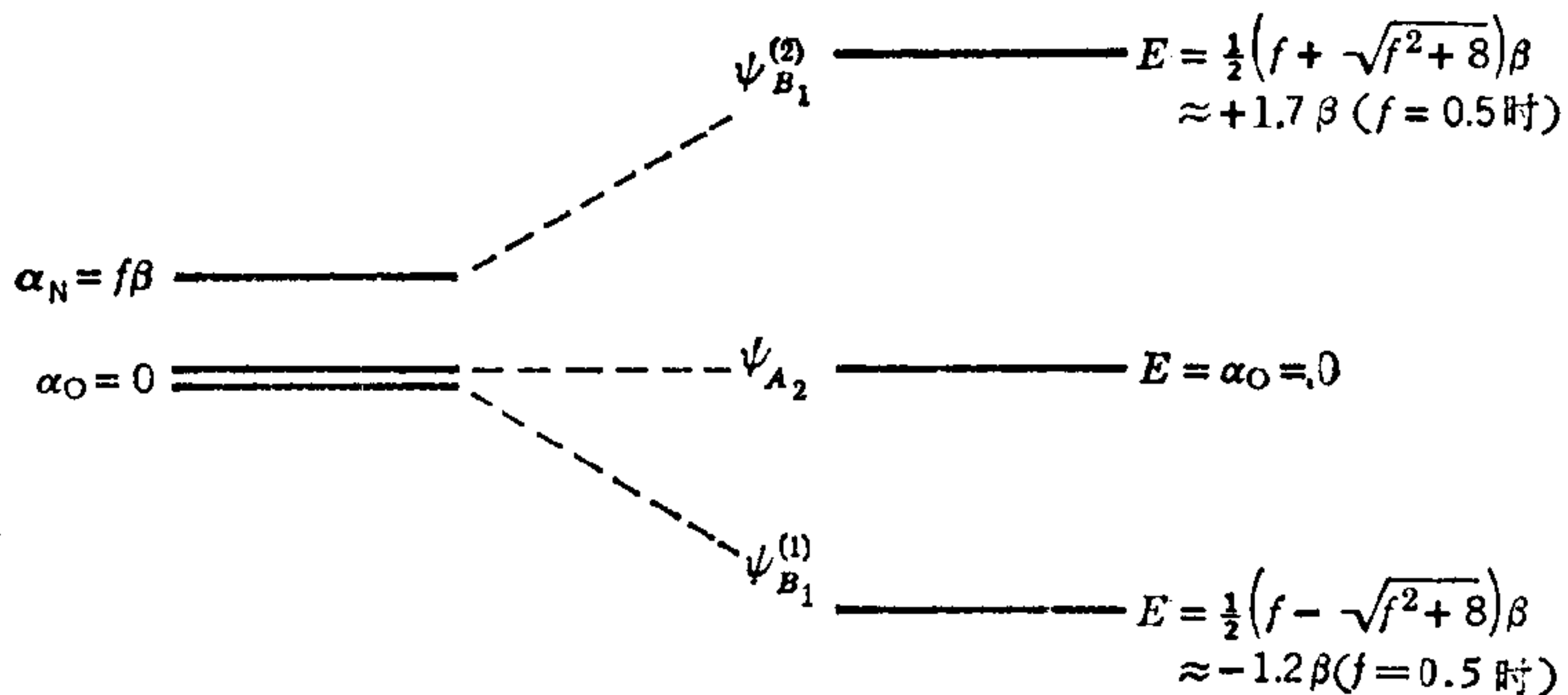


图 7.6 NO_2 中 π 成键的能级图

时两个 B_1 轨道相对于 A_2 轨道并不对称。能级图不对称的程度与 α_N 和 α_O 差别的大小有关。在图 7.6 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 7.6 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,以及很多象 XeF_2 和 SF_4 之类的较重的、(周期表中位于)过渡金属后面的

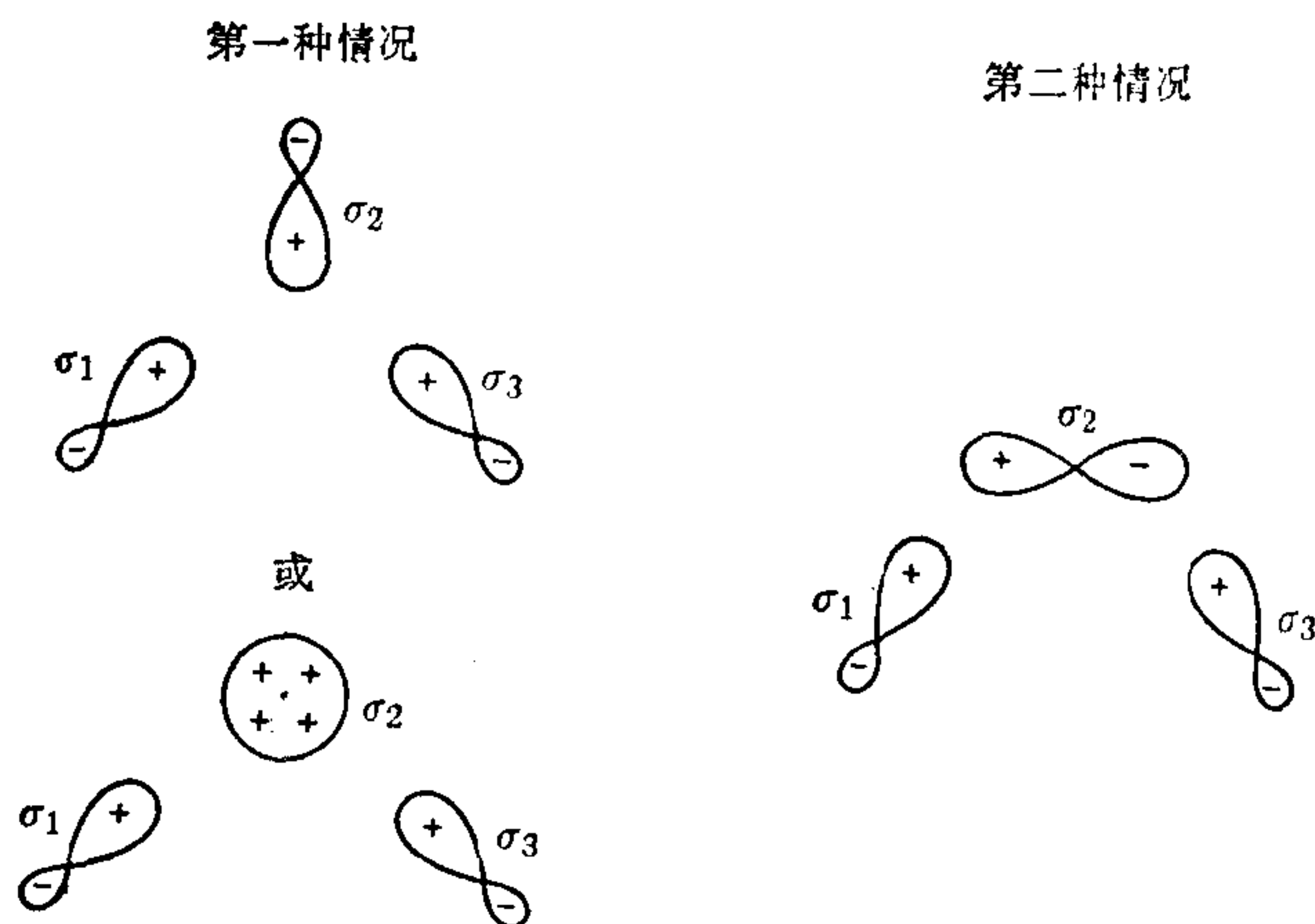


图 7.7 三中心成键的两种普遍情况
 情况 I: 中心原子具有对称轨道
 情况 II: 中心原子具有反对称轨道

元素的化合物。基本上可以发生如图 7.7 所示的两种情况。在情况 I, 中心原子具有一个对于垂直于 $B \cdots B$ 线的平面的反映来说, 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。轨道对称性中, 对我们来说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_2 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, 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

$$A: \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 + \sigma_3), \sigma_2$$

$$A: \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 + \sigma_3)$$

$$B: \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$B: \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3), \sigma_2$$

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

$$\psi_A^{(1)} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sqrt{2} \sigma_2 + \sigma_3)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 + \sigma_3)$$

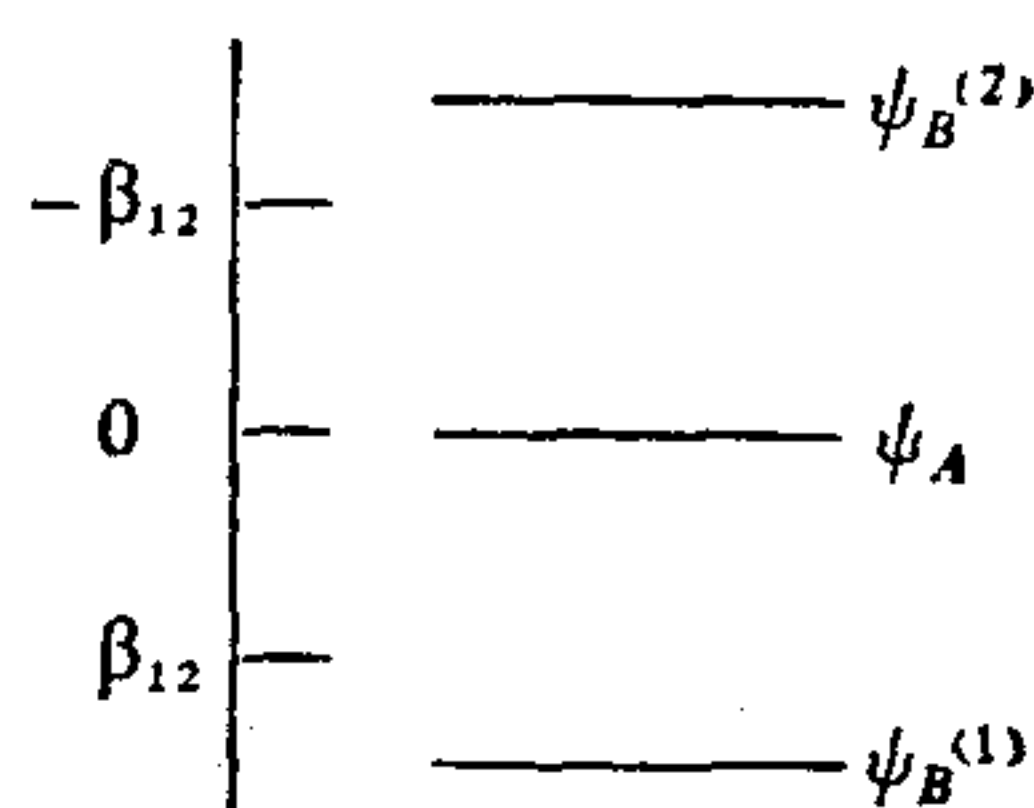
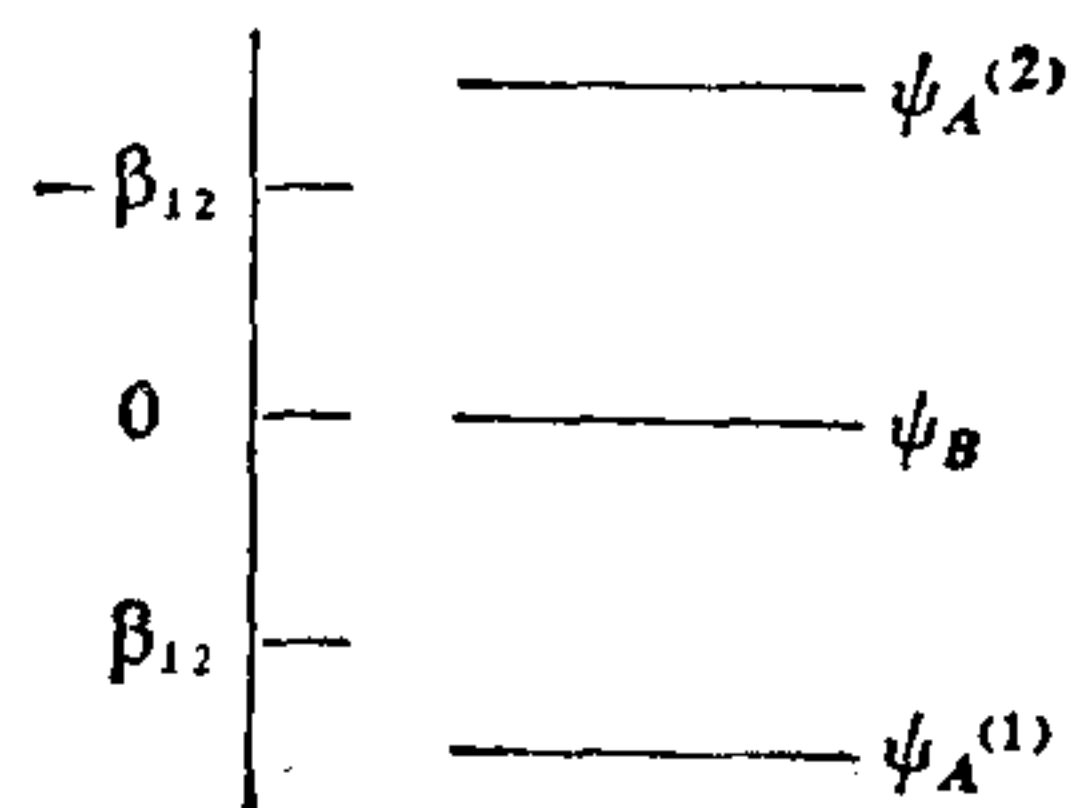
$$\psi_A^{(2)} = \frac{1}{2} (\sigma_1 - \sqrt{2} \sigma_2 + \sigma_3)$$

$$\psi_B^{(1)} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sqrt{2} \sigma_2 - \sigma_3)$$

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\psi_B^{(2)} = \frac{1}{2} (\sigma_1 - \sqrt{2} \sigma_2 - \sigma_3)$$

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。如果只用到一对电子（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

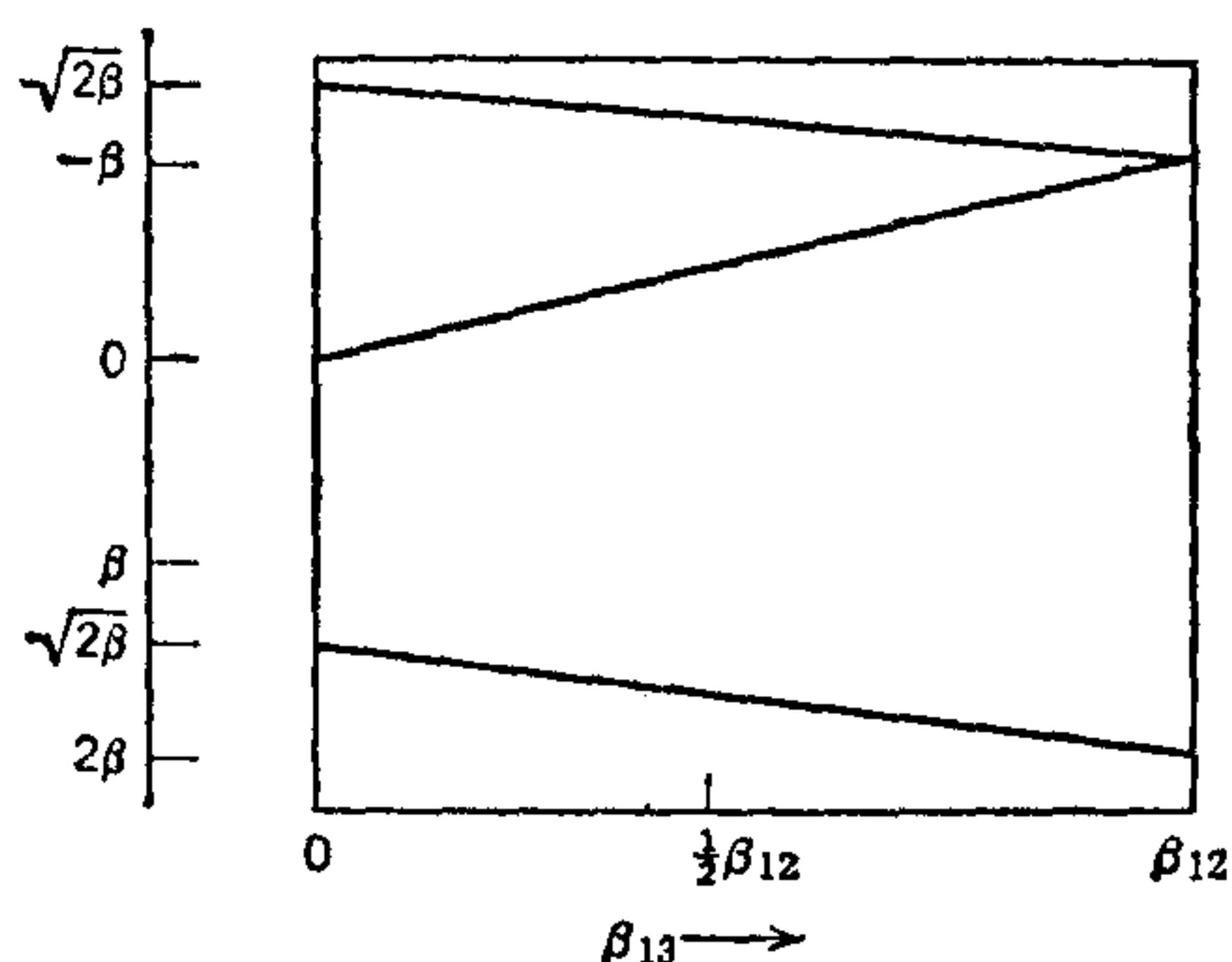
直到目前的处理中，我们忽略了端点原子间任何的直接相互

1) 作为开始，特别好的一篇文章是 R. E. Rundle, *Record. Chem. Progr.*, **23**, 195 (1962).

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,我们可以作出如下的相关图:



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。

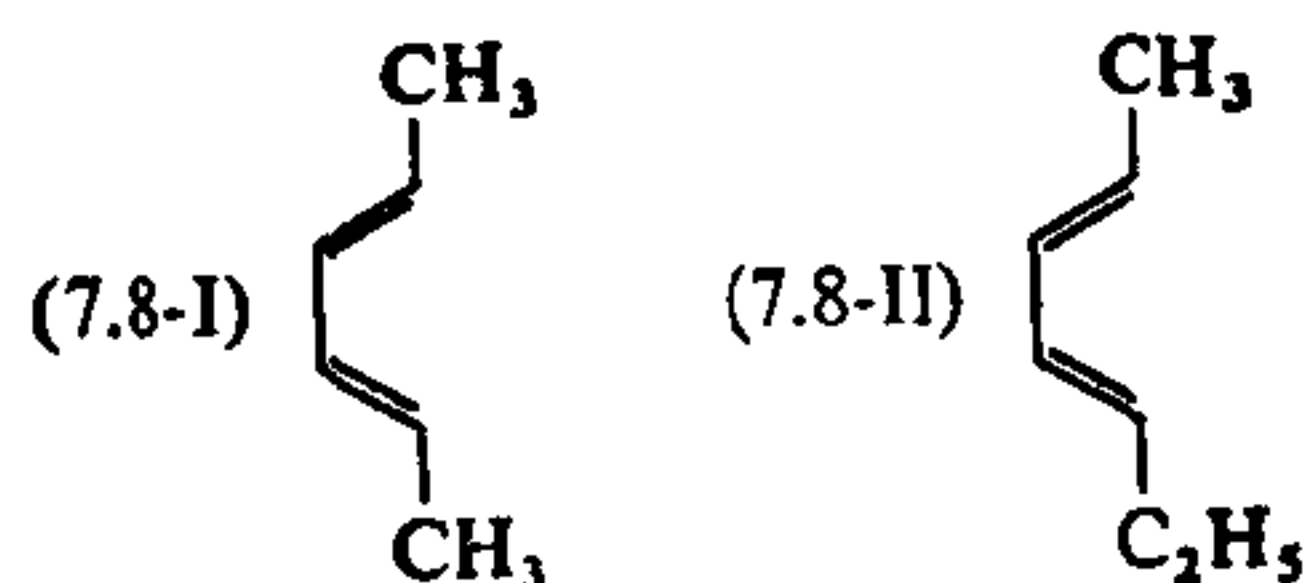
7.8 环合反应的对称性“选择定则”

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

分子所属点群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基态或激发态波函数。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，但是一般要明确的分析反应体系是非常复杂的。然而，在某些重要的情况下可以比较直接引入对称性来考虑，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-霍夫曼型的对称性“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。体系的波函数则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，基于这些对称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



1) R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem., Intern. Ed. (Engl.)*, **8**, 781 (1969).

一个乙基代替而得到 7.8-II, 则对称性减少到不高于 C_2 。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 严格适用的选择定则实际上对于 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, 理想对称性的很多偏差是可以容忍的。

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。所以我们将讨论双分子的和单分子的环合作用, 开始讨论乙烯的二聚合作用, 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



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, 因此 D_{2h} 的对称元素是保留对称元素。

可以只用三个对称元素得到 D_{2h} 群, 即三个对称面。每两个对称面的反映产生一个 C_2 转动, 它沿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, 是将两对电子从成键 π 轨道迁移到成键 σ 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。只需要考虑相对于其他两个平面(垂直于碳原子的平面)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 $p\pi$ 轨道重叠而生成各个 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，它具有负的重叠积分；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，则在图 7.8 中左边所表示的能级图是适用的。两个成键 π 轨道是简

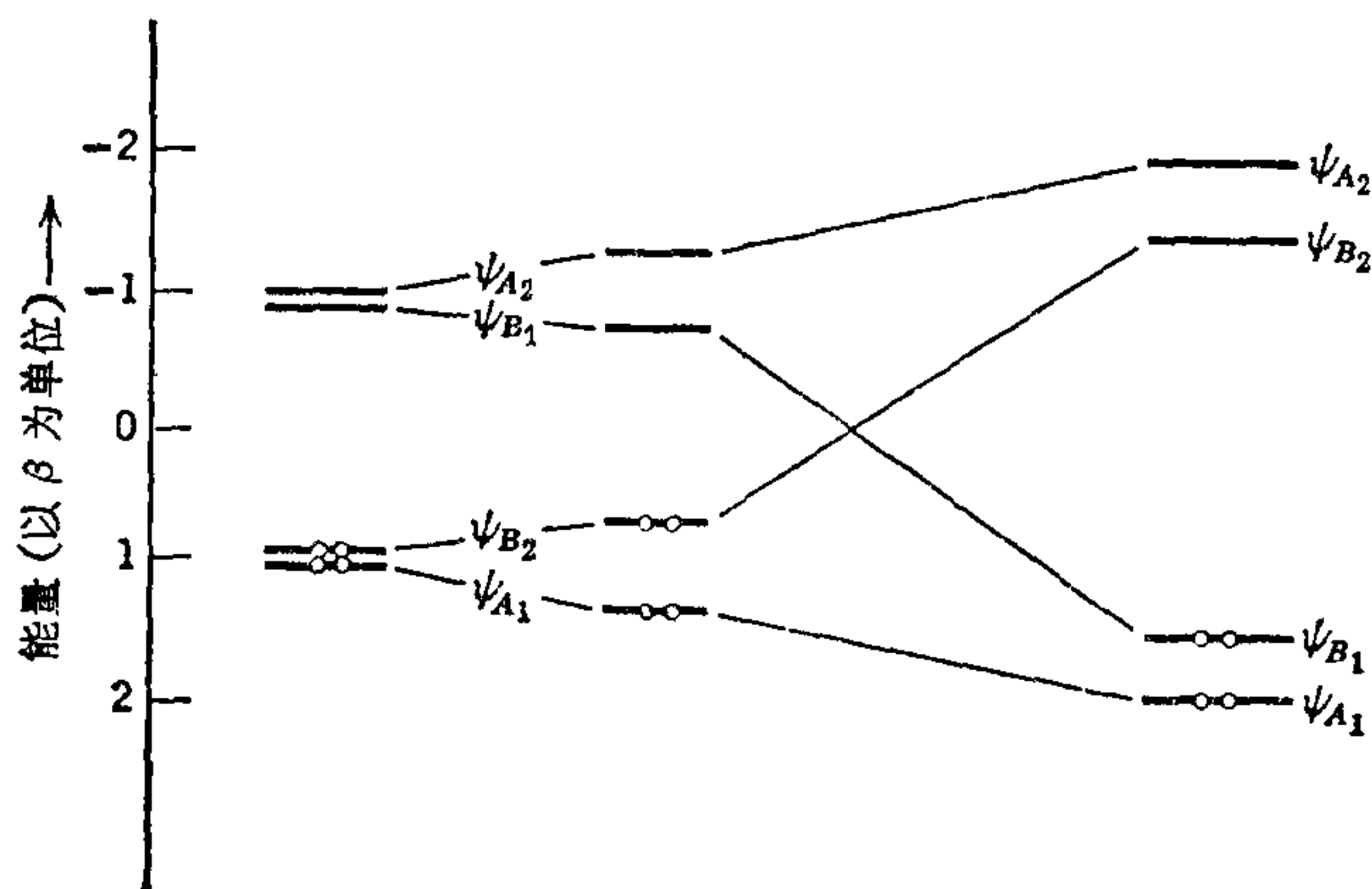
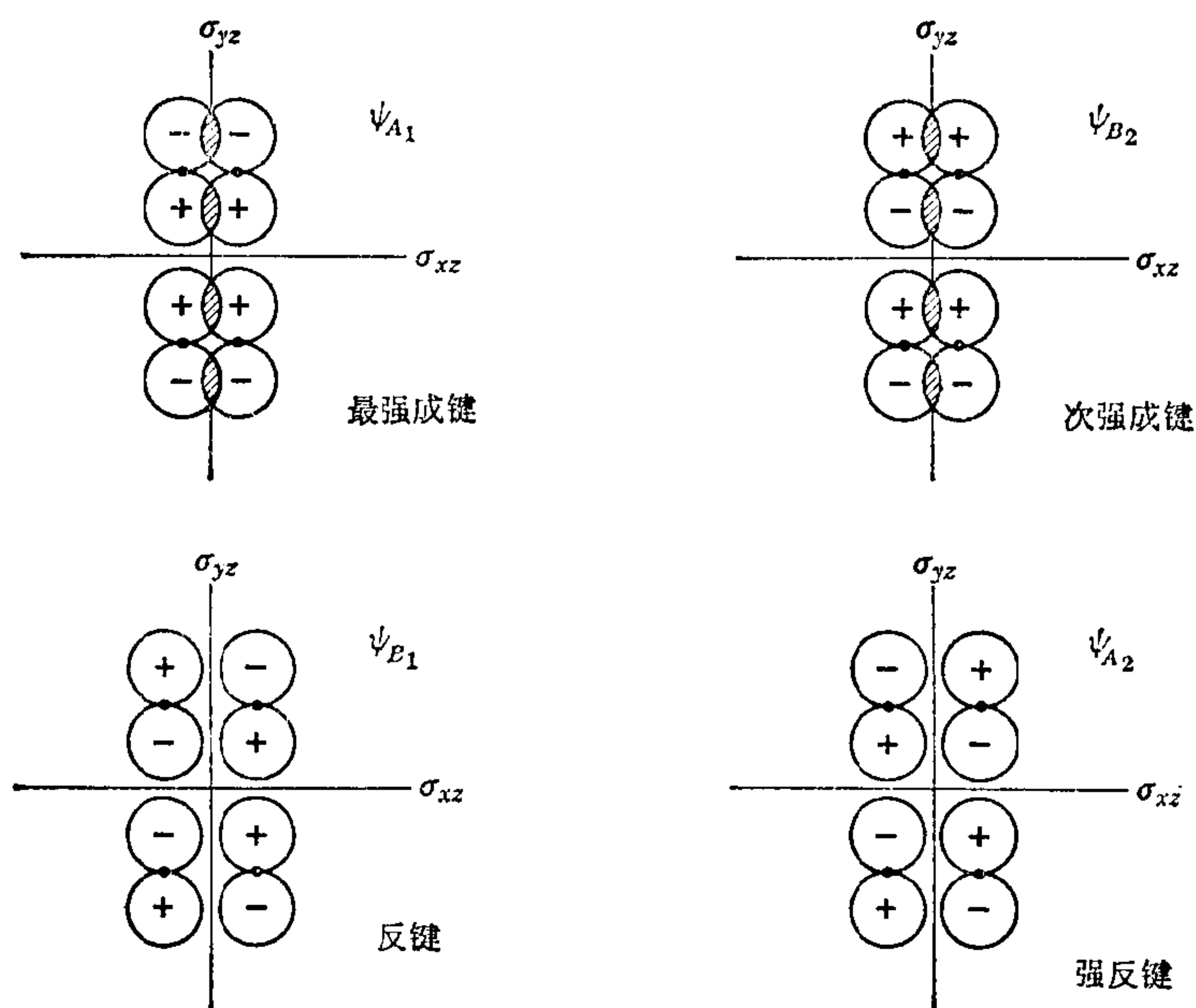


图 7.8 乙烯二聚作用的轨道相关图

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

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 7.8 中间所表示的方式。

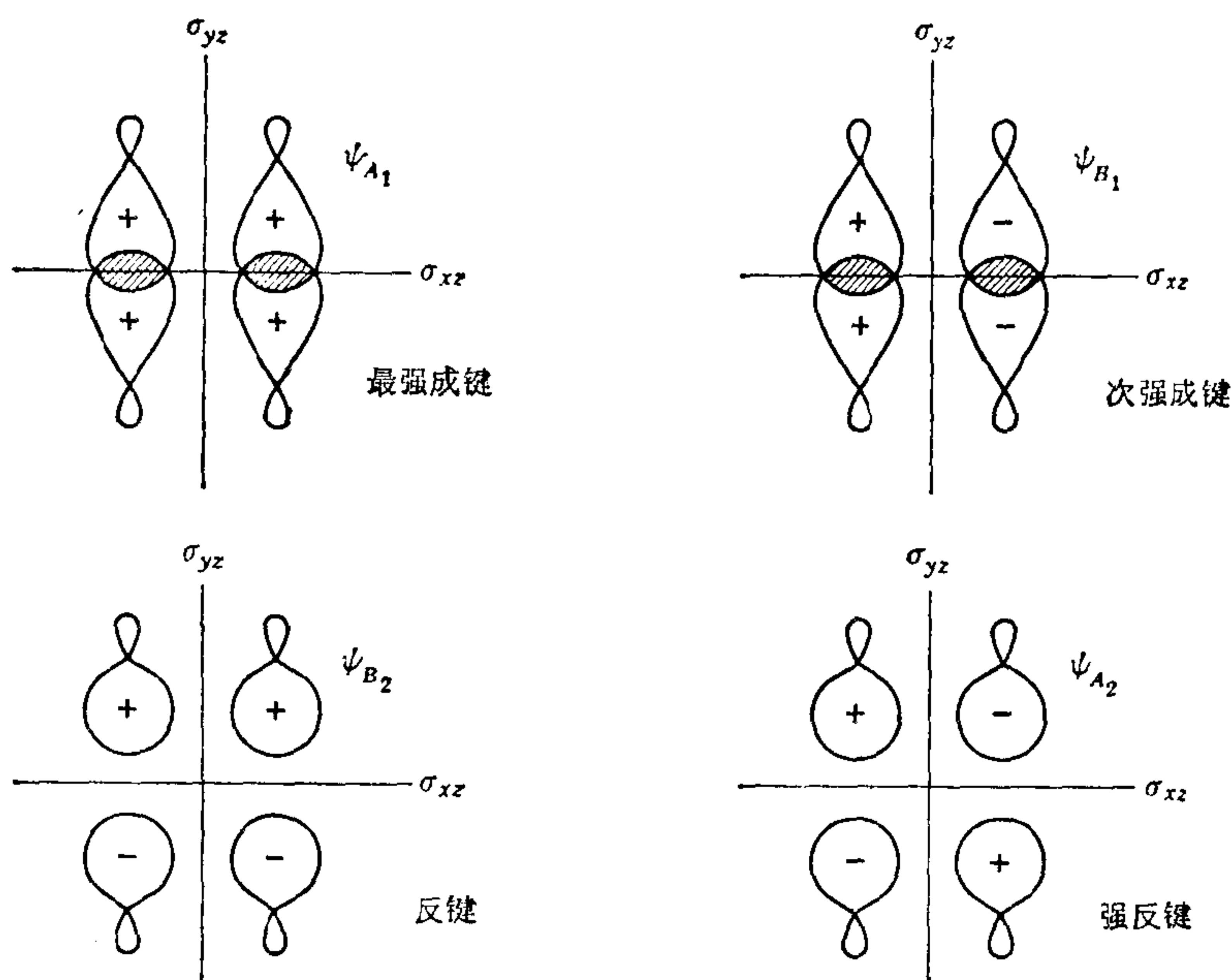
参考所附的示意图就很容易理解能量的变化和轨道对称性标记的理由。将这些示意图和 C_{2v} 的特征标表比较就可以清楚，画



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 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 7.8 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。下面表示了它们的示意图。图 7.8 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。

察看所作出的 7.8 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)。当不同相互作用的相对重要性发生变化而导致图 7.8 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达到激发态。所要求的能量是如此的大，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，并且对于乙烯二聚作用的阻化根源得到了一个满意的说明，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。当不包含简并度时，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 7.8 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 $a_1^2 b_2^2$ 。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 $a_1^2 b_2 b_1$ ，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它组态是这样一种组态，它和生成物的基组态直接相关，亦即 $a_1^2 b_1^2$ 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：

$$\begin{aligned} a_1^2 b_1^2 &\rightarrow A_1 \\ a_1^2 b_1 b_2 &\rightarrow A_2 \\ a_1^2 b_2^2 &\rightarrow A_1 \end{aligned}$$

现在可以作出如图 7.9 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象会发生的那种 A_1 和 A_1 相关。图 7.9 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 7.9 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 7.9 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 7.9 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

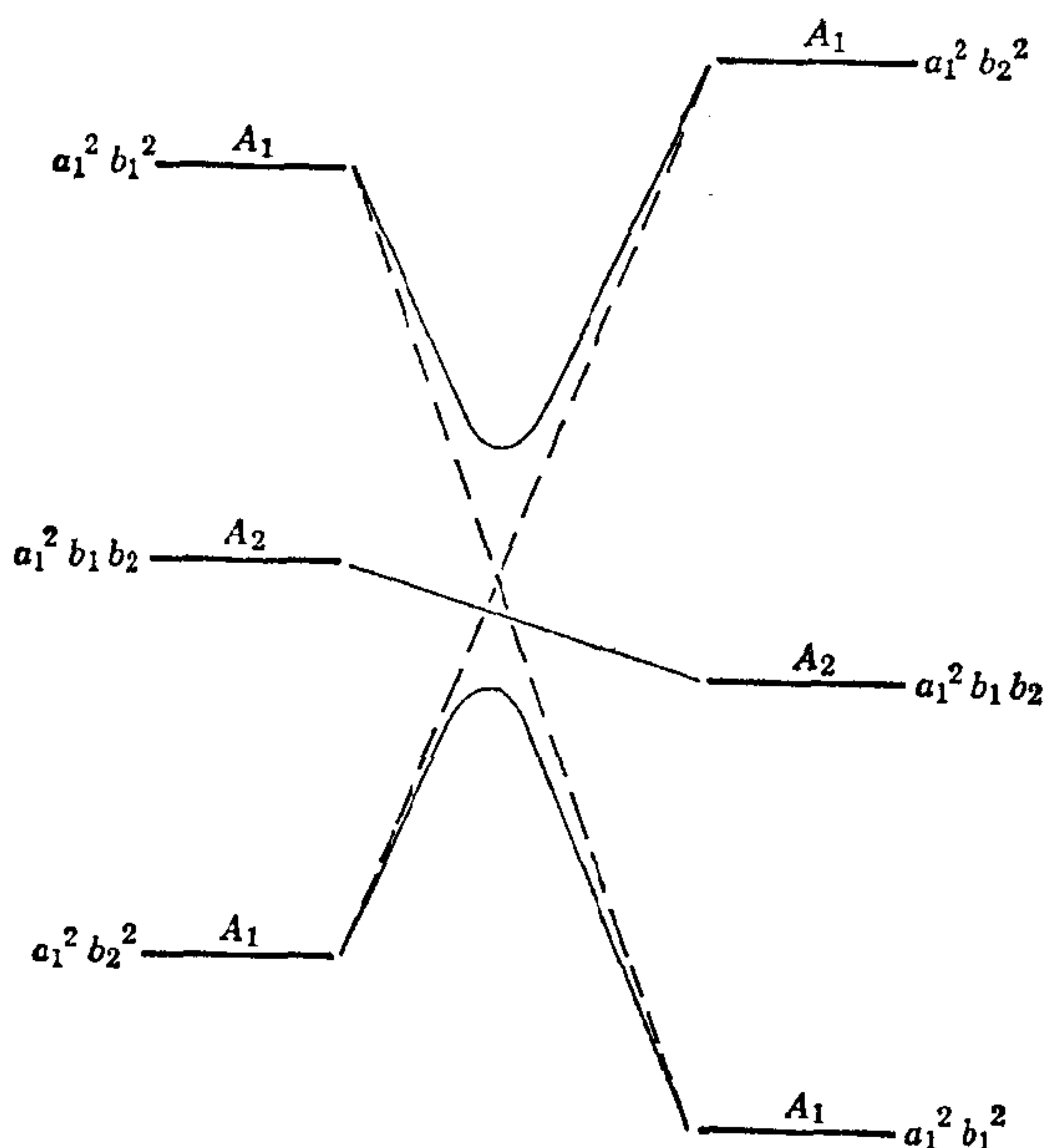


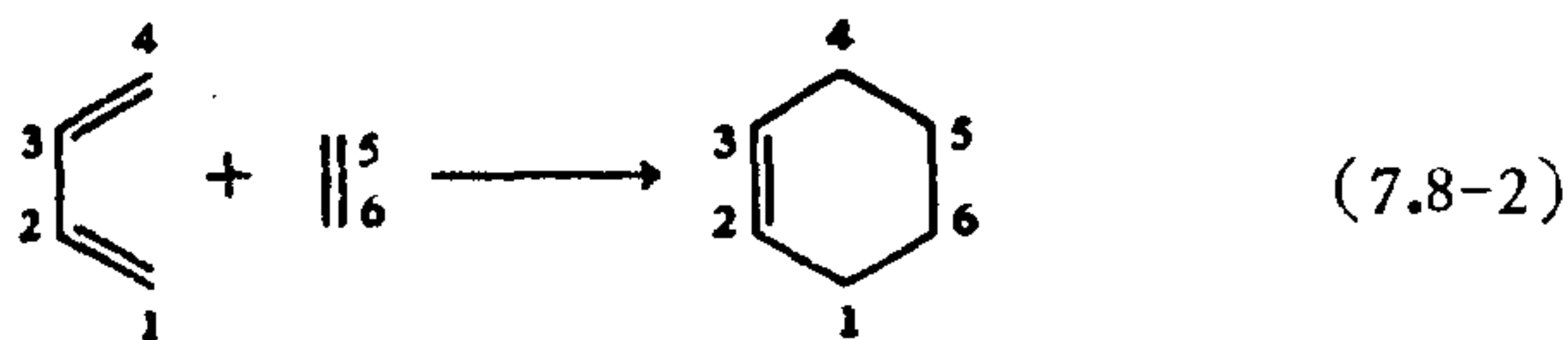
图 7.9 乙烯二聚作用反应中电子状态的相关图

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

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 7.8 作出, 但是在图 7.9 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.

狄耳斯-阿德尔反应

这类反应的最简单形式可以表示为



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°C 的温度下)以热反应的方式进行的,而且一般它不被可见光或紫外光辐照所加速。

为了发生协同反应,双烯和烯炔必须按照图 7.10 所示的方式

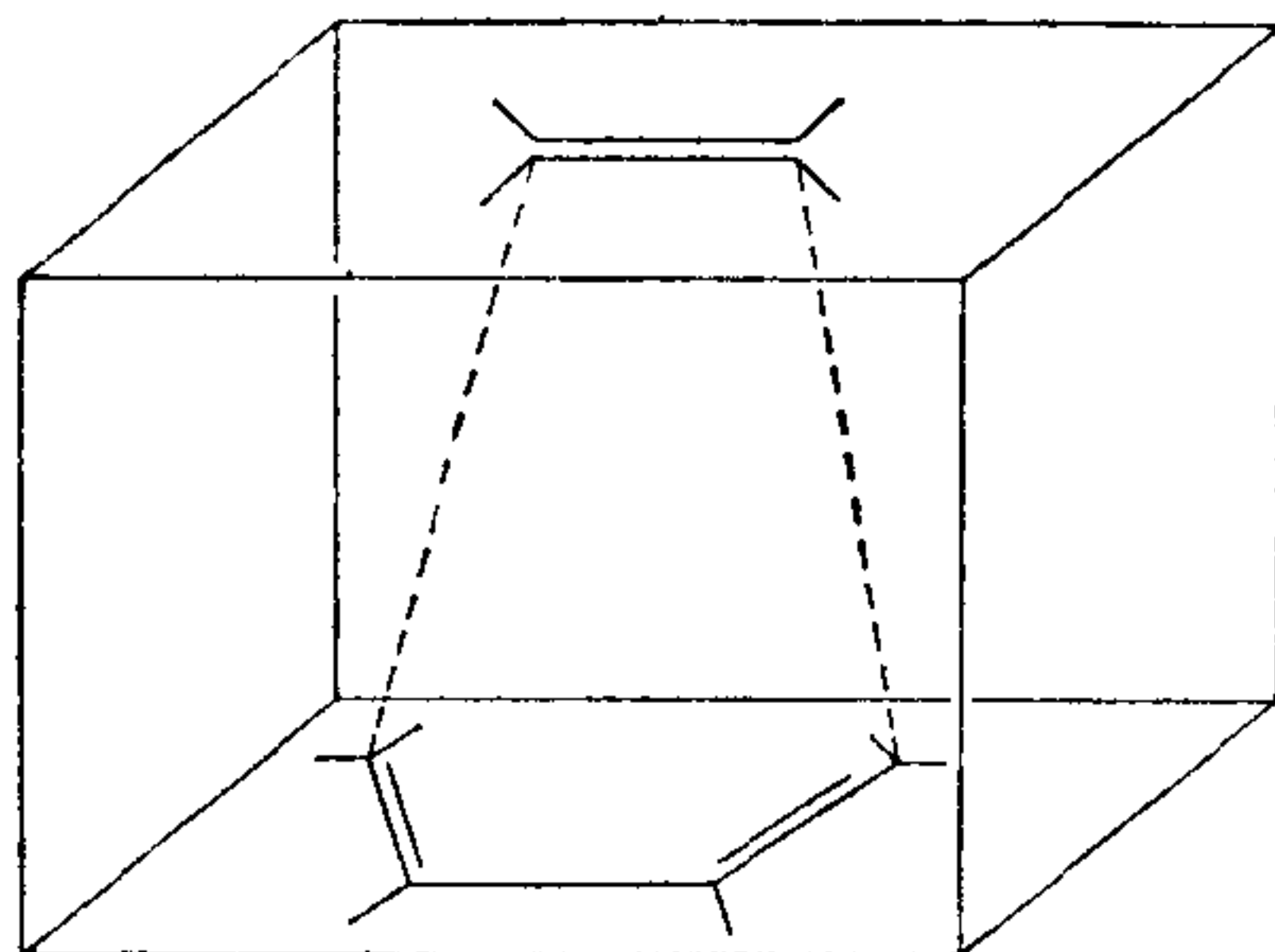
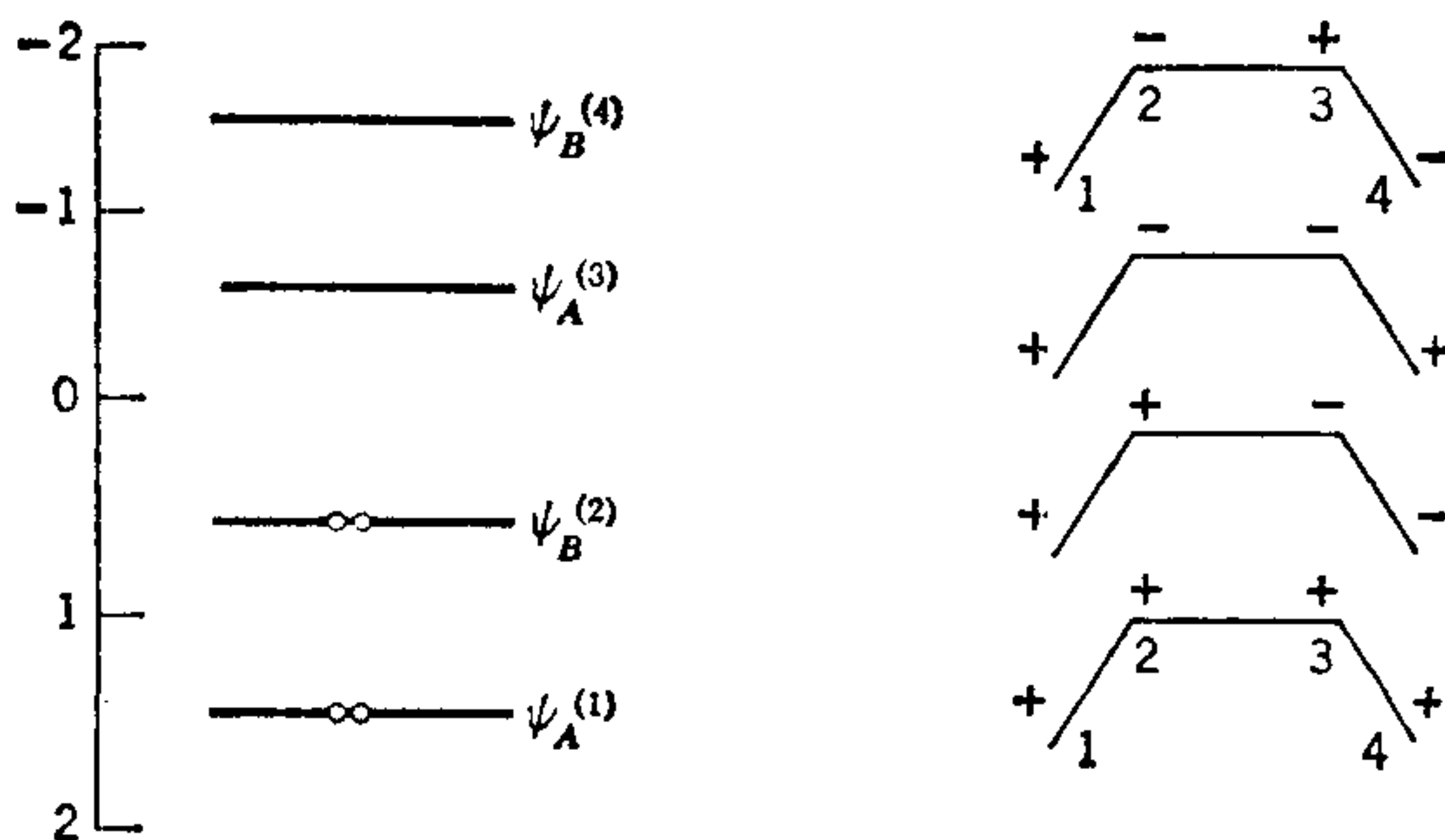


图 7.10 协同的狄耳斯-阿德尔反应所要求的作用构型

彼此接近。在这个构型中仅保存了一个对称元素即这样一个对称面,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。



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:

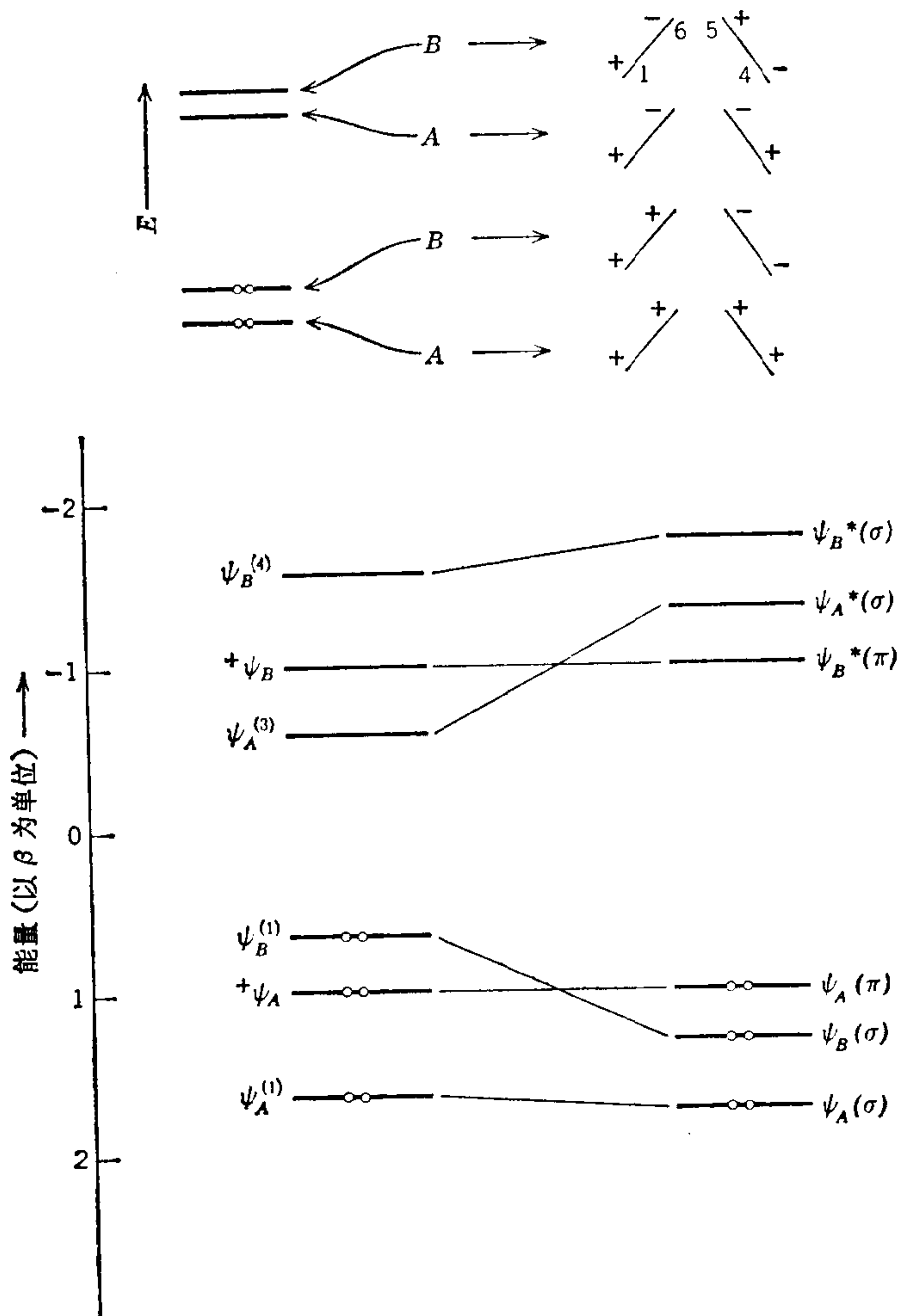
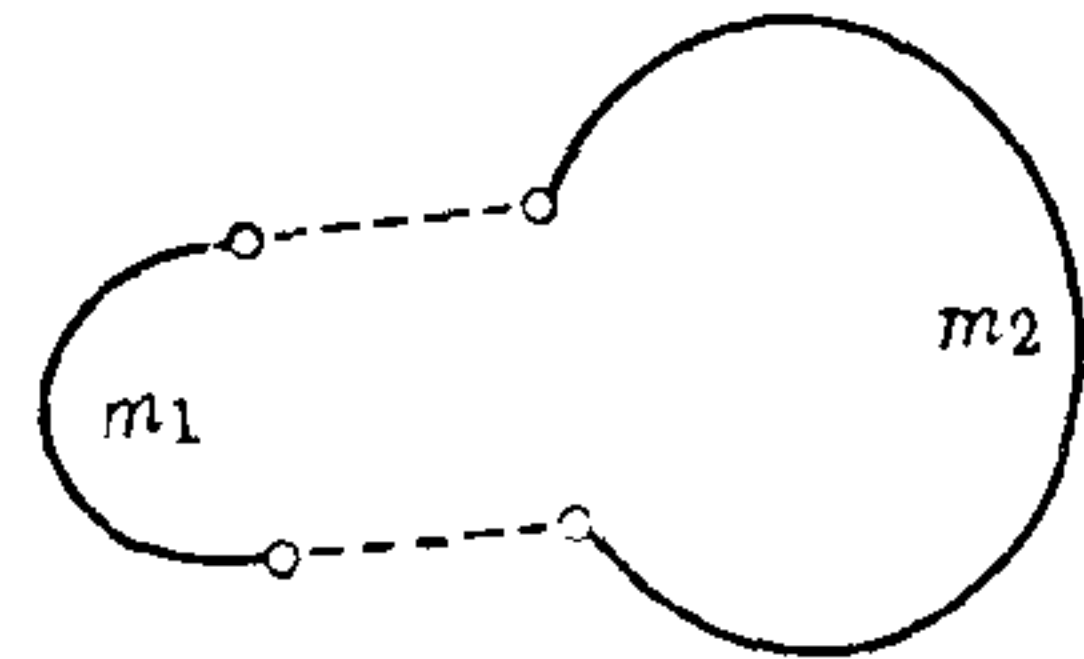


图 7.11 狄耳斯-阿德尔反应的轨道相关图
左边的 $+\psi_A$ 和 $+\psi_B$ 是乙烯的轨道而其他是丁二烯的轨道;
右边是生成物的轨道

在图 7.11 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)。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。

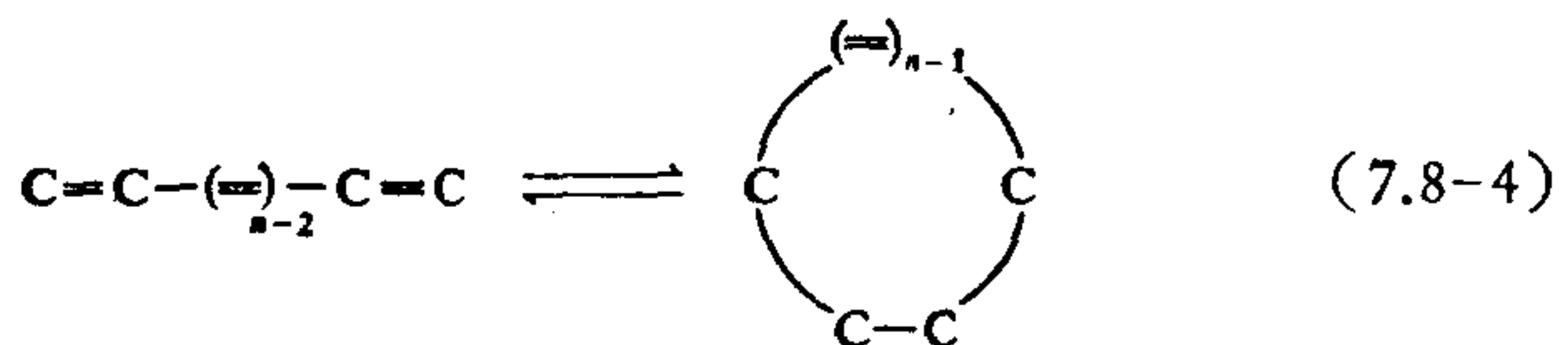


分子内环合作用：丁二烯-环丁烯互变

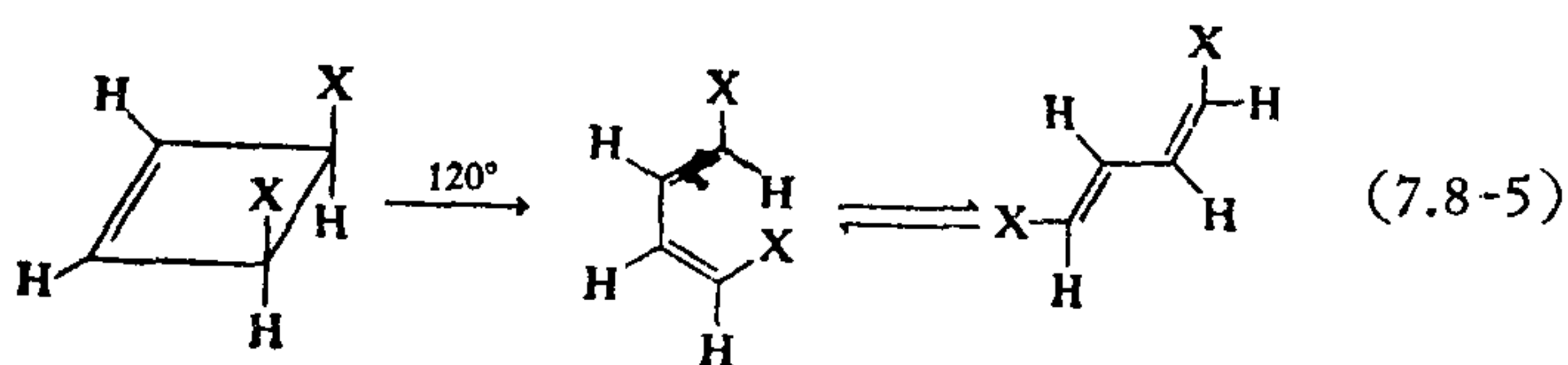
选择定则的另一个例子是一个开链的、共轭多烯发生分子内转变，这时共轭多烯转变成为少了一对 π 电子的环状烯烃。最简单的例子是丁二烯-环丁烯互变



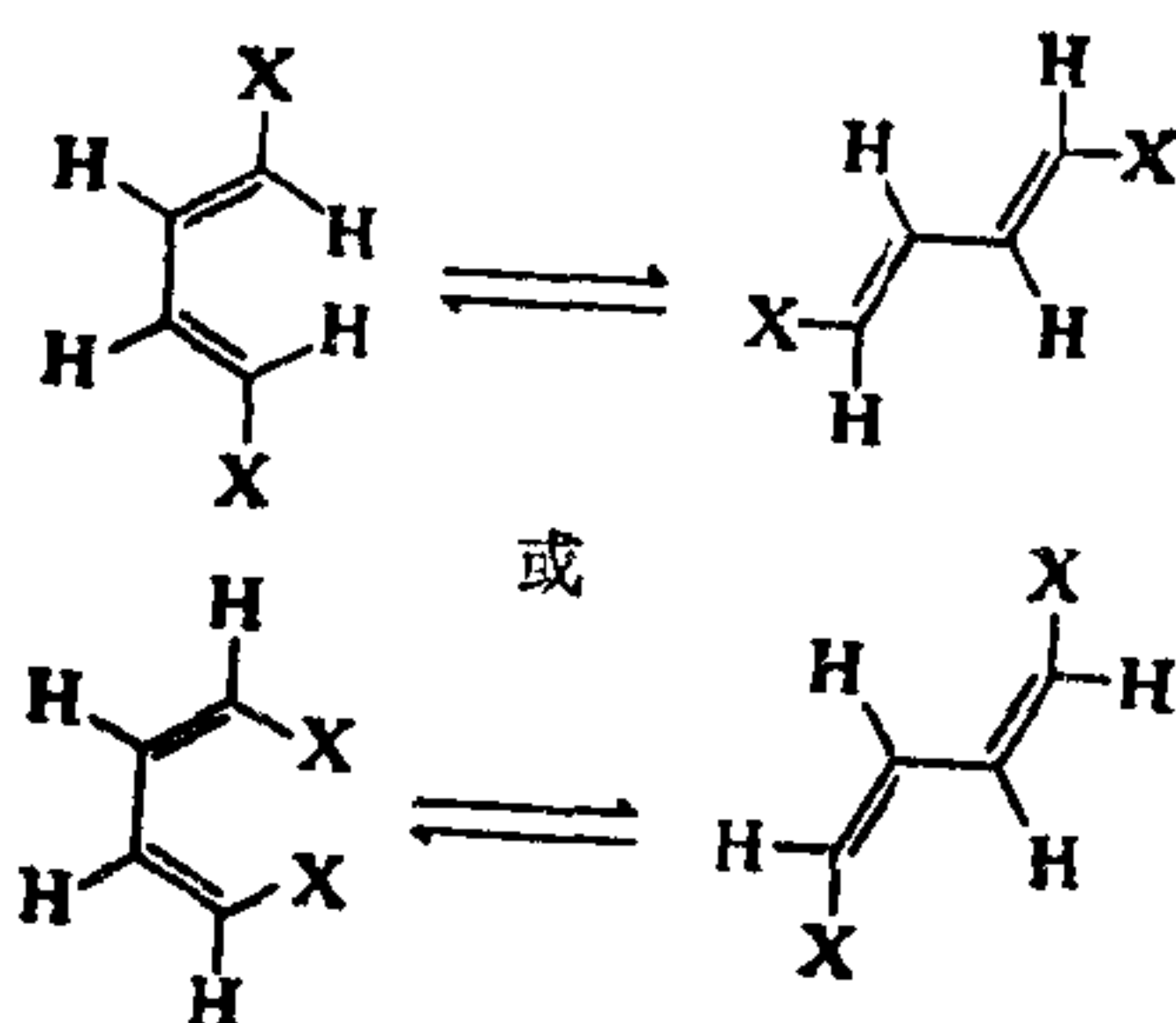
一般说来，有如下反应：



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 $\text{X}=\text{CH}_3$ 或 COOR 时，有



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 $-\text{COOR}$ 和 $-\text{CH}_3$ 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。

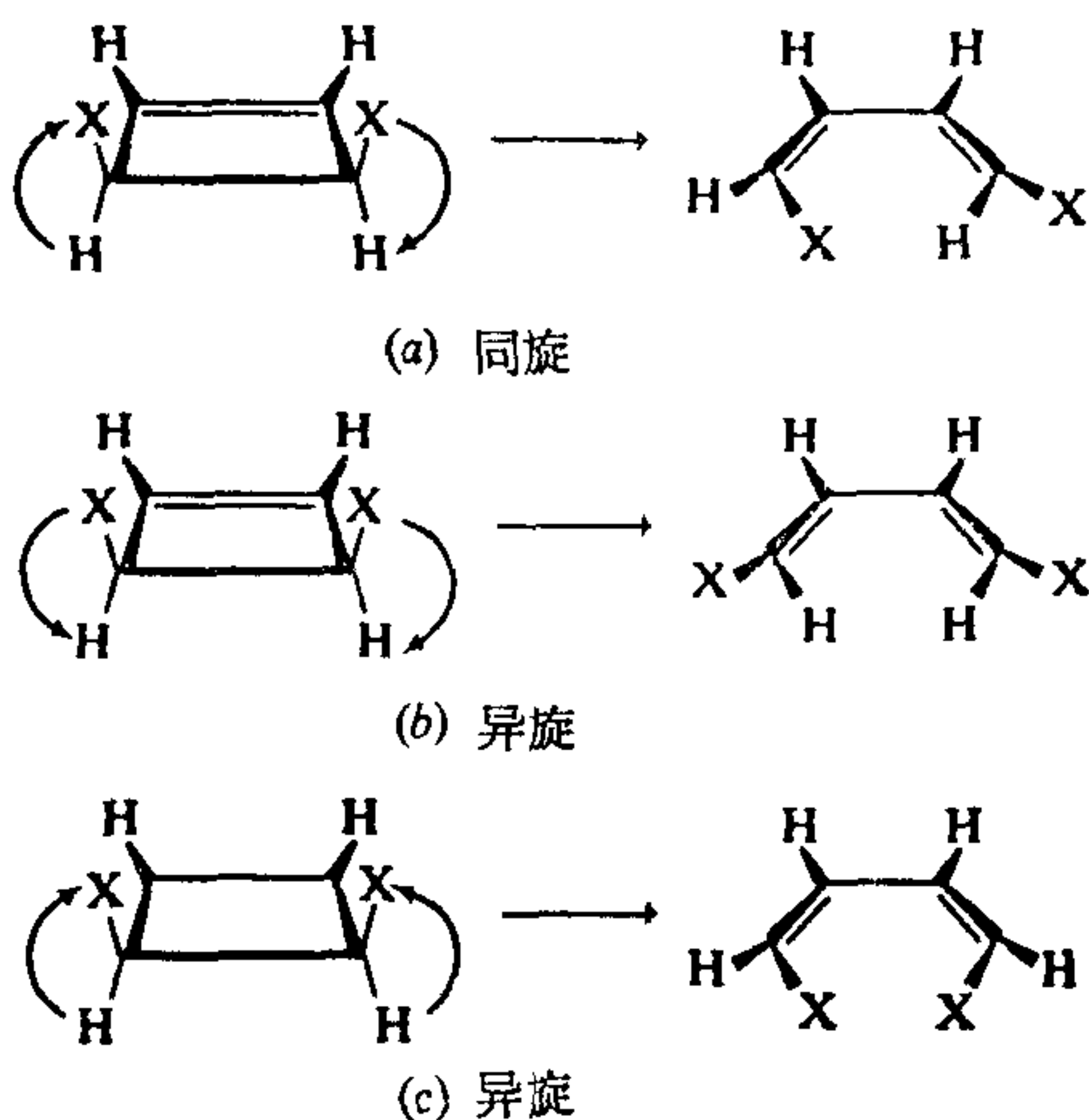


图 7.12 同旋开环和异旋开环

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 7.12(a) 所示] 所引起的。在这个过程中两个转动是按同样的方向转动，所以这种过程称为同旋。图 7.12(b) 和 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觉察的程度。后面这种过程包含按相反的方向转动，因而称为异旋。我们可以总结实验结果而简洁地说：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_s ，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 (B 或 A'')。图 7.13 说明了这两种情况下

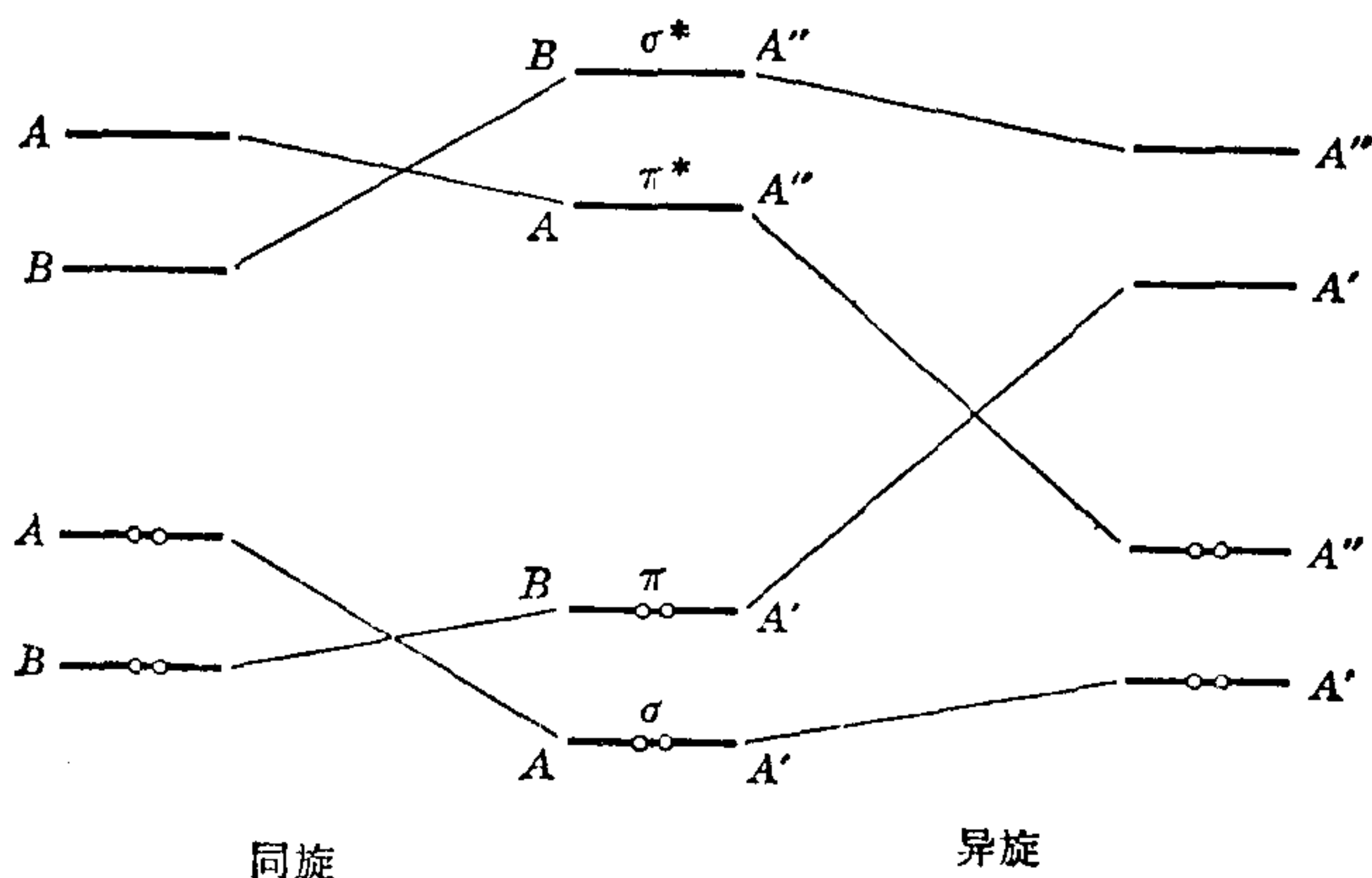


图 7.13 环丁烯的同旋环断裂和异旋环断裂的轨道相关图

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 187 页中给出了丁二烯 π 轨道的能量和对称性。

图 7.13 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 7.14 所示的状态相关图。在构成这个相关图时应用了直积规则：

$$\left. \begin{aligned} A \times A &= A \\ B \times B &= A \\ A \times B &= B \end{aligned} \right\} \text{对于 } C_2$$

$$\left. \begin{aligned} A' \times A' &= A' \\ A'' \times A'' &= A' \\ A' \times A'' &= A'' \end{aligned} \right\} \text{对于 } C_s$$

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。

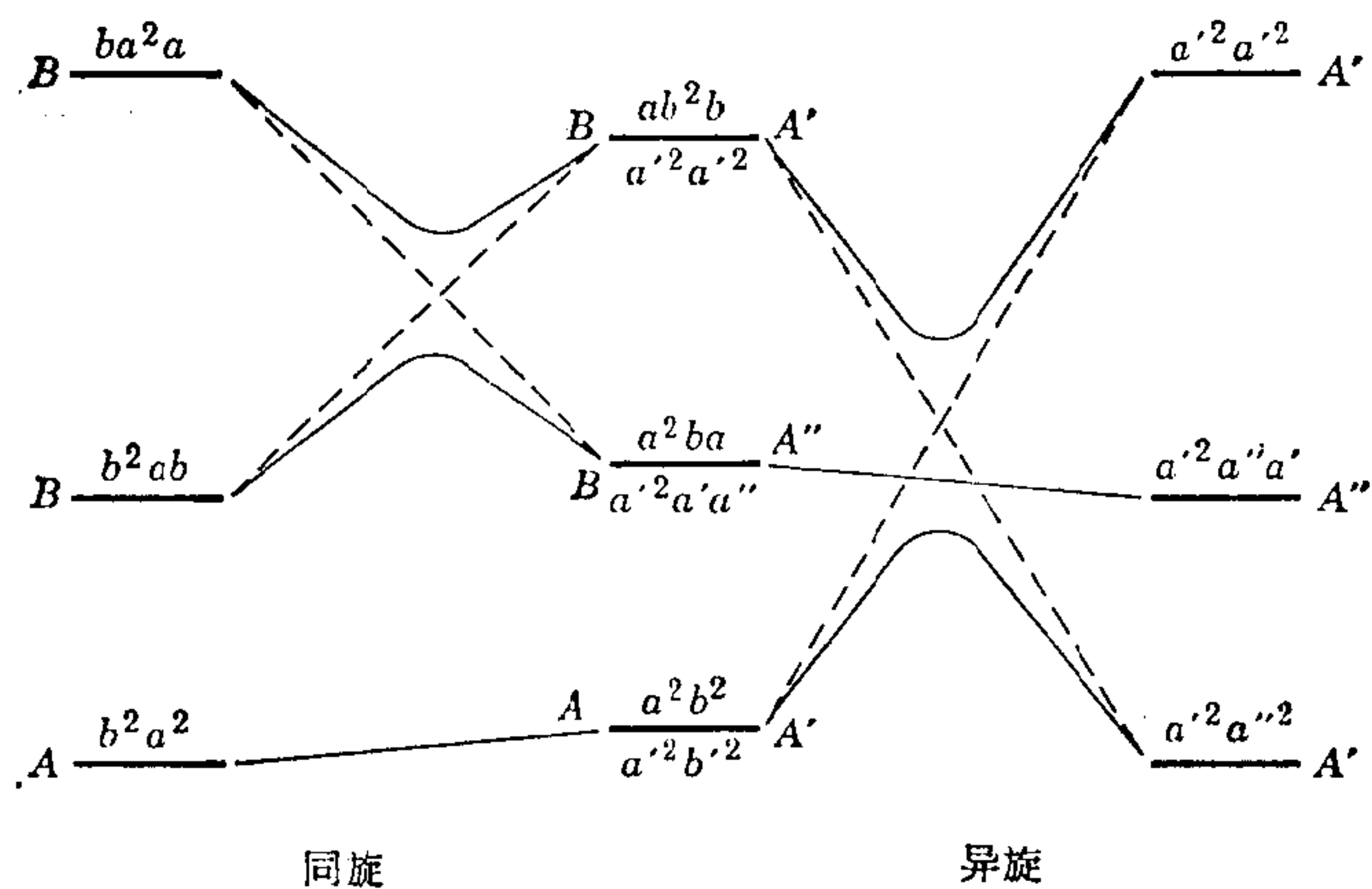


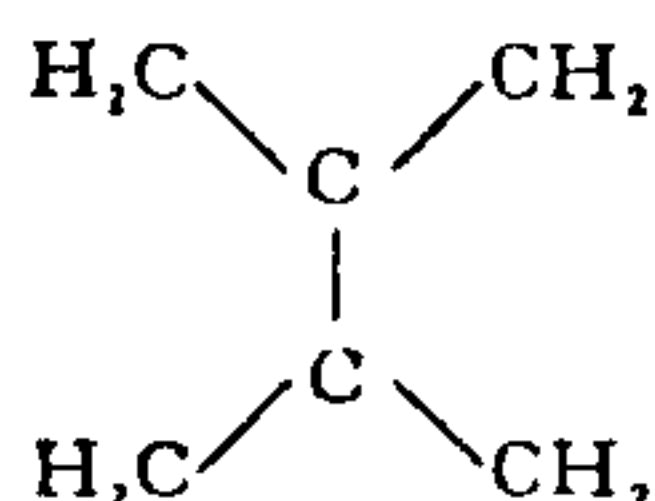
图 7.14 环丁烯同旋开环和异旋开环的状态相关图

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 $m = 4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) 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 $m = 4n$ ($n = 1, 2, \dots$) 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(除 C_3H_3 和 C_6H_6 外)任何一个体系的结果.
- 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 $1.62\beta, 0.62\beta, -0.62\beta$ 和 -1.62β , 非定域能是 $0.48|\beta|$, 而 π 键级为 0.90 和 0.45.
- 7.3 下列分子(图见 194 页)可以作为对碳氢化合物应用休克尔近似法的进一步实习. 在每种情况下都列出了 π 键级、非定域能(以 $|\beta|$ 为单位), 并当分子是在具有三重基态时, 以 τ 标明.
- 7.4 最近检测出了四次甲基乙烷



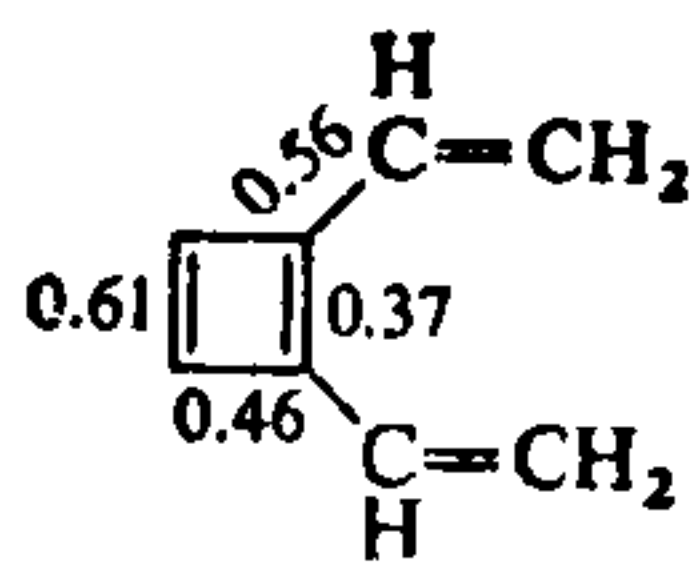
[P.Dowd, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** 1067 (1970)]. 怎样做出简单的休克尔计算以预测它的非定域能、键级、自旋多重性和未成对电子的分布(如果有未成对电子存在时)?

- 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, 该单独激发哪种反应物?
- 7.6 科伯重排如下:

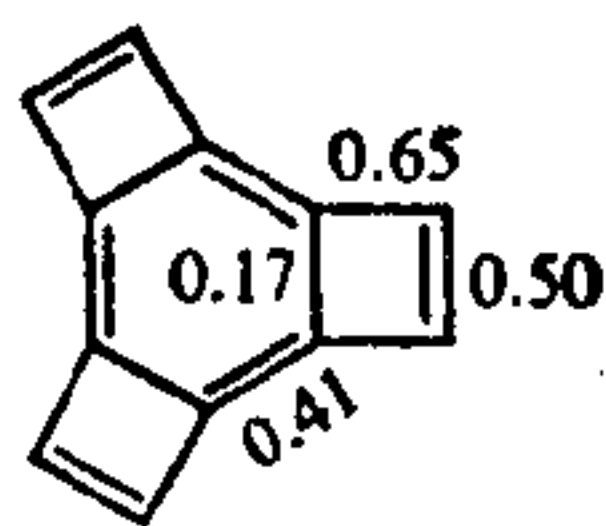


进行适当的对称性分析以表明它是加热允许的.

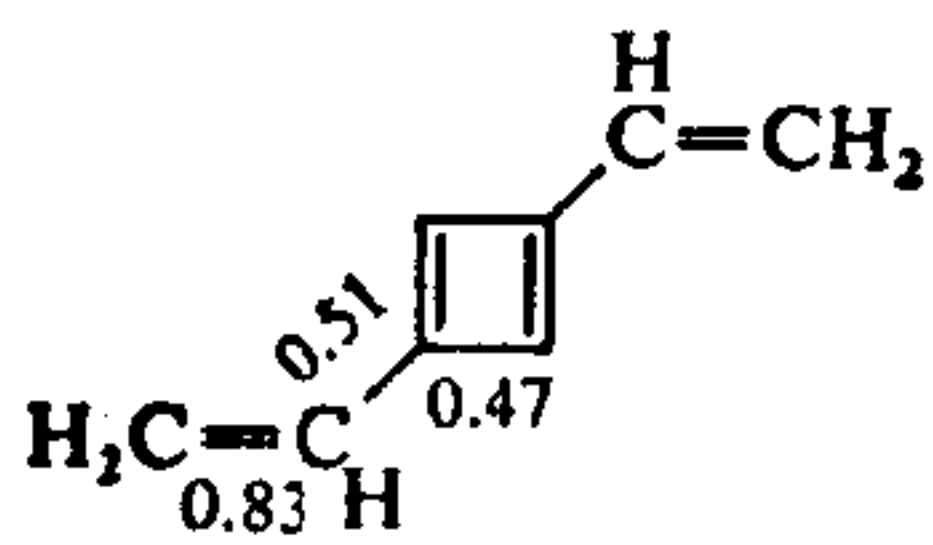
[游效曾译 刘若庄校]



1.21(T)



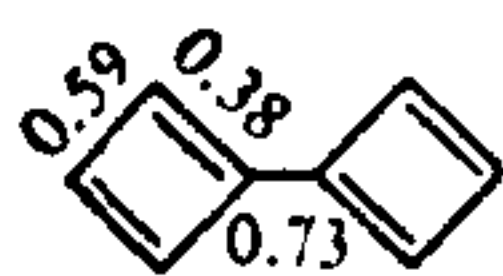
2.25



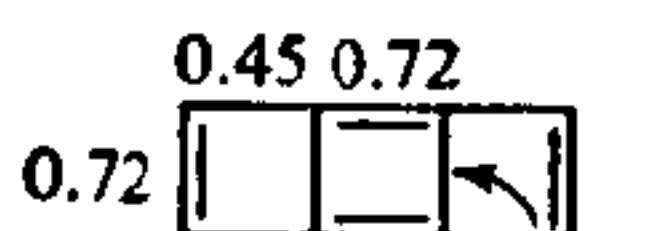
1.15(T)



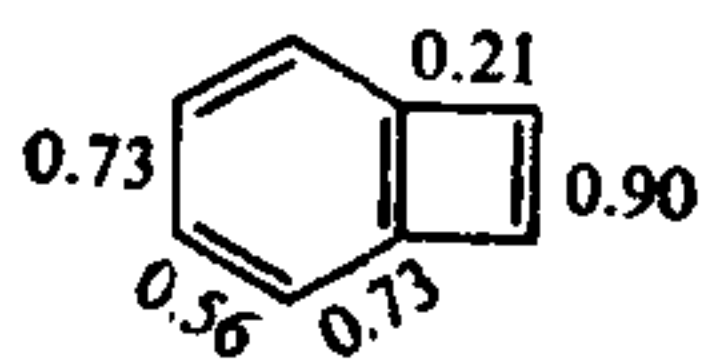
1.66



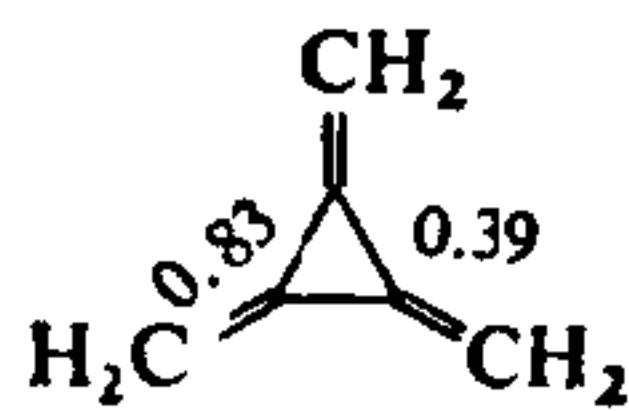
1.25(T)



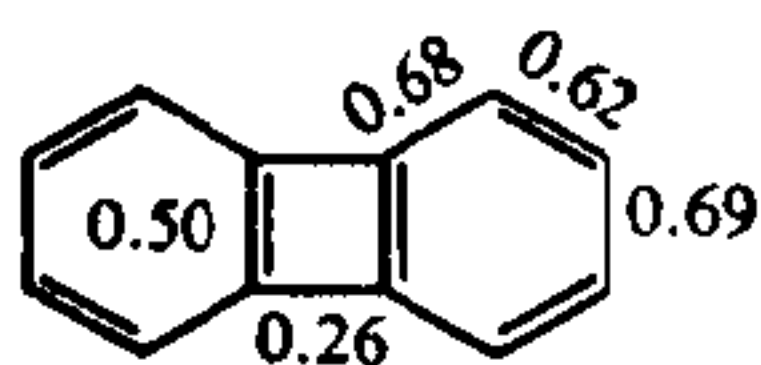
2.47



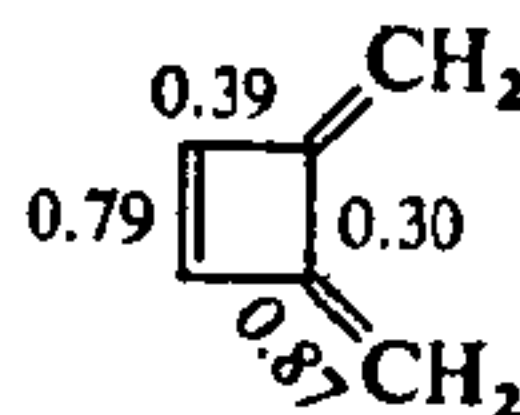
2.38



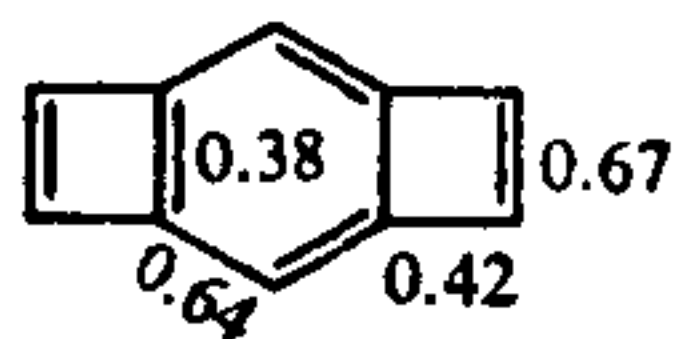
1.30



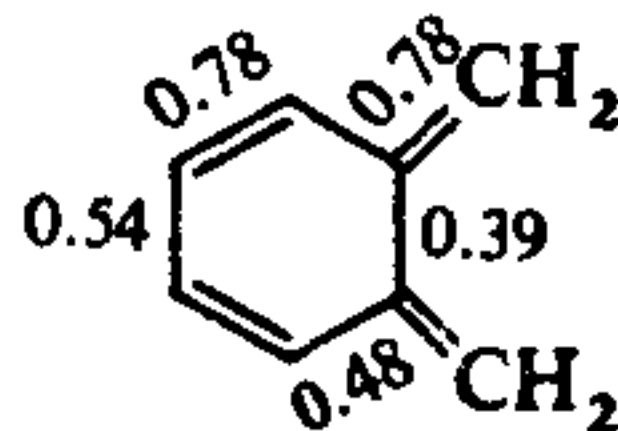
4.51



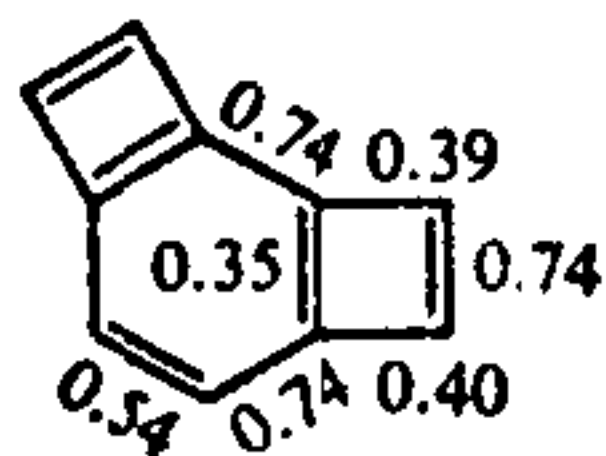
1.21



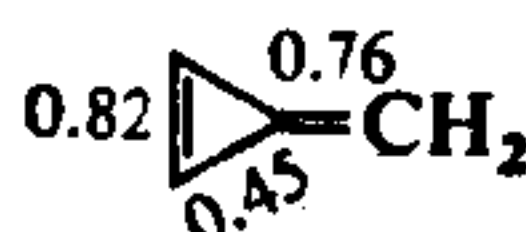
2.68(T)



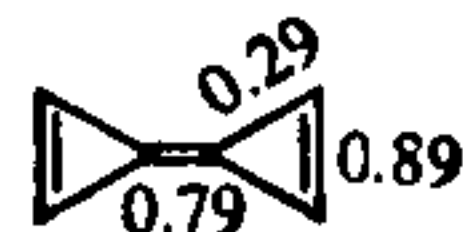
1.95



3.07



0.96



1.46

第八章 AB_n 型分子的杂化轨道和分子轨道

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，在这些体系中扩展到整个平面骨架的 π 体系是问题的主要部分(即使不是全部的话)。

在另一大类分子体系中，中心原子 A 被 n 个其他原子组，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位络合物，多核络合物(其中金属和金属的直接相互作用是可以忽略的)，象 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之类的含氧络离子，以及所有的象 BF_3 , PF_5 , SF_4 , XeF_4 , SO_3 , O_5O_4 和 PCl_3S 之类的卤化物、氧化物、硫化物等分子型化合物(即共价型化合物)。

在本章中我们将讨论这些分子的分子轨道理论所涉及的对称性问题(因为这是这些分子的特点)，并将讨论这些分子中成键的杂化轨道表述所要用到的对称性观念。为了方便起见，我们从讨论原子 A 的杂化轨道开始，再回到这类分子的分子轨道问题。

8.2 原子轨道的变换性质

$A(B, C, \dots)_n$ 分子所属的对称群是由 A 附近各原子的排列所决定的。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 $A - (B, C, \dots)$ 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 $A(B, C, \dots)_n$ 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(和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

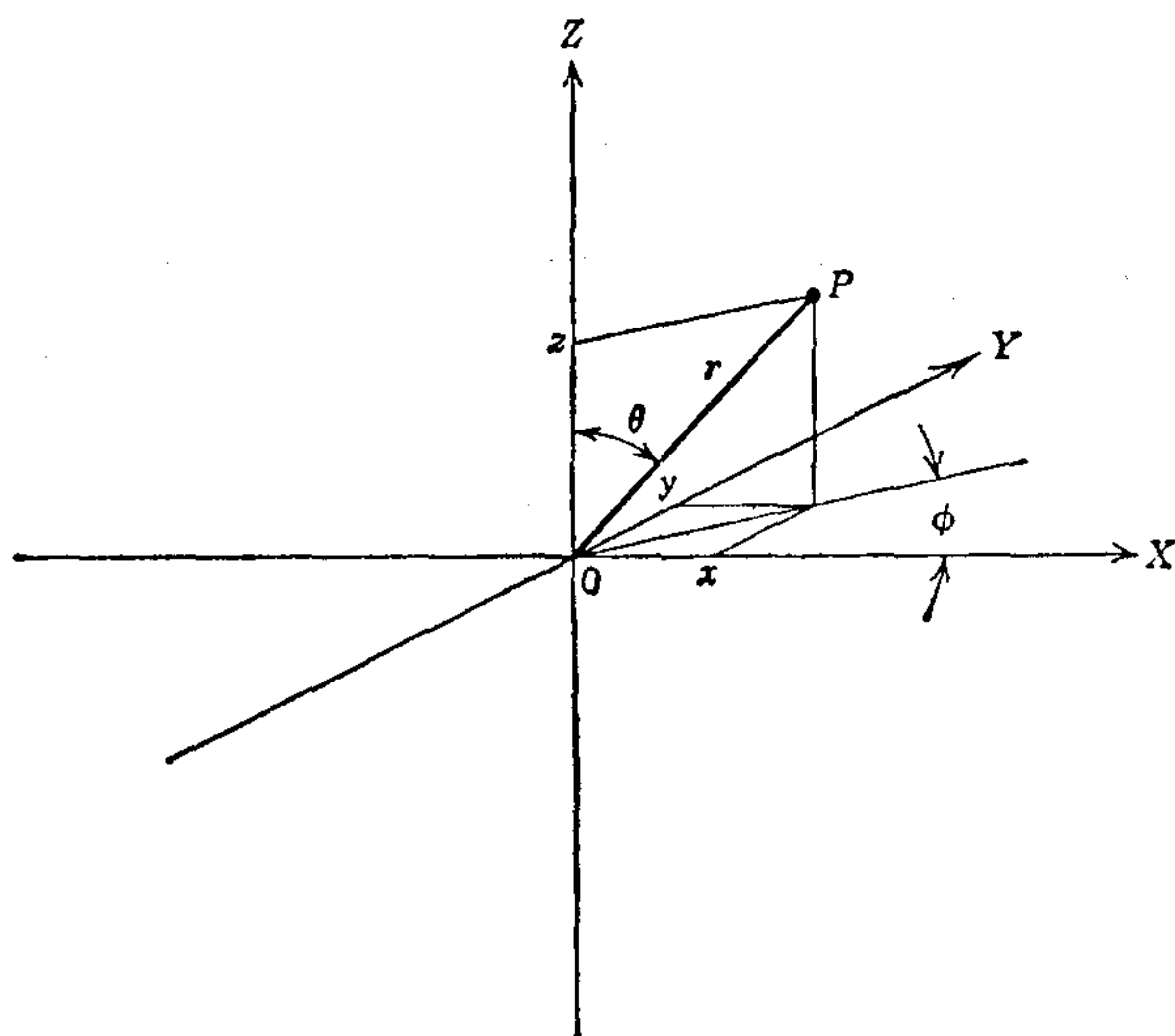


图 8.1 P 点的极坐标 r, θ, ϕ 和笛卡尔坐标的关系图解

x, y, z 处的一点由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 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 $A(\theta, \phi)$, 它和 n 及 r 无关而是 θ 和 ϕ 的函数。假定 $R(n, r)$ 和 $A(\theta, \phi)$ 都分别归一化为 1 ¹⁾, 即

$$\int_0^{\infty} [R(n, r)]^2 r^2 dr = 1$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [A(\theta, \phi)]^2 \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

1) 应该记住, 在极坐标中微体积元是 $r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ 。

则它们的乘积——完整波函数——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, 所以我们现在将更详细地考虑它们。应该注意到, 由于 $A(\theta, \phi)$ 与 n 无关, 对于给定一种类型的所有 s , 所有 p , 所有 d 等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。

在 5.2 节的最后一段所给出的一个例子中, 顺便注意到, 称具有角度关系 $\sin \theta \cos \phi$ 的 p 轨道为 p_x 轨道, 因为函数 $\sin \theta \cos \phi$ 具有和笛卡尔坐标 x 所具有的共同变换性质。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:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (8.2-1)$$

这些关系意味着, 由于 x 等于 $\sin \theta \cos \phi$ 乘上一个常数, 此常数在点群的任何变换下不会改变, 所以 $\sin \theta \cos \phi$ 必须和 x 以相同的方式变换。在这个基础上, 给 p 轨道加下标 x , y 和 z 就清楚了。

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:

$$\begin{aligned} (1) \quad \sin^2 \theta \sin 2\phi &= 2 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi \\ &= 2(\sin \theta \cos \phi)(\sin \theta \sin \phi) \\ &= 2(x/r)(y/r) = (2/r^2)xy \\ &= \text{常数} \cdot xy \\ (2) \quad 3 \cos^2 \theta - 1 &= 3 \cos^2 \theta - \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \\ &= 2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \end{aligned}$$

现在

$$\begin{aligned} (x/r)^2 &= \sin^2 \theta \cos^2 \theta \\ (y/r)^2 &= \sin^2 \theta \sin^2 \phi \end{aligned}$$

表 8.1 s, p, d 和 f 轨道的角波函数 $A(\theta, \phi)$ (归一化为 1)

轨 道		$A(\theta, \phi)$		
字母类型	完 整 多项式 ^{a)}	简 化 多项式	归一化因子	角 函 数
s			$\frac{1/\sqrt{\pi}}{2}$	
p	z		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\cos\theta$
	x		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin\theta \cos\phi$
	y		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin\theta \sin\phi$
d	$2z^2 - x^2 - y^2$	z^2	$\frac{\sqrt{5/\pi}}{4}$	$(3\cos^2\theta - 1)$
	xz		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin\theta \cos\theta \cos\phi$
	yz		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin\theta \cos\theta \sin\phi$
	$x^2 - y^2$		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta \cos 2\phi$
	xy		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta \sin 2\phi$
	xyz		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta \cos\theta \sin 2\phi$
$f^b)$	$x(z^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin\theta \cos\phi (\cos^2\theta - \sin^2\theta \sin^2\phi)$
	$y(z^2 - x^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin\theta \sin\phi (\cos^2\theta - \sin^2\theta \cos^2\phi)$
	$z(x^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta \cos\theta \cos 2\phi$
	$x(5x^2 - 3r^2)$	x^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$\sin\theta \cos\phi (5\sin^2\theta \cos^2\phi - 3)$
	$y(5y^2 - 3r^2)$	y^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$\sin\theta \sin\phi (5\sin^2\theta \sin^2\phi - 3)$
	$z(5z^2 - 3r^2)$	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 轨道的进一步讨论参看附录 V.

则

$$\begin{aligned}(1/r^2)(x^2 + y^2) &= \sin^2 \theta (\sin^2 \phi + \cos^2 \phi) \\ &= \sin^2 \theta\end{aligned}$$

所以,我们可以写为

$$\begin{aligned}3 \cos^2 \theta - 1 &= 2(z^2/r^2) - (1/r^2)(x^2 + y^2) \\ &= \text{常数} \cdot (2z^2 - x^2 - y^2)\end{aligned}$$

因此,角波函数是常数乘 $3 \cos^2 \theta - 1$ 的 d 轨道,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,因而用较简洁的记号 d_{z^2} .

$$\begin{aligned}(3) \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi &= \sin^2 \theta \cos \theta (2 \sin \phi \cos \phi) \\ &= 2(\sin \theta \cos \phi)(\sin \theta \sin \phi) \cos \theta \\ &= 2 \cdot x \cdot y \cdot z\end{aligned}$$

因此,具有上面角函数的轨道称为 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 轨道通常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知识,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 轨道使属于适当的不可约表示. 例如,考虑群 D_{2h} 中的 f_{xyz} 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,我们将不明确讨论 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:

$$A_1: s, p_z, d_{z^2}$$

$$A_2: \text{没有}$$

$$E: (d_{xy}, d_{x^2-y^2}), (d_{xz}, d_{yz}), (p_x, p_y)$$

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,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,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 σ 轨道的杂化方案

或许直接接触一个例子最容易解释这个题目。让我们举四面体杂化的情况作为一个典型的而且比较简单的例子。我们希望知道,在四面体分子 AB_4 中,原子 A 以什么样的原子轨道组成在原子 A 上四个 σ 轨道的集合,轨道的瓣指向 B 原子,即朝着四面体的顶点。这四个杂化轨道的集合形成分子对称群(现即 T_d 群)表示的基。我们可以用一个指向适当方向的向量来表示每个杂化轨道,并且如图 8.2 所示,用 r_1, r_2, r_3, r_4 标记这些向量。现在让我们来决定以这一向量的集合为基的那个表示的特征标。

应用恒等操作,得到

$$r_1 \rightarrow r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4$$

$$r_2 \rightarrow 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4$$

$$r_3 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4$$

$$r_4 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4$$

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

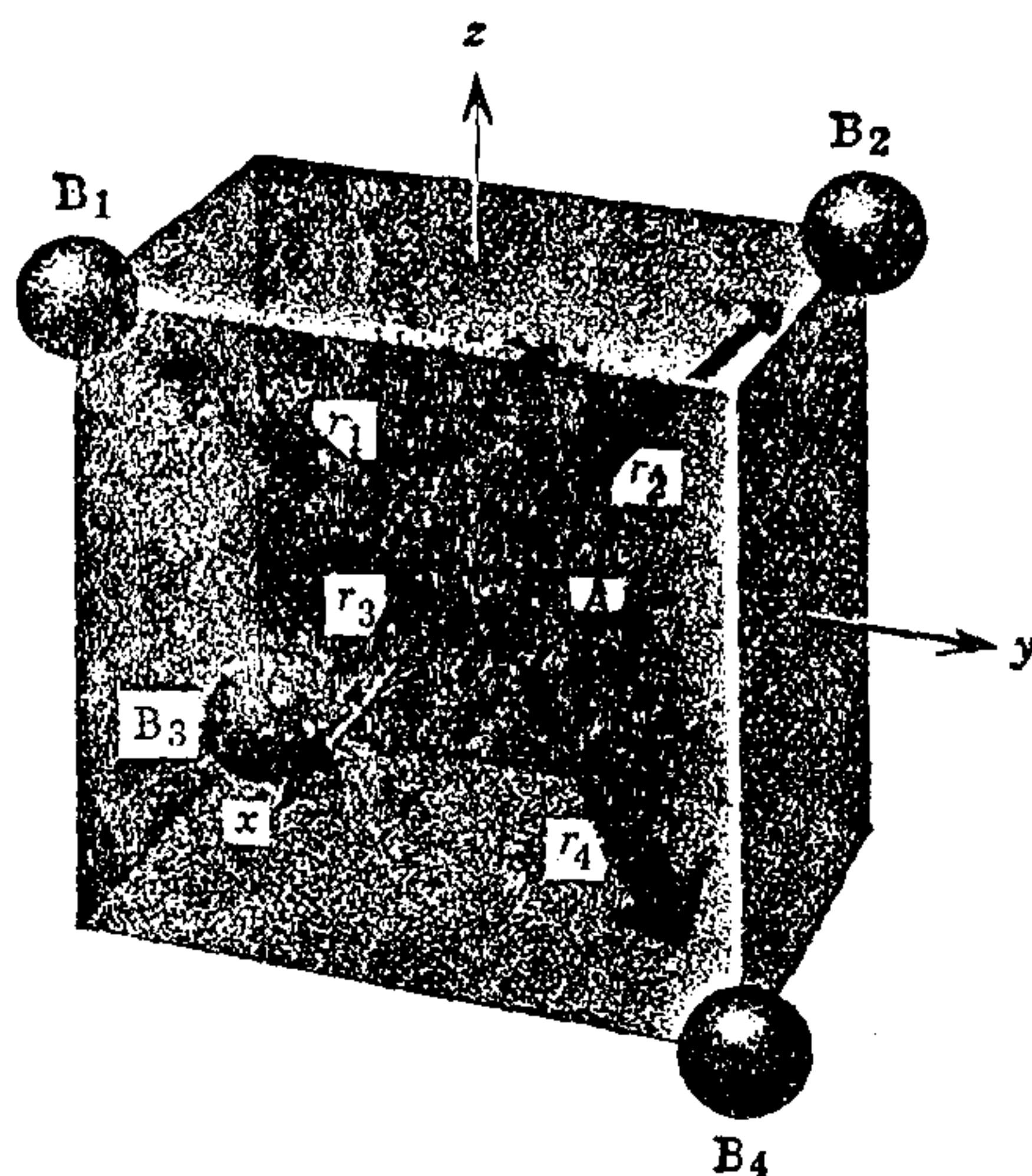


图 8.2 向量 r_1, r_2, r_3 和 r_4 代表四面体分子 AB_4 中原子 A 用来与四个 B 原子键合的四个杂化 σ 轨道

们得到

$$\begin{aligned} r_1 &\rightarrow r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4 \\ r_2 &\rightarrow 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4 \\ r_3 &\rightarrow 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4 \\ r_4 &\rightarrow 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4 \end{aligned}$$

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	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{四面体}}$	4	1	0	0	2

参考 T_d 的特征标表, 示出这个表示不是一个不可约表示, 可以按下列方式约化:

$$\Gamma_{\text{四面体}} = A_1 + T_2$$

这说明组成四个杂化轨道的四个原子轨道, 其中必须包括一个 A_1 对称性的原子轨道和属于 T_2 表示的三个原子轨道. 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})

因此杂化轨道组可以是 sp^3 或 sd^3 (当然,其中 d^3 是专指 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} , 而不是指其他 d 轨道)。从对称性的观点来看, sp^3 和 sd^3 杂化之间是没有差别的。

因为 sp^3 和 sd^3 杂化确实有相同的对称性所以四面体 AB_4 分子中的原子A不可能采用纯粹的 sp^3 或 sd^3 。经常要用到这两组的混合。然而,在很多情况下,基于对各种轨道能量的知识或对能量的估计等其他理由,可使我们相信某一组的贡献很小,甚至完全可以忽略。例如,碳可利用它的 $2s$ 及 $2p$ 轨道形成 sp^3 杂化轨道。可利用的最稳定(即能量最低)的 d 轨道是它的 $3d$ 轨道,所以它可以形成最稳定的 sd^3 杂化是由 $2s, 3d_{xy}, 3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 所构成。然而,在碳中, $3d$ 轨道比 $2p$ 轨道约高 230 千卡/克分子。所以若用 sd^3 杂化所形成的键比用 sp^3 杂化所形成的键更为稳定,则每个 sd^3 键要比每个 sp^3 键约强 $3 \times 230/4 \sim 170$ 千卡/克分子,这是完全不可能的,因而我们可以确信碳不会用 sd^3 。事实上, $3d$ 轨道在能量上相对 $2p$ 轨道说来,是如此之高,即使部分应用 d 轨道也不会是显著的。因此我们可以正确地断定,碳(以及在第一短周期中从 Li 到 F 的任何其他元素)将应用 $2s2p^3$ 杂化轨道形成一组按四面体取向的四个键。但是应该记住,这是由于能量的原因而不是由于对称性的原因。

反之,在由离子 MnO_4^- , MnO_4^{2-} 及 CrO_4^{2-} 中的锰和铬形成的四个 σ 键中, sd^3 组如果不是主要的也是重要的。这里最低可用的 d 轨道是 $3d$, 而最低可用的 p 轨道是 $4p$, 而且 $3d$ 轨道比 $4p$ 轨道能量低一些。

在讨论其他一些示例以前我们要说明一条规则,它将使以一组杂化轨道集合为基的可约表示的特征标的计算过程得到简化。如果把一个对称操作运用到一杂化轨道集合(或者代表它们的向

量) 集合上去, 某向量保持不变, 则表现在矩阵中对角元素等于 1. 然而, 如果一个向量和某一其他向量由于操作而交换, 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相当于所给操作的矩阵的特征标:

特征标等于不被操作移位的向量数目.

假设我们想求得 PF_5 中的磷以什么原子轨道和五个氟原子形成 σ 键 (假定 PF_5 具有三角双锥结构). 对称群为 D_{3h} . 在磷上的五个 σ 轨道的集合形成具有下列特征标表示的基:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	5	2	1	3	0	3

这些数值是用下面的方法得到的, 图 8.3 表明坐标系和键的标号. 把 E 运用上去时所有的键不变, 因而 $\chi(E) = 5$. 运用 C_3 时只有 (4) 和 (5) 保持不变; 因而 $\chi(C_3) = 2$. 运用 C_2 时只有一个键保持不变; 若 C_2 是 $C_2(x)$ (即以 x 轴为二次对称轴) 则只有 (1) 保持不变; 因而 $\chi(C_2) = 1$. σ_h 使得 (1), (2) 和 (3) 不变; 因而 $\chi(\sigma_h) = 3$. S_3 使得所有的键都变动; 它的转动部分变动 (1), (2) 和 (3), 而反映部分变动 (4) 和 (5); 因而 $\chi(S_3) = 0$. σ_v 使得三个

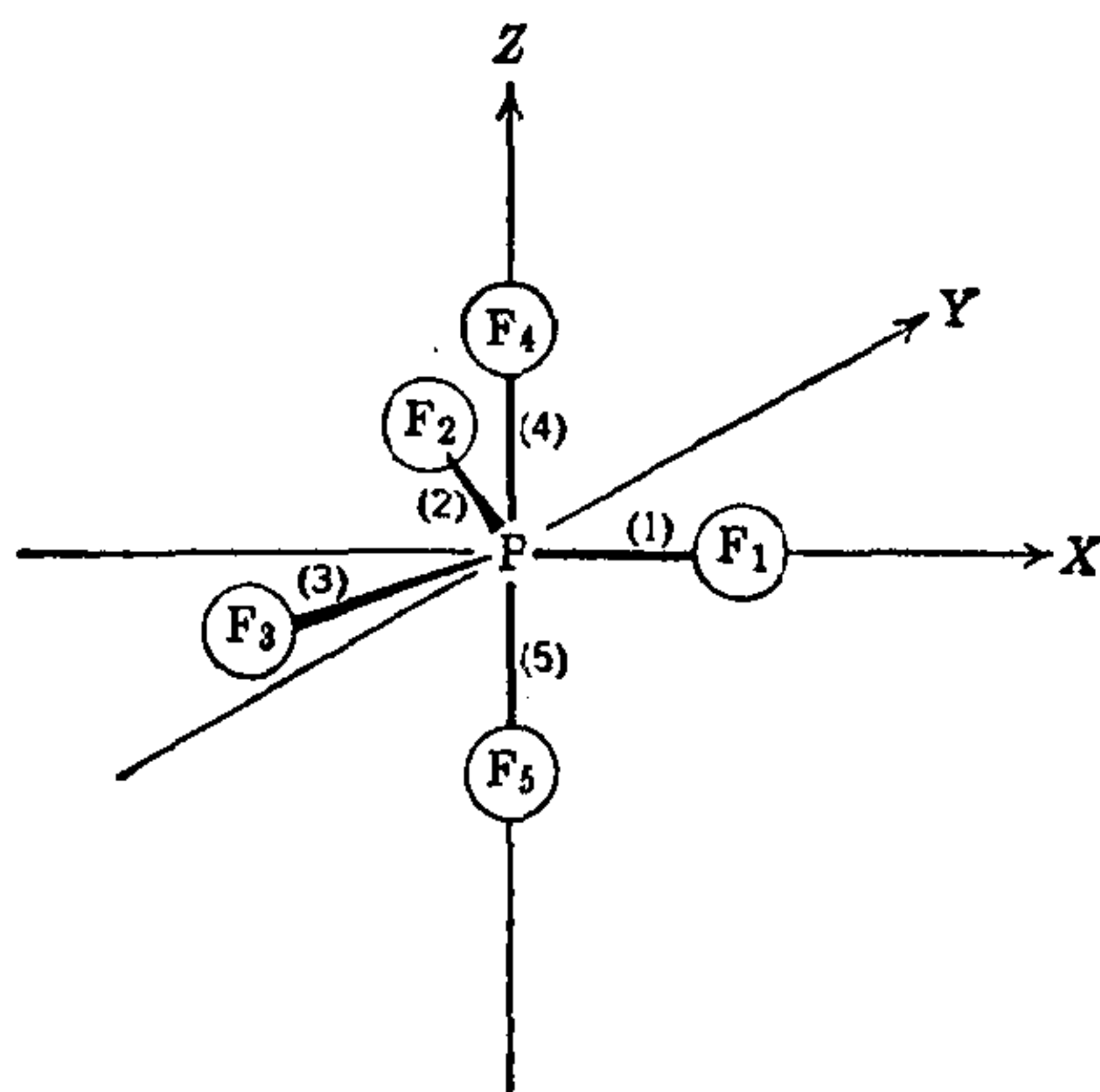


图 8.3 坐标轴和 PF_5 体系的标号

键不变；例如， $\sigma(xz)$ 交换 (2) 和 (3) 而不变动 (1), (4) 和 (5)；因而 $\chi(\sigma_v) = 3$ 。

现在很容易证明

$$\Gamma_\sigma = 2A'_1 + A'_2 + E'$$

属于这些对称类的原子轨道是

A'_1	A'_2	E'
s	p_z	(p_x, p_y)
d_{z^2}		$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

因此，下列的任何组合都是可用的：

- | | | |
|------------------------------------|---|-----|
| (1) $ns, (n+1)s, p_z,$ | $\begin{cases} p_x, p_y \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} \end{cases}$ | (a) |
| | | (b) |
| (2) $nd_{z^2}, (n+1)d_{z^2}, p_z,$ | $\begin{cases} p_x, p_y \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} \end{cases}$ | (a) |
| | | (b) |
| (3) $s, d_{z^2}, p_z,$ | $\begin{cases} p_x, p_y \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} \end{cases}$ | (a) |
| | | (b) |

在具有或可能具有三角双锥结构的已知分子中，由于能量的原因，组合 (1) 或 (2) 似不应被采用。例如，在 PF_5 中，好象组合 [(3) (a)] 可以很好地作为描述所用杂化轨道的成分。另一方面，在气态 $MoCl_5$ 中可能要求 [(3) (a)] 及 [(3) (b)] 方案的某种混合以表示真实的情况，因为 Mo 的 $4d$ 轨道的能量和它的 $5p$ 轨道的能量差不多。用简洁一点的记号，可以把方案 [(3) (a)] 和 [(3) (b)] 写为 dsp^3 和 d^3sp ，但是应该记住，当采用这种记号时要求某些特定的 d 轨道和 p 轨道。

为了强调这一点，让我们决定什么样的原子轨道组合可以杂化以得到 AB_5 分子的另一常见形状——四方锥体中所要求的 σ 轨道。这种分子属于 C_{4v} 群，而以原子 A 的五个 σ 轨道作为基的表示 Γ_σ 的特征标为

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_σ	5	1	1	3	1

这个表示 Γ_o 约化为

$$\Gamma_o = 2A_1 + B_1 + E$$

在所要求的对称类(指不可约表示)中有下列的原子轨道:

A_1	B_1	E
s	$d_{x^2-y^2}$	(p_x, p_y)
p_z		(d_{xz}, d_{yz})
d_{z^2}		

在其中选择两个 A_1 轨道, 一个 B_1 轨道和一对 E 轨道的一种方式 是 $s, p_z, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y$, 这一组轨道可以缩写为 dsp^3 . 在这种 C_{4v} 的情形下, 必须理解 d 是专指 $d_{x^2-y^2}$, 而上面对 D_{3h} 情形所讨论的 dsp^3 组中 d 必须理解为是专指 d_{z^2} . 在 AB_3 分子中的 A 原子由于 能量的原因看来是应用一个 s , 三个 p 和一个 d 轨道组成的杂化 轨道, 这时分子的几何构型取决于用 $d_{x^2-y^2}$ 还是 d_{z^2} 轨道. 当然, 对于 C_{4v} 其他可能的杂化方案(以简写记号写出)是

$$sd^4, spd^3, sd^2p^2, pd^4, p^3d^2.$$

上面对几种重要情况作了比较完全的分析讨论, 现在以总结 的形式对某些其他重要的情况加以介绍.

AB_3 (平面型): 对称性 D_{3h} . 例子: $BF_3, AlR_3, NO_3^-, SO_3$.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_o	3	0	1	3	0	1

$$\Gamma_o = A'_1 + E'$$

可能的组合: $(s, p_x, p_y), (s, d_{xy}, d_{x^2-y^2}), (d_{z^2}, p_x, p_y), (d_{z^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ 按简洁的 记号它们是 sp^2, sd^2, dp^2, d^3 .

AB_4 (平面型): 对称性 D_{4h} . 例子: $AuCl_4^-, XeF_4, Ni(CN)_4^{2-}$.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_o	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

$$\Gamma_o = A_{1g} + B_{1g} + E_g$$

可能的组合: $(s, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y), (d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y)$, 按简洁的记号它们是 dsp^2 和 d^2p^2 .

AB_6 (八面体): 对称性 O_h . 例子: $SF_6, PF_6^-, Fe(CN)_6^{3-}$.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_g	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

$$\Gamma_g = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

可能的组合: 只有 $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$, 按简洁的记号是 d^2sp^3 .

8.4 π 成键的杂化方案

我们从详细地比较 π 轨道和 σ 轨道的特点开始讨论. 可以按照各自所具有的节面数目来说明两者之间的差别. 一个节面 (不一定是平面, 更一般地说是一个曲面) 是波函数具有零振幅的所有点的轨迹——这是由于通过这个面时波函数的值改变符号. σ 轨道 (或 σ 键) 的定义是这样一种轨道 (或键), 它没有包含键轴的节面. π 轨道 (或 π 键) 定义为这样一种轨道 (或键), 它有一个包含键轴的节面. 这种分类法加以推广, 可以包括 δ 轨道和 δ 键, 它具有两个沿着键轴相交的节面, 但是我们将不讨论 π 键以外的情况.

为了说明这些定义, 图 8.4 示出了一些轨道或键的截面. 封闭的曲线是波函数为恒定数值的线, 一般愈靠近中心的线数值越高, 然而, 这并不是必需的, 因为还是可能有节面环绕着键轴. 图 8.4(a) 表示一个通过具有圆形对称的 σ 轨道的截面. 这可以是一个纯 s 轨道, 一个沿着 q 轴观察到的纯 p_q 轨道, 或者是 d_{z^2} 轨道的主瓣 (沿着 z 轴观察). 图 8.4(b) 表示一个具有椭圆对称的 σ 轨道的截面, 而图 8.4(c) 表示一个形状更为复杂的截面. 然而, 它们都具有 σ 轨道定义的性质: 如果顺着环绕键轴的一个同心圆前进, 波函数符号不会有任何改变. 还要注意到, 对于 σ 轨道或 σ 键, 沿着键轴的波函数有着有限的数值.

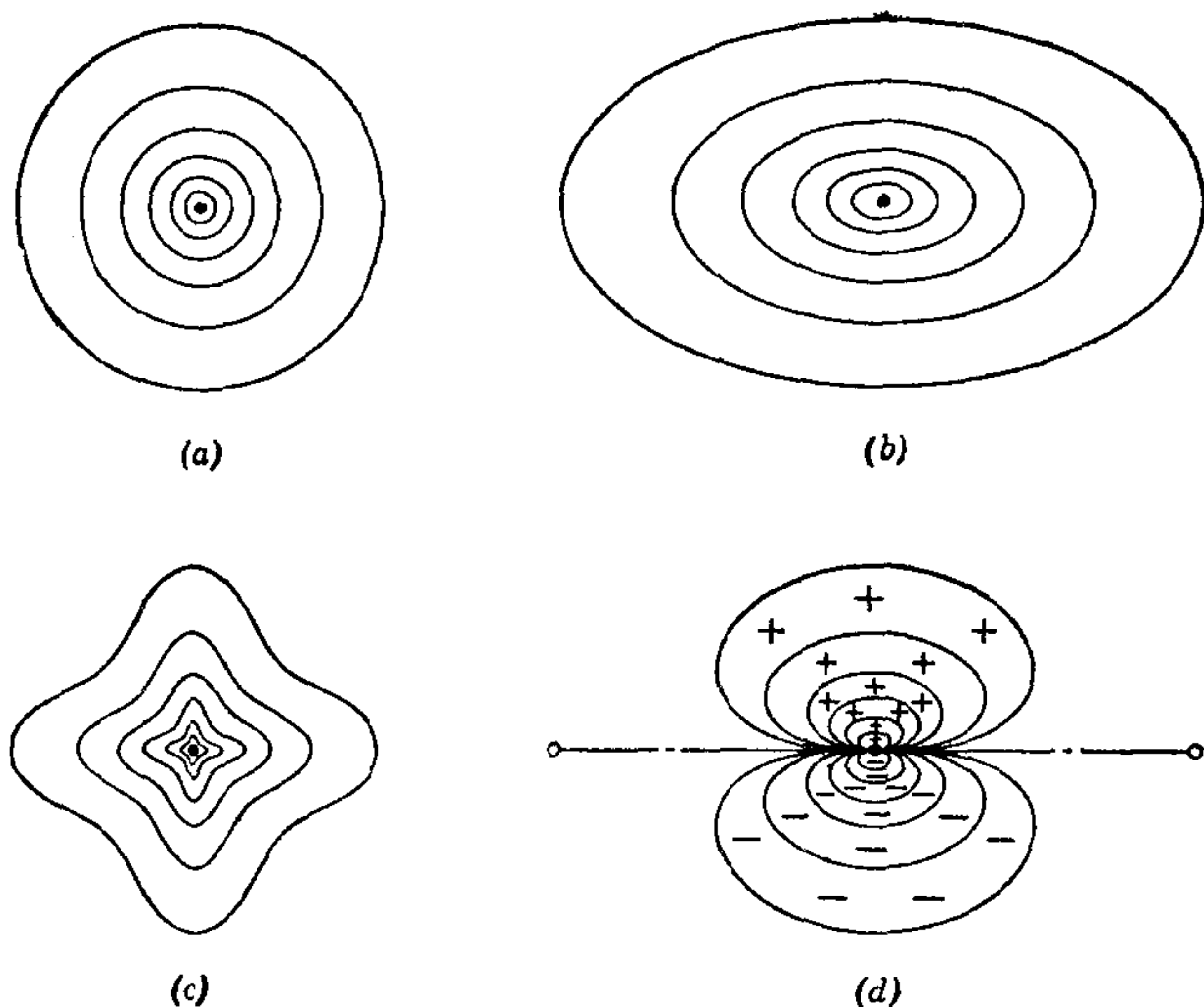


图 8.4 (a), (b), (c) 通过 σ 键或 σ 轨道垂直于核间轴的截面。注意不存在节面。(d) 通过 π 轨道或 π 键的截面。·-----· 是一个节面的轨迹。曲线是具有相同电子波函数值的各点的轨迹

图 8.4(d) 表示一个通过 π 轨道的截面。容易看出节面是通过键轴的。如果这个键是由两个原子轨道(分别属于两个成键原子)重叠而形成的, 则显然要求每个原子轨道相对于核间轴具有 π 的特征(即具有一个包含轴在内的节面), 而且这两个节面重合。图 8.5 说明了这种情况。

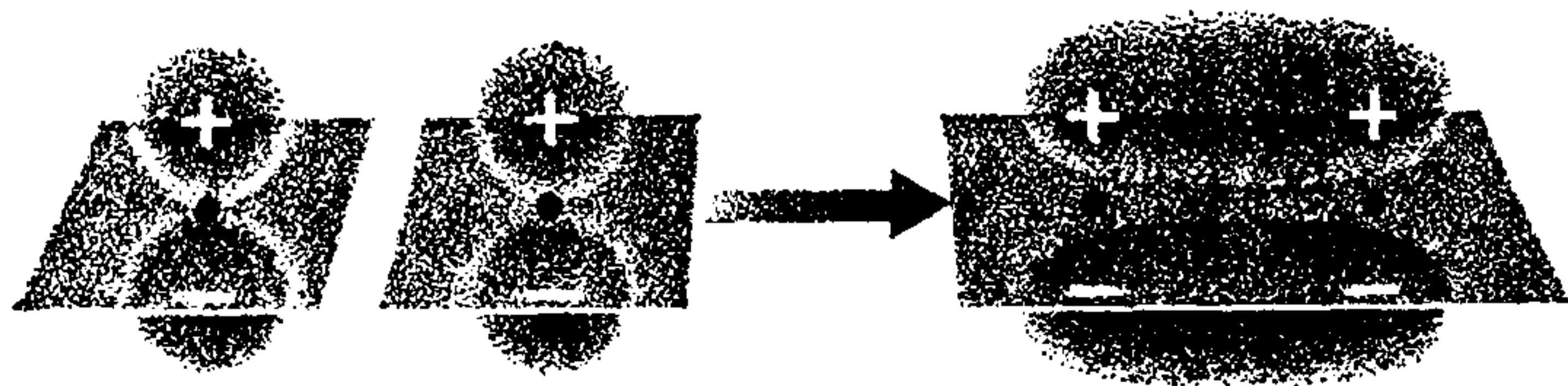


图 8.5 图解表示由两个具有共同节面的原子轨道或杂化轨道形成 π 键

最后也可以明显看出, 在相同的两个原子之间可能具有两个、也仅仅只能有两个正交的 π 键。如在图 8.6 中所示, 这两个 π 键

将具有相互垂直的节面。可以看出，第一个 π 键的正瓣和第二个 π 键的正瓣的正重叠将由于第一个 π 键的正瓣和第二个 π 键的负瓣的重叠而完全抵销。第一个轨道的负瓣和第二个轨道的瓣的重叠有类似的抵销作用。然而，不可能有这样的第三个 π 轨道，它和前两个 π 轨道的净重叠为零。

由于上面讨论的 π 轨道的性质，可以按如下的方式处理这样的问题：中心原子以什么样的轨道和环绕它的各个原子形成 π 键。在分子 AB_n 中的原子 A 上我们总共想要有 $2n$ 个 π 型杂化轨道，即每个 B 原子要摊到两个。因此，A 原子的这 $2n$ 个杂化轨道必须含有可以和 B 原子的每个 π 轨道相配（按上面的讨论及图 8.5 所表明的含义）的轨道。因此在原子 A 上的 $2n$ 个杂化轨道和在 B 原子上的 $2n$ 个 π 原子轨道，这两者都成为分子对称群的同一表示的

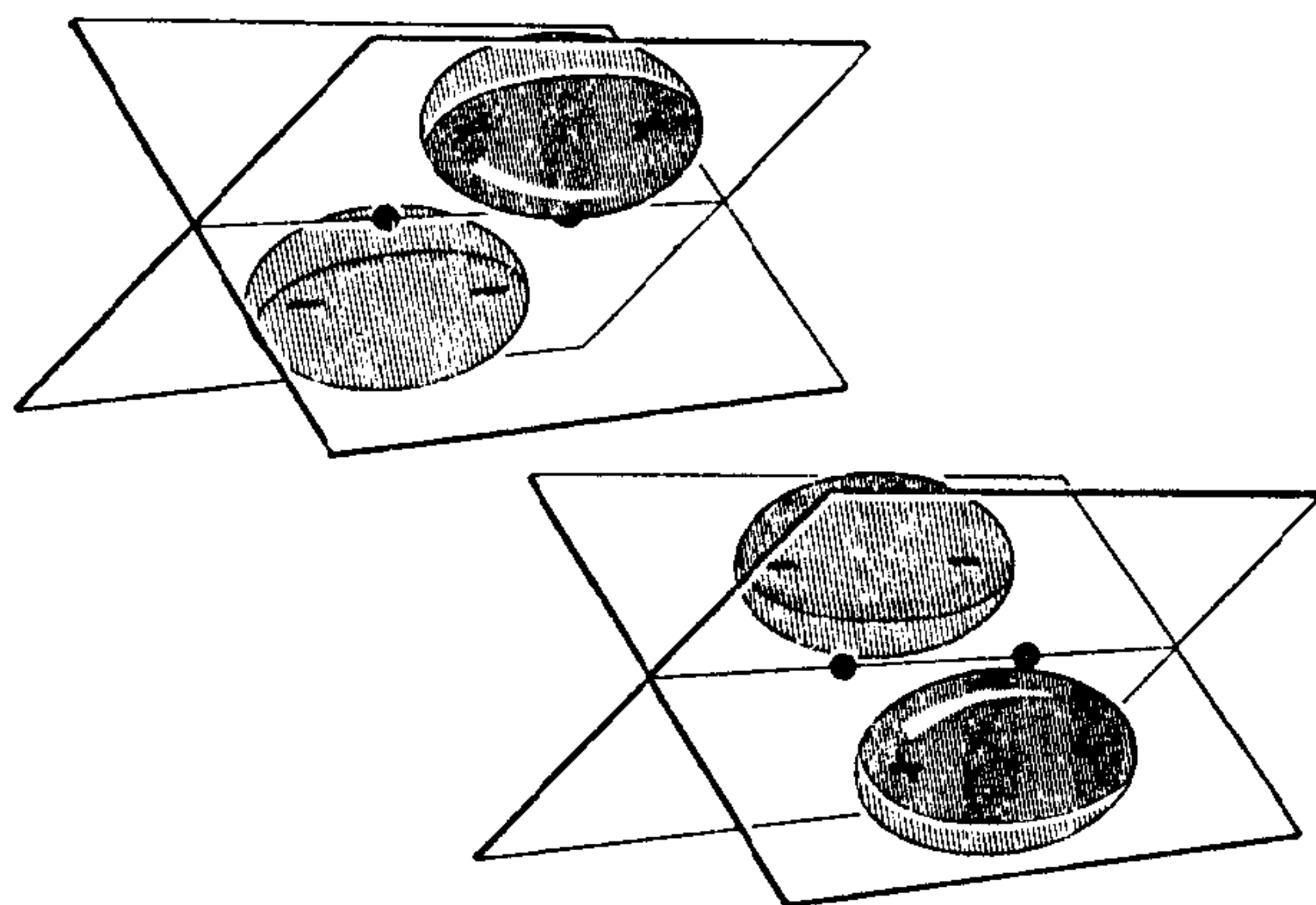


图 8.6 一对相同原子之间两个 π 键示意图，这两个轨道的节面相互垂直

基。再者，在一个 B 原子上的各个 π 原子轨道，可以用垂直于节面并指向波函数正值方向的一个向量来代表。在每个 B 原子上可以有两个这样成直角的向量。我们不打算在一般的基础上作进一步的讨论，而宁可看一个具体的例子。

考虑一个属于 D_{3h} 群的平面型对称的 AB_3 分子，例如 BF_3 或 NO_3^- 。如上所述，原则上，可能存在的六个 A—B π 键将按照和 B

原子上六个向量的集合以相同方式变换。在 B 原子上的两个向量只需要相互垂直，并且在垂直于 A—B 轴的一个平面中。原则上，它们在该平面中的取向可以任意选定。然而，目前在具有一个分子平面(即包括分子的平面)的情况下，如果我们在每个 B 原子上取一个向量垂直于分子平面，从而另一个向量必然处在分子平面内(见图 8.7)，则对于得出结果和掌握这些结果的意义这两方面通常都是很方便的。

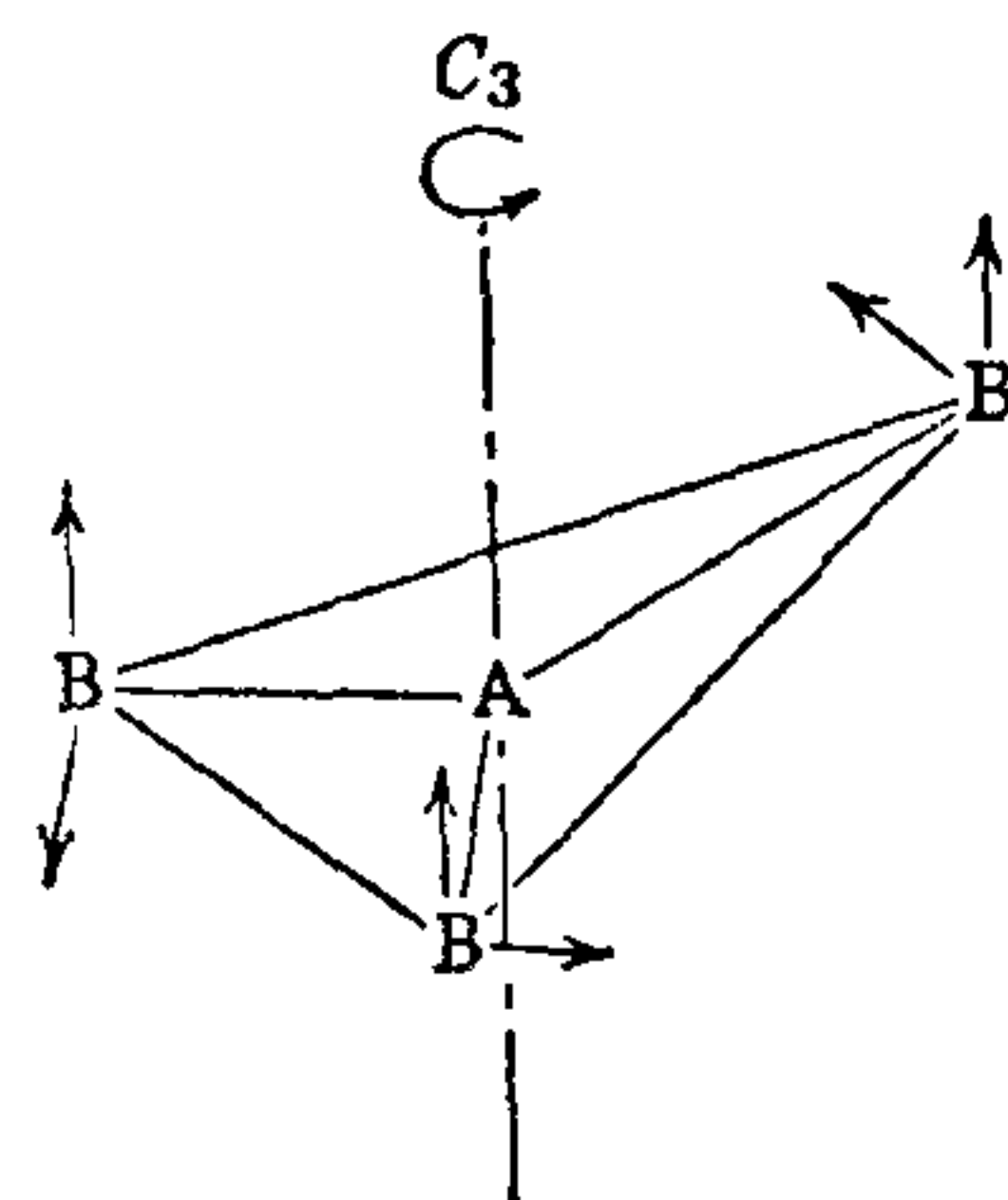


图 8.7 代表 AB_3 分子中(属于 D_{3h} 群) B 原子上 π 轨道的六个向量

现在用这六个向量的集合作为 D_{3h} 群表示 Γ_π 的基。我们再次应用简单规则，任何被对称操作移位的向量对特征标的贡献为零，不变的则贡献为 +1。这里我们也将发现，一个向量可能不移动到新的位置而是方向反过来了。因此变换到它自身的负值，所以对特征标的贡献为 -1。按这种方法很容易得到 Γ_π 。然而，在进行各种对称操作时会发现，没有任何垂直于平面的向量和在平面中的向量交换的情况。这说明，每一组各自独立地得到一个表示。

让我们称由垂直于平面的向量得到的表示为 $\Gamma_\pi(\perp)$ ，而由处在平面中向量的集合得到的表示为 $\Gamma_\pi(\parallel)$ 。整个结果(包括一些表示的约化)如下：

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	-2	0	0	0
$\Gamma_\pi(\perp)$	3	0	-1	-3	0	1
$\Gamma_\pi(\parallel)$	3	0	-1	3	0	-1

$$\Gamma_\pi = \Gamma_\pi(\perp) + \Gamma_\pi(\parallel)$$

$$\Gamma_\pi(\perp) = A_2'' + E''$$

$$\Gamma_\pi(\parallel) = A_2' + E'$$

因此，为了使 A 原子与每个 B 原子形成一个垂直于分子平面的 π

键(一个 $\pi(\perp)$ 键), 它必须用由一个按 A_2' 变换的原子轨道和按 E'' 变换的一对简并原子轨道所组成的三个杂化轨道. 参考 D_{3h} 的特征标表指出, 满足这些要求的 s , p 或 d 轨道是

$$A_2'': p_x$$

$$E'': (d_{xz}, d_{yz})$$

因此, 由它们构成一组三个等价杂化轨道是形成 $\pi(\perp)$ 键的唯一可能的轨道.

现在转到 $\pi(\parallel)$ 键, 我们得到所需类型的原子轨道如下:

$$A_2'': \text{没有}$$

$$E': (p_x, p_y) \text{ 和 } (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$$

由于没有 A_2' 对称性的原子轨道, 所以不可能形成一组三个等价的 $\pi(\parallel)A-B$ 键. 如同今后的一些例子中所将要看到那样, 这种缺乏原子轨道完备集合以形成一组完整 π 键的情况是经常会发生的. 所以这里叙述的结论有一般的意义.

没有应用到 A_2' 轨道并不表示不能形成 $\pi(\parallel)$ 键, 也不表示只有两个 B 原子可以成 $\pi(\parallel)$ 键. 它仅仅表示只能有两个 $\pi(\parallel)$ 键平均分配在三个 B 原子间. 下面就要讨论的八面体 AB_6 分子, 将会提供一个更全面地讨论这个概念的机会.

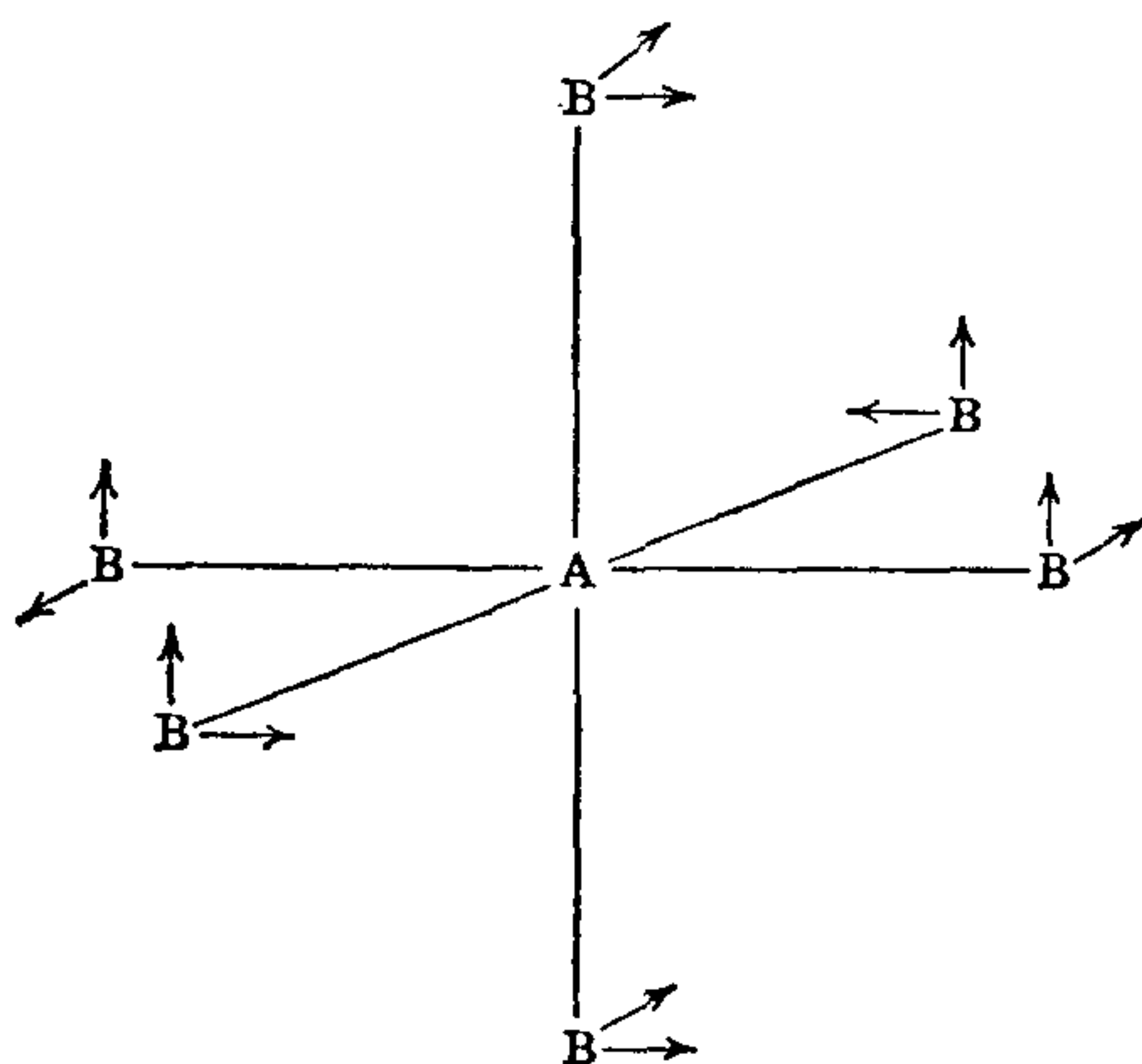


图 8.8 具有代表 B 原子 π 轨道的十二个向量集合的八面体 AB_6 分子

现在我们将八面体 AB_6 分子开始处理一些更重要的情况。为了确定以十二个可能的 A—B π 键形成基的 O_h 群的表示, 如图 8.8 所示, 给每个 B 原子附上两个向量, 并考虑群操作对它们的影响。应该注意到, 每种对称操作都会使每个向量和其他十一个向量交换。这说明所有的十二个 π 键, 从而在原子 A 上所要求的十二个 π 轨道都属于同一集合。结果如下:

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_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

再考虑 O_h 的特征标表, 我们得到原子 A 的 s, p, d 轨道分属于上述各表示的情况:

T_{1g} : 没有

T_{2g} : (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})

T_{1u} : (p_x, p_y, p_z)

T_{2u} : 没有

由这些结果得出的第一个结论是: 要存在十二个 A—B π 键的完整组是不可能的, 因为原子 A 没有所需要的全部轨道。再者, 唯一的 T_{1u} 轨道是 p 轨道。如果我们假定已经形成了一组完整的 A—B σ 键, 则由于这个要求 (参看第 205 页) 已经完全用掉了这些 p 轨道, 不可能再用来形成 π 键。这个假定的正确性不是演绎就能肯定的, 但至少在大多数情况下看来是一个合理的假定。因此在原子 A 上只有三个可用于 π 成键的轨道, 即 $T_{2g} d$ 轨道, 而且如前所述, 正确的解释是认为三个 π 键平均分配在六个 A—B 键之间。

在这种八面体情况下, 从几何构型上容易看出这种讨论的正确性。如果注意 d_{xy} 轨道, 我们看出 [图 8.9 (b)] 它可以完全等同地和 B 原子 1, 2, 3 和 4 形成 π 键。没有理由说明为什么它只和一个而不和其他的形成 π 键。同样地, d_{xz} 轨道可以完全等同地和 B 原子 1, 2, 5 和 6 形成 π 键 [图 8.9 (c)], 而 d_{yz} 可以完全等同

地和 B 原子 3, 4, 5 和 6 形成 π 键[图 8.9 (d)]. 从相反的角度来考虑, 这种情况也可以说成: 每个 B 原子和在原子 A 上的每两个 d 轨道形成 π 键的可能性是相同的. 所以我们必须把 π 键认为是在所有六个 A—B 键之间平均分配, 在效果上每一个 A—B 键获得二分之一一个 π 键.

我们再考虑属于点群 D_{4h} 的平面正方形 AB_4 分子. 如同在平面型 AB_3 中一样, 我们也可以把八个可能的 π 键分为两组, 四个垂直于分子平面而另外四个在分子平面之内. 当求出以这两组 π 键作为基的表示并进行约化时, 得到下列结果:

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_\pi(\perp)$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0
$\Gamma_\pi(\parallel)$	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0

$$\Gamma_\pi(\perp) = A_{2u} + B_{2u} + E_g$$

$$\Gamma_\pi(\parallel) = A_{2g} + B_{2g} + E_u$$

D_{4h} 的特征标表也告诉我们, 对于每个要求的表示, 在原子 A 上有下列 s , p 或 d 轨道:

$$\begin{array}{ll} A_{2u}: p_x & A_{2g}: \text{没有} \\ B_{2u}: \text{没有} & B_{2g}: d_{xy} \\ E_g: (d_{xz}, d_{yz}) & E_u: (p_x, p_y) \end{array}$$

因此没有一组 π 键可能是完整的, 因为在原子 A 上就不存在所要求的 B_{2u} 和 A_{2g} 轨道 (在 s , p 和 d 轨道中). 然而, 可能有多至三个垂直 π 键分配在四个 A—B 键之间, 因为在 A—B 的 σ 成键中完全不能应用 p_x , d_{xz} 和 d_{yz} 轨道 (参看 8.2 节). 然而由于 A—B 的 σ 键要求用到在原子 A 上的 s , p_x , p_y , $d_{x^2-y^2}$ 杂化轨道, 而且, 我们通常假定预先形成 σ 键, 所以只有 d_{xy} 轨道形成一个在平面内的 π 键, 平均分配在所有四个 A—B 键之间[参看图 8.9 (b)].

我们将以计算出四面体 AB_4 分子中 π 成键的可能性而结束这一节. 按照一般的作法, 我们对每个 B 原子指定一对向量, 使它们的取向和要形成的 A—B π 键具有相同的变换性质, 从而也与在原

子 A 上所要求的轨道有相同的变换性质。我们得到以这些向量作为基的表示的特征标如下：

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_π	8	-1	0	0	0

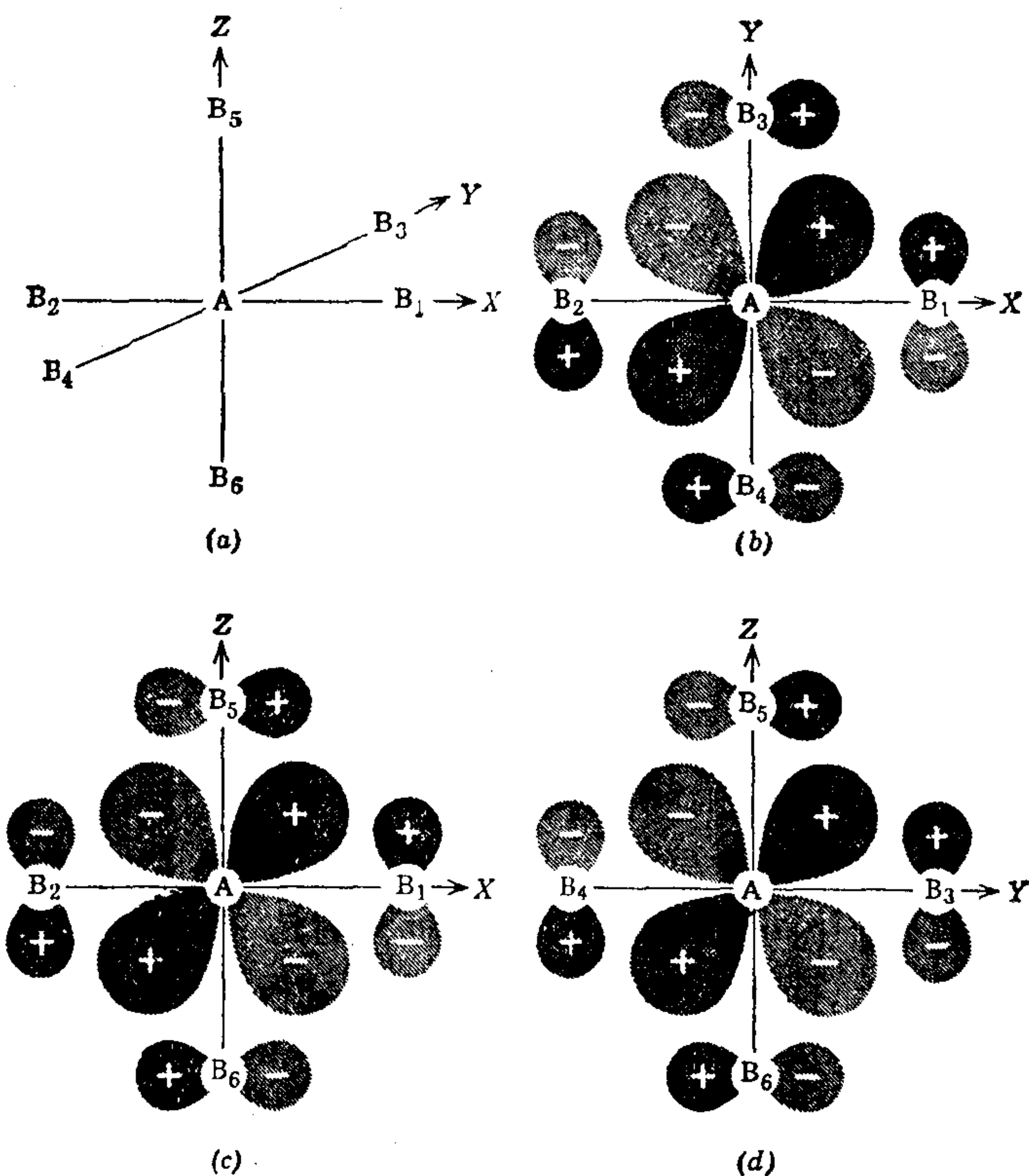


图 8.9 八面体 AB_6 分子中原子 A 的 $d\pi$ 轨道和 B 原子关系的示意图

它约化为

$$\Gamma_\pi = E + T_1 + T_2$$

应该注意到, 因为每种操作都使任何一个向量和其他各向量交换, 所有这八个向量都属于同一集合。

再参看 T_d 特征标表, 我们得到下列 s , p 和 d 轨道所属的那些不可约表示(它们组成 Γ_π):

$$E: (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$$

T_1 : 没有

$$T_2: (p_x, p_y, p_z) \text{ 和 } (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$$

因此第一个结论是: 当原子 A 只有 s , p , 和 d 轨道可以选用时, 在这八个物理上可以想象的 A—B π 键中只有五个可以形成. 只一组 T_2 轨道可以应用, 它可以是三个纯 p 轨道, 或三个纯 d 轨道, 或是由这两组两极限轨道构成的三个 p - d 杂化轨道的集合.

这时对于先前已经遇到过的一种现象我们有一个特别重要的例子, 即 σ 成键和 π 成键所要求的轨道属于相同的表示. 在只有一个轨道或一组所要求类型的轨道情况下, 正如前面已讨论过的, 我们通常假定预先形成 σ 键. 然而, 目前问题比较复杂些. 如在 8.3 节中所示, 原子 A 上四面体取向的 σ 轨道要求属于表示 A_1 和 T_2 的原子轨道. 因此 σ 和 π 这两组键都要求一组 T_2 轨道. 因为有两组 T_2 轨道可以采用, 各自都满足要求, 但是单纯在对称性的基础上, 对于哪一组轨道属于 σ 成键或 π 成键的问题不可能作出任何确定的划分. 然而, 可以考虑三种情况. 如果金属用纯 sp^3 杂化于 σ 成键, 则它可以用一组纯 d^5 于 π 成键. 在第二种极限情况下, 原子 A 用一组纯 sd^3 于 σ 成键而用 p^3d^2 于 π 成键. 最后, 还有整个中间范围的情况, 其中 σ 轨道是 sp^3 和 sd^3 这两种极限情况的混合, 而 π 轨道是 d^5 和 p^3d^2 这两种极限情况的混合(这种混合与前者互补). 仅从对称性考虑只能告诉我们有这些可能性.

8.5 杂化轨道作为原子轨道的线性组合

我们已经看到如何定性地回答这样的问题: 为了构成与一组相邻原子成 σ 键和/或成 π 键(或两种键)的杂化轨道要求中心原子 A 上的哪种原子轨道. 下面自然会引起一个问题, 即关于如何明确地写出每个杂化轨道的表示式, 以至可以说明每个原子轨道

对每个杂化轨道有多少贡献。在这一节中我们将解释如何系统地推导出这种表示式。

作为一个说明性的例子,我们将考虑平面型 AB_3 分子 (D_{3h} 对称性) 中的三个 σ 轨道的集合。我们早已看出 (第 205 页), 这要求 A_1' 和 E' 对称性型的原子轨道, 如果假定分子位于 xy 平面上 [图 8.10 (a)], 则 s, p_x, p_y 这一组轨道就满足这个要求。现在我们来求下列 ϕ_1, ϕ_2 和 ϕ_3 杂化轨道的 LCAO 表示式中的系数 c_{ij} :

$$\begin{aligned}\phi_1 &= c_{11}s + c_{12}p_x + c_{13}p_y \\ \phi_2 &= c_{21}s + c_{22}p_x + c_{23}p_y \\ \phi_3 &= c_{31}s + c_{32}p_x + c_{33}p_y\end{aligned}$$

计算这些系数的方法将用到一些即将要解释的道理。我们要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 (它们分别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

$$\begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix}$$

其中 \mathcal{D} 矩阵是 \mathcal{C} 矩阵的逆矩阵。因此, 决定 \mathcal{C} 矩阵元的一种方法是有了 \mathcal{D} 矩阵再取它的逆矩阵。取逆矩阵的方法本身是很简单的过程, 因为 \mathcal{C} 和 \mathcal{D} 是正交矩阵, 因此逆就是转置。

前面讨论的要点就是我们预先有一个写出 \mathcal{D} 矩阵的方法。 \mathcal{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

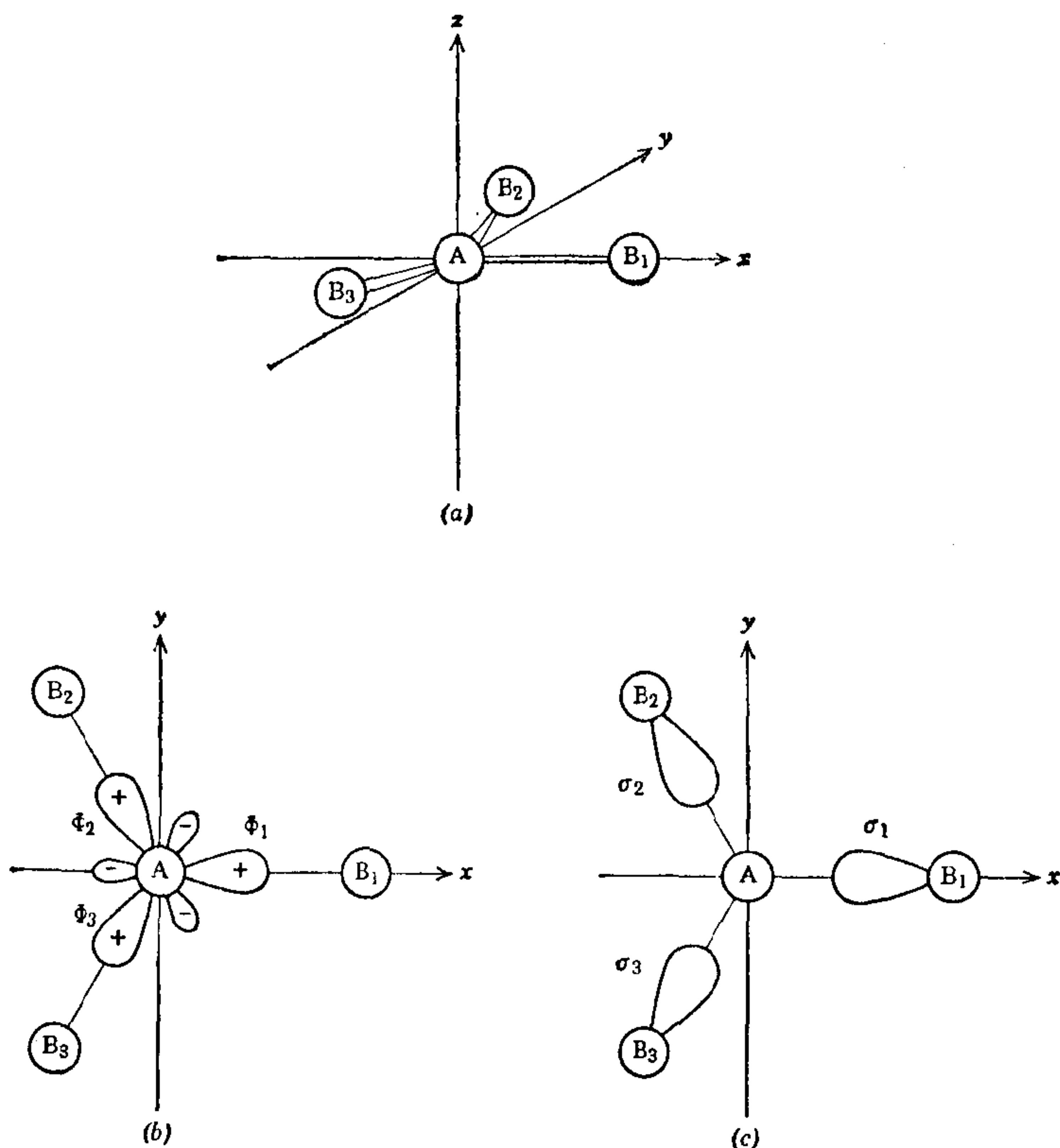


图 8.10 (a) AB_3 分子在笛卡尔坐标系中的取向; (b) 等价的杂化轨道的集合 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 ; (c) 在相邻原子上的等价 σ 轨道集合 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$

轨道对称性的线性组合的变换关系, 后者又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, 投影算符可以作出这种符合对称性的线性组合. 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 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 \mathcal{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. 从相邻原子上等价轨道的集合形成 SALC. 如上面所注意

到的,并在图 8.10 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,因为它们的对称性应相同。根据两个理由我们选取相邻原子上的轨道。首先,对它们应用投影算符的方法与在前面第六章中已解释过的方法完全相同。其次,在这一章的后面我们要进一步应用 SALC。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

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

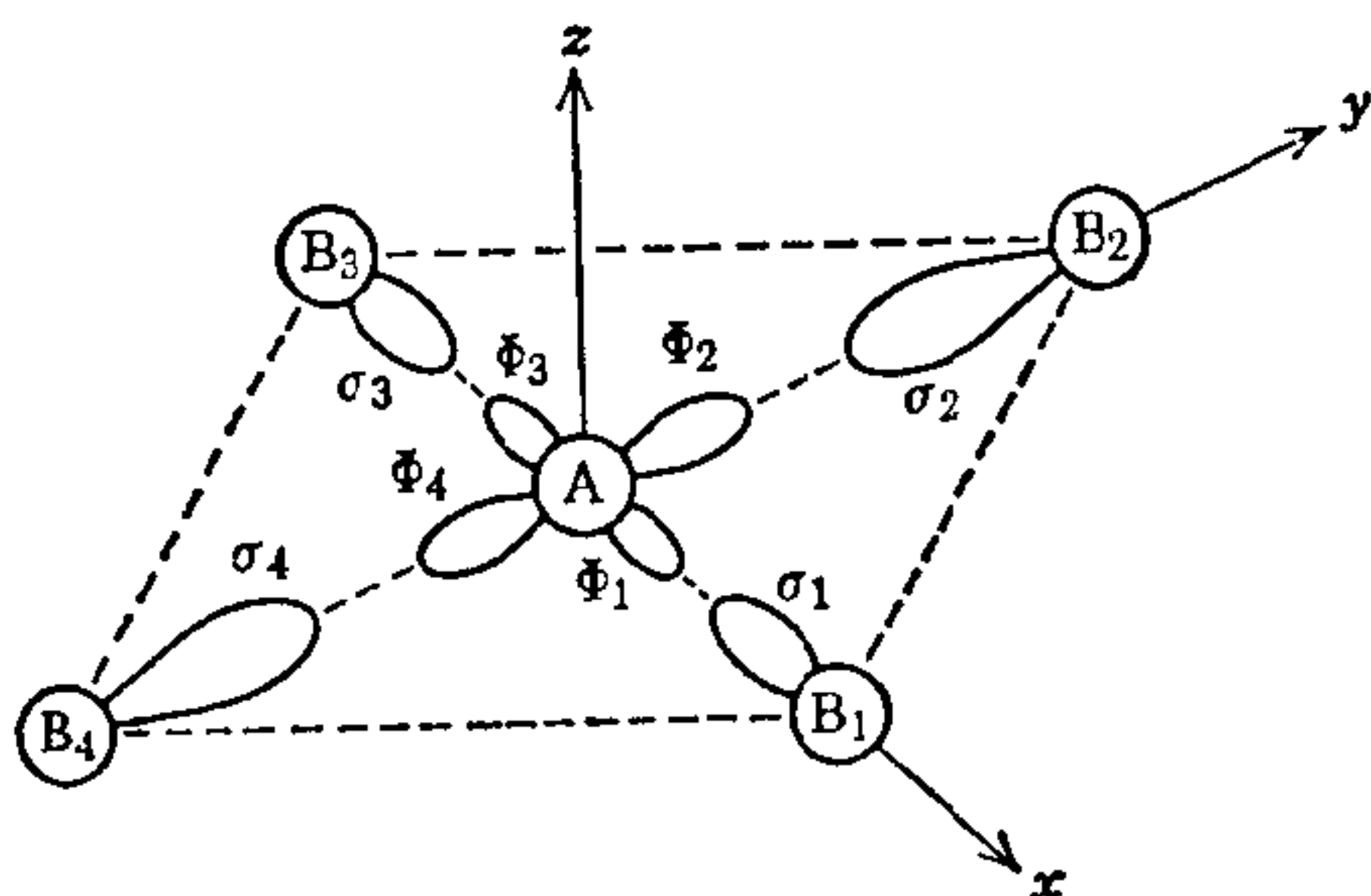
该矩阵的逆矩阵(即上式的转置)是

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

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)以产生杂化轨道。因此得出

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1/\sqrt{3})s + (2/\sqrt{6})p_x & = \phi_1 \\ (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x + (1/\sqrt{2})p_y & = \phi_2 \\ (1/\sqrt{3})s - (1/\sqrt{6})p_x - (1/\sqrt{2})p_y & = \phi_3 \end{bmatrix}$$

作为第二个例子(只作提纲性的介绍)我们取具有 D_{4h} 对称性的平面型 AB_4 分子中的 A—B σ 键。坐标轴和标号如下:



早已求出了(第 205 页)杂化轨道的表示为

$$\Gamma_{\sigma} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

而原子 A 上合适的原子轨道集合如下:

$$A_{1g}: s$$

$$B_{1g}: d_{x^2-y^2}$$

$$E_u: p_x, p_y$$

现在可以按三个步骤构成它们的正确线性组合.

1. 形成 SALC. 纯 C_4 转动对称性就足够了, 用它得到

$$\psi_A = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\psi_B = \frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\psi_{E_a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\psi_{E_b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4)$$

2. 写出系数的矩阵并变成逆矩阵

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

3. 将逆矩阵应用于原子轨道的列向量

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ d_{x^2-y^2} \\ p_z \\ p_y \end{bmatrix} =$$

$$\frac{1}{2} (s + d_{x^2-y^2} + \sqrt{2} p_x) = \phi_1$$

$$\frac{1}{2} (s - d_{x^2-y^2} + \sqrt{2} p_y) = \phi_2$$

$$\frac{1}{2} (s + d_{x^2-y^2} - \sqrt{2} p_x) = \phi_3$$

$$\frac{1}{2} (s - d_{x^2-y^2} - \sqrt{2} p_y) = \phi_4$$

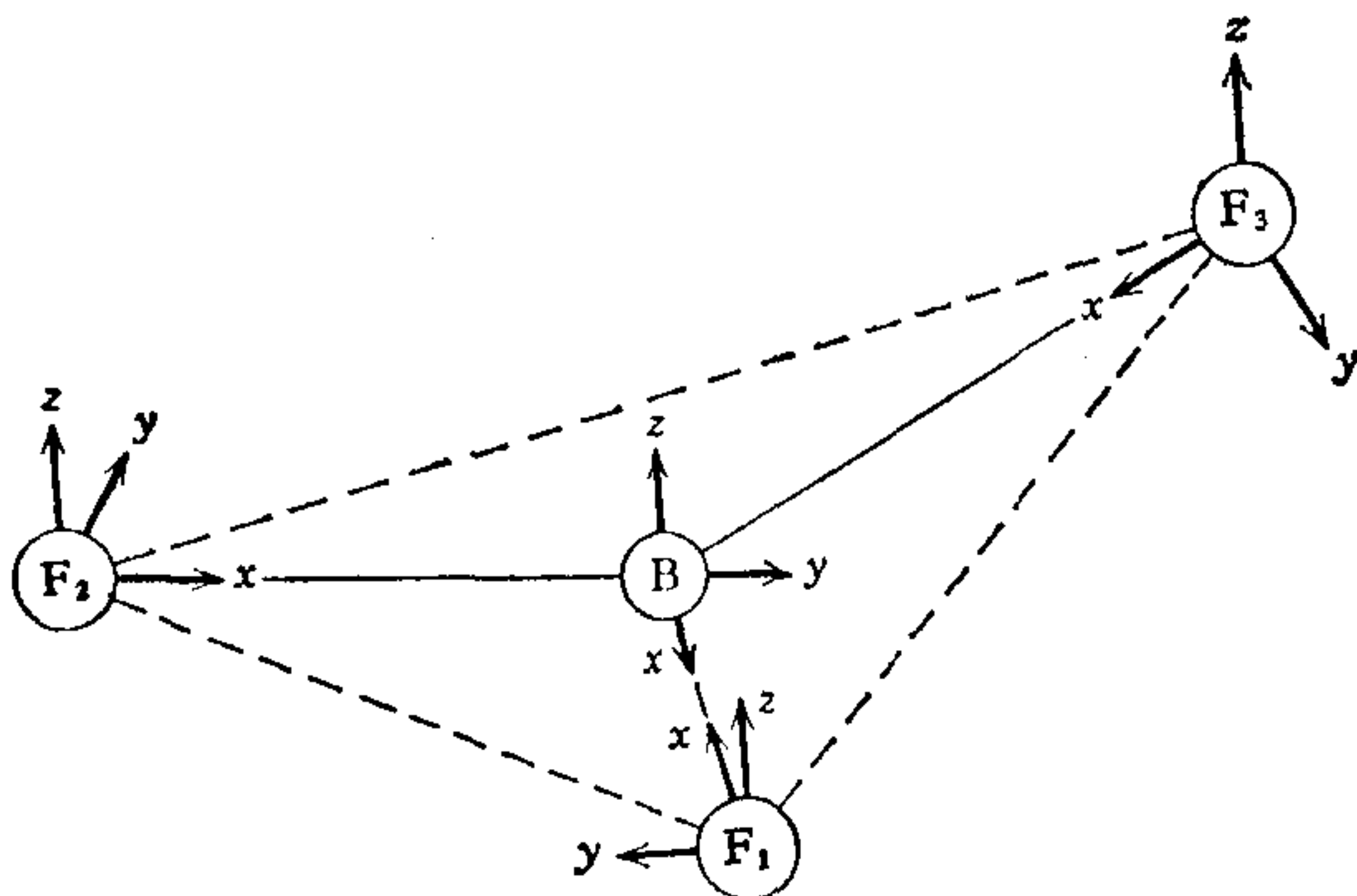
8.6 AB_n 型分子的分子轨道理论

如同在其他的 LCAO-MO 处理中一样,我们从原子轨道的基集合开始.对于一个 AB_n 型分子,这组基一般取包括每个原子上的所有价层轨道,因为充满的、位置低的内轨道或者空的、位置高的外轨道的影响比较小.例如,处理 BF₃ 时,我们一般只考虑四个原子中每个原子上的 2s 和 2p 轨道,得出了十六个轨道的一基集合.

BF₃ 问题的久期方程必须包括一个十六阶的行列式;因此要求进行对称性分解以使问题简化,并清楚地了解其成键情况.为了达到最大的对称分解,要有五步手续.第一,把这基集合分为两部分,一部分是单一中心原子 A 上价层轨道;另一部分由相邻原子上的轨道所组成.第二,在相邻原子组上的轨道按等价轨道集合的分类(由对称操作彼此交换的轨道称为等价轨道).第三,将第二步所求得每一集合轨道作为表示的基,再将这个表示分解成它

所属的不可约表示。第四，把基集合轨道线性组合成为对应于第三步所求得的不可约表示的 SALC。第五，将中心原子的价层轨道按照以它们为基的不可约表示分类。这样，久期行列式会分解成几块，每块包含了 A 原子轨道和 B 原子轨道组成的 SALC（它们都属于一个不可约表示），现在用 BF_3 为例来说明这种建造久期行列式的方法。

步骤 1 中心硼原子有四个基轨道 s^B, p_x^B, p_y^B, p_z^B ，每个氟原子也有四个轨道 $s^{F_1}, p_x^{F_1}, p_y^{F_1}, p_z^{F_1}, s^{F_2}, p_x^{F_2}, \dots, p_y^{F_3}, p_z^{F_3}$ 。这些基轨道的排列由下图所示的坐标轴确定。



步骤 2 BF_3 分子的对称性是 D_{3h} 。可以看出，这个群中的操作只交换以下四组基中的轨道而总不会交换不同组的轨道：

- (1) $s^{F_1}, s^{F_2}, s^{F_3}$ ($s\sigma$ 轨道)
- (2) $p_x^{F_1}, p_x^{F_2}, p_x^{F_3}$ ($p\sigma$ 轨道)
- (3) $p_y^{F_1}, p_y^{F_2}, p_y^{F_3}$ ($\parallel p\pi$ 轨道)
- (4) $p_z^{F_1}, p_z^{F_2}, p_z^{F_3}$ ($\perp p\pi$ 轨道)

步骤 3 上面的每一集合得出一个可约表示，它们约化如下：

$$\Gamma_{s\sigma} = A'_1 + E'$$

$$\Gamma_{p\sigma} = A'_1 + E'$$

$$\Gamma_{\parallel p\pi} = A'_2 + E'$$

$$\Gamma_{\perp p\pi} = A''_2 + E''$$

步骤 4 应用投影算符以构成 SALC 时，如在 6.3 节中所解

释的, 比较快的方法是用单轴纯转动子群 C_3 , 在那里构成了和此地所包含的三个 $\perp p\pi$ 轨道 (p_z 轨道) 相同的 SALC 轨道集合. 可以用同样的方法构成其他轨道集合的 SALC. 的确, 稍微思考一下就可以看出, 在每种情况下它们都有相同的形式, 因此, 有

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$\phi_{Ea} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$\phi_{Eb} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3)$$

其中 A 代表 A'_1 , A'_2 或 A''_2 , E 代表 E' 或 E'' , 而 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 表示氟原子上相应的原子轨道集合.

步骤 5 考察 D_{3h} 特征标表我们求得中心硼原子的价层轨道的变换性质如下:

$$A'_1: s^B$$

$$A''_2: p_z^B$$

$$E': p_x^B, p_y^B$$

可以看出, 久期方程可以分解为以下几个块:

$$A'_1 \text{ 块 } (3 \times 3): \psi_A^{s\sigma}, \psi_A^{p\sigma}, s^B$$

$$A'_2 \text{ 块 } (1 \times 1): \psi_A^{\parallel p\pi}$$

$$\text{两个 } E' \text{ 块 } (4 \times 4): \psi_{Ea}^{s\sigma}, \psi_{Ea}^{p\sigma}, \psi_{Ea}^{\parallel p\pi}, p_x^B$$

$$\psi_{Eb}^{s\sigma}, \psi_{Eb}^{p\sigma}, \psi_{Eb}^{\parallel p\pi}, p_y^B$$

$$A''_2 \text{ 块 } (2 \times 2): \psi_A^{\perp p\pi}, p_z^B$$

$$\text{两个 } E'' \text{ 块 } (1 \times 1): \psi_{Ea}^{\perp p\pi}$$

$$\psi_{Eb}^{\perp p\pi}$$

这是只从对称性考虑就可得到的结果. 为了得到分子轨道的能量, 我们现在要求解下面的久期方程:

$$A'_1: \begin{vmatrix} H_{s^B, s^B} - E & H_{s^B, s\sigma} & H_{s^B, p\sigma} \\ H_{s^B, s\sigma} & H_{s\sigma, s\sigma} - E & H_{s\sigma, p\sigma} \\ H_{s^B, p\sigma} & H_{s\sigma, p\sigma} & H_{p\sigma, p\sigma} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$A_2: E = H_{\parallel p\pi, \parallel p\pi}$$

$$E': \begin{vmatrix} H_{p_x^B, p_x^B} - E & H_{p_x^B, s\sigma} & H_{p_x^B, p\sigma} & H_{p_x^B, \parallel p\pi} \\ H_{p_x^B, s\sigma} & H_{s\sigma, s\sigma} - E & H_{s\sigma, p\sigma} & H_{s\sigma, \parallel p\pi} \\ H_{p_x^B, p\sigma} & H_{s\sigma, p\sigma} & H_{p\sigma, p\sigma} - E & H_{p\sigma, \parallel p\pi} \\ H_{p_x^B, \parallel p\pi} & H_{s\sigma, \parallel p\pi} & H_{p\sigma, \parallel p\pi} & H_{\parallel p\pi, \parallel p\pi} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$A_2'': \begin{vmatrix} H_{p_z^B, p_z^B} - E & H_{p_z^B, \perp p\pi} \\ H_{p_z^B, \perp p\pi} & H_{\perp p\pi, \perp p\pi} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E'': E = H_{\perp p\pi, \perp p\pi}$$

因此总共只要计算 21 个不同的矩阵元，而不要计算 $(16^2 + 16)/2 = 136$ 个矩阵元（如果没有对称性分解时的数目）。显然这就节约了很多时间和精力，但是即使计算 21 个矩阵元也是艰苦的，其程度和所要求的精确度有关。

可以用各种不同的近似方案计算矩阵元。比较粗略的方法是令非键合原子上的轨道重叠等于零。在目前情况下这将再同时消去四个不同的矩阵元，即

$$A_1 \text{ 块: } \int \phi_A^{i\sigma} \mathcal{H} \phi_A^{j\sigma} d\tau$$

$$E' \text{ 块: } \int \phi_E^{i\sigma} \mathcal{H} \phi_E^{j\sigma} d\tau$$

$$\int \phi_E^{i\sigma} \mathcal{H} \phi_E^{j p\pi} d\tau$$

$$\int \phi_E^{i\sigma} \mathcal{H} \phi_E^{j p\pi} d\tau$$

当即使不能任意地令矩阵元等于零时，也可以用半经验的规则计算它们。这种最常见的规律（它可能采取略为不同的形式或作了某些微小的“改进”）是：

1. 每个对角矩阵元直接与组成所述 SALC 的原子轨道的“光谱”能量有关系（无论在求 SALC 时，考虑或没有考虑到重叠积分）。

2. 使非对角矩阵元以某种直接的或设想的方式正比于重叠积分。

图 8.11 表示根据上述两个经验规则计算的 BF_3 轨道能级图。在附录 VI 中给出了这种计算的一些细节。

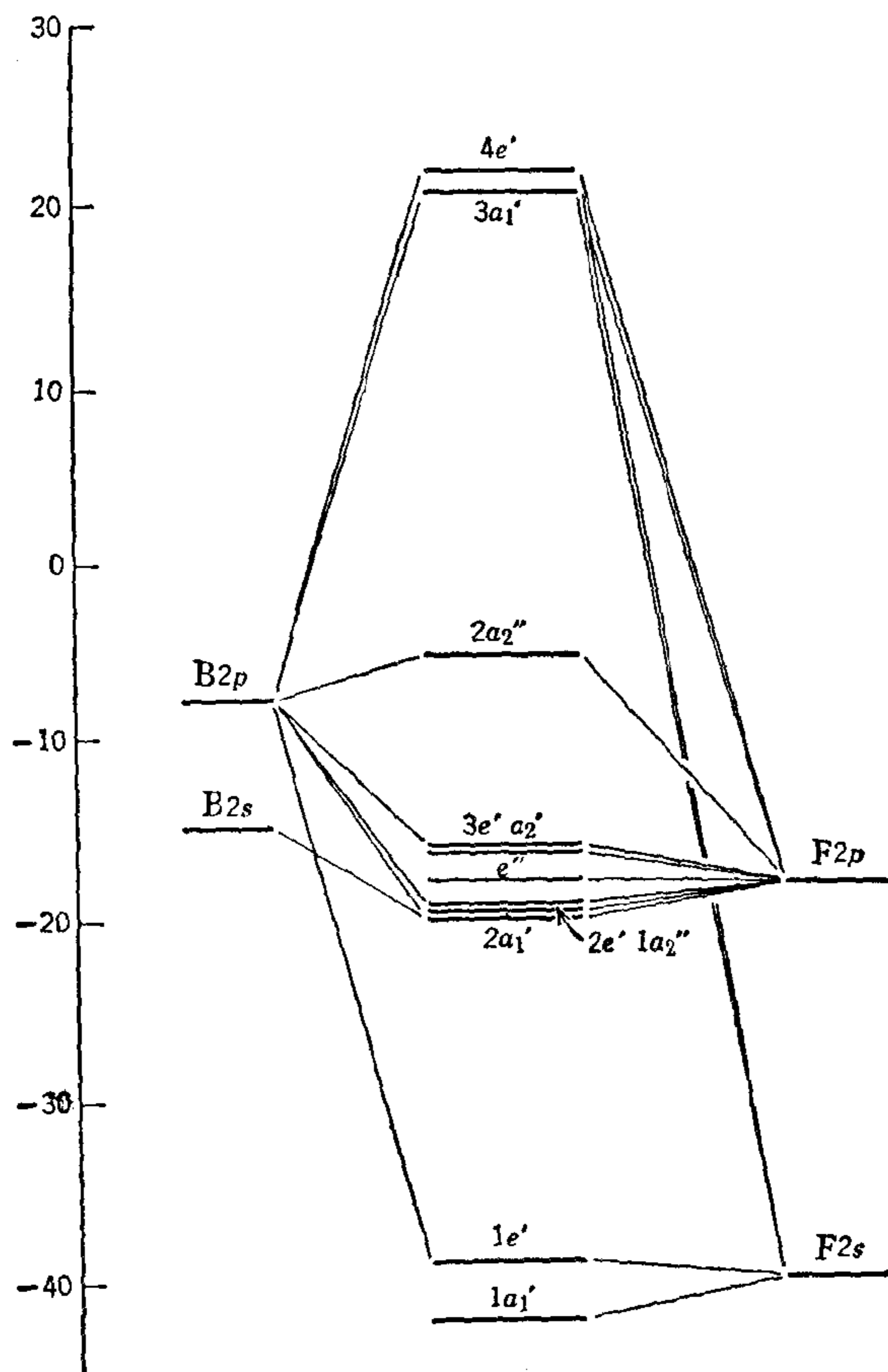


图 8.11 根据简单的“改进的休克尔”法计算得到 BF_3 的轨道能级图(参考附录 VI) 考虑的 24 个电子(忽略 $1s$ 电子)恰恰充满至 $3e'$ 分子轨道

最后要提醒一下，我们的计算只考虑了单电子轨道。它没有明显地考虑电子的交换或电子间的排斥作用，而这两者对电子组态的真实总能量有很大的贡献。在经验的方案中，默认这些效应主要是通过选择非对角矩阵元数值的方式考虑进去了。整个的这

种方法肯定是一种“过分的近似”，因而其结果在细节方面是不够严格的。

8.7 分子轨道和杂化处理的关系

细心地研究本章的前几节无疑地可以体会到杂化处理和分子轨道处理是紧密相关的，因为它们都依靠分子的对称性。本节的目的是直接说明它们之间的关系。BF₃分子可作为一个合适的例子。

首先考虑σ键。杂化方法强调了三个B—F键的等价性，并且明确陈述了中心原子的s特征和p特征；但是它并没有提供任何直接计算键能的方法。分子轨道理论处理只含蓄地描述了三个B—Fσ键相互作用是等价的，并且以正确的比例指定了中心原子s轨道和p轨道的贡献；但是它提供了一个直接计算相互作用能的方法。

在杂化方法中我们设想三个电子对形成等价的定域σ键。还有其他三个电子对占据氟原子的σ轨道，它们指向离开中心硼原子的方向(虽然直到目前还没有说到这一点)。一个更精确地指定六个电子对如何分配的直观而常用的方法是假定每个氟原子形成sp杂化轨道，其中一个指向硼原子而另一个离开硼原子。前面的每个杂化轨道和硼原子的sp²杂化轨道之一重叠，而一对电子则定域在重叠区域而形成一个σ键。指向离开硼原子的各sp杂化轨道则包含了“孤对”电子。

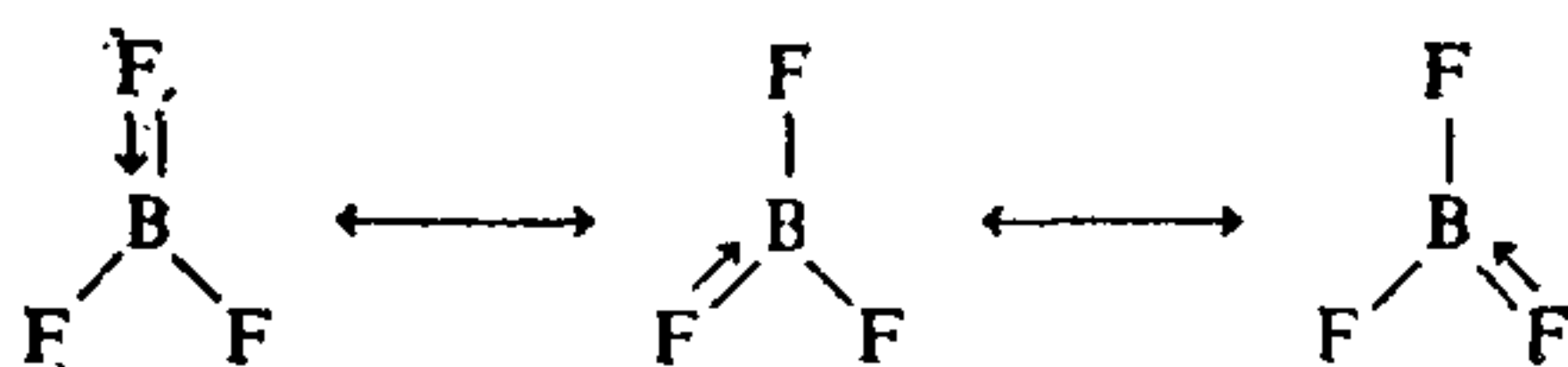
如图8.11所示，由s^B，p_x^B，p_y^B，s^{F1}，s^{F2}，s^{F3}，p_x^{F1}，p_x^{F2}和p_x^{F3}轨道(即和前节中讨论的、作为定域σ键和定域σ“孤对”的同一组轨道)得到A₁'和E'分子轨道。可以看出，一个A₁'和一个E'分子轨道是强烈成键的，并被三个电子对所占据。它们相当于杂化图式中的三对定域σ成键电子。因此有三个近乎非键的电子对占据其次的A₁'和E'轨道。它们相当于杂化图式中的孤对电子。

刚才所述的对应关系表明：尽管杂化处理和分子轨道处理的起点不同，以及对成键的构思方式不一致，最终定性地说明同一件

事情。它们正是用不同的方式说明情况，为了一定的目的它们各有优点。杂化方法在概念上简单，并直接强调了键的等价性。分子轨道处理更有灵活性，并且提供了进行计算的方法。

再转到 BF_3 中的 π 成键，首先注意到，分子轨道法说明，实际上不可能有平面内 π 成键。氟原子上的平面内 π 轨道集合 ($p_{y^1}^F$, $p_{y^2}^F$ 及 $p_{y^3}^F$ 轨道) 形成属于 A_2' 和 E' 表示的 SALC。硼原子没有 A_2' 对称性的价层轨道，但它具有 E' 对称性的 p_x 和 p_y 轨道，它们和氟的 s 和 p_x 轨道比和氟的 p_y 轨道重叠得还好。导致图 8.11 的一些计算支持这个结论。杂化处理当然也得到同样的结果，因为，假定 s^B , p_x^B 和 p_y^B 完全用于形成 σ 杂化，没有多余的平面内轨道去形成 π 键。然而，应该强调，两种方法都没有严格地排斥平面内的 π 相互作用；只是假定或指出了 σ 成键是突出的。

最后，我们讨论平面外的或 \perp 的 π 成键。在价键方法中，第一步假定 sp^2 杂化只保留了一个中心原子轨道 p_z^B 。它和任何一个 p_z^F 轨道的重叠具有同样的可能性，因此必须借助于共振杂化的概念。如下图所示的三个等价结构之间的共振使得每个 $\text{B}\cdots\text{F}$ 键平均具有三分之一一个 π 键：



由于一组 $\perp p\pi$ 轨道 ($p_{z^1}^F$, $p_{z^2}^F$ 和 $p_{z^3}^F$) 形成对称性 A_2'' 和 E'' 的 SALC 的事实，分子轨道法得到同样的结论。由于在硼原子上没有后一种对称性的轨道，所以 E'' 的 SALC 本身是一对简并的非键分子轨道。 A_2'' 的 SALC 和具有 A_2'' 对称性的 p_z^B 轨道相互作用而形成一个成键的和一個反键的 $\perp\pi$ 分子轨道 (三个氟原子的 p_z 轨道对它贡献)。)

最后，还有一点要加以比较。分子轨道在描述分子基态电子结构时基本上与用杂化概念的价键处理所作的描述相同，在定性方面并不更优越。但当涉及包含激发态的光谱或其他现象时，则

分子轨道法一般具有明显定性上的优点,因为价键理论并不明确地考虑任何空的轨道,所以排除了所有的反键轨道,并且经常还排除了某些非键轨道. 然而,分子轨道理论明显地考虑了所有可以从基集合形成的轨道,无论它是成键的、非键的或反键的,充满的还是空着的.

8.8 正八面体和四面体分子的分子轨道

正八面体 AB_6 和正四面体 AB_4 分子或络离子具有特殊的重要性,因为它们普遍存在(特别在过渡金属化学中),还由于它们可以作为讨论很多较低对称性分子和络离子的原型. 这里我们以总结的形式介绍在各种情况下引出分子轨道计算的对称性分析. 其步骤和在 8.6 节中以 BF_3 为例所解释的五个步骤相同. 对于学生来说,验证其中每一步的结果是一个很有用的习题.

八面体 AB_6

步骤 1 假定中心原子 A 的价层中有 s , p 和 d 轨道,而 B 原子的价层中有 s 和 p 轨道. 因此在基集合中共有三十三三个轨道,九个是中心原子的,而二十四是六个等价 B 原子组的.

步骤 2 对称性是 O_h . 这个群的操作把配位原子轨道分成三个集合,我们再利用图 8.12 以定义原子标号和定位坐标.

集合 1: 六个 s 轨道

集合 2: 六个 p_z 轨道

集合 3: 十二个 p_x 和 p_y 轨道

步骤 3 由上面各集合得出的各可约表示可以分别约化为

$$\text{集合 1: } \Gamma_{s\sigma} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\text{集合 2: } \Gamma_{p\sigma} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\text{集合 3: } \Gamma_{p\pi} = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

步骤 4 在当前情况下导出完全的 SALC 并不简单,这是由于简并性和由于这样的事实: 不存在一个纯转动子群,能将所有的轨道分解成不同组的复数、一维表示. 然而,稍加考虑就可以说明

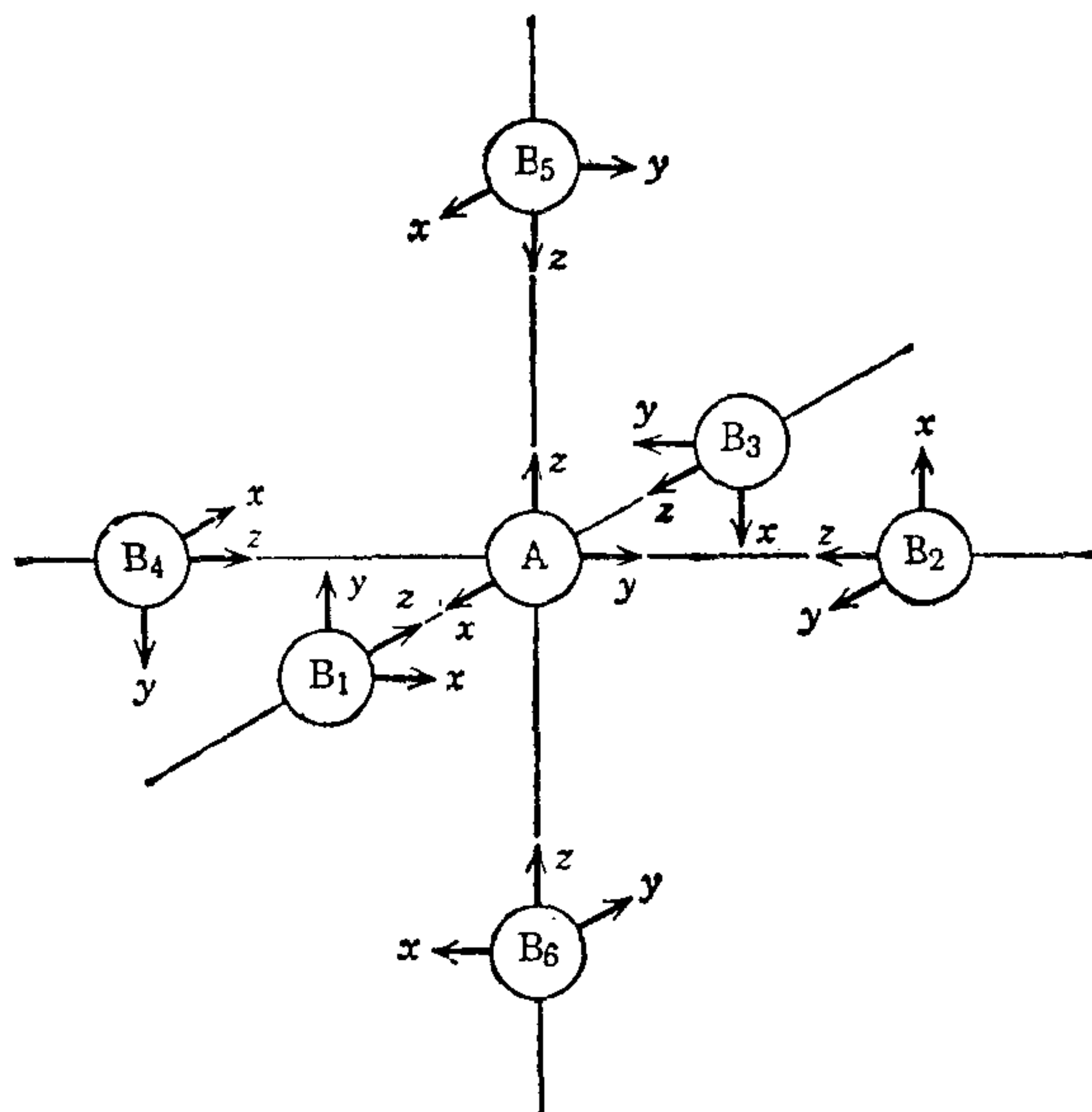


图 8.12 八面体 AB_6 分子或络离子的坐标系

从头开始作是不明智的, 因为形成所有的 SALC 要作很多计算. 我们将从步骤 5 开始着眼, 从而只看与价层轨道有关的一些表示, 因为只有对这些表示, A—B 相互作用才是可能的, 而且就一般目的而言也只需要知道这些.

步骤 5 察看 O_h 特征标表就可以直接得到 s , p 和 d 轨道所属的表示如下:

$$\begin{aligned}
 s: & A_{1g} \\
 d_{x^2-y^2}, d_{z^2}: & E_g \\
 p_x, p_y, p_z: & T_{1u} \\
 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}: & T_{2g}
 \end{aligned}$$

回到步骤 4 我们只构成要用到的 SALC. 可以用投影算符的方法系统地构成 A_{1g} 的 SALC:

$$\psi_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6), \phi_i = s^i \text{ 或 } p^i$$

这时最简单的过程是通过察看,把配位体的基轨道(对各集合分别取用)组合成所要求的 E_g , T_{1u} 和 T_{2g} 轨道,使得它们一个基对一个基地和相互作用的中心原子轨道相配. 例如,由 $\phi_1 - \phi_3$, $\phi_2 - \phi_4$ 和 $\phi_5 - \phi_6$ 组成 s_σ 和 p_σ 的 T_{1u} 集合以分别和中心原子的 p_x , p_y 和 p_z 轨道相配. 按这种方式进行并将 SALC 归一化,我们得到

$$\psi_{E_g} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_5 + 2\phi_6 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \\ \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \end{array} \right\} \text{相配} \left\{ \begin{array}{l} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{array} \right\}$$

$$\psi_{T_{1u}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_3) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_5 - \phi_6) \end{array} \right\} \text{相配} \left\{ \begin{array}{l} p_x \\ p_y \\ p_z \end{array} \right\}$$

$$\psi_{T_{2g}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} (p_y^1 + p_x^5 + p_x^3 + p_y^6) \\ \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^5 + p_y^4 + p_x^6) \\ \frac{1}{2} (p_x^1 + p_y^2 + p_y^3 + p_x^4) \end{array} \right\} \text{相配} \left\{ \begin{array}{l} d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{xy} \end{array} \right\}$$

略去了由 p_π 轨道组成的 T_{1u} SALC, 因为通常的计算表明,中心原子的 p 轨道和它们的相互作用比和由 σ 型配位体轨道组成的 T_{1u} SALC 的相互作用弱.

在图 8.13 中表示出通常类型的近似分子轨道图. 显然,其细节与各种原子轨道的相对能量有关;图解说明了正常氧化态(即 +2 或 +3)的第一过渡系中心原子和象氟或氧这类轻的配位原子间的典型关系.

四面体 AB_4

步骤 1 中心原子还是用 s , p 和 d 轨道,而每个 B 原子用 s

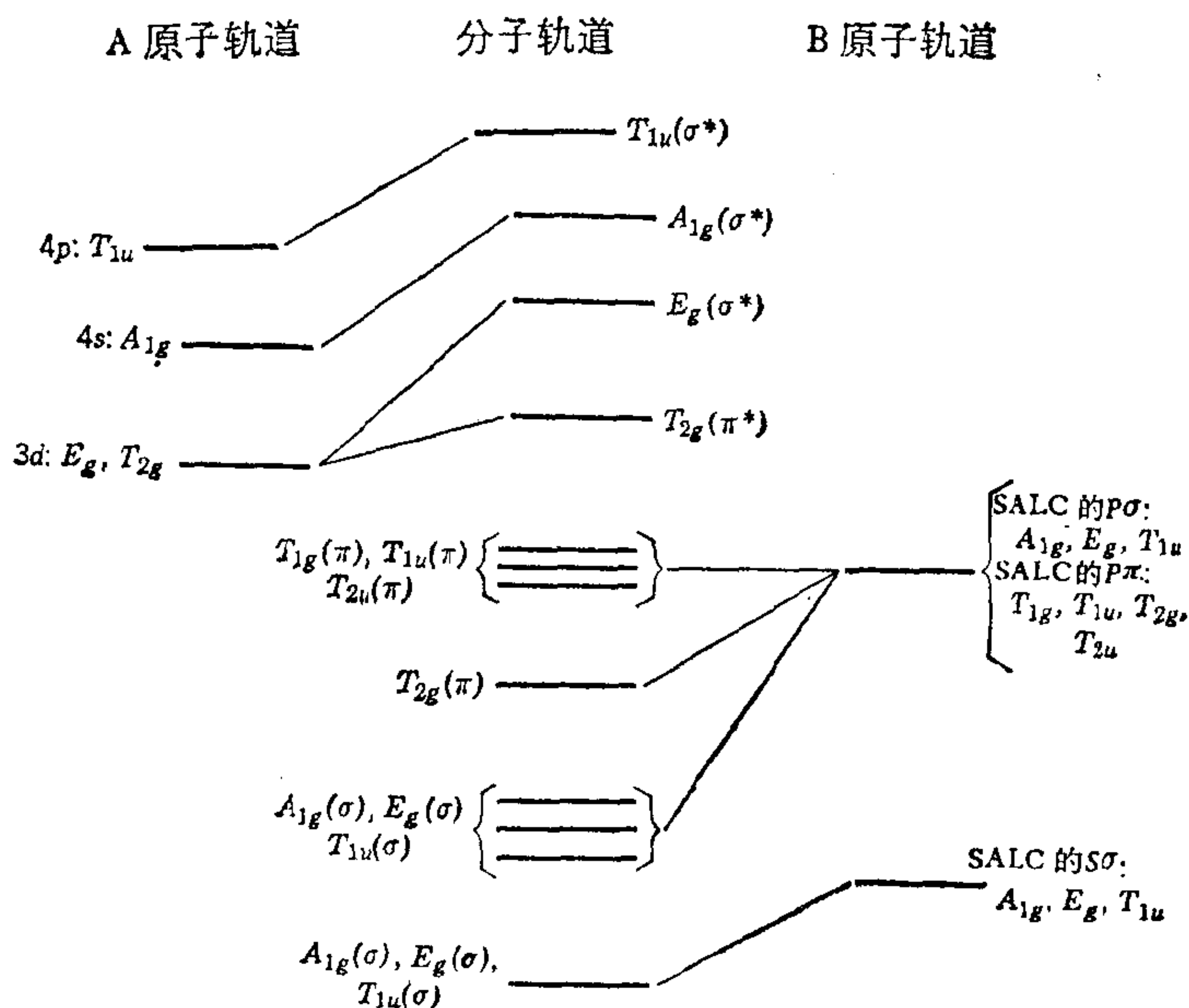


图 8.13 八面体 AB_6 分子或离子的近似分子轨道图(其中 A 是 +2 或 +3 价第一过渡系离子而 B 是 F, O 或 Cl 原子)

和 $p\sigma$ -型轨道和两个 $p\pi$ 轨道, 得到二十五个轨道的基集合. 它们用图 8.14 来确定.

步骤 2 T_d 群的操作将配位原子轨道分为下列集合:

- 集合 1: 四个 $s\sigma$ 轨道
- 集合 2: 四个 $p\sigma$ 轨道
- 集合 3: 八个 π 轨道

步骤 3 各组的表示是

$$\text{集合 1, 2: } \Gamma_\sigma = A_1 + T_2$$

$$\text{集合 3: } \Gamma_\pi = E + T_1 + T_2$$

步骤 4 各 SALC 为

$$\psi_{A_1} = \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \text{ 相配 } s^A, \text{ 其中 } \phi_i = p_z^i \text{ 或 } s^i$$

$$\psi_E = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} (p_x^1 - p_x^2 - p_x^3 + p_x^4) \\ \frac{1}{2} (p_x^1 - p_y^2 - p_y^3 + p_y^4) \end{array} \right\} \text{相配} \left\{ \begin{array}{l} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{array} \right\}$$

$$\psi_{T_2(\sigma)} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \\ \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \\ \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4) \end{array} \right\} \text{相配} \left\{ \begin{array}{l} p_x \\ p_y \\ p_z \end{array} \right\}$$

$$\psi_{T_2(\pi)} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4} (p_x^1 + p_x^2 - p_x^3 - p_x^4) \\ \quad + \frac{\sqrt{3}}{4} (-p_y^1 - p_y^2 + p_y^3 + p_y^4) \\ \frac{1}{4} (p_x^1 - p_x^2 + p_x^3 - p_x^4) \\ \quad + \frac{\sqrt{3}}{4} (p_y^1 - p_y^2 + p_y^3 - p_y^4) \\ - \frac{1}{2} (p_x^1 + p_x^2 + p_x^3 + p_x^4) \end{array} \right\} \text{相配} \left\{ \begin{array}{l} d_{yz} \\ d_{xz} \\ d_{xy} \end{array} \right\}$$

步骤 5 中心原子的价层轨道属于下列表示:

$$\begin{aligned} s &: A_1 \\ d_{z^2}, d_{x^2-y^2} &: E \\ p_x, p_y, p_z &: T_2 \\ d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} &: T_2 \end{aligned}$$

图 8.15 给出了根据第一过渡系 M^{2+} 离子和 Cl^- 离子的典型参数所得到的能级图。

8.9 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象 $(C_5H_5)_2Fe$ 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

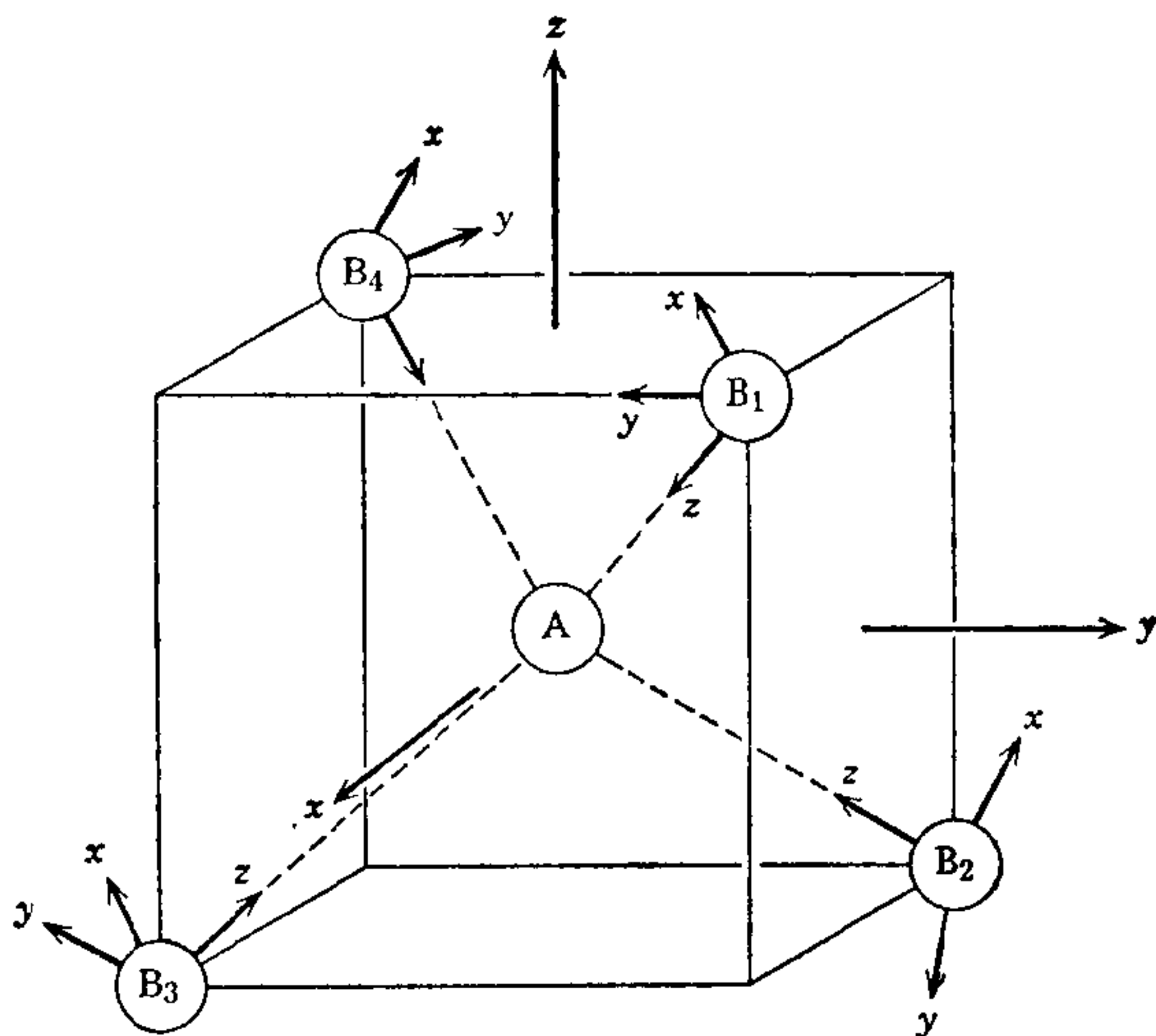


图 8.14 四面体 AB_4 分子或络离子的坐标系(每个 B 原子的 x 向量位于包含原子 A 的 z 轴的平面内)

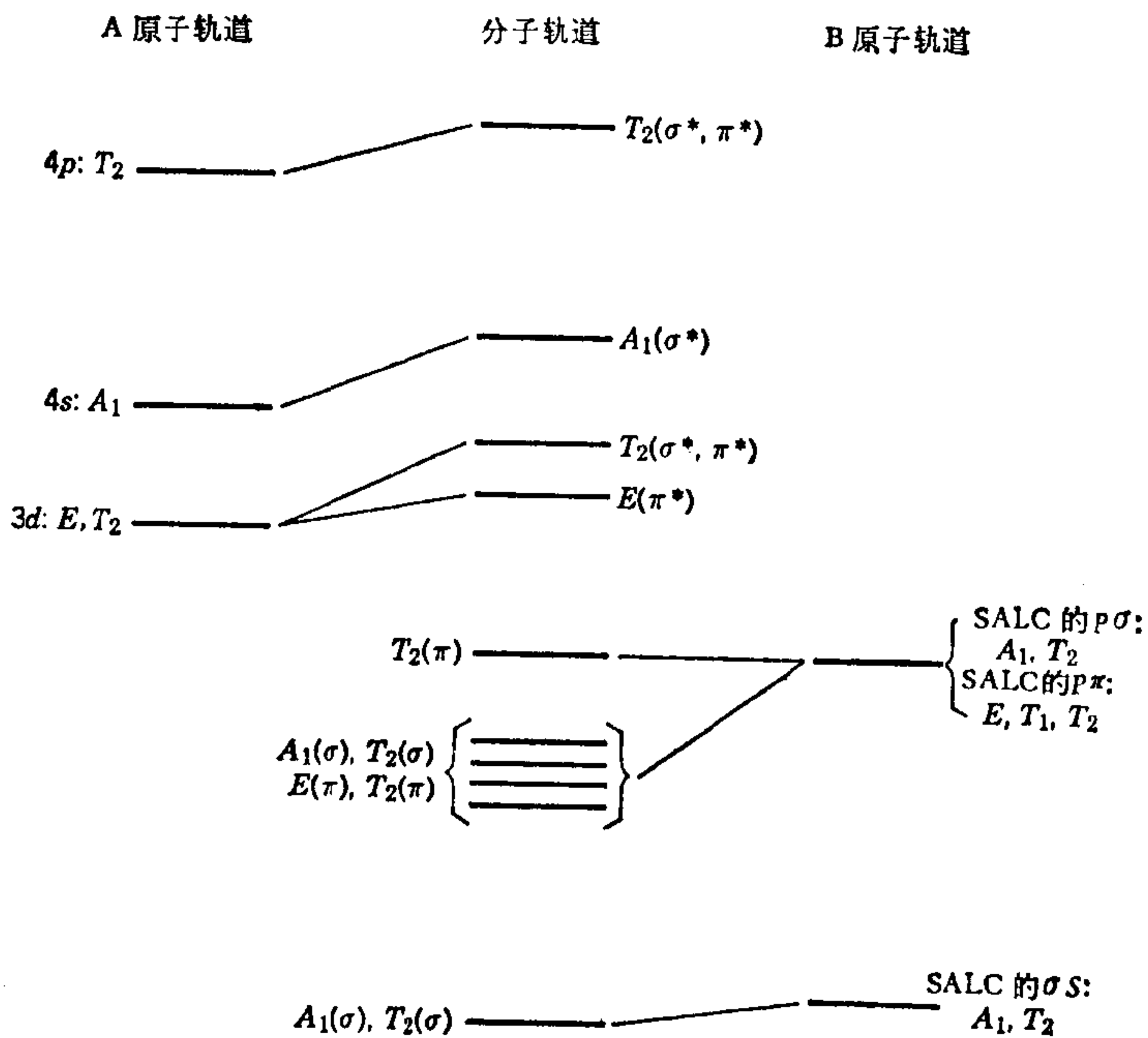


图 8.15 四面体 AB_4 分子或络离子的近似分子轨道图(其中 A 是 +2 价的第一过渡系离子而 B 为 O 或 Cl 原子)

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包括所有这类化合物，其中至少有一个象 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在环的 n 重对称轴上，因而等价地与环中所有碳原子结合。因此，除了上面所说的高对称的分子外，这个名词也涉及象 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，以及象 $(C_5H_5)(C_7H_7)V$ 和 $(C_5H_5)(C_6H_6)Mn$ 这种混合环体系。应该注意到，也有象 $(C_5H_5)_2MoH_2$ 这种化合物，虽然认为其中金属-环成键对于环的对称轴仍然是对称的，但是其中两个环并不严格平行。这时的成键实质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(与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情况的清楚而又重要的例子：络离子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。

利用二茂铁作为一个例子，我们可以说明这类分子的分子轨道处理中的所有基本概念。因此，我们首先详细地处理二茂铁，再简短地总结一下这个方法对几个其他例子的应用。

二茂铁

基本的思路是构成两个 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}^{1D} 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

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比较小 (≤ 1 千卡/克分子)，后者可能更稳定 [参看 R. K. Bohn and A. Haaland, *J. Organomet. Chem.*, **5** 470 (1966)]。对于成键的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。

道成整个分子的分子轨道。和早期对 AB_n 分子所作处理的主要差别是由于它们之间的各种相邻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，再按照对配位原子群（这时指环 C_5H_5 ）所建立的定域分子轨道来处理 $A \cdots B$ 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。

为了构成适当的 $p\pi$ 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构成了在属于 C_5 群的转动下正确变换的 LCAO-MO（参看 140 页）。它们是 A ， E_1 和 E_2 对称性。由取向与在二茂铁分子中取向相同的两个环所提供十个 $p\pi$ 轨道集合产生的 D_{5d} 表示如下：

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。把每个环的已有轨道作适当的线性组合可以较容易地写出它们的表示式。为此我们要涉及如图 8.16 所示标号的环和轨道。这里非常重要注意到，我们选择了 $p\pi$ 轨道的方向，使得它们的正“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。

参看 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：

$$\phi(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(A) + \phi_2(A)]$$

其中我们用下标 1 和 2 标记所涉及的环。也容易看出，这样所得到的 $\phi(A_{1g})$ 满足所有其他对称性要求。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

$$\phi(A_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(A) - \phi_2(A)]$$

同样,简单的验证表明这个 $\phi(A_{2u})$ 轨道满足 A_{2u} 表示的所有对称性要求。

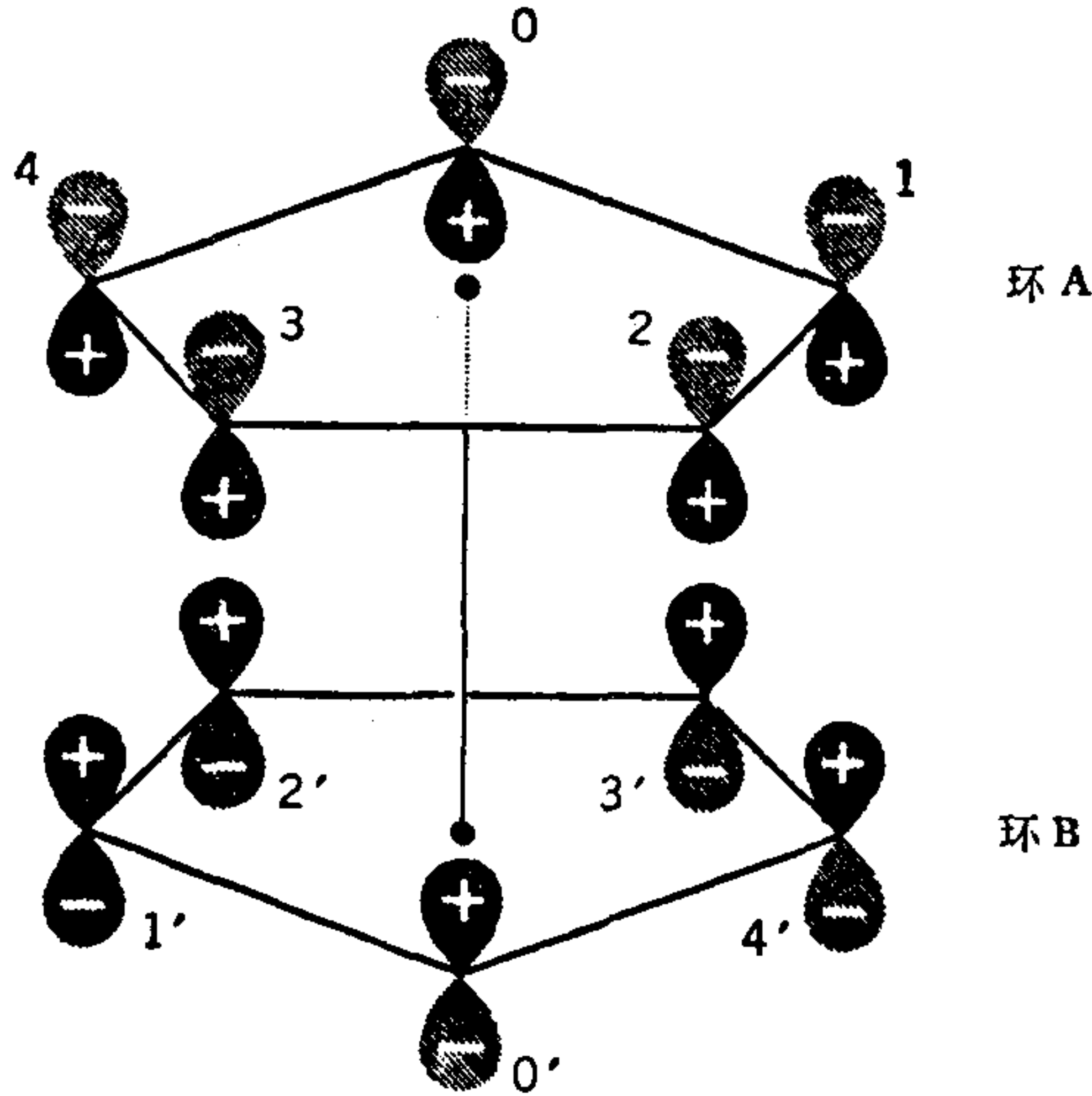


图 8.16 两个环上的 $p\pi$ 轨道(用以构成一个二茂基金属化合物的分子轨道)示意图

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

$$\begin{cases} \phi(E_{1g}a) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(E_1a) + \phi_2(E_1a)] \\ \phi(E_{1g}b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(E_1b) + \phi_2(E_1b)] \\ \phi(E_{1u}a) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(E_1a) - \phi_2(E_1a)] \\ \phi(E_{1u}b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(E_1b) - \phi_2(E_1b)] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \phi(E_{2g}a) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(E_{2a}) + \phi_2(E_{2a})] \\ \phi(E_{2g}b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(E_{2b}) + \phi_2(E_{2b})] \\ \phi(E_{2u}a) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(E_{2a}) - \phi_2(E_{2a})] \\ \phi(E_{2u}b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(E_{2b}) - \phi_2(E_{2b})] \end{cases}$$

对于金属原子 Fe, 价层轨道是五个 $3d$ 轨道, 一个 $4s$ 轨道和三个 $4p$ 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

$$\begin{aligned} A_{1g}: & 4s, 3d_{z^2} \\ E_{1g}: & (3d_{xz}, 3d_{yz}) \\ E_{2g}: & (3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}) \\ A_{2u}: & 4p_z \\ E_{1u}: & (4p_x, 4p_y) \end{aligned}$$

因而计入简并性在内共有十九个轨道, 但是由于在 7.1 节中所表明过的对称性质, 我们不需要解一个 19×19 的久期行列式, 而只要解下列较小的行列式:

- 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, 因为没有和它们可以相互作用的 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 8.17 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

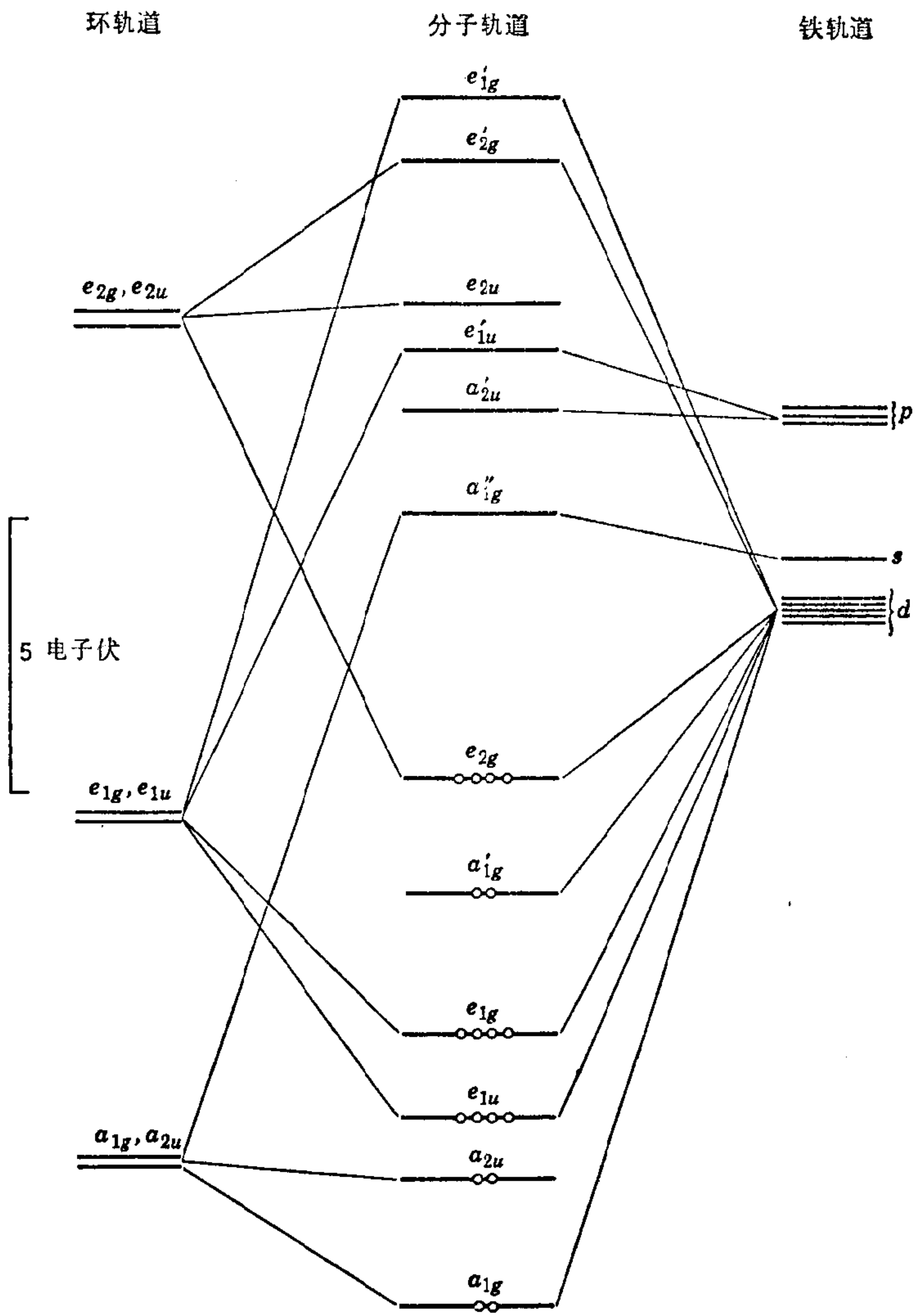


图 8.17 二茂铁的能级图
 分子轨道能量是由舒斯托罗维奇和戴特金娜(参看所引文献)用自洽场方法算出的。在这个图上的环和 Fe 轨道的位置仅仅是近似的

能量(参看 140 页);如同在附录 IV 中所解释的,在作出能级图时我们选用“光谱的” β 值为 ~ 60 千卡/克分子. 再者,由于分子中的环约相距 4 埃,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 轨道取相同的能量.

可以看出,有九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中的十八个电子所充满. 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. 对于其他的 $(C_5H_5)_2M$ 化合物,可以预料也有相同定性特征的能级图,但是,由于金属轨道和配位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的电子结构时必须加以注意.

二苯铬

若假定这个分子由位于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} (和这两个环是交错型还是覆盖型有关). 晶体化合物的 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. 利用十二个碳的 p_{π} 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:

$$A_{1g}, A_{2u}, B_{2g}, B_{1u}, E_{1g}, E_{1u}, E_{2g}, E_{2u}$$

将每个环的 A, B, E_1 和 E_2 轨道组合,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 136 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：

$$\begin{aligned} A_{1g}: & s, d_{z^2} \\ E_{1g}: & (d_{xz}, d_{yz}) \\ E_{2g}: & (d_{xy}, d_{x^2-y^2}) \\ A_{2u}: & p_z \\ E_{1u}: & (p_x, p_y) \end{aligned}$$

图 8.18 示出了二苯铬的能级图。应该注意到这种分子轨道方案和在三茂铁中的是多么地相似。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加环-金属的相互作用。

三羰化茂基锰

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的，但是分子中的部分成键至少定性地可以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，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。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 8.19 表示了一个 $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ 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 Mn 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

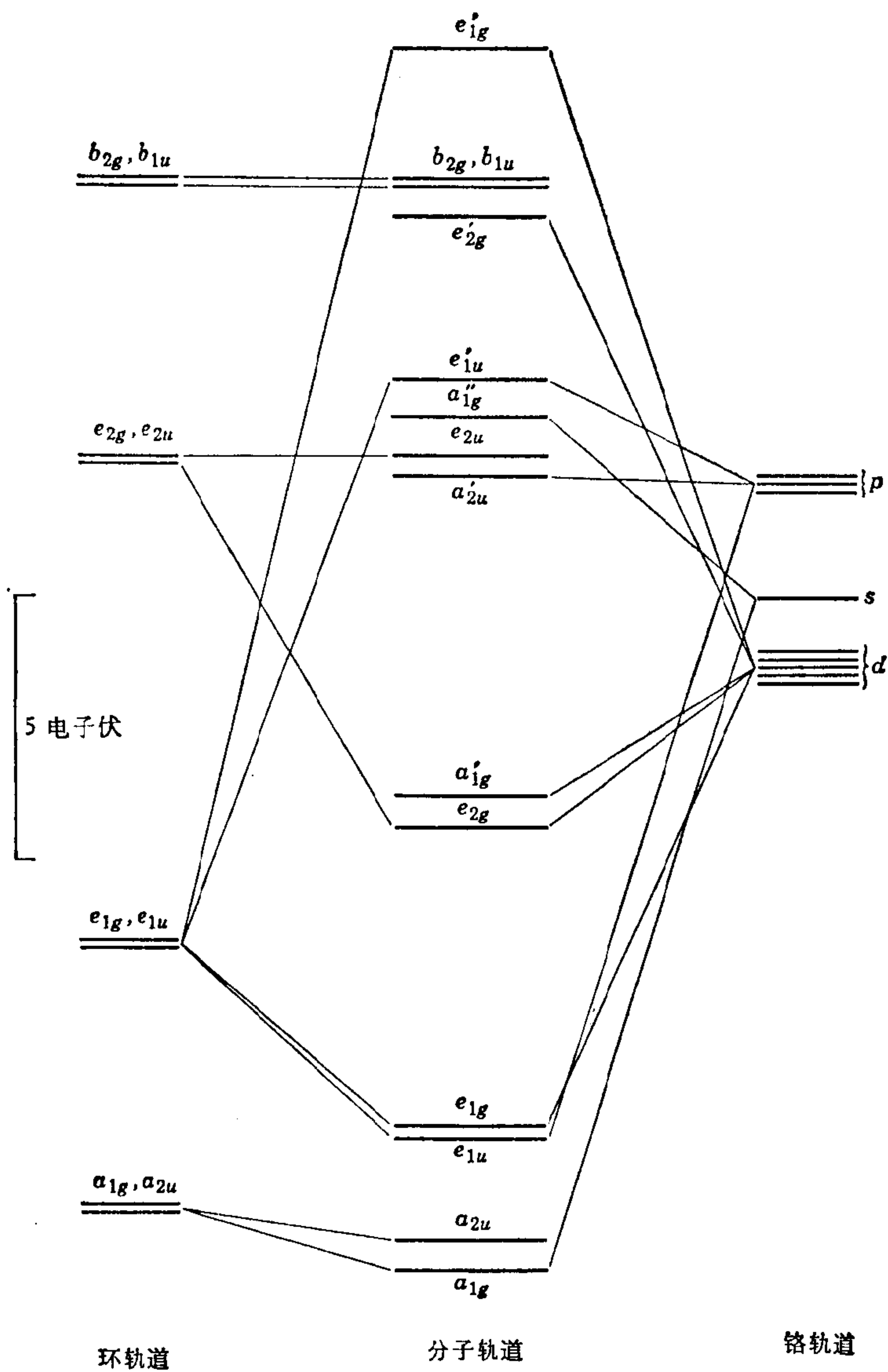


图 8.18 二苯铬的能级图(图中环和铬轨道的位置只是近似的)

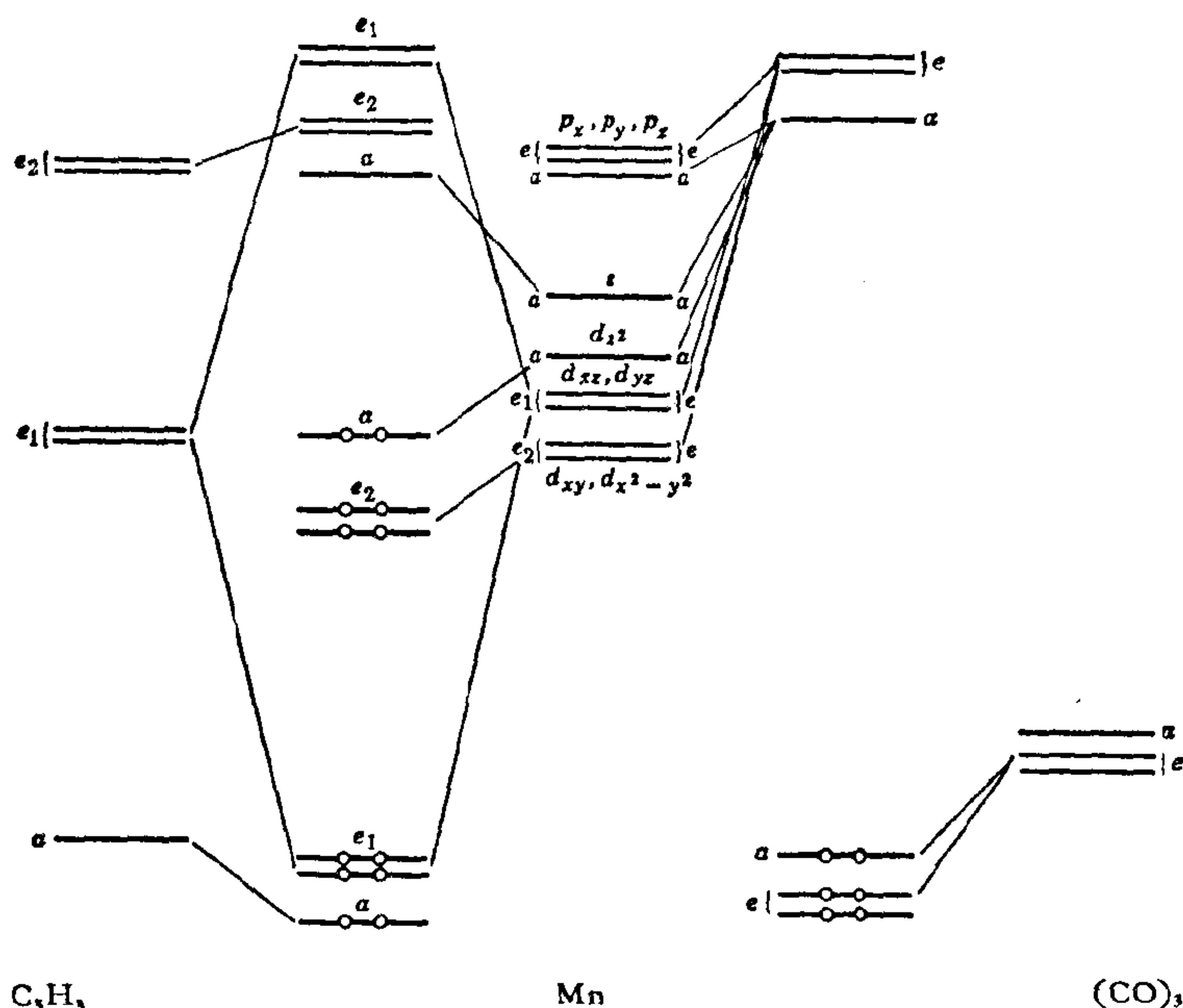


图 8.19 $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ 分子轨道的能级示意图

的 σ 轨道的能级图。取在碳原子上的三个 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 轨道所产生的表示，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。虽然从在这个分子中的 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得很不方便。

画出这样一种完整示意图的唯一现实的理由是它采用了“簿记”的形式。示意图使我们比较容易看出，分子各种组分的轨道可以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册就可以作到这一点。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。

环丁二烯夹心化合物

如前所述(第 139 页)，具有正方形环的环丁二烯具有占据 E 轨道的两个未成对电子，并没有净的稳定化非定域能。所以不存在这种几何构型的单个 C_4H_4 分子。然而，理论工作者在 1956 年就认识到¹⁾，正方形 C_4H_4 的 E 轨道可能和金属原子的 E 轨道之间相互重叠，通过形成强的非定域 $M-C_4H_4$ 键而使得正方构型稳定化。这多少也是由于在稳定的 $M-C_5H_5$ 键中 $E-E$ 重叠很明显而提出了这个概念。

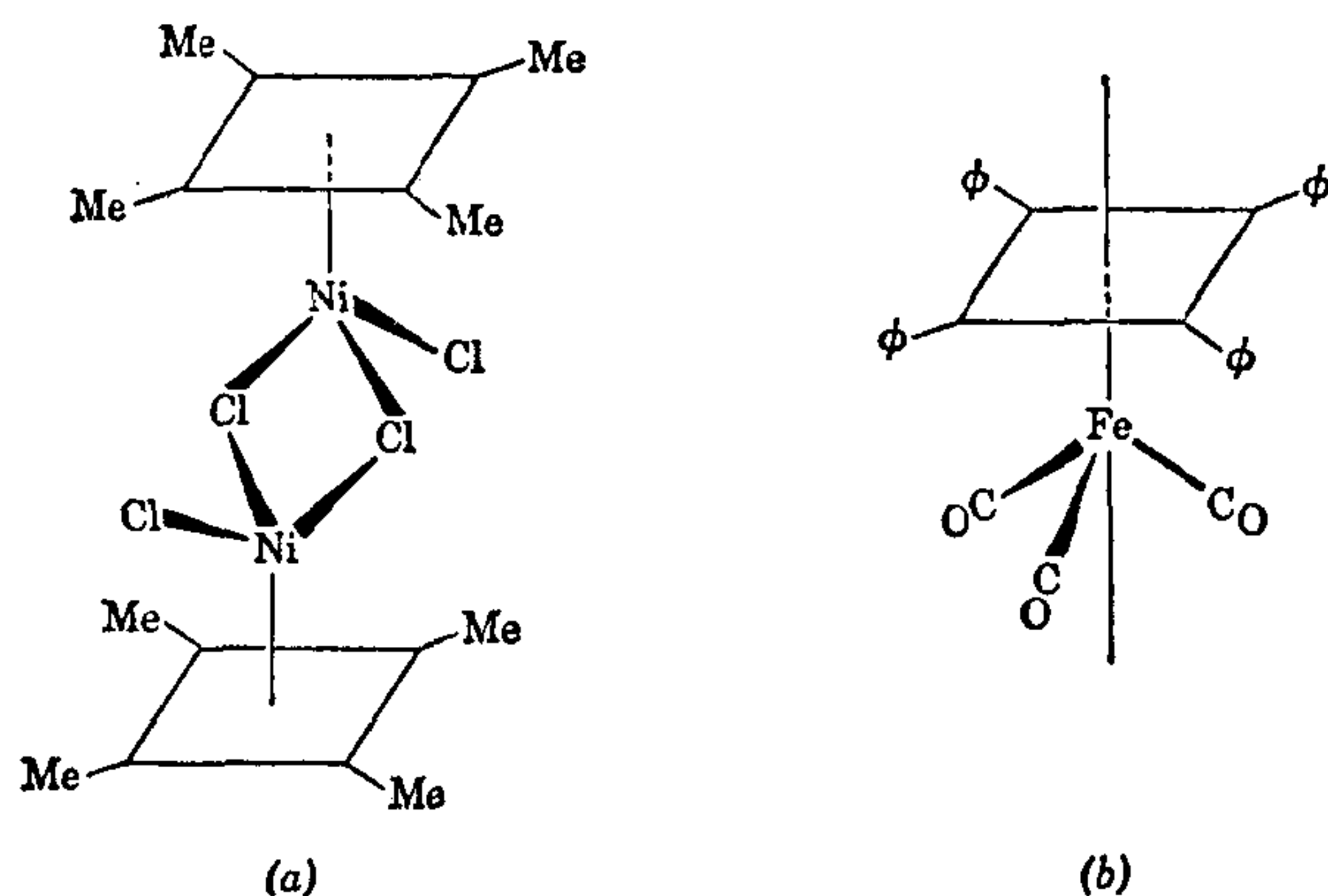


图 8.20 (a)二氯化四甲基环丁二烯镍的双聚物和 (b)三羰化四苯基环丁二烯铁的结构

自 1956 年来一些推测的环丁二烯络合物被制备出来了，其中一些，例如 $(C_6H_5C)_4Fe(CO)_3$ 及 $[(CH_3C)_4NiCl_2]_2$ 已被 X 射线研究所证实(如图 8.20 所示)，在分子的 $M(RC)_4$ 部分中确实具有局部 C_4 对称性。

在镍化合物的情况下，每个镍原子和两个以桥式连接了两个

1) H. C. Longuet-Higgins and L. E. Orgel., *J. Chem. Soc.*, 1969 (1956).

镍原子的氯原子结合，而且还和一个没有以桥式连接镍原子的第三个氯原子结合。这三个氯原子大致形成一个三角形排列，因此可以想象结构为：镍原子夹心在 C_4 环的平行面和 Cl_3 三角形之间，环和三角形具有通过镍原子的共线四重轴和三重轴。类似地，在铁化合物中， $Fe(CO)_3$ 实体至少近似地是一个三角锥体，它具有和环丁二烯环的四重轴共线的三重轴。

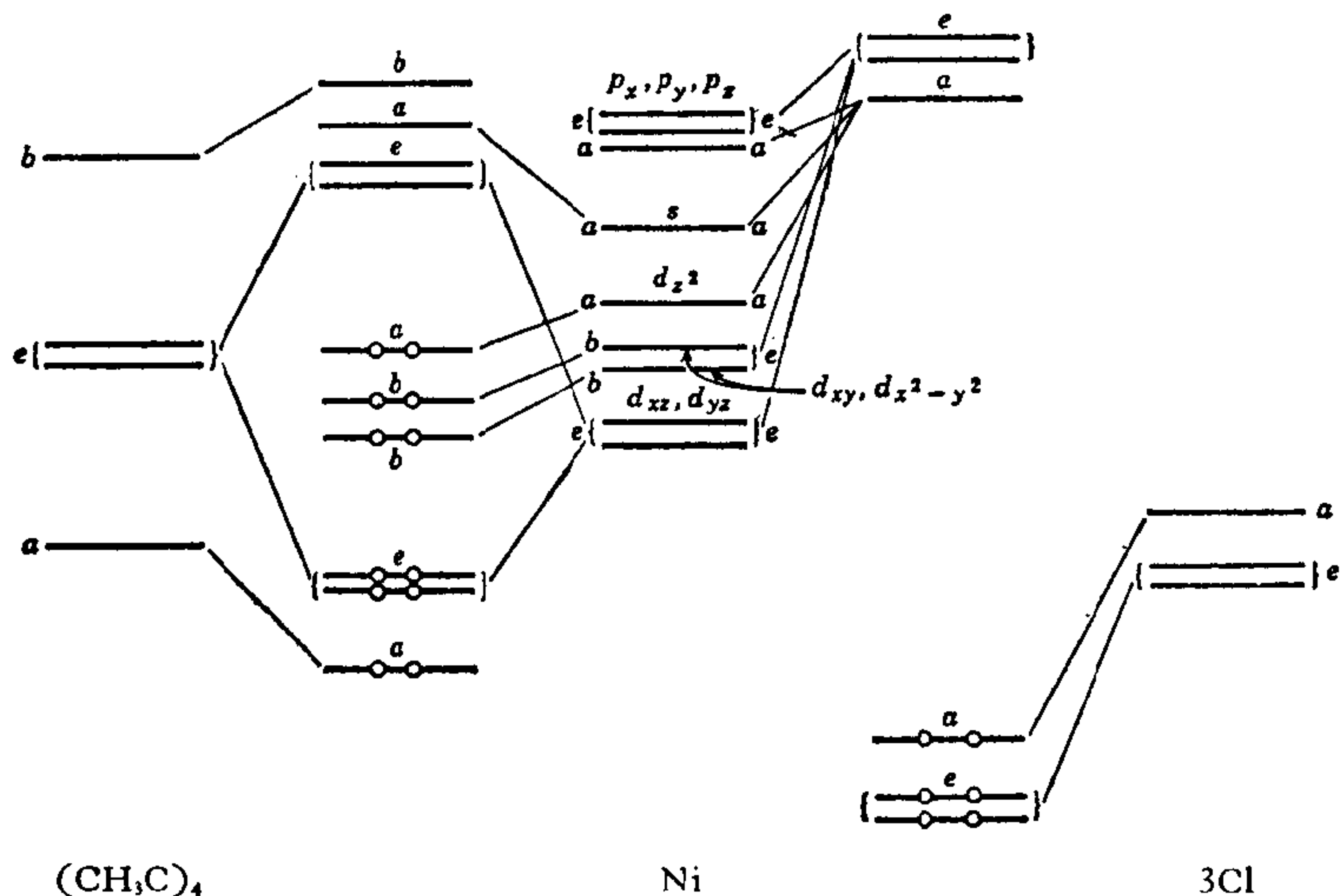


图 8.21 在二氯化四甲基环丁二烯镍的双聚物 $[(CH_3C)_4NiCl_2]_2$ 中与一个镍原子成键的分子轨道能级示意图

因此，与 $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ 分子中的情形类似，在这些分子中就整体而言没有真实对称轴，但是作为一个近似我们可以按照两半的局部对称性去设想。图 8.21 的中间是金属原子的轨道，右边是它在 C_3 中的对称性，左边是它的 C_4 对称性。可以看出金属轨道和三个氯原子或 CO 基可以有效地形成 σ 键，剩下的 e 轨道可以和环丁二烯的环的 e 轨道相互作用以建立强的金属-环成键而不会剩下未成对电子。

习 题

8.1 考虑一个三角棱柱体形 AB_6 分子。在原子 A 上应用 s , p 和 d 轨道，其可

能的 σ 键和 π 键杂化方案是什么?

- 8.2 中心原子的哪种 s , p 和 d 轨道可用于形成 AB_8 型 (四方反棱柱体结构) 的 σ 杂化轨道?
- 8.3 对于 $C_4H_6Fe(CO)_3$ 中可能的成键作出定性分析, 其中 C_4H_6 是具有真正三重轴的三次甲基甲烷 $(CH_2)_3C$.
- 8.4 为了要建立分子轨道计算用到的分解久期方程, 试对 $PtCl_4^{2-}$, PF_5 和 $Re_2Cl_8^{2-}$ 等分子或络合物进行对称性分析.

[游效曾译 刘若庄校]

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中时,它会得到什么样的状态,是可以用量论的方法来决定的。

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,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

1) H. Bethe, *Ann. Physik*, **3**, 133—206 (1929). 从 Consultants Bureau Enterprises, Inc., 227 W. 17 Street, New York, N. Y. 10011 可得这篇论文的英文译文。

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 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 或 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$]——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必要的。

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 $\Phi(\phi)$ ，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

$$\Psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)\psi_s \quad (9.2-1)$$

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 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 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:

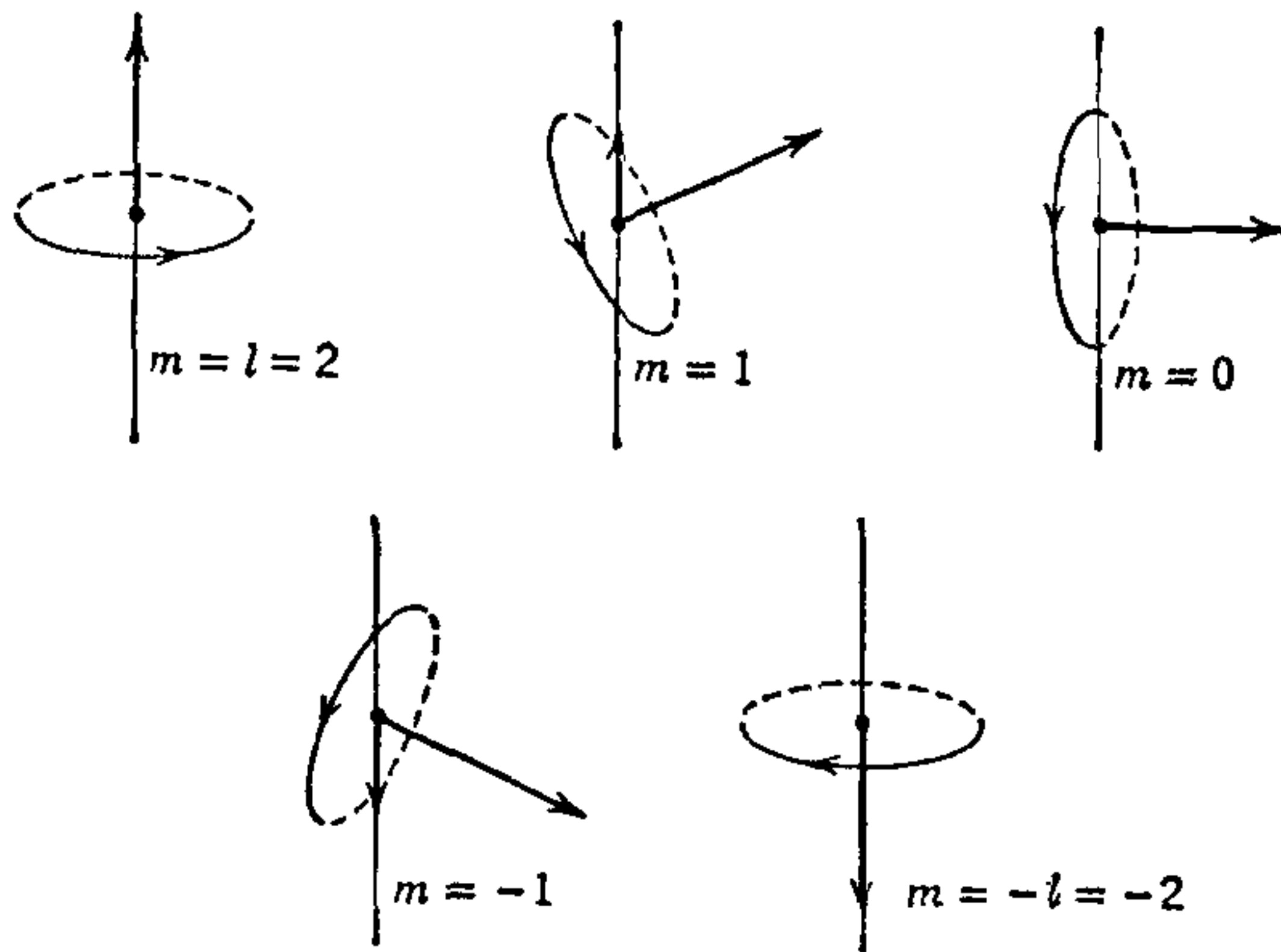
$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad \dots$$

$$\text{字母符号: } s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \quad i \quad \dots$$

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 $\Phi(\phi)$ 两者都含有量子数 m , 它表示轨道运动平面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 表征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 5 个 d 轨道, 7 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 3 个 np 轨道的能量相同, 全部 5 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 $\frac{1}{2} (h/2\pi)^D$, 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

1) 同样, 严格地说是 $\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} (h/2\pi)$.

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 ，看成与轨道波函数 $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 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-轨道耦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-轨道耦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。

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 $\Phi(\phi)$ ，但是，它的径向函数将根据电子所受的“有效”核电荷的大小而有所不同。

作为一级近似，部分满壳层中的各个电子均可指定它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-桑德斯耦合图象。

在 $L-S$ 或罗素-桑德斯耦合中，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：

$$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \dots$$

字母符号： $S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I \dots$

在罗素-桑德斯耦合图象中，假定个别电子轨道的角动量相互耦合，自旋角动量也相互耦合，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 L ，图中 l_1 是属于 $3d$ 电子的，而 l_2 则属 $4d$ 电子，反之亦然。这样， L 值可取 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。按“不等价”系指这两个电子所属的主壳层不同。类似地，两

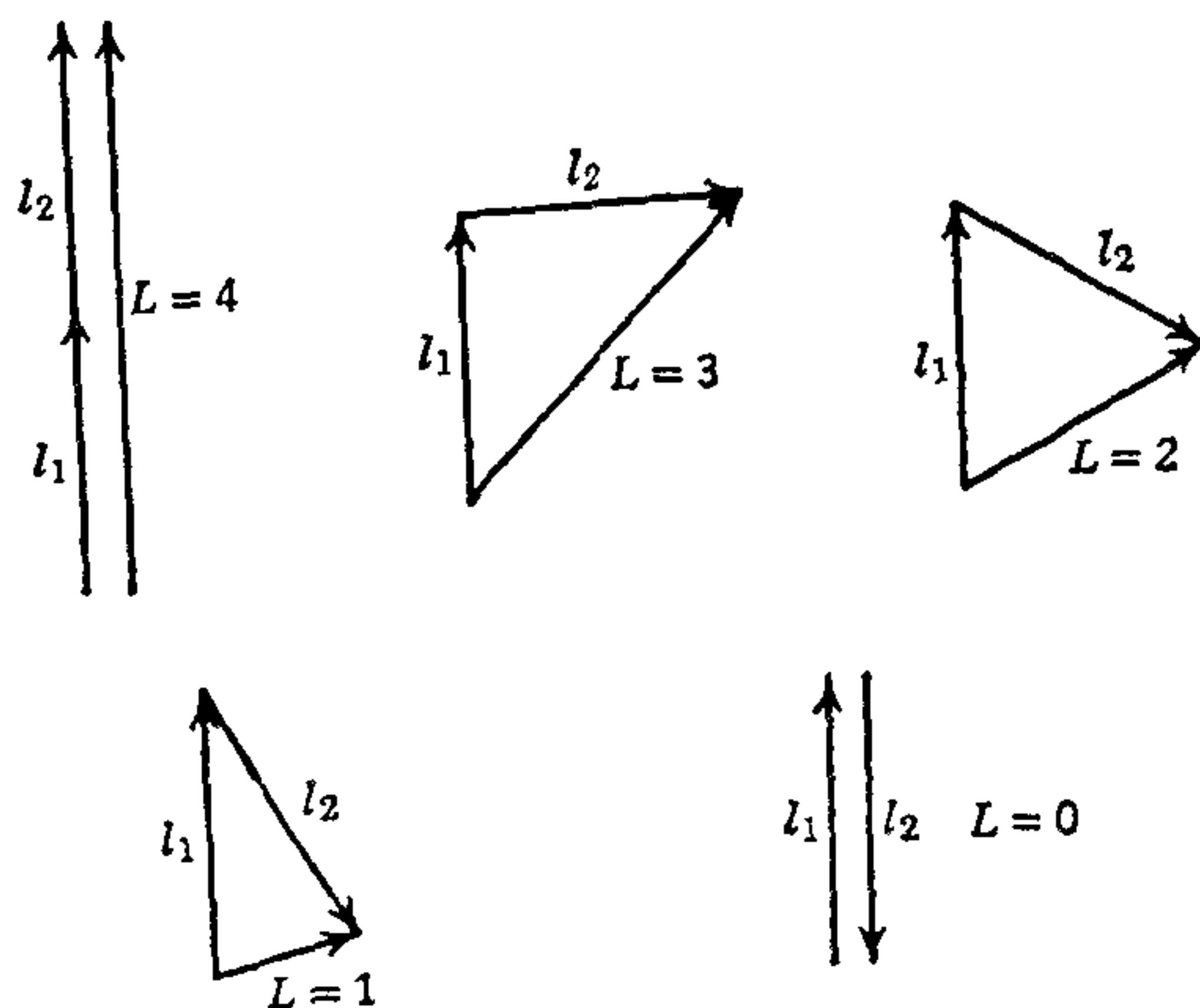


图 9.1 两个长度为 2 的向量 l_1 和 l_2 的整数向量 L

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 10 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 的矢量和。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 $L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$ 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度,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:

$$\begin{array}{ccccccccc} {}^1S_0 & {}^1P_1 & {}^1D_2 & {}^1F_3 & {}^1G_4 & & & & & \\ {}^3S_1 & {}^3P_0 & {}^3D_1 & {}^3F_2 & {}^3G_3 & & & & & \\ & {}^3P_1 & {}^3D_2 & {}^3F_3 & {}^3G_4 & & & & & \\ & & {}^3P_2 & {}^3D_3 & {}^3F_4 & {}^3G_5 & & & & \end{array}$$

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 $L-S$ 耦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:

$${}^1S_0 \quad {}^3P_{0,1,2} \quad {}^1D_2 \quad {}^3F_{2,3,4} \quad {}^1G_4$$

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。

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， $L-S$ 耦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， $L-S$ 耦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， $L-S$ 耦合近似的适用性随着原子序数的增大而不断减小，对铜系元素，它就根本不适用。

为方便起见，所有 d^n 组态在罗素-桑德斯耦合下得到的各种状态列于表 9.1。为着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-桑德斯耦合中 d^n 体系的状态

d^1	${}^2(D)$				
d^2	${}^1(S, D, G)$	${}^3(P, F)$			
d^3	${}^2(D)$		${}^1(P, D, F, G, H)$	${}^4(P, F)$	
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

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-镍, 卷 III. 钼-镧和铪-铜。

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轨道量子化)，使得只有函数 $\Phi(\phi)$ 会因转动而改变。除一个归一化常数外，函数 $\Phi(\phi)$ 的显式是

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad (9.3-1)$$

而这五个 d 轨道所取的 m 值是 $l, (l-1), \dots, 0, \dots, 1-l, -l$ ，即 $2, 1, 0, -1, -2$ 。

如果取函数 $e^{im\phi}$ 并转动一个 α 角，则该函数变为 $e^{im(\phi+\alpha)}$ 。因而我们容易看出，一组以 I 表示的波函数 $\Phi(\phi)$ ，经转动 α 角后成为 II：

$$\begin{array}{ccc} \left[\begin{array}{c} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^0 \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{array} \right] & \xrightarrow{\text{转动 } \alpha \text{ 角}} & \left[\begin{array}{c} e^{2i(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^0 \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-2i(\phi+\alpha)} \end{array} \right] \\ \text{I} & & \text{II} \end{array}$$

为产生这个变换所必需的矩阵是

$$\begin{bmatrix} e^{2ia} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{ia} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-ia} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2ia} \end{bmatrix}$$

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

$$\begin{bmatrix} e^{lia} & 0 & \cdots & \cdot & 0 \\ \cdot & e^{(l-1)ia} & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & e^{(1-l)ia} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \cdot & e^{-lia} \end{bmatrix}$$

对角元素的和 $\chi(\alpha)$ 可表示为¹⁾

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}} \quad (\alpha \neq 0) \quad (9.3-2)$$

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,

$$\chi(C_3) = \frac{\sin 5\pi/3}{\sin \pi/3} = \frac{-\sin \pi/3}{\sin \pi/3} = -1$$

$$\chi(C_4) = \frac{\sin 5\pi/4}{\sin \pi/4} = -1$$

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。

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, 并且在一般场合中, 其特征标等于 $2l + 1$, 对于本例 $\chi(E) = 5$. 参看群 O_h 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 $E_g + T_{2g}$. 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} 和另一组是二重简并的 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, 且确实对所遇任何类型的对称性都能这样作. 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场合的结果, 并

结合附录 IIIB 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 $\Phi(\phi)$ 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。而且，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 $\Phi(\phi)$ 是 $e^{iM\phi}$ ，它完全相似于单个 d 电子波函数的 $\Phi(\phi)$ 因子 $e^{im\phi}$ 。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，以与用小写字母 s, p, d, f, \dots 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。

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, \dots) 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, \dots) 全部原子轨道对反演是反对称的，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：同样，如果环境没有对称中心，则不能使用下标 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

表 9.3 在各种对称性类型

环 境 的

能级的类型	O_h	T_d
<i>s</i>	a_{1g}	a_1
<i>p</i>	t_{1u}	t_2
<i>d</i>	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$
<i>f</i>	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$
<i>g</i>	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$
<i>h</i>	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$
<i>i</i>	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$

一点, 是有关自旋多重度的问题。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度。

为了说明 d^n 组态的谱项分裂, 下表列出了一个 d^2 离子在几种点群中的状态。自由离子的谱项已在 250 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	$^1A_{1g}$	$^1T_{2g}$	1A_1	1T_2	2^1A_{1g}	$^1B_{2g}$
	1E_g		1E		$^1A_{2g}$	2^1E_g
	$^1T_{1g}$		1T_1		$^1B_{1g}$	
3P	$^3T_{1g}$		3T_1		$^3A_{2g}$	
					3E_g	
1D	1E_g		1E		$^1A_{1g}$	1E_g
	$^1T_{2g}$		1T_2		$^1B_{1g}$	
					$^1B_{2g}$	
3F	$^3A_{2g}$		3A_2		$^3A_{2g}$	2^3E_g
	$^3T_{1g}$		3T_1		$^3B_{1g}$	
	$^3T_{2g}$		3T_2		$^3B_{2g}$	

中单电子能级的分裂

对 称 性		
D_{4h}	D_3	D_{2d}
a_{1g}	a_1	a_1
$a_{2u} + e_u$	$a_2 + e$	$b_2 + e$
$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u$	$a_1 + 2a_2 + 2e$	$a_1 + a_2 + b_2 + 2e$
$2a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + 2e_g$	$2a_1 + a_2 + 3e$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 2e$
$a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 3e_u$	$a_1 + 2a_2 + 4e$	$a_1 + a_2 + b_1 + 2b_2 + 3e$
$2a_{1g} + a_{2g} + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 3e_g$	$3a_1 + 2a_2 + 4e$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2 + 3e$

9.4 能级图的构造

在 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 节中得到说明。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 .

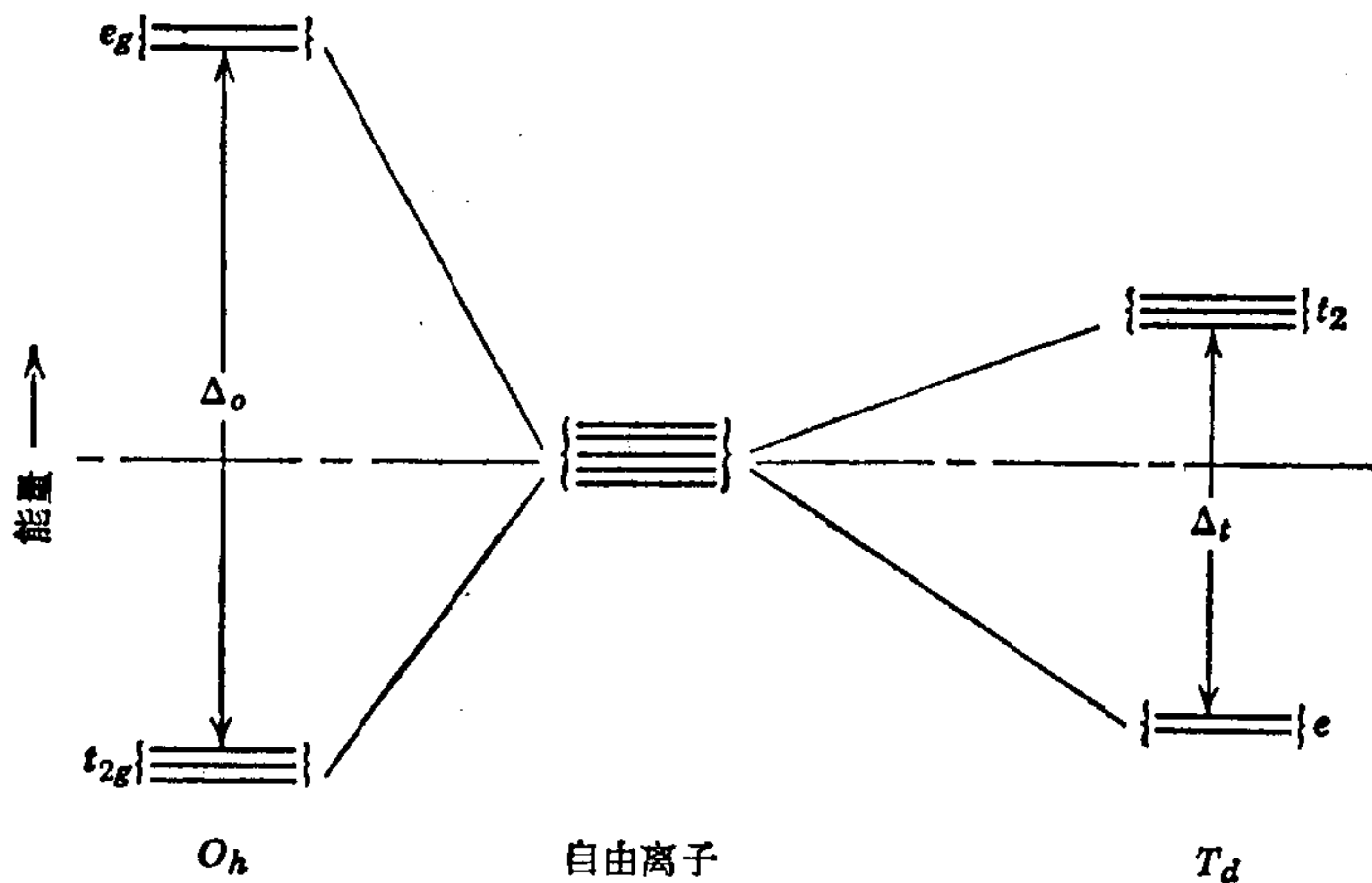


图 9.2 表示一组 d 轨道被八面体和四面体环境分裂后, 得到 e 和 t_2 轨道的相对能量图

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. 对于这个系统, 自由离子谱项按能量增加的顺序是

$${}^3F \quad {}^1D \quad {}^3P \quad {}^1G \quad {}^1S$$

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

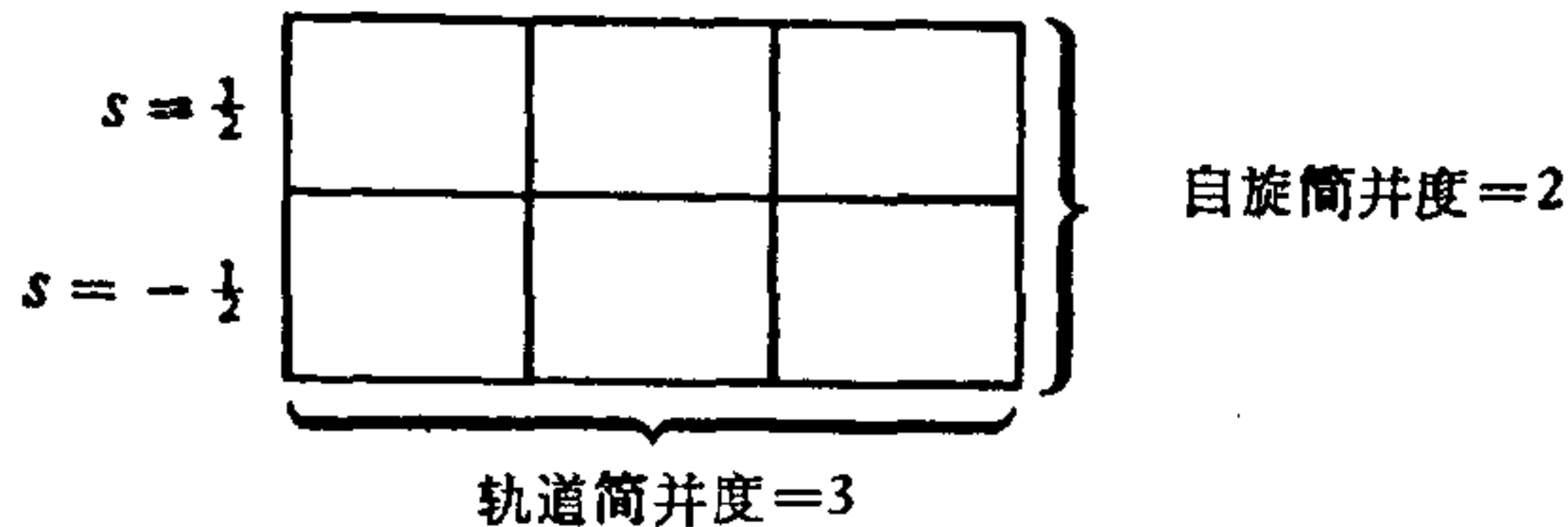
增加的顺序)组态:

$$t_{2g}^2 \quad t_{2g}e_g \quad e_g^2$$

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度。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度的任何限制。

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度的方法。但目前我们先用一种不那么好，然而却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 $(6 \cdot 5)/2$ ，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

$$t_{2g} \times t_{2g} \rightarrow {}^a A_{1g} + {}^b E_g + {}^c T_{1g} + {}^d T_{2g}$$

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 $(4 \cdot 3)/2 = 6$ 种可分辨的方式. 因此, 可写成

$$e_g \times e_g \rightarrow {}^a A_{1g} + {}^b A_{2g} + {}^c E_g$$

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度指定是正确的.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(186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(167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度我们是知道的.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,连线只能是图示的方式.这样做相关图的方法,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度问题,并且也排除了关于 t_{2g}^2 组态的(多重度的)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度的指定问题.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.

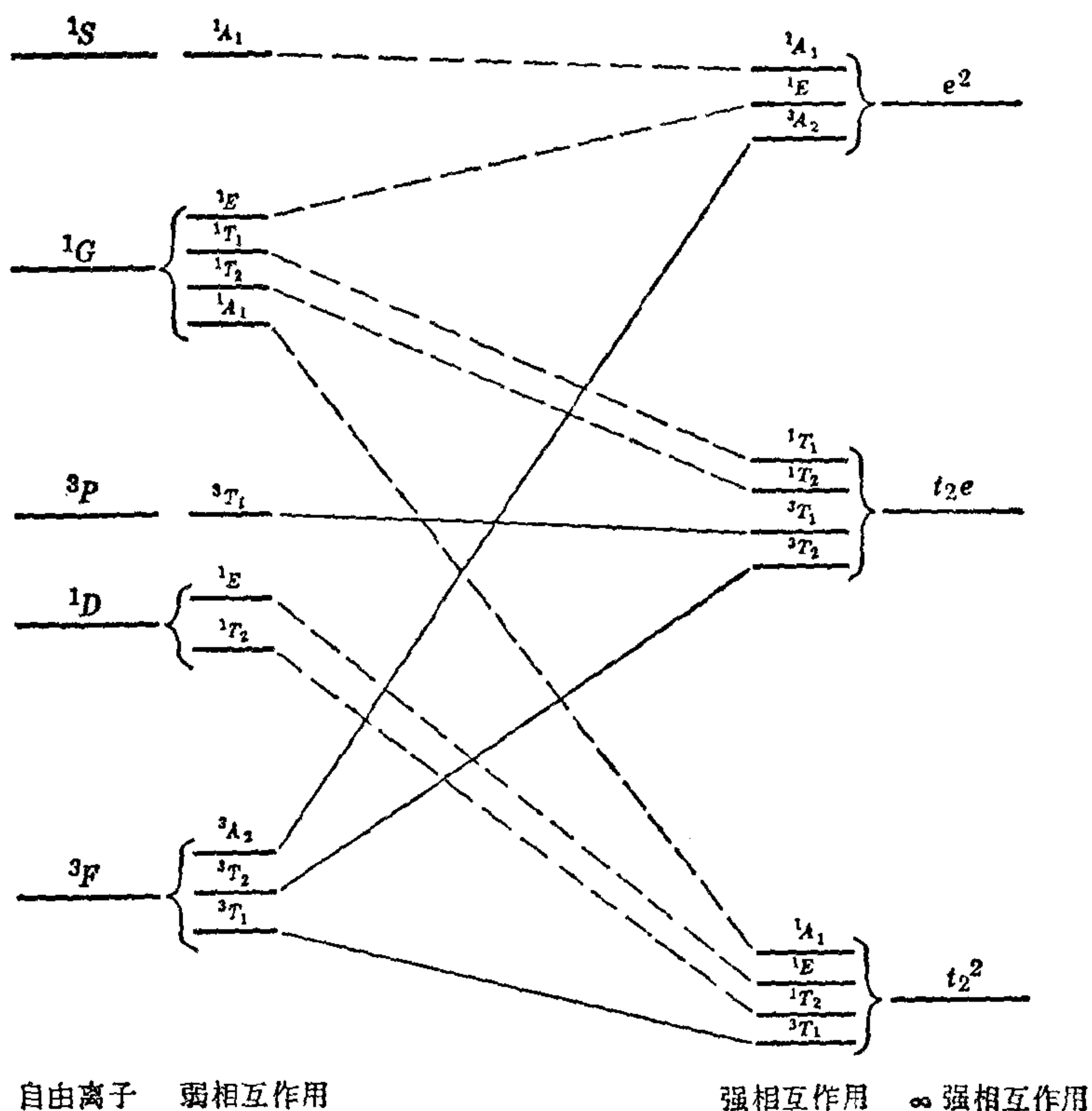


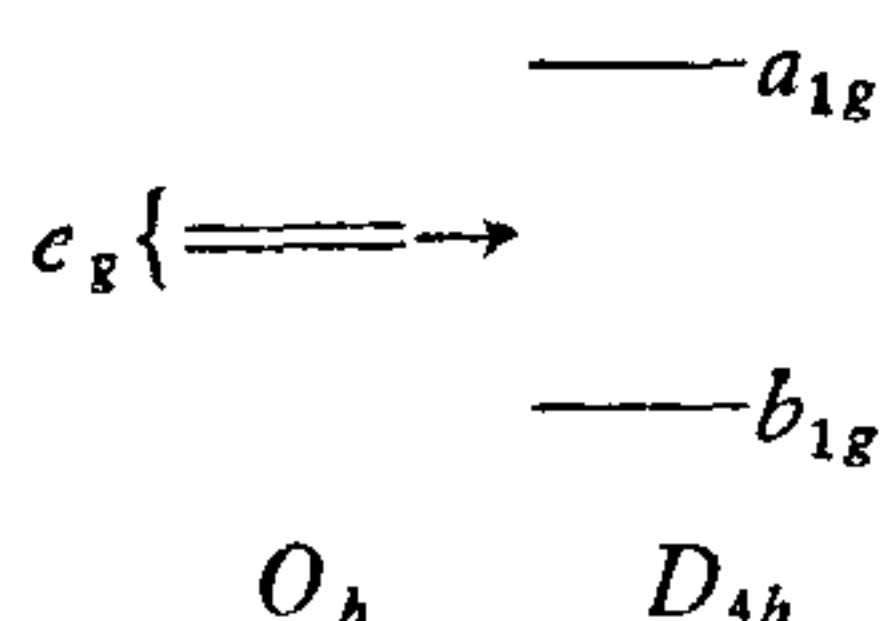
图 9.3 在八面体环境中 d^2 离子的相关图
所有的状态和轨道都是 g 型,故该下标已被省去

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度问题。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场合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 场合中的应用为例来说明这个方法,至于它将如何用于其他场合,则是显而易见的了。

让我们先考虑 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} , 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 IIIB 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 6 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

$$\begin{array}{l}
 O_h \quad D_{4h} \\
 A_{1g} \rightarrow A_{1g} \\
 A_{2g} \rightarrow B_{1g} \\
 E_g \rightarrow \begin{cases} A_{1g} \\ B_{1g} \end{cases}
 \end{array}$$

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 对称性中的多重度是什么, 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 有相同的自旋多重度. 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度:

$$\begin{array}{l}
 O_h \quad D_{4h} \\
 ^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{1g} \\
 ^3A_{2g} \rightarrow ^3B_{1g} \\
 ^1E_g \rightarrow \begin{cases} ^1A_{1g} \\ ^1B_{1g} \end{cases}
 \end{array}$$

这就决定了 O_h 中状态的多重度, 当然, 所得结果与前面得到的自旋多重度的指定是相同的.

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度的指定, 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}
可能的自旋多重度的指定	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 3 \end{array} \right.$	1	1	3
		1	3	1
		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	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 IIIB 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} 并应用这个方法来说明这个结果, 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, 即

$$\begin{aligned} a_g \times a_g &= A_g \\ a_g \times a_g &= A_g \\ a_g \times b_g &= B_g \\ a_g \times a_g &= A_g \\ a_g \times b_g &= B_g \\ b_g \times b_g &= A_g \end{aligned}$$

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 $^1A_{1g}$, 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 $^1A_{1g} + ^3A_{1g}$. 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 $(a_g + a_g + b_g) \times (a_g + a_g + b_g)$ 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 $4 \times (1 \times 1) + (3 \times 1) + 2 \times (1 \times 1) + 2 \times (3 \times 1)$ 等于 15, 如果过程中没有出现错误, 简并度数目必然如此.

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, 即刻能对简表中的状态作出唯一的多重度指定. 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场合相同的步骤来构成. 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:

$$\begin{aligned} {}^3F &\rightarrow {}^3A_2 + {}^3T_1 + {}^3T_2 \\ {}^1D &\rightarrow {}^1E + {}^1T_2 \\ {}^3P &\rightarrow {}^3T_1 \\ {}^1G &\rightarrow {}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_1 + {}^1T_2 \\ {}^1S &\rightarrow {}^1A_1 \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} e^2 &= A_1 + A_2 + E \\ et_2 &= T_1 + T_2 \\ t_2^2 &= A_1 + E + T_1 + T_2 \end{aligned}$$

这时再按照详细描述八面体场合的相同方法,就能指出这些状态正确的自旋多重度是 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.

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 $2 \leq n \leq 9$ 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

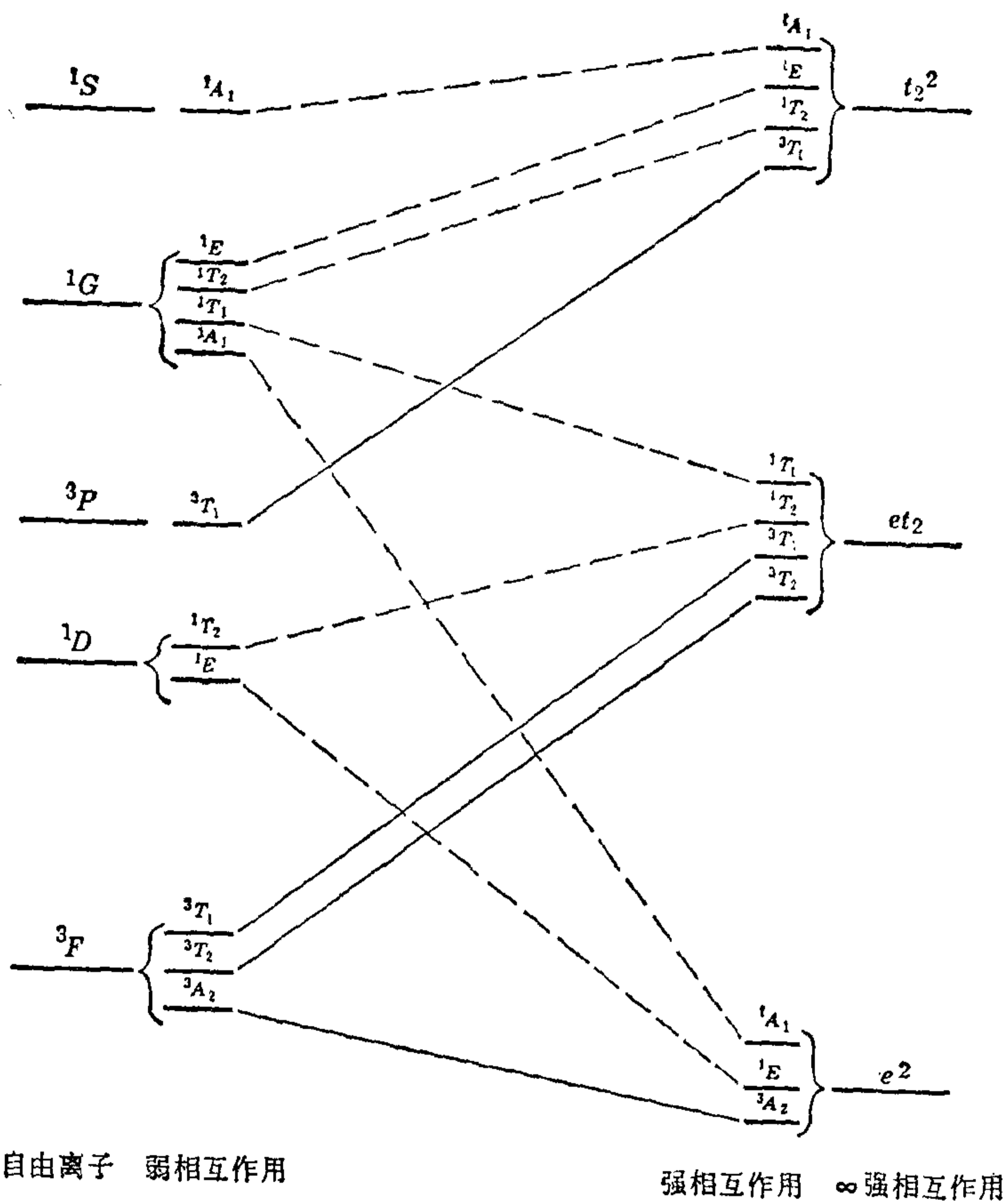


图 9.4 在四面体环境中 d^2 离子的相关图

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,除同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 个阳电子来处理。在它们彼此间相互作用的过程中, n 个阳电子将同 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阳电子,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 个电子的系统,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 个阳电子的系体,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_2^3 , $e t_2$ 和 e^2 组态的垂直排列颠倒过来,并重新画出各条连结线,就可以得到 d^8 系统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 个阳电子,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:

是
$$d^n(\text{八面体}) \equiv d^{10-n}(\text{四面体})$$
$$d^n(\text{四面体}) \equiv d^{10-n}(\text{八面体})$$

的颠倒,其中,符号 $d^n(\text{八面体})$ 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,我们只要作出下列几种最简单的相关图:

$d^1(\text{八面体})$ $d^2(\text{八面体})$ $d^3(\text{八面体})$ $d^4(\text{八面体})$ $d^5(\text{八面体})$
就能得到 d^1-d^9 在八面体和四面体环境中十八种可能情况的全部相关图.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场合，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“转折”是人为的，而并不意味着状态的能量真是不连续的。

关于较低对称性的能级图

到此为止，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、且自由参数少的场合下，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，对称性本身的讨论变得较不能达到目的，并且有必要准备预先建立最简单、形式最方便的计算方程。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形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- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 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。

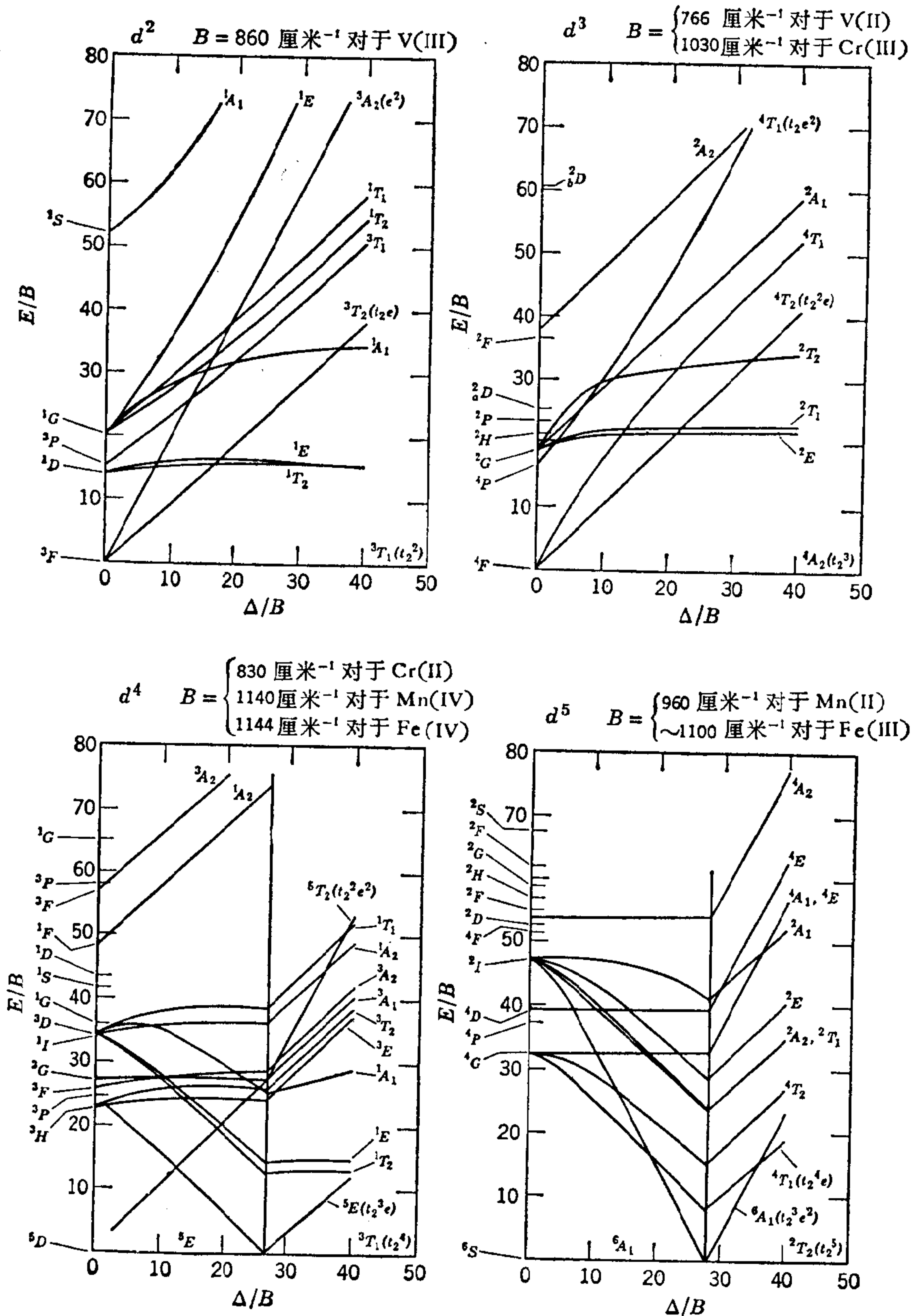
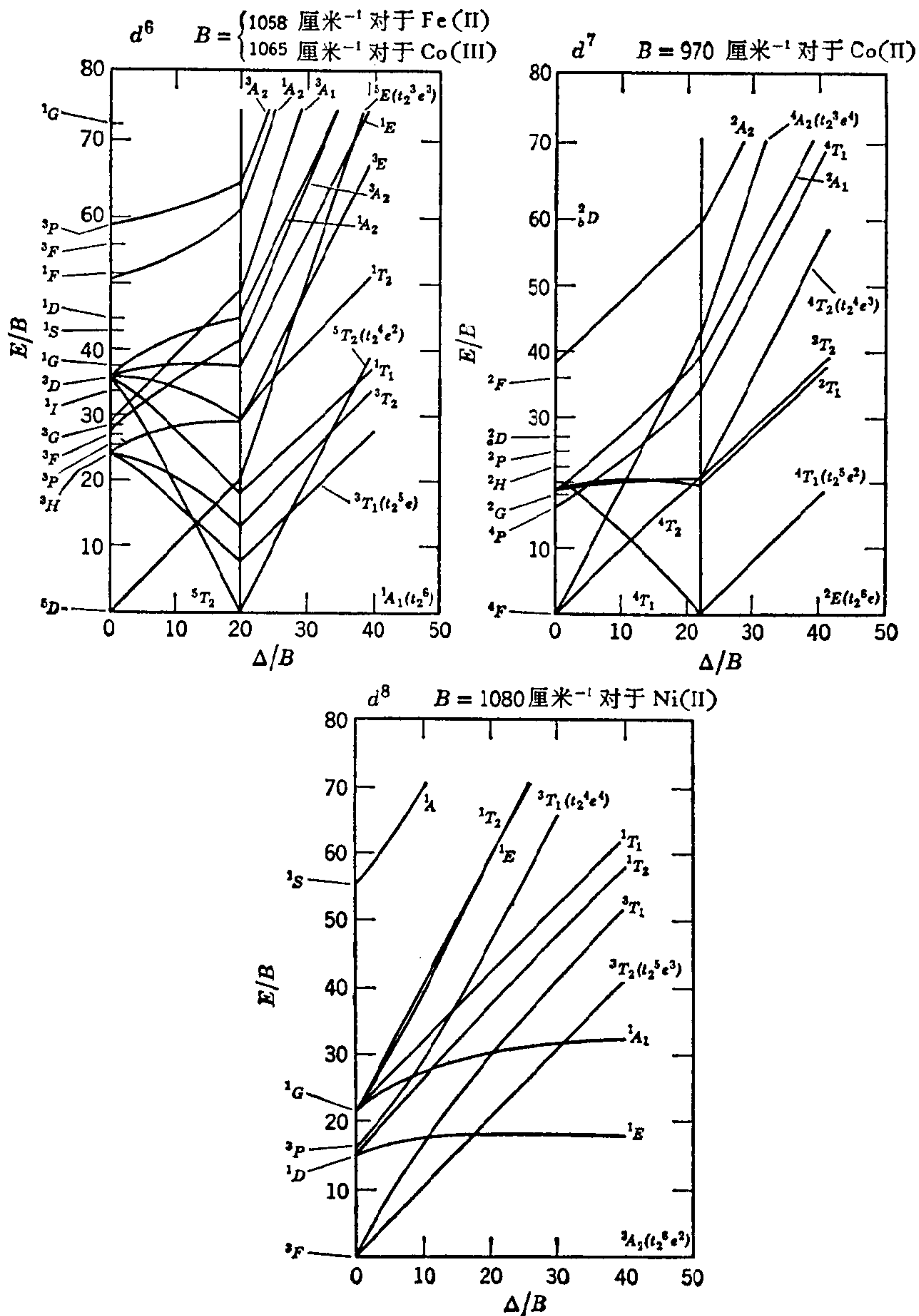


图 9.5 在八面体对称中
[根据 Tanabe 和 Sugano, *J. Phys.*



d^2-d^8 组态的能级图
 Soc. Japan, 9, 753 (1954)

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:

$$\begin{aligned} A_{1g}: & d_{z^2} \\ B_{1g}: & d_{x^2-y^2} \\ B_{2g}: & d_{xy} \\ E_g: & d_{xz}, d_{yz} \end{aligned}$$

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场合下, 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). 关于这些我们将在 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

1) 看附录 IX 的读物目录.

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。

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（象 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ）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 $\sim 17,000$ 厘米 $^{-1}$ 和 $\sim 24,000$ 厘米 $^{-1}$ 处观察到两个吸收谱带，如果认为 Δ_0 是 $\sim 21,500$ 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 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 。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 $\sim 5,500$ 厘米 $^{-1}$ 和 $\sim 14,700$ 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 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 Δ_0 则为 $\sim 21,500$ 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度。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 的场合,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度较低的状态就降到它的下面,并因此成为基态. 所以对第二种场合,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度.

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度只有一种还是几种,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的 t_{2g} 轨道和一组较高的 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 的场合,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^4 和 d^5 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

$t_{2g}^6 e_g^2$ 和 $t_{2g}^6 e_g^3$ 。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	$t_{2g}^3 e_g^1 (4)$	$t_{2g}^4 (2)$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2 (5)$	$t_{2g}^5 (1)$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2 (4)$	$t_{2g}^6 (0)$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2 (3)$	$t_{2g}^6 e_g^1 (1)$

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 轨道能级的估计

轨道和状态能量的数值估计是属于量子力学计算的问题。正象第一章所指出的那样，量子力学本来就不是本书的主题，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

这种关于金属离子的络合物或化合物(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,它的一个 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.如果我们参考 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.

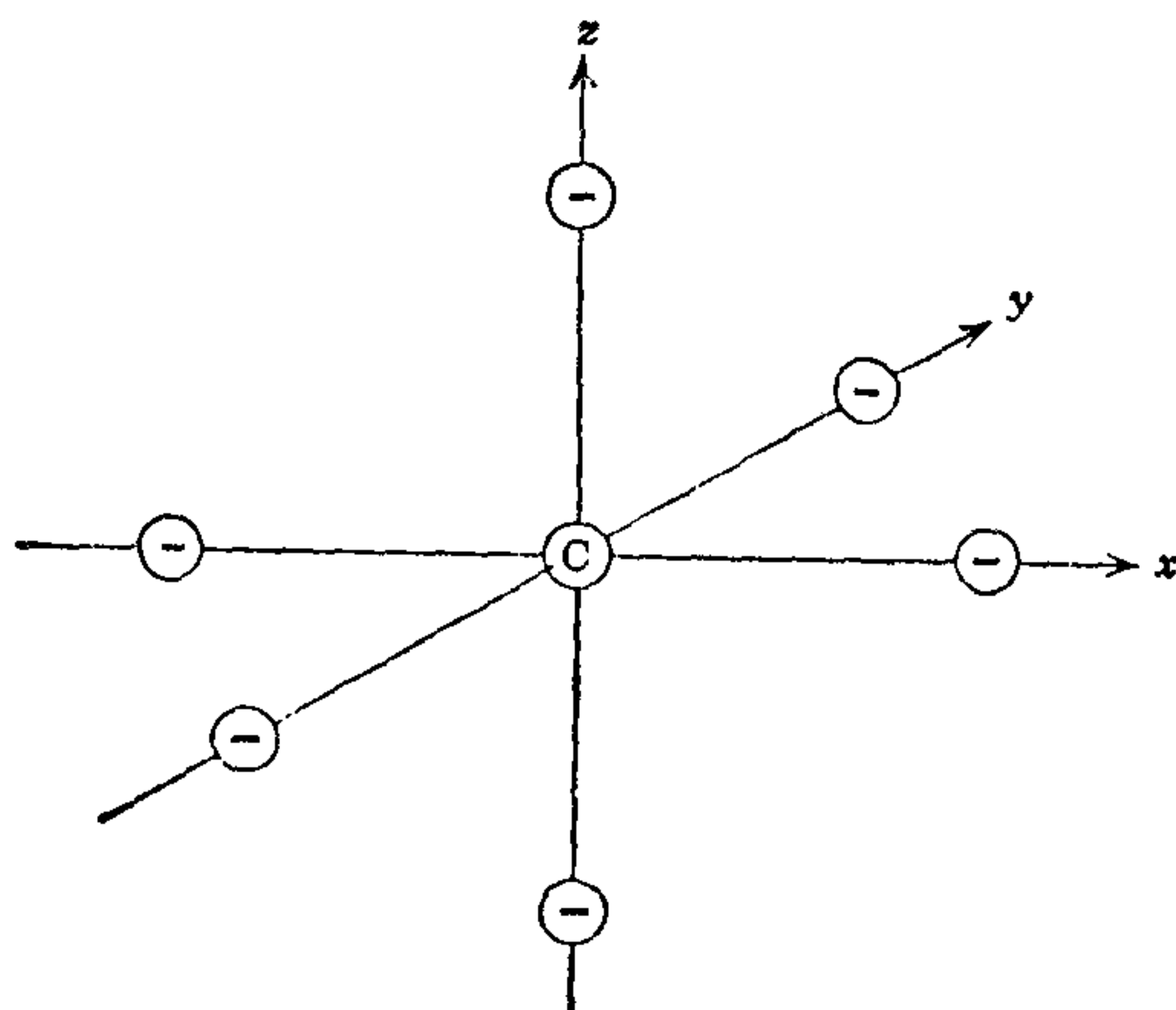


图 9.6 一阳离子 C 的静电环境，它的周围被按八面体排列的阴离子或偶极子所包围

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。既然电子带有一个负电荷，而且配位体或者是负的，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

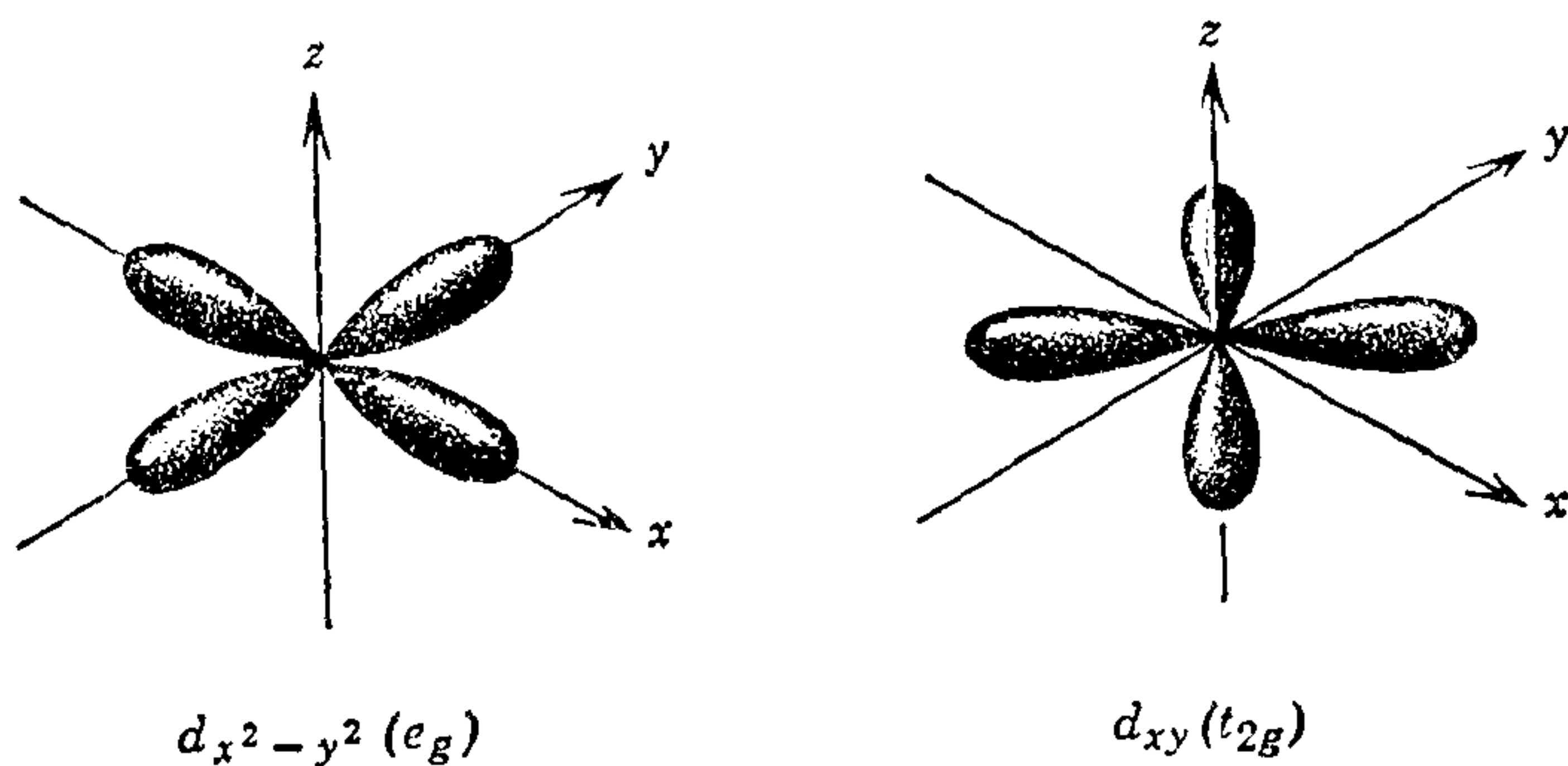


图 9.7 表示 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道（分别代表 e_g 和 t_{2g} 两种轨道）同坐标轴有关的简图

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。然而，仅凭观察就想知道 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 两个轨道具有相同的能量，却不是那样明显。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 $n(\geq 3)$ 而 $l = 2$ 的波动方程，只能有五个线性无关的解。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五个线性无关的组合(参看 95 页)。因此，让我们考虑下列六个 nd 轨道的含角度部分函数：

$$\begin{aligned} \psi'_1 &\approx xy & \psi'_4 &\approx x^2 - y^2 \\ \psi'_2 &\approx yz & \psi'_5 &\approx z^2 - y^2 \\ \psi'_3 &\approx xz & \psi'_6 &\approx z^2 - x^2 \end{aligned}$$

通常选择这六个函数中的下列五个函数：

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi'_1 \approx xy \\ \psi_2 &= \psi'_2 \approx yz \\ \psi_3 &= \psi'_3 \approx xz \\ \psi_4 &= \psi'_4 \approx x^2 - y^2 \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi'_5 + \psi'_6) \approx 2z^2 - x^2 - y^2 \approx z^2 \end{aligned}$$

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 95 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。

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 $10Dq$ 表示这个差别的大小,这两个符号都是文献中通常使用的.

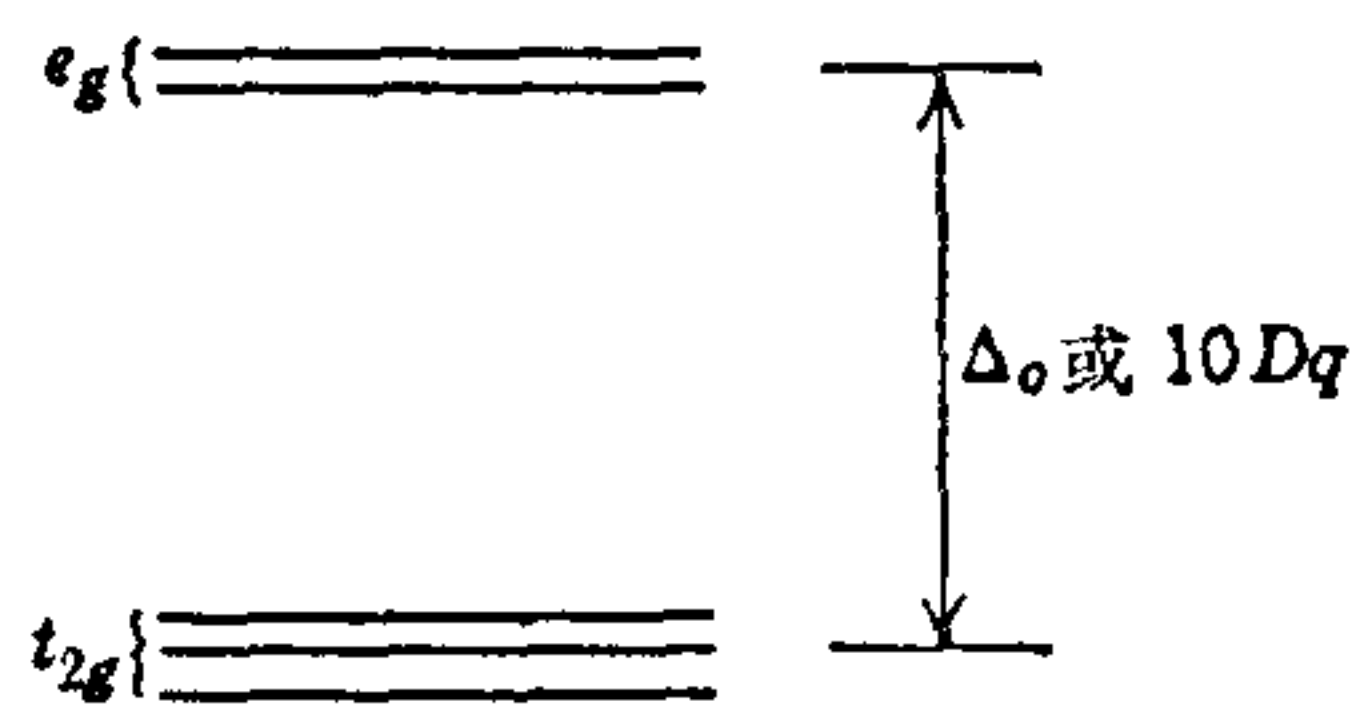


图 9.8 在八面体晶体场中 d 轨道的分裂

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的知识. 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合理的有效偶极数值的假定. 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,但不能比此好得太多. 因而,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、决定于实验的参数,而不把它作为应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

$$A = \frac{3}{5} \Delta_0$$

$$B = \frac{2}{5} \Delta_0$$

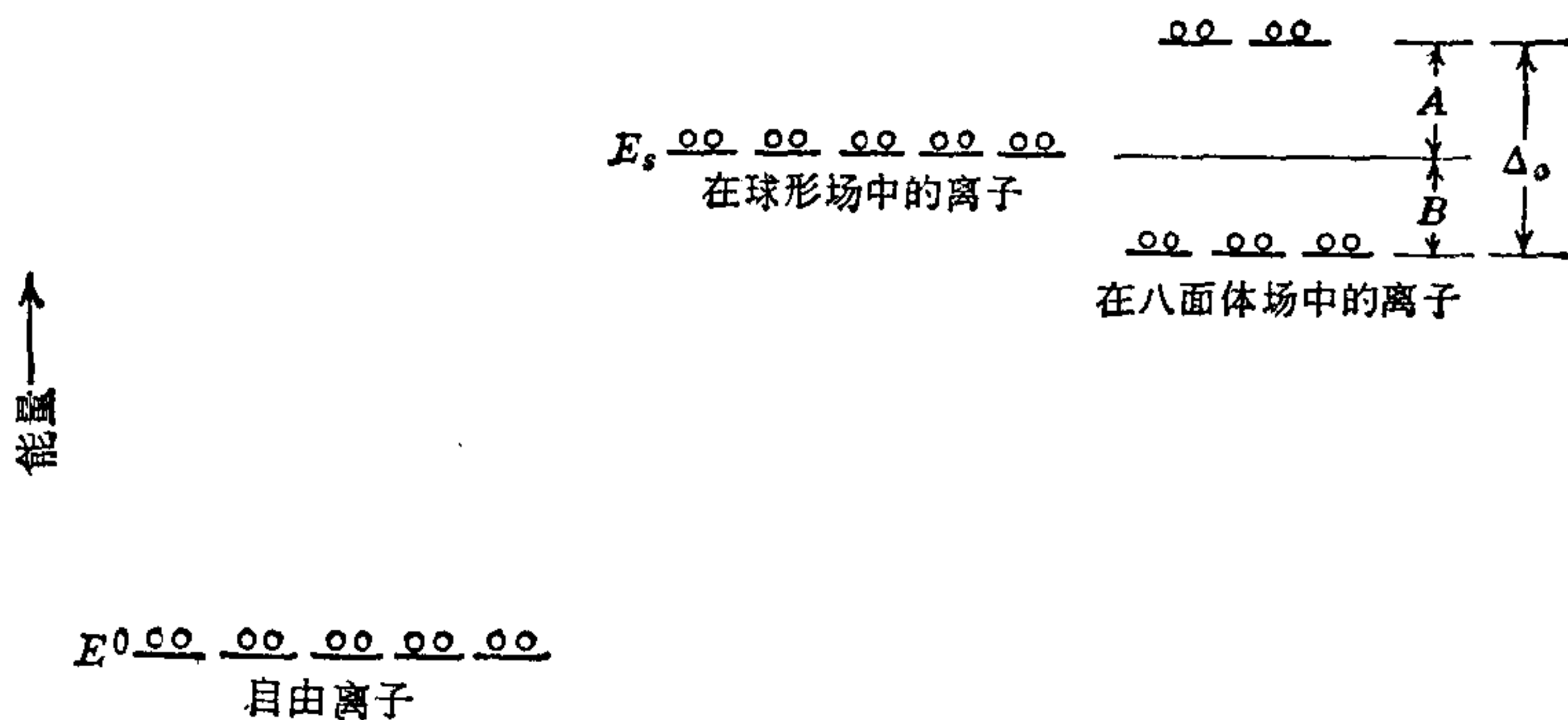


图 9.9 d^{10} 组态中的电子能量如何受球对称和八面体对称静电场影响的能级图

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

态在这种场合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场合显著, 但可以看出, 定性地讲, 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 , 那么根据与八面体场合完全类似的讨论, 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。

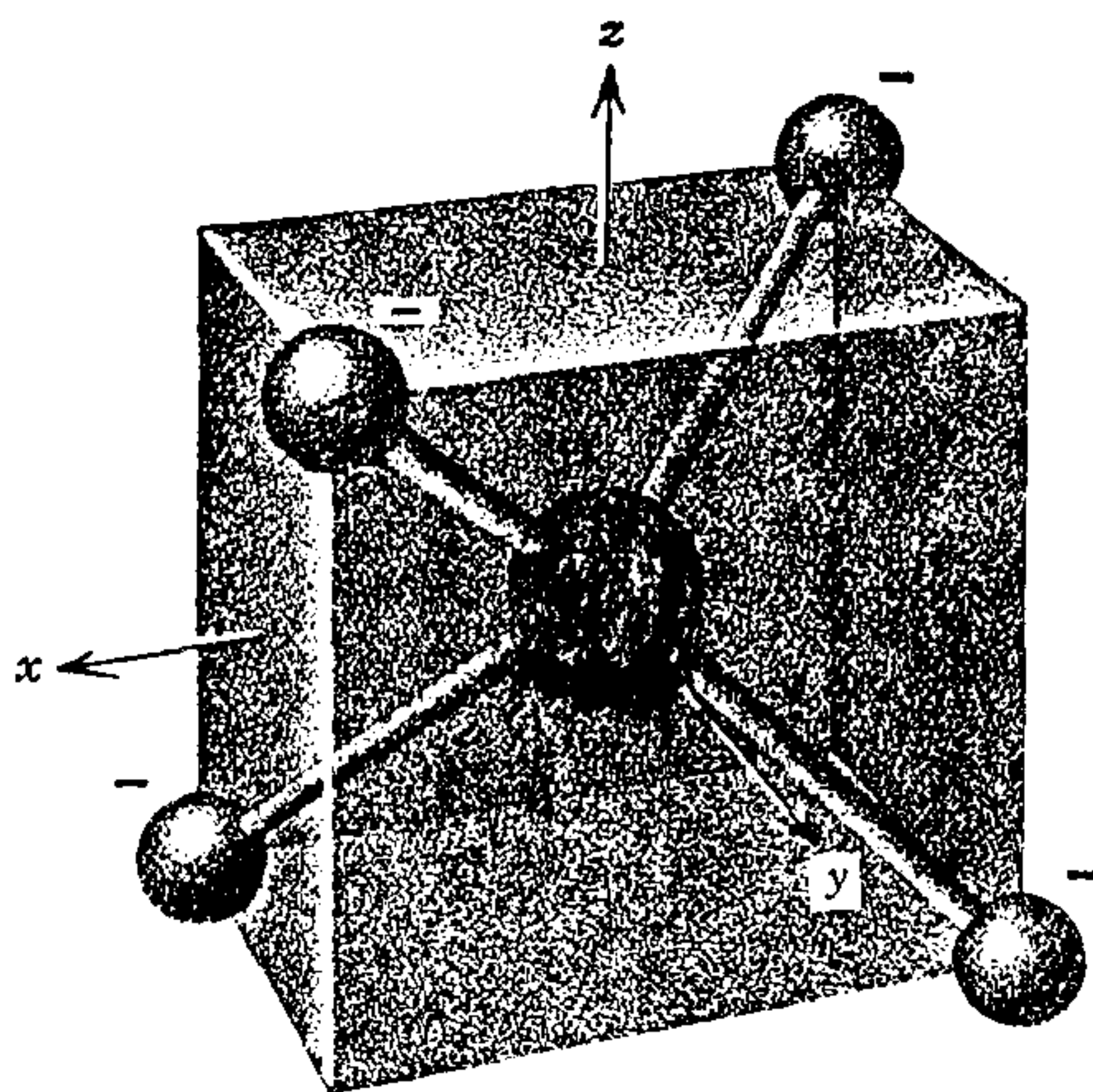


图 9.10 一个阳离子的静电环境, 它的周围被按四面体排列的阴离子或偶极子所包围

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，而允许有金属 d 轨道和配位体原子轨道间的相互重叠。

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 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ，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进入配位体轨道的非定域作用。根据一个“ d ”电子在配位体（如在 MnF_2 中的 MnF_6^{2-} 和 IrCl_6^{3-} ）原子轨道上所耗费的时间的数据估计，大约是每个配位体原子为 2—5%。由此可得出结论：“ d ”轨道大约只具有 $80 \pm 10\%$ 的 d 轨道特征和 10—30% 的配位体轨道特征。同这个观察相当一致的实验事实是，络合物中电子间的各种静电排斥能大约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以计算轨道分裂的全部希望。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%。

同分子轨道理论比较

分别对八面体和四面体络合物的两个分子轨道能级图（图 8.13 及图 8.15）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,而且这些被“配位体”电子占据的分子轨道,主要是由原来的配位体轨道所组成的。 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的金属 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——确实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,或许也可以是静电排斥能和自旋-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 $\sim 10^{-3}$ 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。

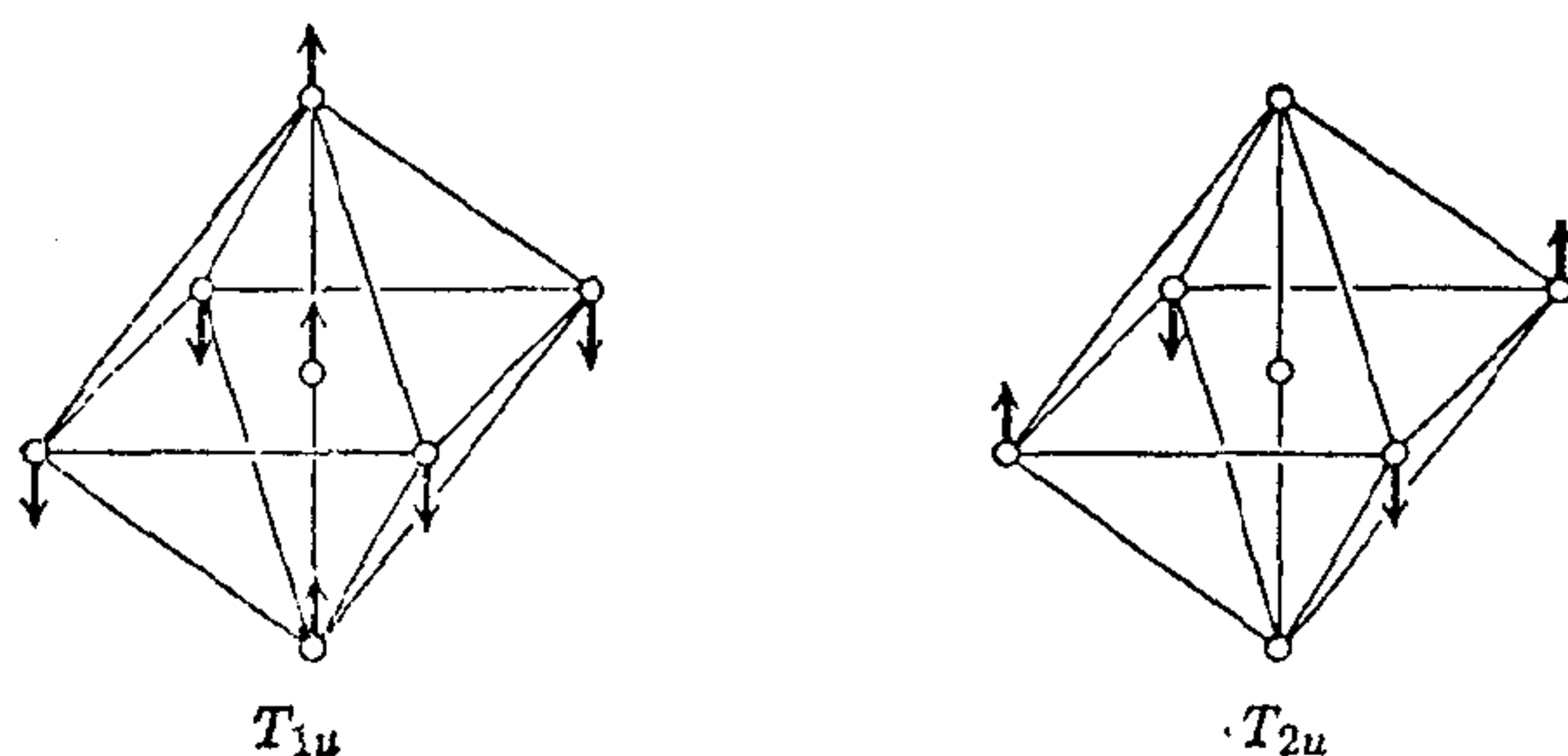


图 9.11 八面体分子 AB_6 的两种正则振动，在振动过程中原子的位移破坏了对称中心。还有另一种具有相同性质的 T_{1u} 振动，图中没画出来

用群论的方法能很有效地处理振动-电子偶合的现象。如在第十章中将要表明的，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 $3n - 6$ 个正则方式。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

$$\psi_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \psi_i$$

第十章中会进一步说明,当每一个正则方式处于基态时,每个 ϕ_i 是全对称的,因而 ϕ_0 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 ϕ_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 ϕ_0 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 ϕ_e , 振动波函数 ϕ_v 和转动波函数 ϕ_r 的乘积

$$\Psi = \phi_e \phi_v \phi_r$$

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

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

而使我们能够来解下列三个较简单的方程:

$$\mathcal{H}\phi_e = E_e\phi_e$$

$$\mathcal{H}\phi_v = E_v\phi_v$$

$$\mathcal{H}\phi_r = E_r\phi_r$$

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. 虽然它能解决许多问题,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 组态各状态间的跃迁,具有弱的但有一定强度的问题.

解决这个困难的办法是放弃 ϕ_e 和 ϕ_v 完全无关的假定,但仍保留 ϕ_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

$$\int \phi'_e x \phi_e d\tau$$

而应该是

$$\int (\phi'_e \phi'_v) x (\phi_e \phi_v) d\tau$$

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 $\psi_c\psi_v$, 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 $\psi'_e x \psi_c$ 直积的表示中不含有全对称的表示, 但 $\psi'_e \psi_v x \psi_c$ 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 $\psi'_e x \psi_c$ 所形成的表示中的一个, 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子, 它的基态 ψ_c 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 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ 跃迁, 直积 $\psi'_e(x, y, z)\psi_c$ 的表示如下:

$$\begin{aligned}\Gamma[\psi'_e(x, y, z)\psi_c] &= T_{1g} \times T_{1u} \times A_{1g} \\ &= T_{1g} \times T_{1u}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\Gamma[\psi'_e(x, y, z)\psi_c] &= T_{2g} \times T_{1u} \times A_{1g} \\ &= T_{2g} \times T_{1u} \\ &= A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}\end{aligned}$$

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稜镜。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。

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络钴(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-电子耦合的情况下， $d-d$ 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，我们仅把注意力集中到反式 $[\text{CoCl}_2\text{N}_4]$ 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 IIIB 的相关表)：

$$T_{1g}: A_{2g} + E_g$$

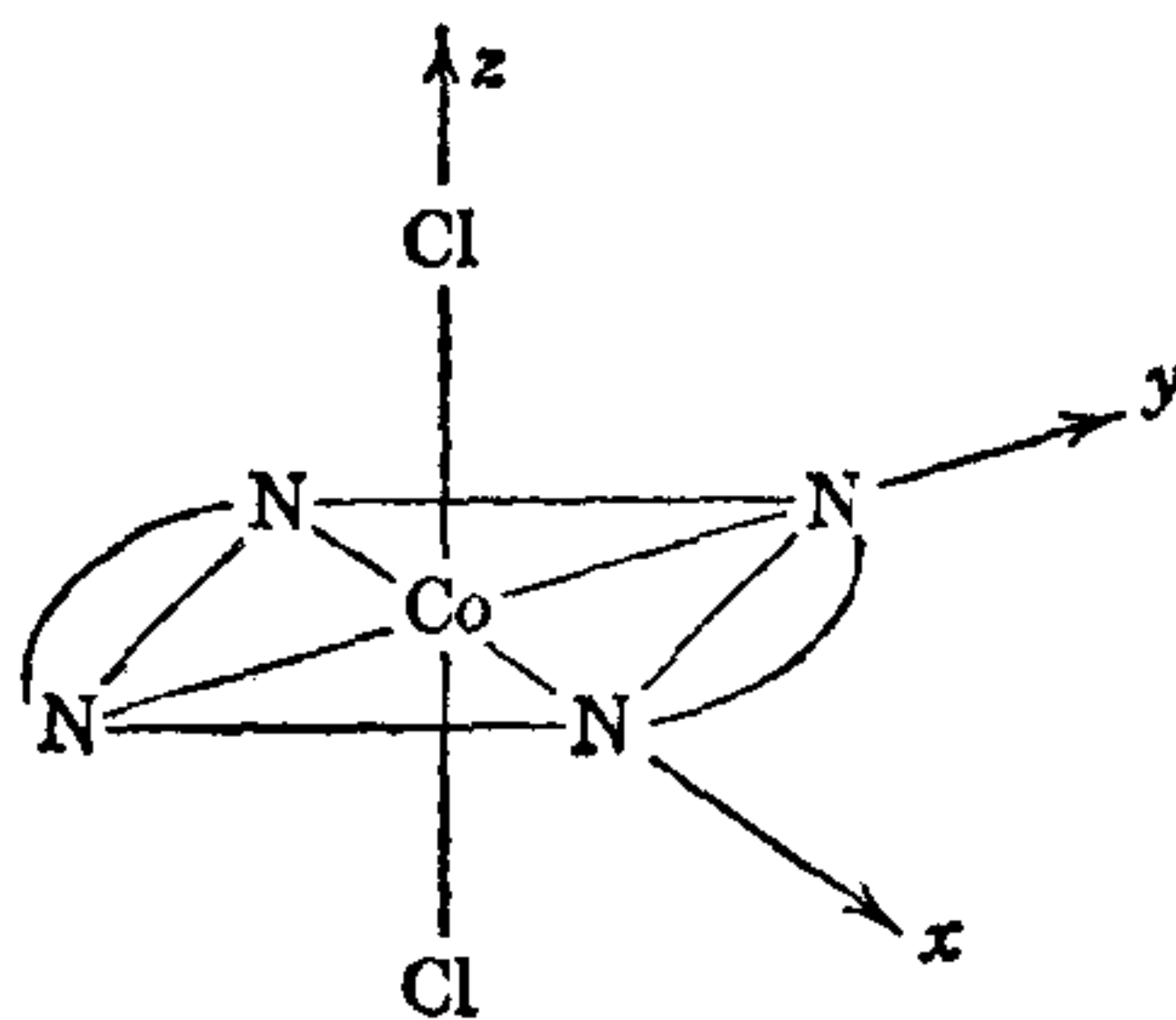


图 9.12 简图示出一组参考坐标轴上的反式二氯化双乙二胺钴(III)

$$T_{2g}: B_{2g} + E_g$$

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) $A_{1g} \rightarrow E_g$

对这种跃迁,我们得到如下关于纯粹电偶极矩积分所属表示的结果:

	$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow B_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow E_g$
$\int \phi'_e z \phi_c d\tau$	A_{1u}	B_{1u}	E_u
$\int \phi'_e(x, y) \phi_c d\tau$	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-电子耦合的偏振作用	
	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。亚马达等人¹⁾对反式 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的观察结果示于图 9.13 中。从图中可看到有三个吸收区域。从大约 27,000 至 40,000 厘米⁻¹左右未出现有意义的偏振吸收。在 $\sim 22,000$ 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 $\sim 16,000$ 厘米⁻¹ 处也有一个谱带,虽然这个谱

1) S. Yamada et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 127 (1952); **28**, 222 (1955).

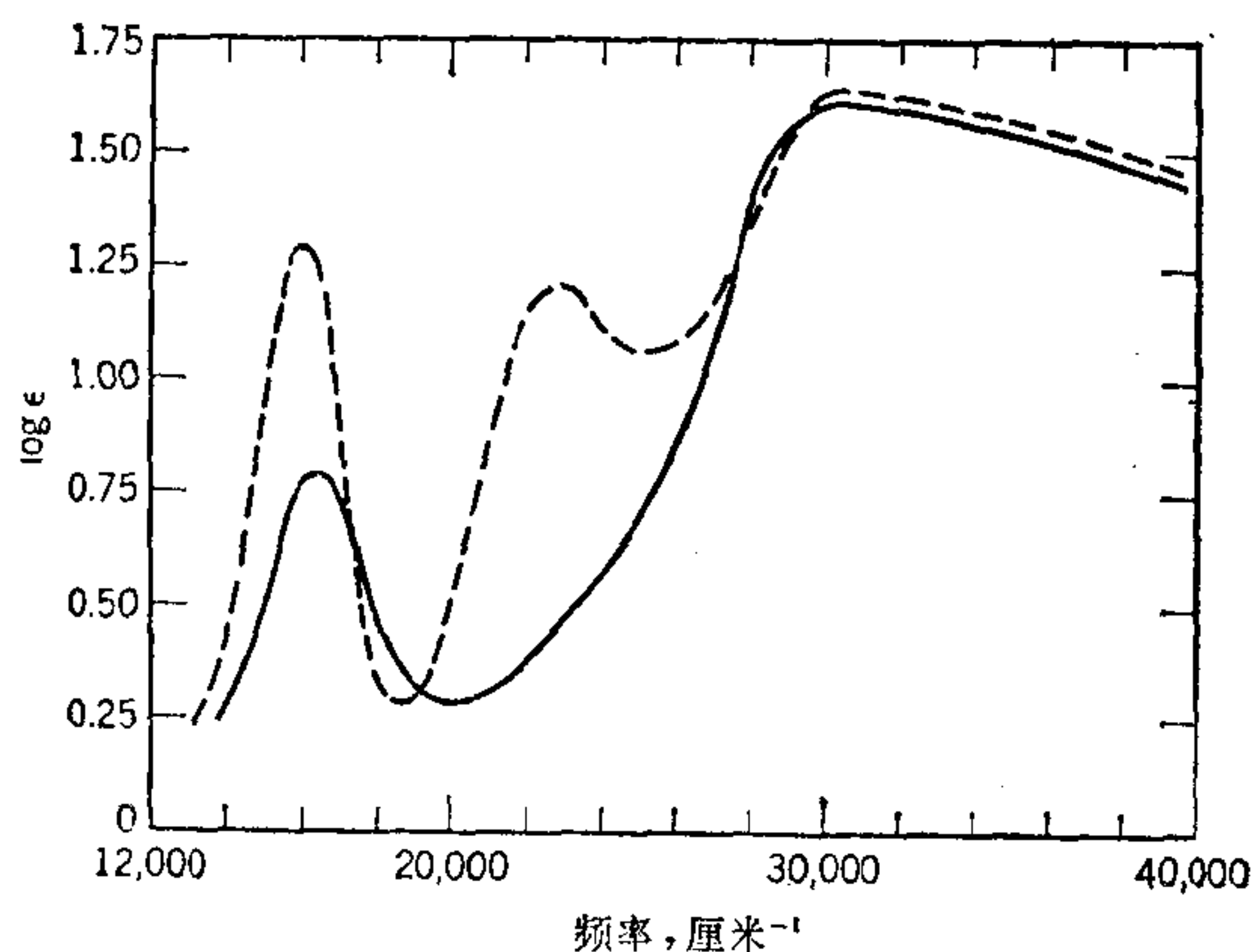


图 9.13 反式 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ 的二色性图 [选自亚马达等人(看正文中所引用的文献)关于反式 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的文章] 实线表示平行于(或几乎平行于) $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ 轴的偏振光光谱, 虚线表示垂直于 $\text{Cl}-\text{Co}-\text{Cl}$ 轴的偏振光光谱

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-电子耦合允许的, 而 $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ 跃迁在 z 方向是振动-电子耦合禁阻的, 故可分别把 $\sim 16,000$ 和 $\sim 22,000$ 厘米 $^{-1}$ 两个谱带指定为跃迁到 T_{1g} 状态(属于 O_h 群)的两个分量 E_g 和 A_{2g} 的跃迁。另一方面, 可以把高于 $\sim 27,000$ 厘米 $^{-1}$ 的宽谱吸收指定为基态 A_{1g} 到来自 O_h 中 T_{2g} 的两个分量 E_g 和 B_{2g} 的不可分辨的跃迁。这些谱线的解释是巴耳豪森和莫菲特¹⁾首先给出的, 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, 则就单纯

1) C. J. Ballhausen and W. Moffitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 178 (1956).

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 g 的特征.在 202 页已经说明了在四面体中 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中得到)都必定具有某一定量的 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数量的 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,完全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:

$$A_2 \times T_2 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2$$

由此可看出,只用单纯的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

1) 这里“偶”和“奇”就是指 g 和 u 特征——译者注.

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系统(例如 ZnO 中的 Co(II)) 中的 $A_2 \rightarrow T_1$ 跃迁小 10—100 倍。

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, 在所有笛卡尔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人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, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, 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 III B 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。于是在这种场合,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导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

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}} \quad (9.3-2)$$

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。

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。

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(例如希土离子)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是属于真实表示的.

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 $R C_n^m$ 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 $C_n^m R = R C_n^m$. 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 $\alpha \rightarrow 0$ 或 $\alpha \rightarrow 2\pi$ 时

$$\frac{\sin\left(J + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin \alpha/2} \rightarrow \frac{0}{0}$$

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同一类, 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 $C_2 R$
- (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:

$$\begin{array}{cccccc} E & R & C_4 & C_4^3 & C_2 & 2C_2' & 2C_2'' \\ & & C_4^3 R & C_4 R & C_2 R & 2C_2' R & 2C_2'' R \end{array}$$

既然有七类,就必须有七个不可约表示,并且它们的维数须满足方程

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 + l_6^2 + l_7^2 = 16$$

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, 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 VII 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阳电子,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场合的真实例子. 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:

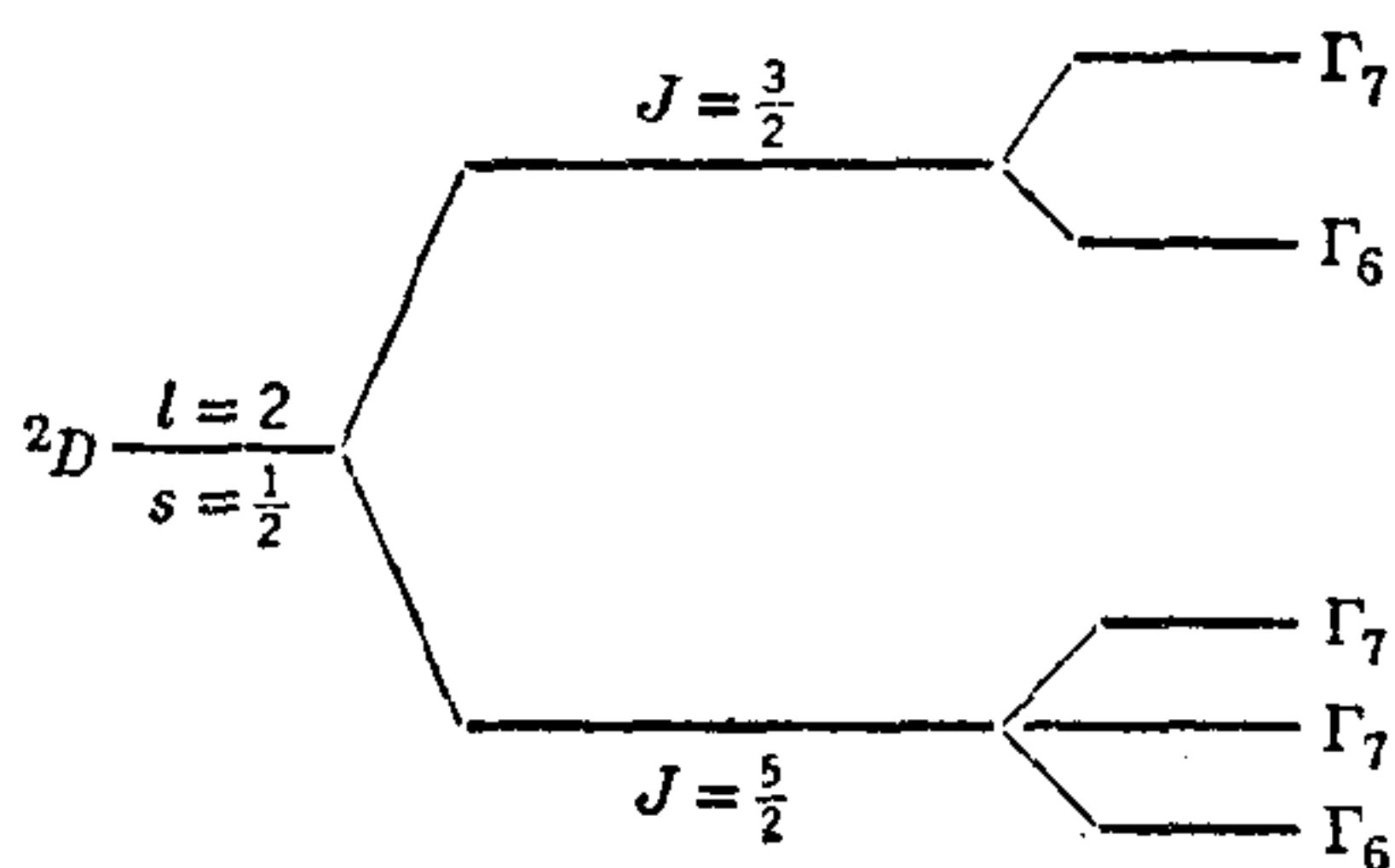
D_4'	E	R	$2C_4$	$2C_4R$	$2C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$
$\Gamma_{3/2}$	4	-4	0	0	0	0	0
$\Gamma_{5/2}$	6	-6	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

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-轨道耦合, 故其两个不同 J 值的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-轨道耦合比较小, 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-轨道耦合引起的进一步分裂. 为此, 我们首先应用 D_{4h} 的特征标表, 发现 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

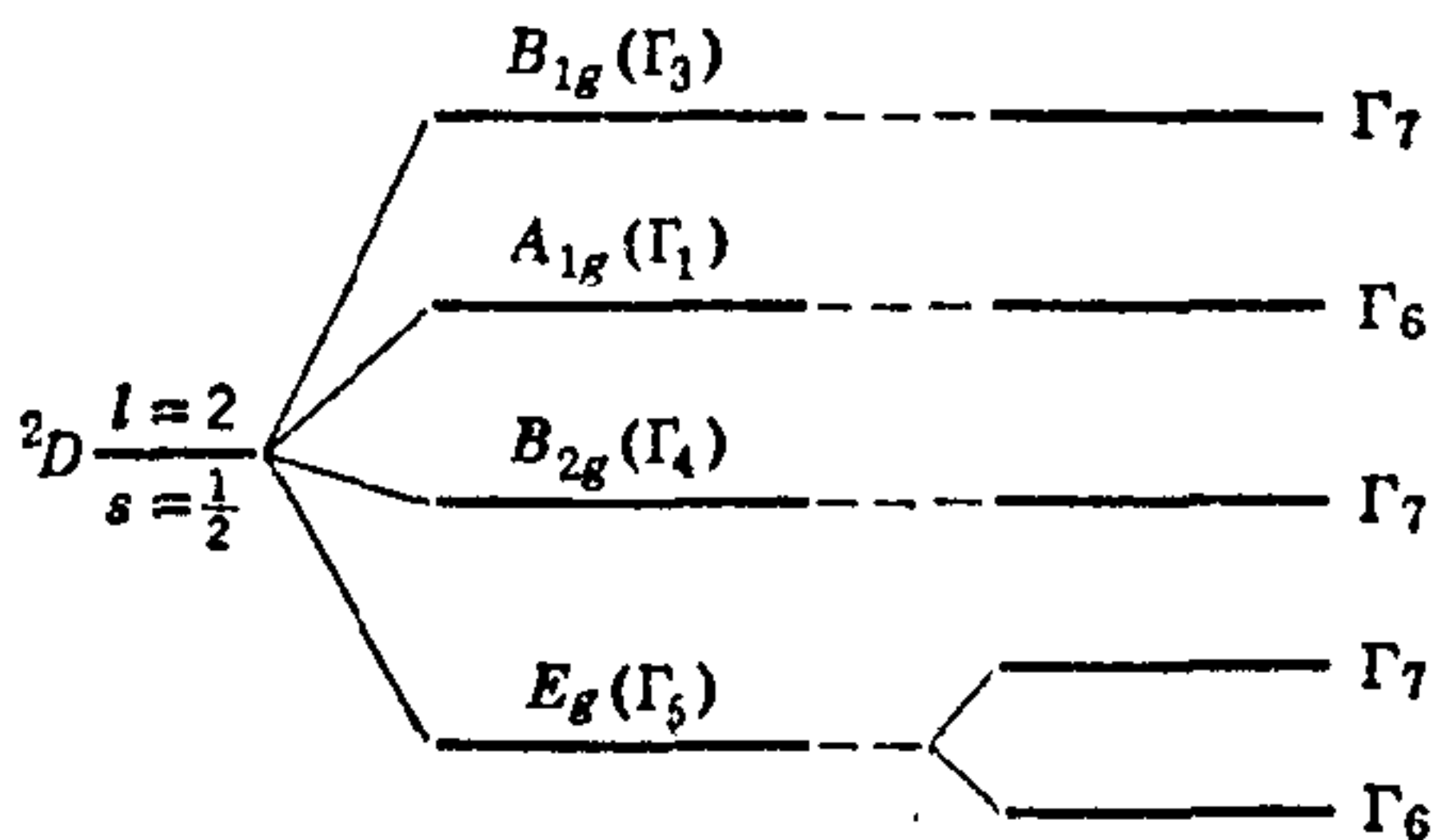
$$\Gamma_1 \times \Gamma_6 = \Gamma_6$$

$$\Gamma_3 \times \Gamma_6 = \Gamma_7$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_6 = \Gamma_7$$

$$\Gamma_5 \times \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_7$$

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-桑德斯谱项分裂比自旋-轨道耦合引起的分裂大得多时,则应采用第二种方法。在后一种场合下,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。在特殊的场合下,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种类型的数目,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.磁偶极矩机构比电偶极矩机构要弱几个数量级,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-电子偶合的两种机理加以考虑来解释弱谱带.试求出 $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]$ 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 假定在由 9.4 习题决定的能级图中, a' 和 e' 轨道间隔是 e' 和 e'' 轨道间隔的三倍,作出 d^1 离子在三角双锥环境中的弱场到强场的相关图.

[赖伍江译 刘若庄校]

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分子的各种类型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。则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有的频率。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 $3n$ 个运动的自由度中有三个自由度不是真正的振动而只是移动。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 $3n$ 个运动自由度中只剩下 $3n - 6$ 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。作为一个非线性的四原子的类型，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

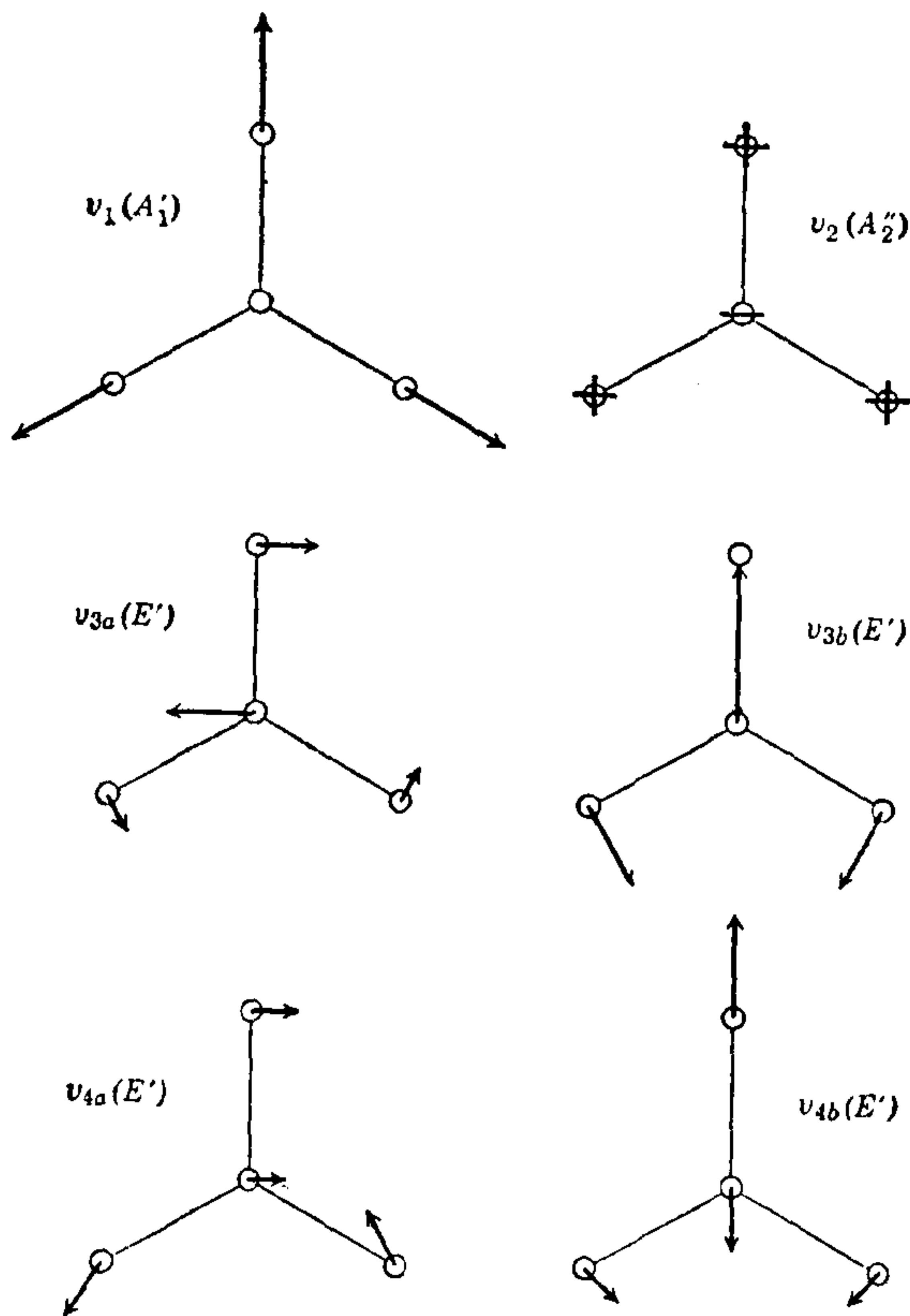


图 10.1 碳酸根离子振动的六个正则方式

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。

象在作为一个例子的 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 $(3n - 6)$ 内位移向量所必需的变化数目一样。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，由表示 ν_1 的一组向量对全部对称操作是不变的，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。

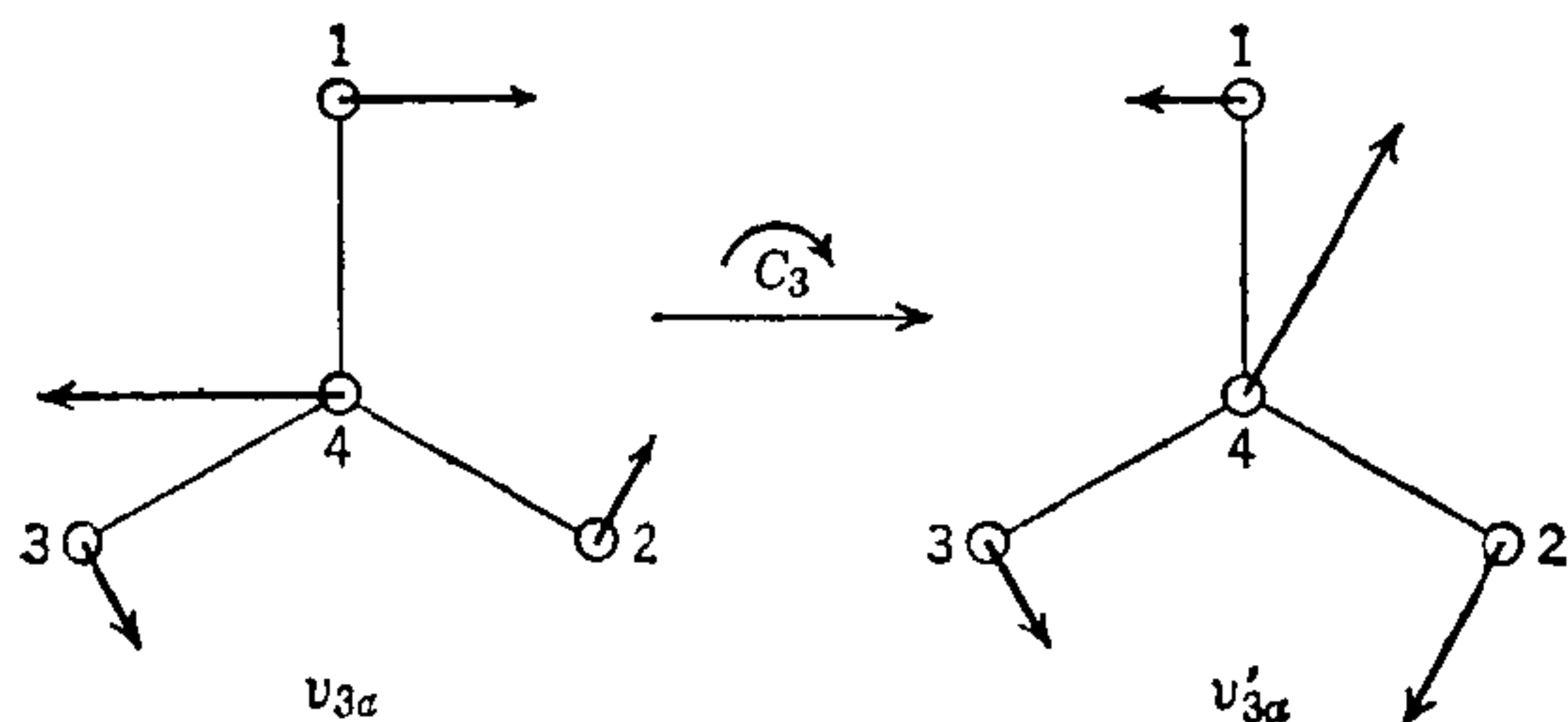
ν_{3a} 和 ν_{3b} 两个方式共同形成点群 D_{3h} 的 E' 表示的基。显然，恒等操作，象按其特征标为 2 要求的那样，作用到每一个组分上使该组分保持不变。我们可以用如下的符号来表示这个恒等操作：

$$E(\nu_{3a}) = \nu_{3a} + 0\nu_{3b}$$

$$E(\nu_{3b}) = 0\nu_{3a} + \nu_{3b}$$

这组方程右边系数的矩阵是

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



$$-\frac{1}{2}(\nu_{3a}) + \frac{1}{2}(\nu_{3b}) = \nu'_{3a}$$

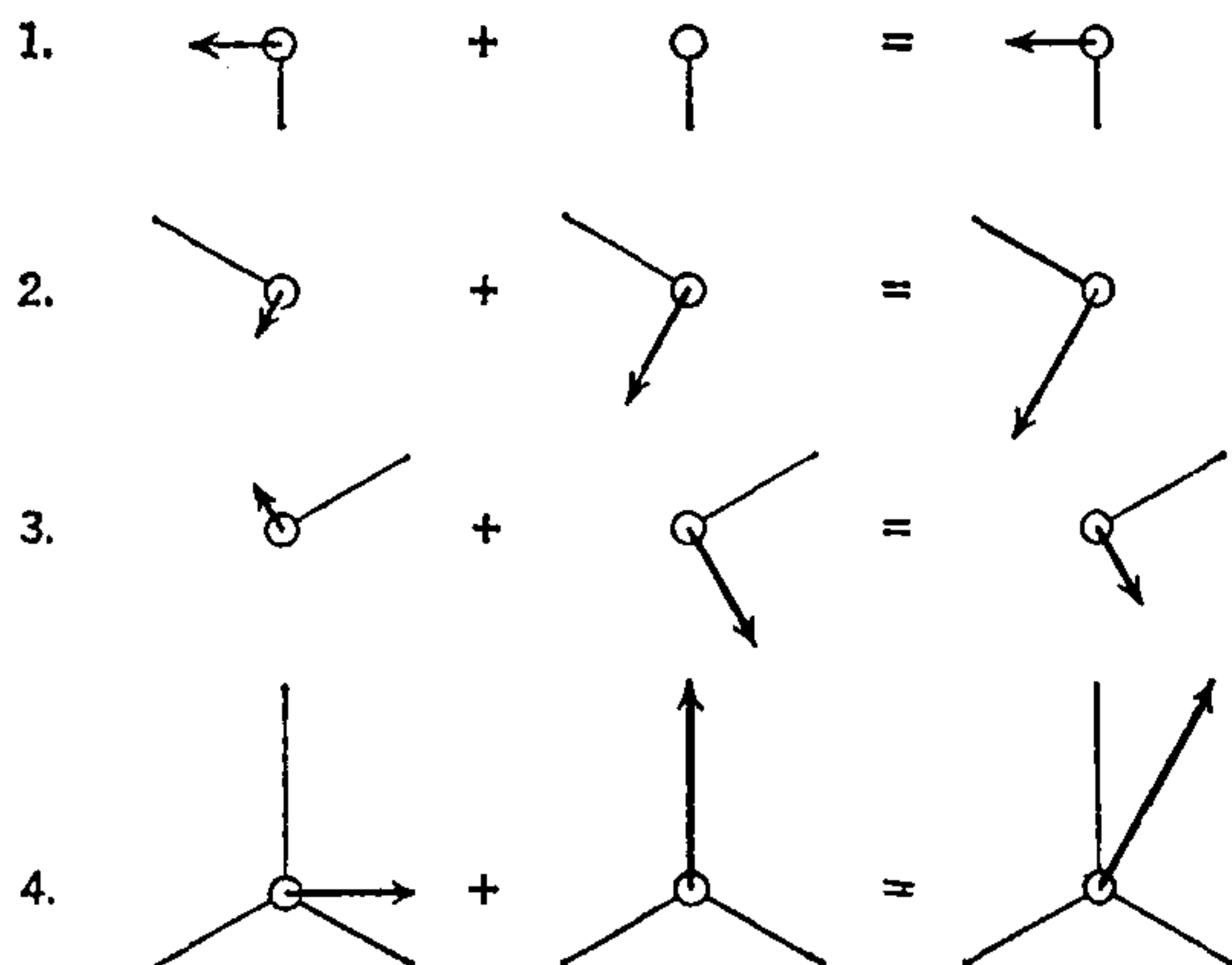


图 10.2 这些向量图表示一个三重转动操作如何把 ν_{3a} 变换到 ν'_{3a} ，以及 ν'_{3a} 如何表成 ν_{3a} 和 ν_{3b} 的线性组合；特别是

$$\nu'_{3a} = -\frac{1}{2}\nu_{3a} + \frac{1}{2}\nu_{3b}$$

当然,这是个特征标为 2 的二维矩阵. 三重转动操作对 ν_{3a} 或 ν_{3b} 的效应,是把该方式变成 ν_{3a} 和 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 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

$$C_3(\nu_{3a}) = -\frac{1}{2}\nu_{3a} + \frac{1}{2}\nu_{3b}$$

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，我们可用 $3n$ 个笛卡尔位移向量作为该分子对称群的一个不可约表示的基。这个表示将包含（或有时候叫做“构成”）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。

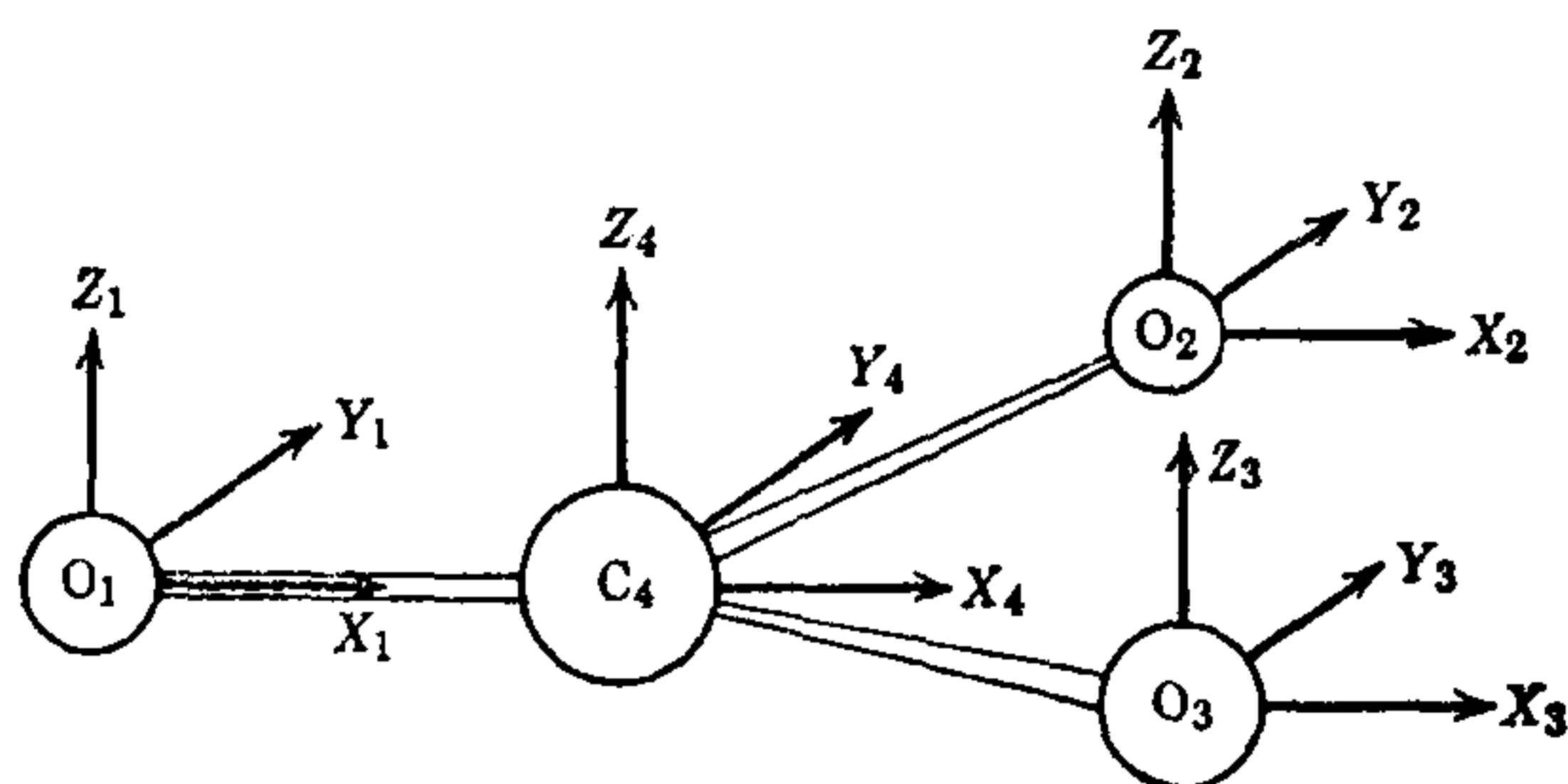


图 10.3 $3n = 12$ 这组笛卡尔位移向量，是在确定可约表示中所用的基，这个可约表示构成了 CO_3^{2-} 的正则方式的不可约表示

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。第一步必须象在第三章，特别象在 3.13 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

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显明表示式的使用。

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 Z_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, 而顶上的横列是原来的向量。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下, 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。这样得到各数目的正方形排列, 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寻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

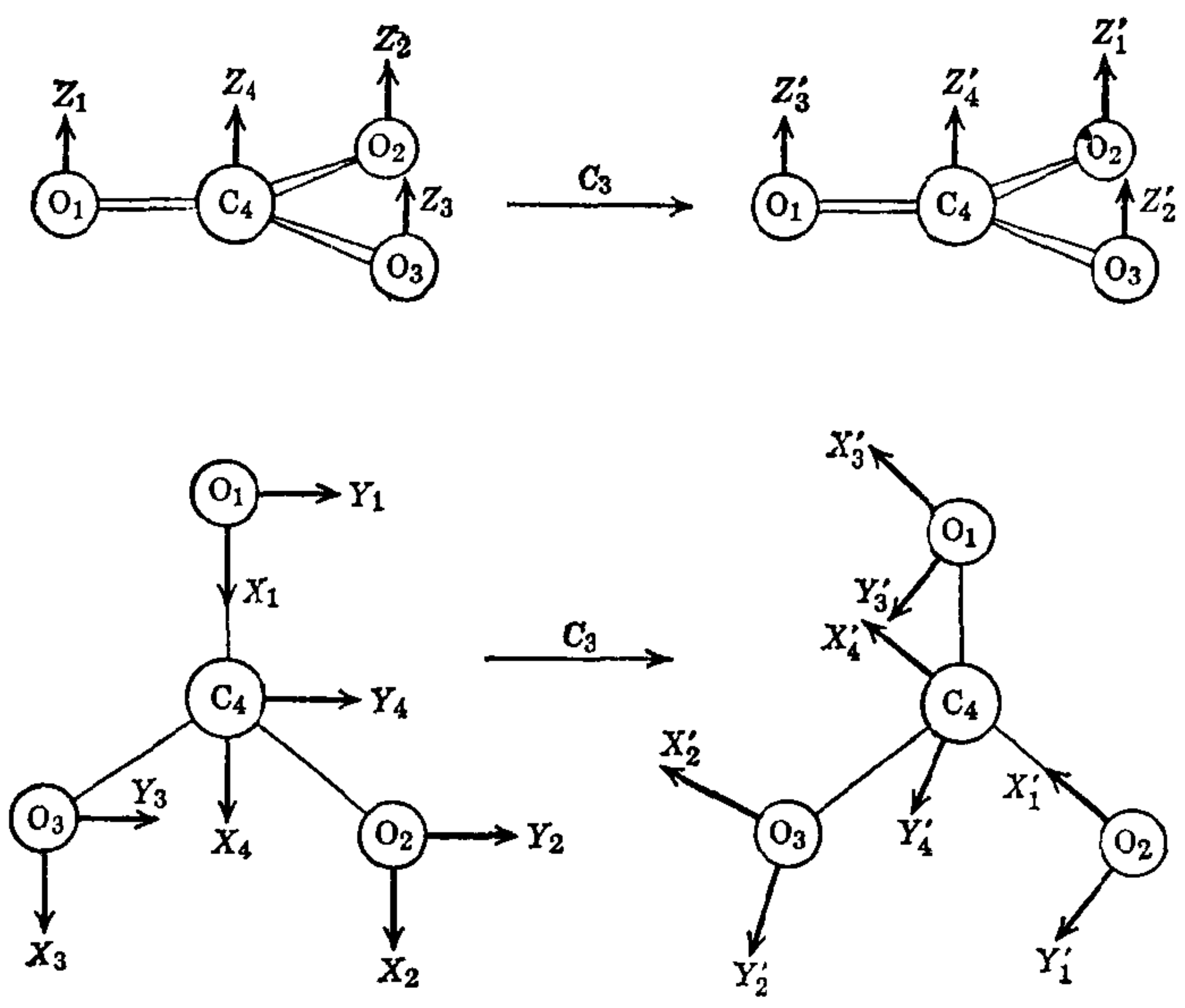


图 10.5 表示三重转动操作对一组笛卡尔位移向量的作用图

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。

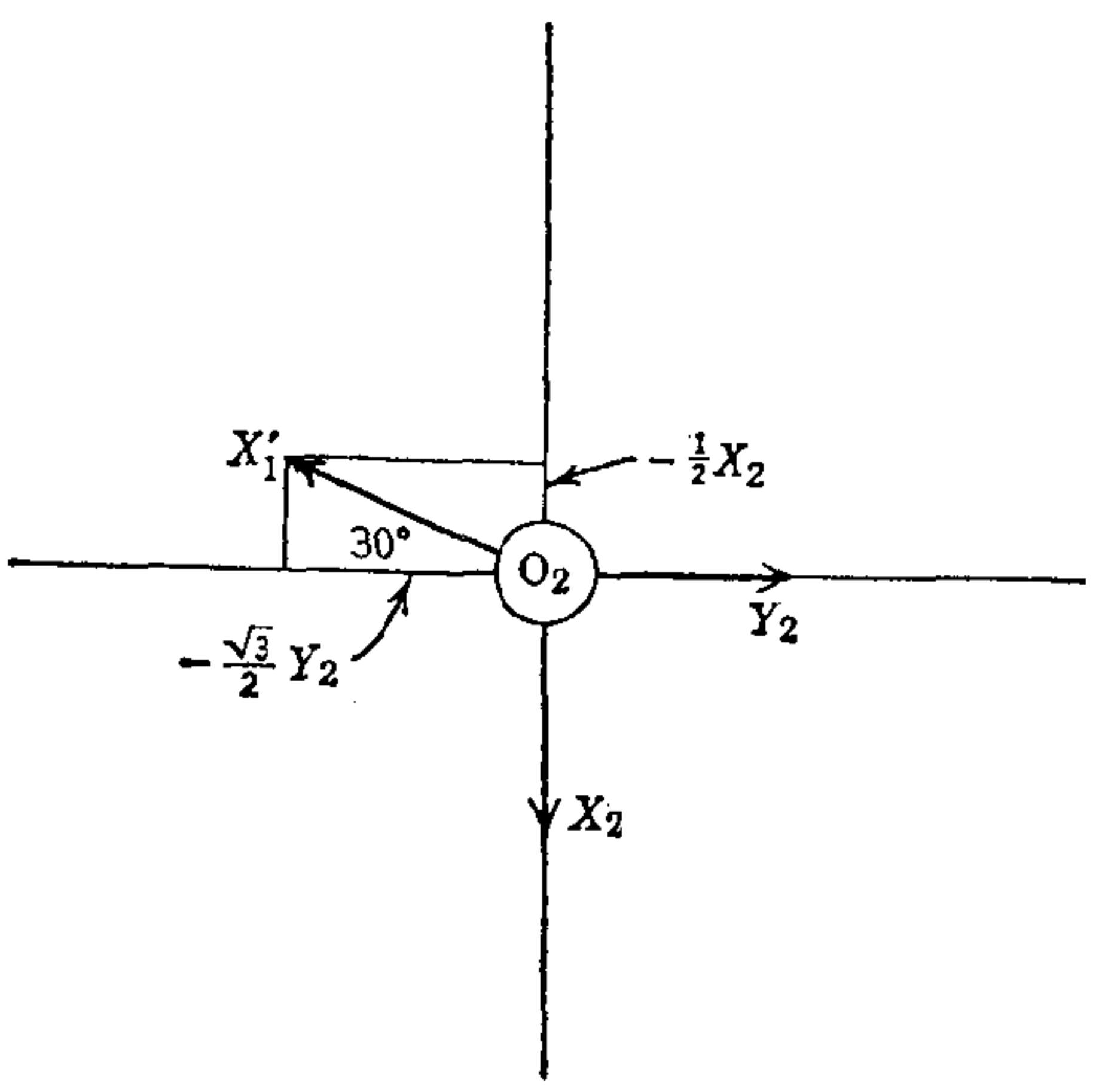


图 10.6 表示位移向量 X'_1 分解成它的两个分量 X_2 和 Y_2 的图形

	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	0	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	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X'_4		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	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0
Z'_4		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

这个矩阵的特征标是 0。

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：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，只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。

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。已知，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。进一步知道， 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，则可以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 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到如下的结果：

$$\Gamma_t = A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$$

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，很容易就能从上述所列的表示 Γ_t 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' 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'' 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 键的伸缩，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。由这个表示所构成的不可约表示，只包含那些具有 C—O 伸缩的各种正则方式所属的不可约表示。根据图 10.1，预期的答案将是 $A_1' + E'$ 。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标如下：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。这个表示正象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。

我们可以选择三个 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,象在刚讨论过的情况、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 中所示正则方式的实际性质是一致的。

既然只剩下一一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下面这个总方程中

$$|FG - E\lambda| = 0 \quad (10.5-1)$$

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

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2 \quad (10.5-2)$$

因而方程就与频率有关。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⁻¹来表示频率,则方程(10.5-2)可写成

$$\lambda = 5.8890 \times 10^{-2} \nu^2$$

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

$$f\mu^{-1} - \lambda = 0 \quad (10.5-3)$$

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

1) 关于该方法的详细说明请看 Wilson, Decius 和 Cross 著的《Molecular Vibrations》一书。

义的, f 是力常数和 μ 是折合质量 [就是 $M_A M_B / (M_A + M_B)$], 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 个原子的非线性型分子, 这个方程应包含 $3N \times 3N$ 的行列式, 它和只有六个根等于零的 $3N$ 次多项式是等价的. 因此, 要是能够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构成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, 三个真正的内振动构成这些不可约表示 $2A_1 + B_1$.

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:

$$\Delta d_1, \Delta d_2: A_1 + B_1$$

$$\Delta\theta: A_1$$

在这种简单的场合中, 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

$$\begin{aligned} \hat{P}^{A_1}\Delta d_1 &\approx (1)\hat{E}\Delta d_1 + (1)\hat{C}_2\Delta d_1 + (1)\hat{\sigma}_v\Delta d_1 + (1)\hat{\sigma}_v\Delta d_1 \\ &= \Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_1 + \Delta d_2 \\ &\approx \Delta d_1 + \Delta d_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}^{B_1}\Delta d_1 &\approx (1)\hat{E}\Delta d_1 + (-1)\hat{C}_2\Delta d_1 + (1)\hat{\sigma}_v\Delta d_1 + (-1)\hat{\sigma}_v\Delta d_1 \\ &= \Delta d_1 - \Delta d_2 + \Delta d_1 - \Delta d_2 \\ &\approx \Delta d_1 - \Delta d_2 \end{aligned}$$

假设 Δd_1 和 Δd_2 构成一正交集 ($\Delta_i\Delta_j = \delta_{ij}$), 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

$$\begin{aligned} A_1 \begin{cases} S_1 = \Delta\theta \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 + \Delta d_2) \end{cases} \\ B_1 \quad S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 - \Delta d_2) \end{aligned} \quad (10.5-4)$$

F 矩阵

假定, 各原子核作谐振动. 因此, 分子的位能可写成

$$2V = \sum_{i,k} f_{ik} s_i s_k \quad (10.5-5)$$

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 $f_{ii}s_i^2$ 项是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, 即是一个 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_a	f_{aa}	$f_{a\theta}$
Δd_2	f_{aa}	f_a	$f_{a\theta}$
$\Delta\theta$	$f_{a\theta}$	$f_{a\theta}$	f_θ

在这里 O—H 键伸缩的力常数是 f_a , 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_{aa} 和 $f_{a\theta}$. 这就等价于把方程(10.5-5)的相应形式写成

$$2V = f_a(\Delta d_1)^2 + f_a(\Delta d_2)^2 + f_\theta(\Delta\theta)^2 + 2f_{aa}(\Delta d_1\Delta d_2) + 2f_{a\theta}(\Delta d_1\Delta\theta) + 2f_{a\theta}(\Delta d_2\Delta\theta) \quad (10.5-6)$$

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

$$2V = \sum_{j,l} F_{jl} S_j S_l \quad (10.5-7)$$

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) \bullet 和把一组 S_j 写成列

矩阵 \mathbf{S} , 并取 \mathbf{s}' 和 \mathbf{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

$$2V = \mathbf{s}'\mathbf{f}\mathbf{s} \quad (10.5-6a)$$

$$2V = \mathbf{S}'\mathbf{F}\mathbf{S} \quad (10.5-7a)$$

为了说明起见, 就以水分子为例, 可得

$$\begin{aligned} & (\Delta d_1 \Delta d_2 \Delta \theta) \begin{bmatrix} f_a & f_{ad} & f_{a\theta} \\ f_{ad} & f_d & f_{d\theta} \\ f_{a\theta} & f_{d\theta} & f_{\theta\theta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta \theta \end{bmatrix} \\ &= (\Delta d_1 \Delta d_2 \Delta \theta) \begin{bmatrix} f_a \Delta d_1 + f_{ad} \Delta d_2 + f_{a\theta} \Delta \theta \\ f_{ad} \Delta d_1 + f_d \Delta d_2 + f_{d\theta} \Delta \theta \\ f_{a\theta} \Delta d_1 + f_{d\theta} \Delta d_2 + f_{\theta\theta} \Delta \theta \end{bmatrix} \\ &= f_a(\Delta d_1 \Delta d_1) + f_{ad}(\Delta d_2 \Delta d_1) + f_{a\theta}(\Delta \theta \Delta d_1) \\ &\quad + f_{ad}(\Delta d_1 \Delta d_2) + \dots + \dots + f_{\theta\theta}(\Delta \theta \Delta \theta) \\ &= f_a(\Delta d_1)^2 + f_d(\Delta d_2)^2 + f_{\theta\theta}(\Delta \theta)^2 + 2f_{ad}(\Delta d_1 \Delta d_2) \\ &\quad + 2f_{a\theta}(\Delta d_1 \Delta \theta) + 2f_{d\theta}(\Delta d_2 \Delta \theta) \end{aligned}$$

这个方程与 (10.5-6) 所表示的方程是等价的。

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

$$\mathbf{s} = \mathbf{U}\mathbf{S} \quad (10.5-8)$$

式中矩阵 \mathbf{U} 是

$$\begin{matrix} & \Delta d_1 & \Delta d_2 & \Delta \theta \\ \begin{matrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

\mathbf{U} 矩阵的逆矩阵恰好是它的转置矩阵 \mathbf{U}' , 因为 \mathbf{U} 描述一个线性的、正交的变换。所以, 可把式 (10.5-8) 重写成

$$\mathbf{s} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{S} = \mathbf{U}'\mathbf{S} \quad (10.5-8a)$$

和

$$\mathbf{s}' = (\mathbf{U}'\mathbf{S})' = \mathbf{S}'\mathbf{U} \quad (10.5-9)$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{s}'\mathbf{f}\mathbf{s} &= \mathbf{S}'\mathbf{F}\mathbf{S} \\ (\mathbf{S}'\mathbf{U})\mathbf{f}(\mathbf{U}'\mathbf{S}) &= \mathbf{S}'\mathbf{F}\mathbf{S} \\ \mathbf{S}'(\mathbf{U}\mathbf{f}\mathbf{U}')\mathbf{S} &= \mathbf{S}'\mathbf{F}\mathbf{S} \\ \mathbf{U}\mathbf{f}\mathbf{U}' &= \mathbf{F} \end{aligned}$$

这样, 就得到一个使 \mathbf{f} 矩阵变换成 \mathbf{F} 矩阵的简单的矩阵方程. 将此应用到水分子, 则可得

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{U}\mathbf{f}\mathbf{U}' \\ &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_a & f_{aa} & f_{a\theta} \\ f_{aa} & f_a & f_{a\theta} \\ f_{a\theta} & f_{a\theta} & f_\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_{a\theta} & 1/\sqrt{2}(f_a + f_{aa}) & 1/\sqrt{2}(f_a - f_{aa}) \\ f_{a\theta} & 1/\sqrt{2}(f_{aa} + f_a) & 1/\sqrt{2}(f_{aa} - f_a) \\ f_\theta & 2/\sqrt{2}(f_{a\theta}) & 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} f_\theta & \sqrt{2}f_{a\theta} & 0 \\ \sqrt{2}f_{a\theta} & f_a + f_{aa} & 0 \\ 0 & 0 & f_a - f_{aa} \end{bmatrix} \quad (10.5-10) \end{aligned}$$

我们知道 \mathbf{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 $f_a, f_\theta, f_{aa}, f_{a\theta}$ 的线性组合.

G 矩阵

可按照形式上类似于用在 \mathbf{F} 矩阵的步骤, 来建造 \mathbf{G} 矩阵. 因此, 一般则有

$$\mathbf{G} = \mathbf{U}\mathbf{g}\mathbf{U}' \quad (10.5-11)$$

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 \mathbf{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 ($\Delta d_1, \Delta d_2$), 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 VIII 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 $\mu_H = H$ 原子质量的倒数, 等等.

这样 \mathbf{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 \mathbf{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 $\theta = 104^\circ 31'$ 和 $r = 0.9580$ 埃后,

就得到

$$G = \begin{bmatrix} 2.332 & -0.0893 & 0 \\ -0.0893 & 1.0390 & 0 \\ 0 & 0 & 1.0702 \end{bmatrix}$$

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。在这种场合，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

$$A_1: \begin{bmatrix} f_{\theta} & \sqrt{2} f_{d\theta} \\ \sqrt{2} f_{d\theta} & f_d + f_{dd} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2.332 & -0.0893 \\ -0.0893 & 1.0390 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix} = 0$$

$$B_1: 1.0702(f_d - f_{dd}) = \lambda$$

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，是借助一个数值计算机，用一种反复渐近法。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加以校正，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

$$\psi_i(n) = N_i e^{-(\alpha_i/2)\xi_i^2} H_n(\sqrt{\alpha_i}\xi_i) \quad (10.6-1)$$

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

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 & H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 & H_3(x) &= 8x^3 - 12x \end{aligned} \quad (10.6-2)$$

象在 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

$$R\xi_a = \xi'_a = r_a\xi_a + r_b\xi_b$$

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,在简并的场合, $\psi_i(0)$ 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_v , 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

$$\psi_v = \psi_1(n_1)\psi_2(n_2)\psi_3(n_3)\cdots\psi_k(n_k) \quad (10.6-3)$$

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

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。

者要注意的是,在涉及到简并正则方式的场合,常常会出现微妙的复杂性¹⁾。

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_v^0 和 ψ_v^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

$$\psi_v^0 \rightarrow \psi_v^j$$

通过红外偶极辐射的吸收来发生基频跃迁(见 5.3 节),必需具有一个或多个非零的这些积分

$$\int \psi_v^0 x \psi_v^j d\tau$$

$$\int \psi_v^0 y \psi_v^j d\tau$$

$$\int \psi_v^0 z \psi_v^j d\tau$$

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 5.2 节的结果,确定这些积分是否为零是非常容易的。既然 ψ_v^0 属于全对称的表示,坐标 x , y 或 z 和 ψ_v^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_v^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与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)。

1) 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。

当然,各特征标表表明了笛卡尔坐标属于哪一种表示,就使我们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

$$\int \psi_v^0 P \psi_v^j d\tau$$

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性必定改变. 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(即会产生拉曼移动).

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. 对于极性张量的组份来说,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:

$\nu_1(A_1')$: 只有拉曼-活性

$\nu_2(A_2'')$: 只有红外-活性

$\nu_3(E'), \nu_4(E')$: 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. 对于这个非线性型的四原子分子,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

$$2A_1 + 2E$$

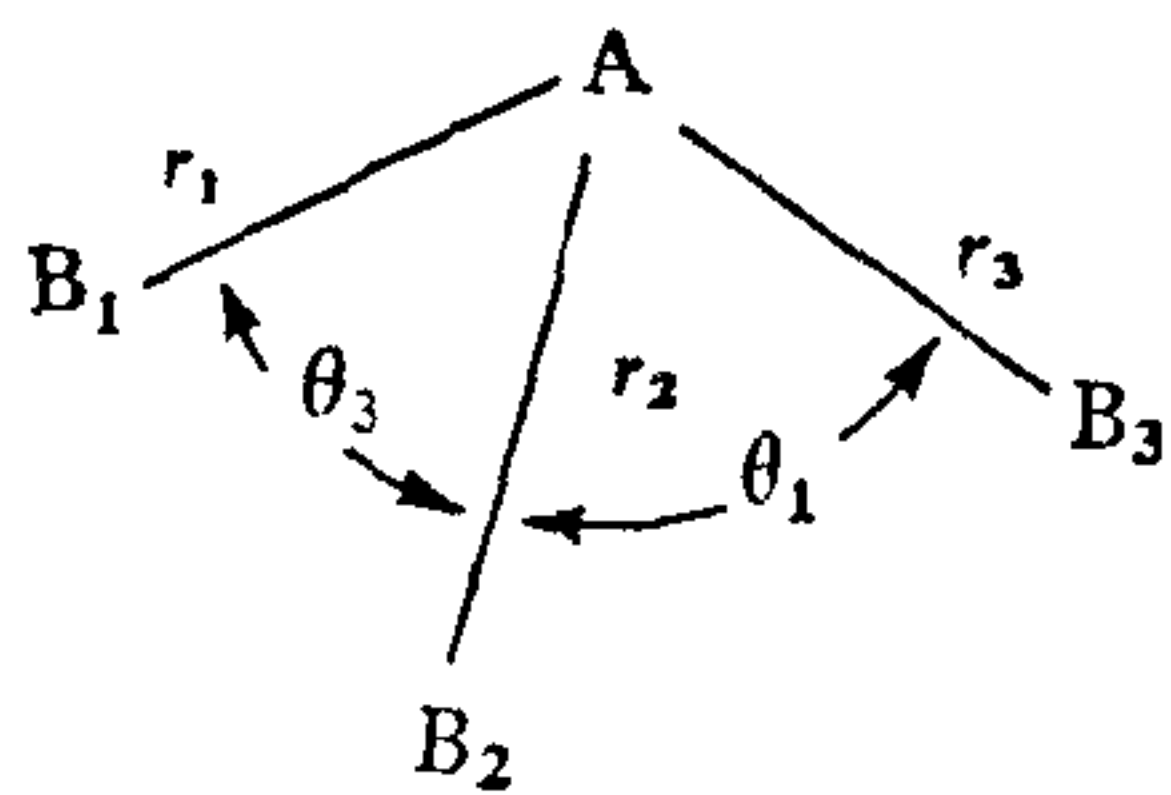
选择定则. 特征标表表明 A_1 和 E 振动是兼有红外-活性和拉曼-活性的. 所以,在红外和拉曼两种光谱中,应该都能观测到这个分子的四个基频方式.

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. 在这种情况下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.



$$A_1 \begin{cases} S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta \theta_1 + \Delta \theta_2 + \Delta \theta_3) \end{cases}$$

$$E \begin{cases} S_{3a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{3b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{4a} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta \theta_1 - \Delta \theta_2 - \Delta \theta_3) \\ S_{4b} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \theta_2 - \Delta \theta_3) \end{cases}$$

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 \mathbf{U} 矩阵。在这样写的过程中，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 \mathbf{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 \mathbf{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 \mathbf{f} 矩阵 (即一个不含零的矩阵) 本来应有六个不同力常数: $f_r, f_{rr'}, f_\theta, f_{r\theta}, f_{r\theta}$ 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末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了解所有六个力常数是不可能的. 在这种情况下, 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

$$\mathbf{F} = \mathbf{U}\mathbf{F}\mathbf{U}' = \begin{bmatrix} f_r + 2f_{rr'} & 2f_{r\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2f_{r\theta} & f_\theta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_r - f_{rr'} & -f_{r\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -f_{r\theta} & f_\theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_r - f_{rr'} & -f_{r\theta} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -f_{r\theta} & f_\theta \end{bmatrix}$$

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 A VIII. 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_{rr}^2	$g_{rr'}^1$	$g_{rr'}^1$	$g_{r\theta}^1(2)$	$g_{r\theta}^2$	$g_{r\theta}^2$
r_2		g_{rr}^2	$g_{rr'}^1$	$g_{r\theta}^2$	$g_{r\theta}^1(2)$	$g_{r\theta}^2$
r_3			g_{rr}^2	$g_{r\theta}^2$	$g_{r\theta}^2$	$g_{r\theta}^1(2)$
θ_1				$g_{\theta\theta}^3$	$g_{\theta\theta'}^2(1)$	$g_{\theta\theta'}^2(1)$
θ_2					$g_{\theta\theta}^3$	$g_{\theta\theta'}^2(1)$
θ_3						$g_{\theta\theta}^3$

由此可得 330 页式

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里实际是什么样子的。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。

可以看出两个 A_1 和两个 E 方式中各有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, 在这种场合, 按照纯粹“伸缩”和纯粹“弯曲”的天真讨论很可能引起误解。

$$\begin{bmatrix}
 g_{rr}^2 + 2g_{rr}^1 & g_{r\theta}^1(2) + 2g_{r\theta}^2 & 0 & 0 & 0 \\
 g_{r\theta}^1(2) + 2g_{r\theta}^2 & g_{\theta\theta}^3 + 2g_{\theta\theta}^2(1) & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & g_{rr}^2 - g_{rr}^1 & g_{r\theta}^1(2) - 2g_{r\theta}^2 & 0 \\
 0 & 0 & g_{r\theta}^1(2) - 2g_{r\theta}^2 & g_{\theta\theta}^3 - 2g_{\theta\theta}^2(1) & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & g_{rr}^2 - g_{rr}^1 & g_{r\theta}^1(2) - 2g_{r\theta}^2 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & g_{r\theta}^1(2) - 2g_{r\theta}^2 & g_{\theta\theta}^3 - 2g_{\theta\theta}^2(1)
 \end{bmatrix}$$

$$G = UGU' =$$

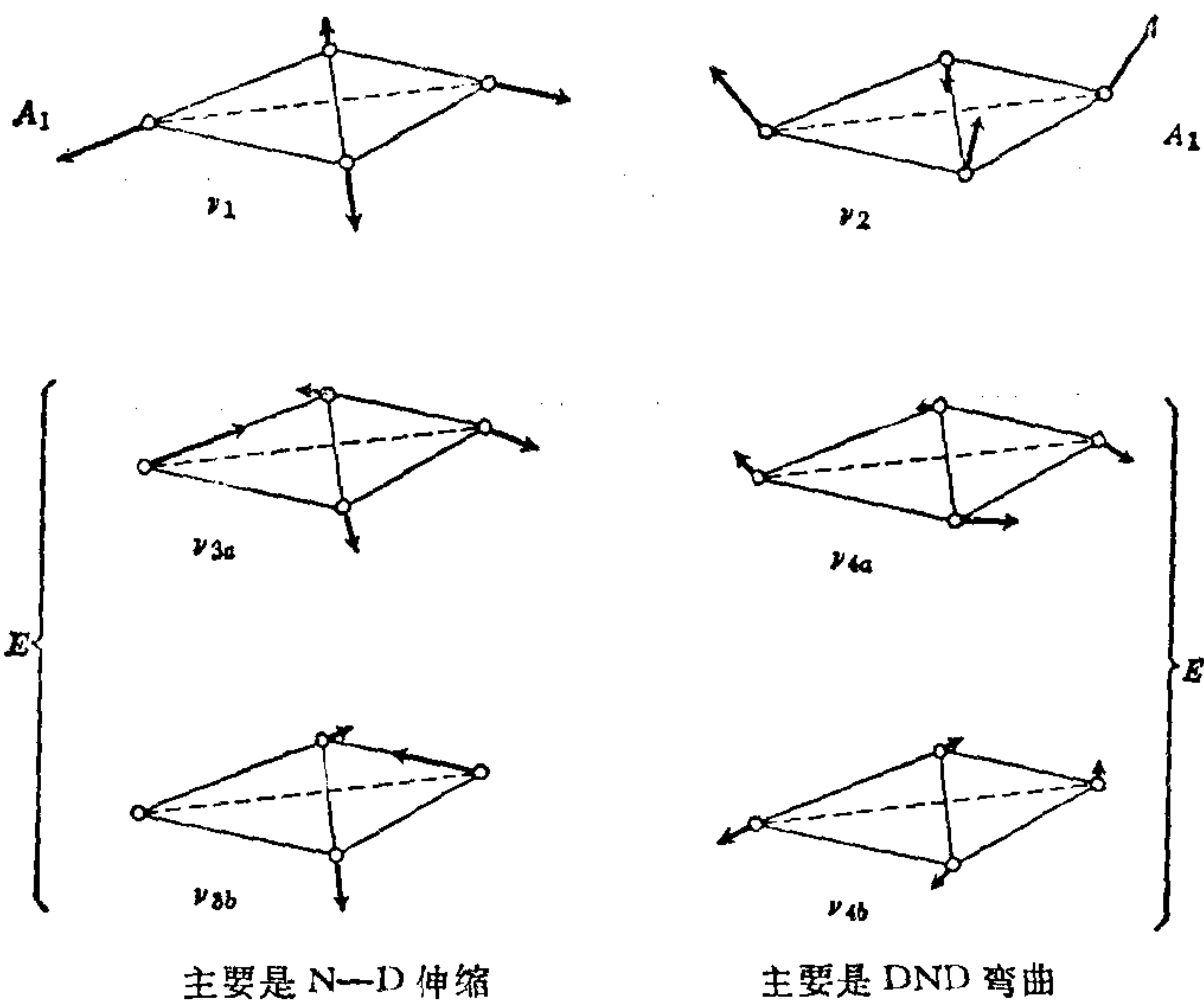
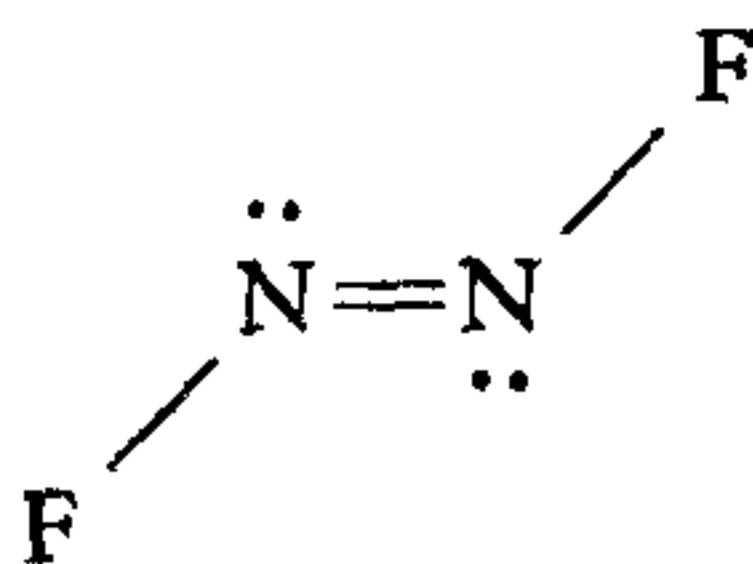


图 10.10 ND₃ 的正则振动(根据赫兹堡)

反式 N₂F₂

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,移动和转动构成如下这些表示:

$$A_g + 2B_g + A_u + 2B_u.$$

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构成的表示:

$$3A_g + A_u + 2B_u$$

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_2	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内坐标的相对量,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} 表之如下:

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

$$\Gamma_{\text{CH}} = A_1 + T_2$$

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

$$\Gamma_{\text{HCH}} = A_1 + E + T_2$$

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. 容易断定,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每个 T_2 对称性的正则振动均有贡献.

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_g 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 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.

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(即用 $F-G$ 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 $n \geq 2$ 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。在许多场合,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(169页)已经讨论了这种相互作用。在后一种场合,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。同样,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 有如下的关系:

$$\nu_i + \nu_j \approx \nu_k$$

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。泛音或合音跃迁的强度一般比基频跃迁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 $x \ll 1$, 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

$$\Psi_k = N(\Psi_k + x\Psi_{i_1})$$

所以, 即使从基态 ψ_0 到 ψ_{i_1} 的跃迁有一个固有低的强度, 这个强度正比于小的积分

$$\int \Psi_0(x, y, z)\Psi_{i_1}d\tau$$

但到实际激发态 Ψ_{i_1} 的跃迁也具有某种正比于

$$\int \Psi_0(x, y, z)\Psi_{i_1}d\tau + x \int \Psi_0(x, y, z)\Psi_k d\tau$$

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

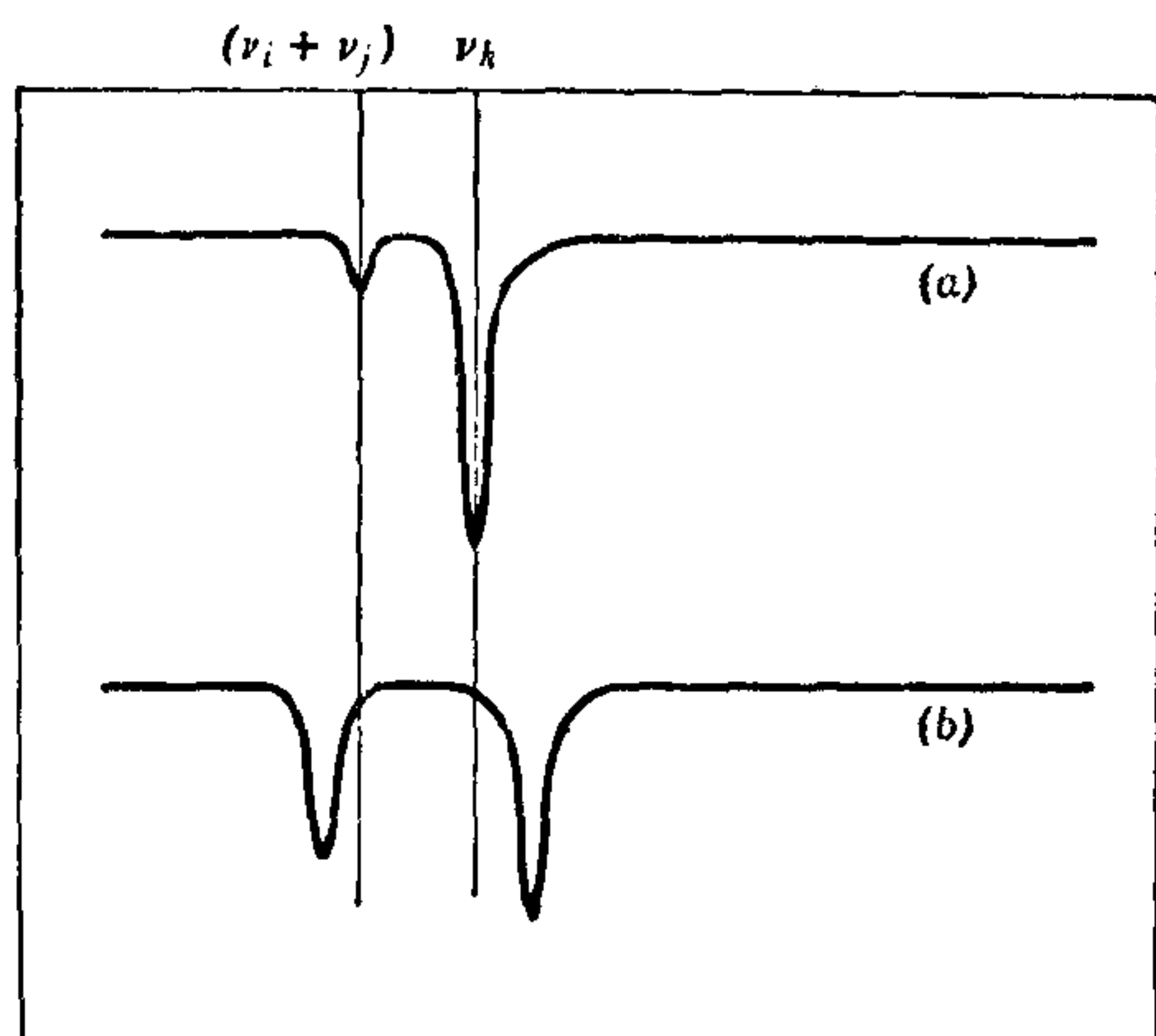


图 10.11 (a) 是在没有费米共振下, 所预想的关于合频 $(\nu_i + \nu_j)$ 和基频 ν_k 的光谱. (b) 是实际的光谱, 作为费米共振的结果图中两个谱带已经离开原来的位置和分配了强度

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) 的实际情况下, 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 CCl₄，C₆H₆ 和 CHCl₃ 中的费米共振已经清楚的知道了。无疑地，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，对复杂分子振动的草率和肤浅的分析报告表现出这样一种不幸倾向，用“费米共振”来摆脱没有适当证据的困难或矛盾。

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，晶格有各种不同的对称元素。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,这个点群可用来指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相交点上. 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).

在许多场合,晶体中的分子占有所谓在单胞中的一般位置. 这是一个没有非移动的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其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场合的不同而变

1) 有些明显的例外. 在具有岩盐晶格的卤化铵中,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.

化。现在要考虑的一些例子，它们会给我们在这些典型场合中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) 选择定则的变化和(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_3 。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_3 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_3 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_3 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。

作为低的位置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。

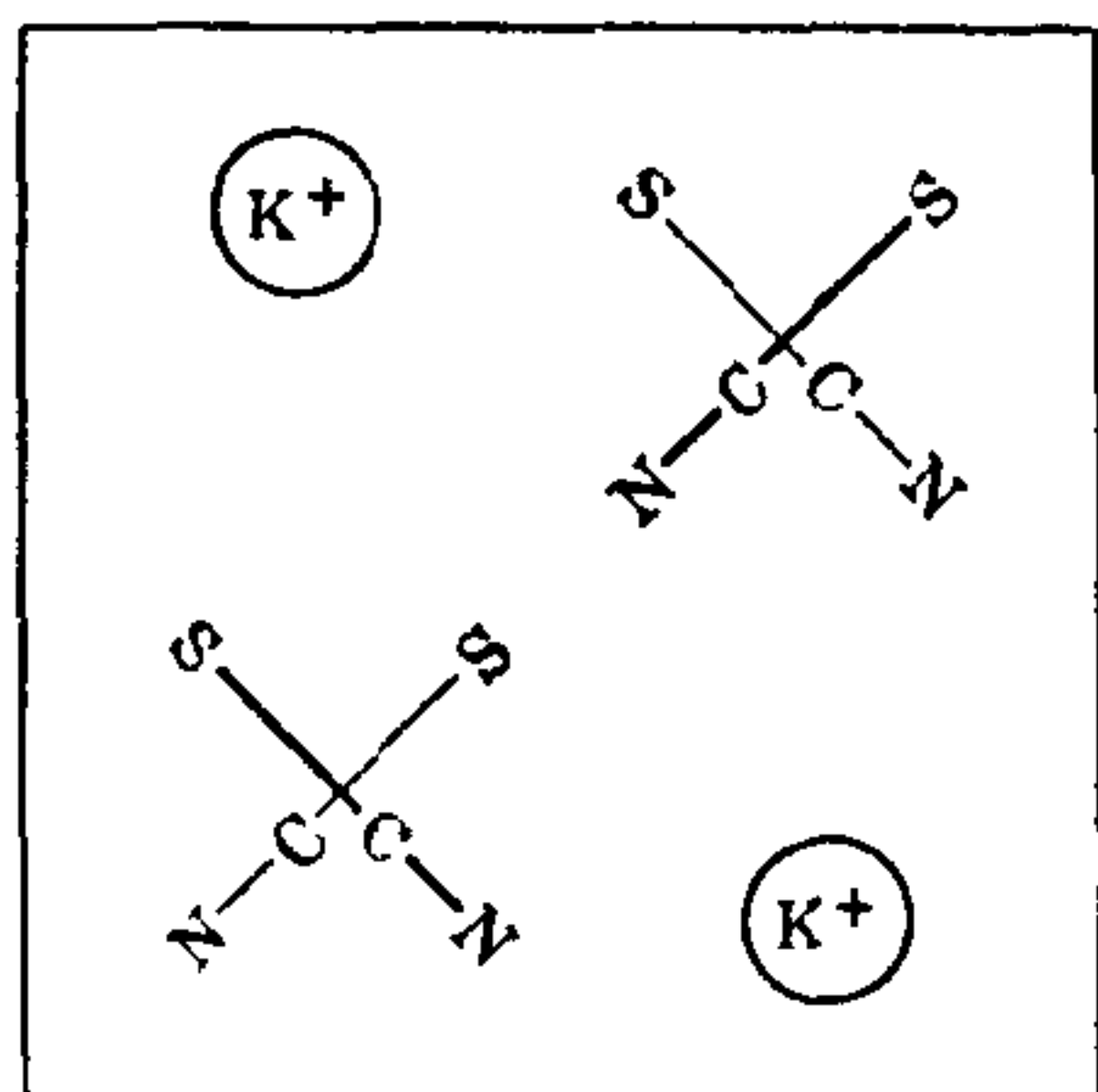


图 10.12 KNCS 单胞的简图

相关场近似。 在某些场合,按照位置对称性近似不可能解释实验中所观察到的现象,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。由 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 的反式异构体的结晶形式提供了一个显明的例子,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 环绕其轴 C_5 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。

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。

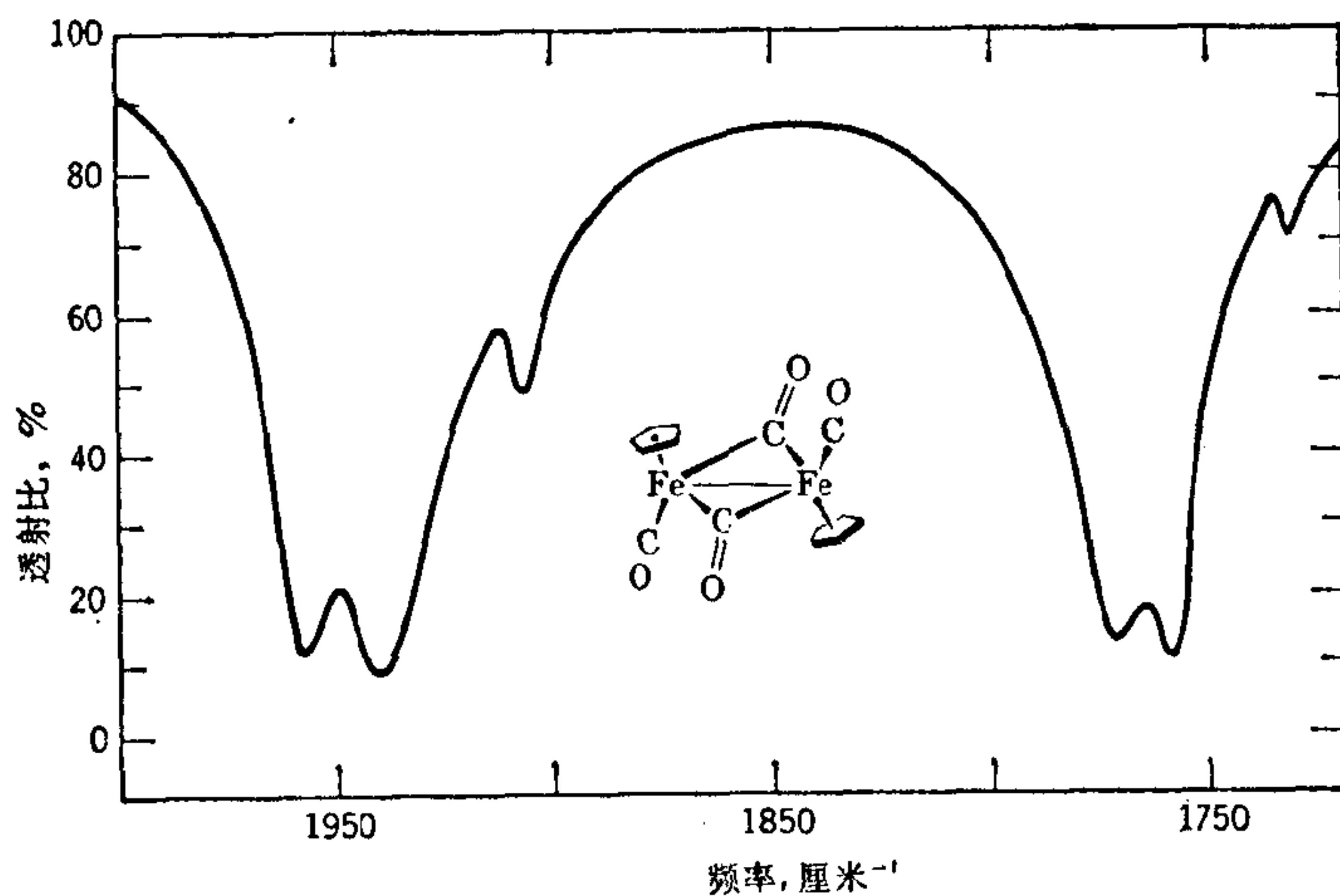


图 10.13 反式 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 的结构和红外光谱 (两个较弱的谱带是附属基团 ^{13}CO 的)

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 。在这个位置对称性中，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（本场合是两个）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，整个有八个振动子，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。每对中心关连的振动子产生一个对称的和

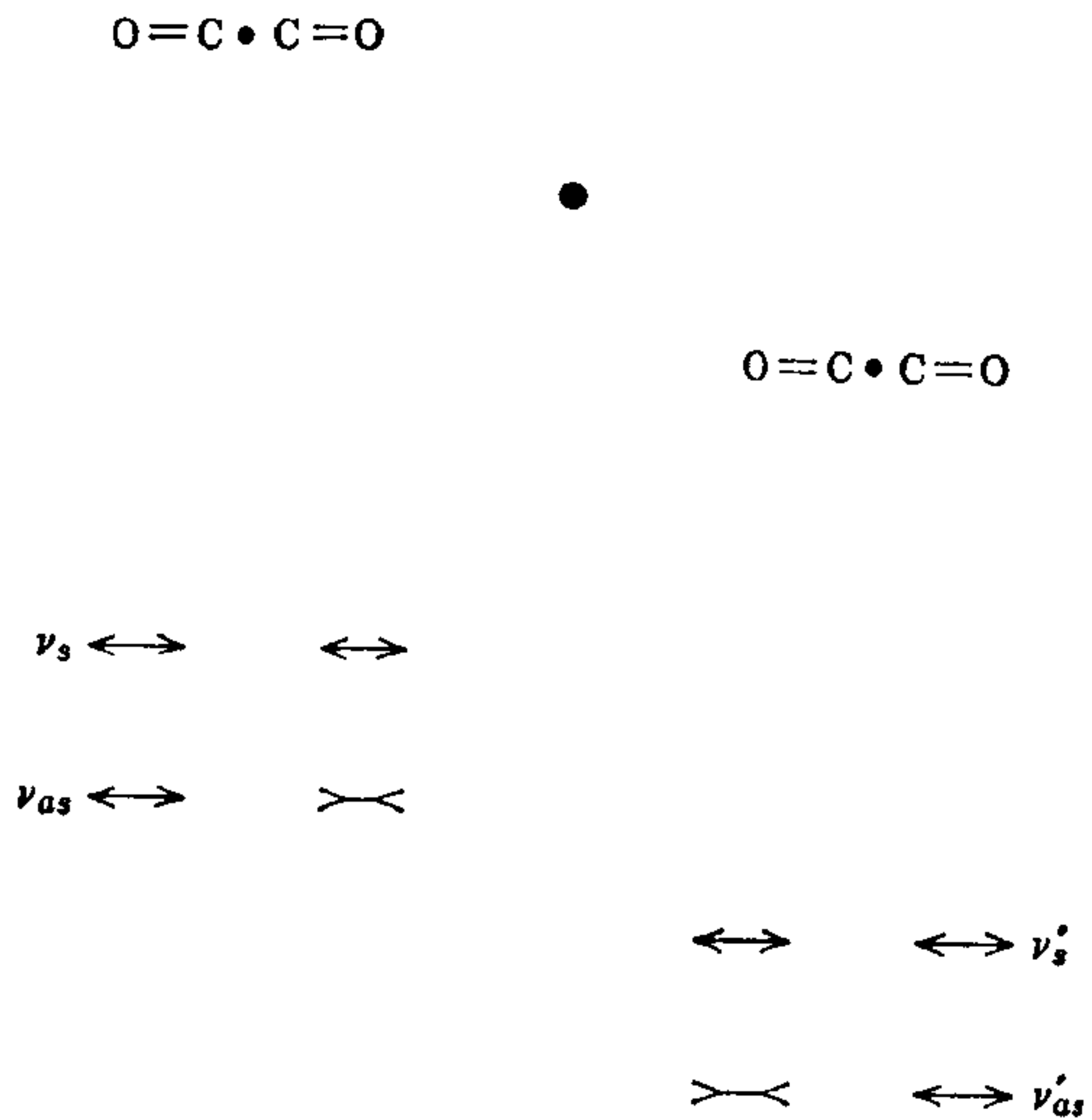


图 10.14 上半图：在每对内和两对之间两种中心相关的两对 CO 基团（●表示反演中心）。下半图：在每对内对称的和反对称性的振动方式

一个反对称性的偶合方式，其中反对称的方式是红外-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 $\nu_s, \nu_{as}, \nu'_s, \nu'_{as}$ 。这些方式能够再进行如下的分子间偶合：

$$\left. \begin{array}{l} \nu_s + \nu'_s \\ \nu_{as} + \nu'_{as} \end{array} \right\} \text{对称的}$$

$$\left. \begin{array}{l} \nu_s - \nu'_s \\ \nu_{as} - \nu'_{as} \end{array} \right\} \text{反对称的}$$

把全部的方式表示为这对分子单位的这种方法只是近似的，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，它们的频率之间的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这种场合那样，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-活性的振动物子（CO基团的偶极-活性是所有振动物子中最强的一个）。而在几种CaCO₃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 ~ 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 $\times 2.5^{-3} = 10/15$ 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。

前面讨论的相关场效应在数学上是非常肤浅的。更严格的处理需要一定的空间群讨论，那不是本书所包括的范围。对其详细情形有兴趣的读者应参考附录IX中所引的维德和霍尼格的论文。

习 题

- 10.1 建立关于反式N₂F₂分子的五个在平面内振动的对称坐标，并造出F和G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弯曲？(e)推导出关于后者的对称坐标的归一化表示式。

1) 例如，参考 H. J. Buttery et. al, *J. Chem. Soc., (A)* 1970, 471.

10.3 确定关于顺式和反式 $X_2M(CO)_2$ 两个分子中所预期的 C—O 伸缩的红外光谱和拉曼光谱，并根据单独的红外光谱，单独的拉曼光谱以及这两种光谱一起来讨论关于区分这两种异构体的可能性。

[赖伍江译 罗修锦、孙家钟校]

第三部分 附 录

附录 I 晶体点群、极射赤面投影和国际符号 (赫尔曼-马琴符号)

32 个晶体点群

可以证明由平移无限重复的动作产生的无穷点阵, 只能包含下列真转动轴: C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 . 对于这样的阵列还可能有反演中心. 系统地检查表明它们有 32 种组合, 导致 32 个晶体点群. 列举在表 AI. 1 中, 第二列给出了本书主要引用的熊夫里符号.

国际符号

在熊夫里符号系统中, 非真转动是一个转动-反映. 晶体学工作者主要使用的国际符号系统中, 非真转动是转动-反演.

国际符号系统用数字 1, 2, 3, 4, 6 分别表示真转动轴 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 . 在数字上划一短线来表示非真转动. 于是, 我们有 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. 显然 $\bar{1} \equiv i$, 即单纯反演中心, 而 $\bar{2} = C_2 \times i = i \times C_2 = \sigma_h$. 其他等价于熊夫里对称元素的国际符号如下:

$$\bar{3} = S_6, \quad \bar{4} = S_4, \quad \bar{6} = S_2$$

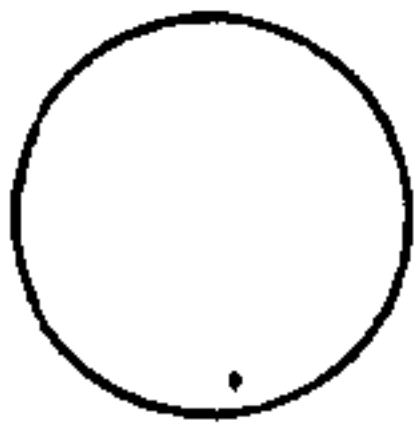
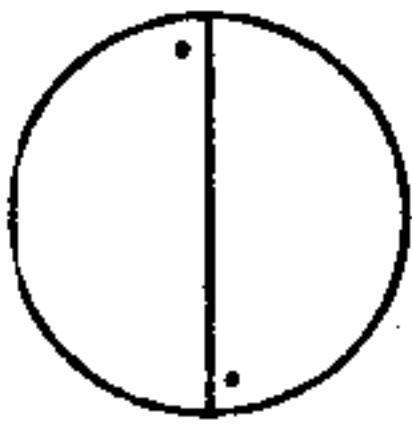
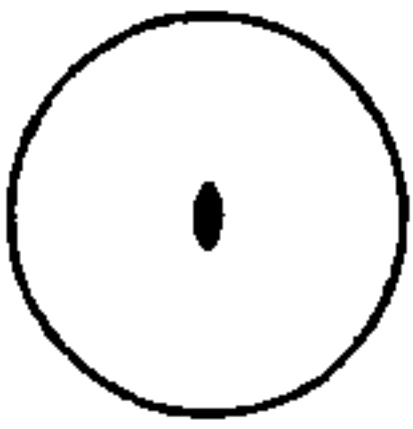
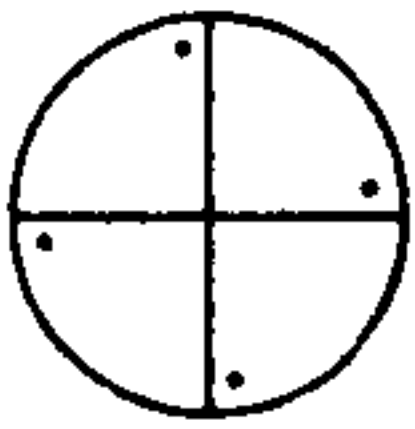
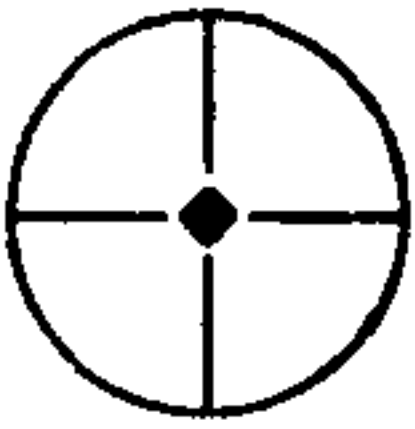
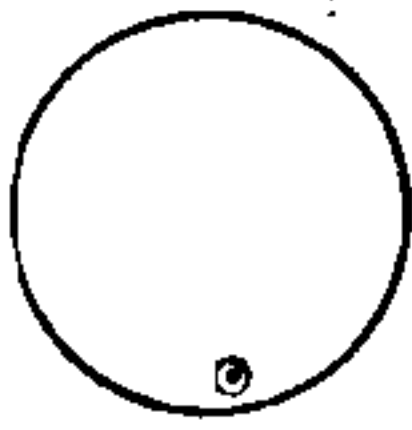
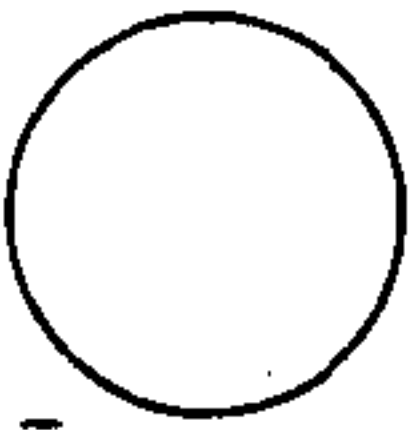
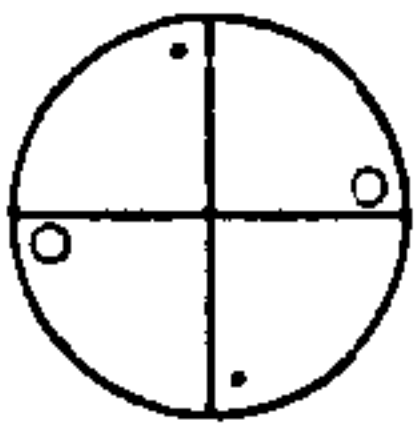
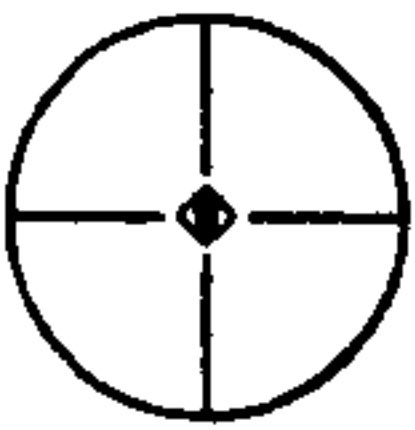
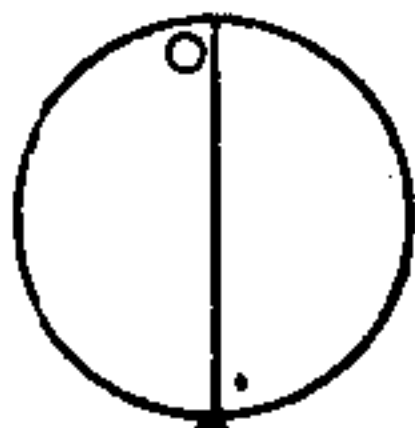
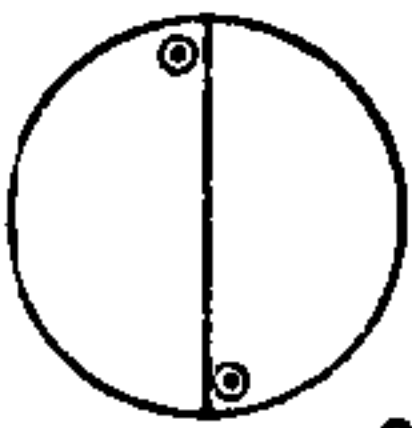
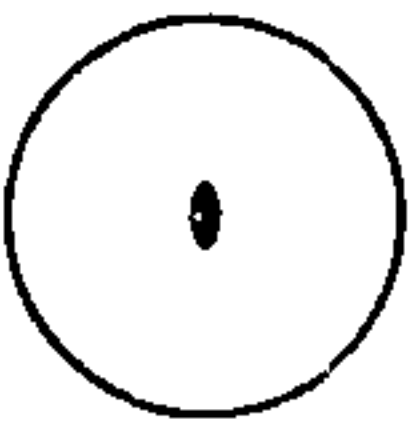
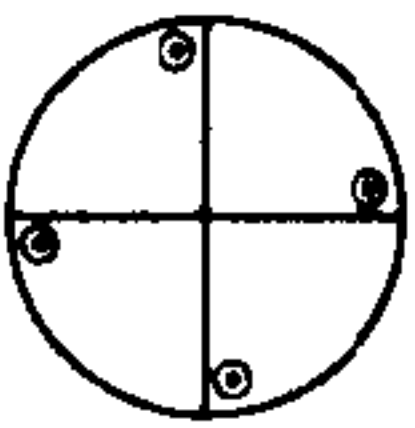
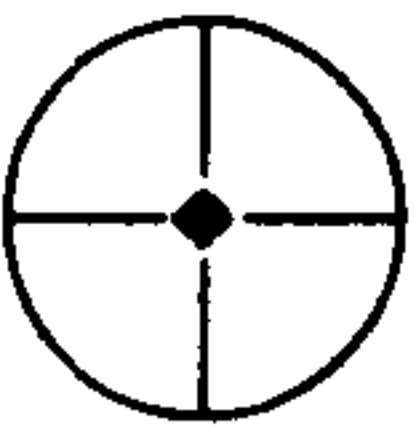
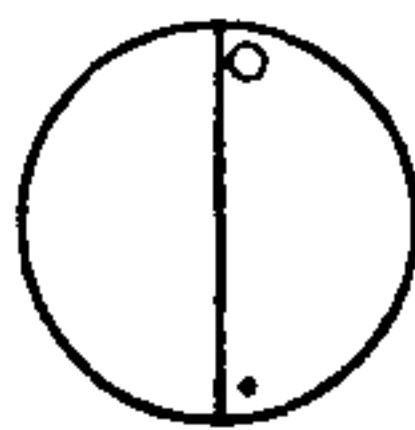
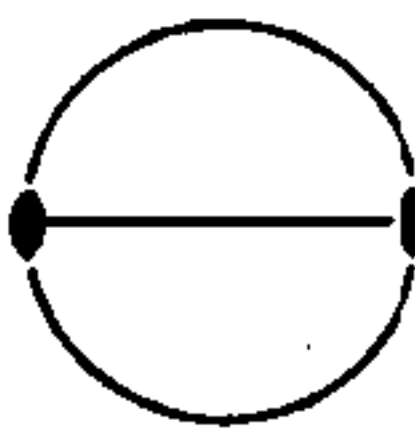
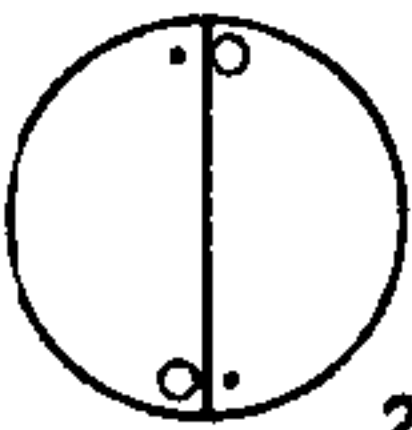
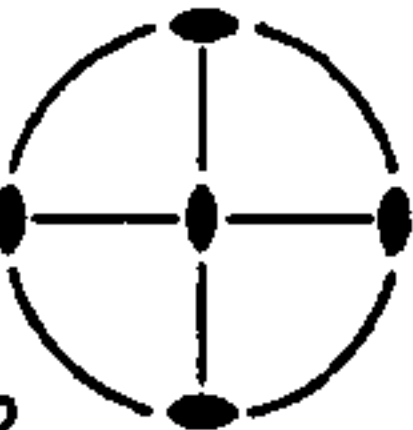
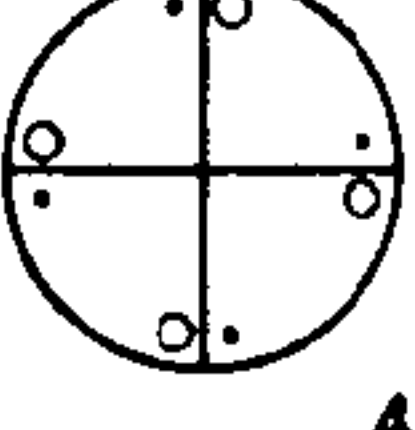

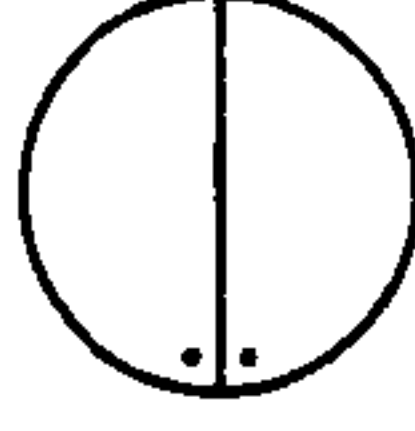
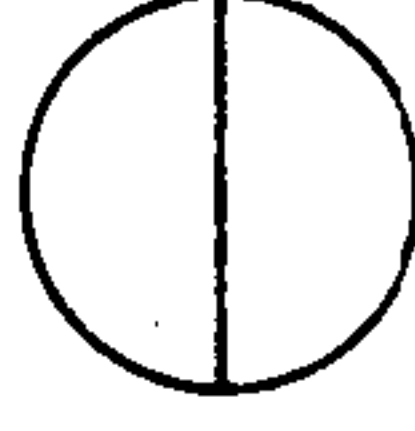
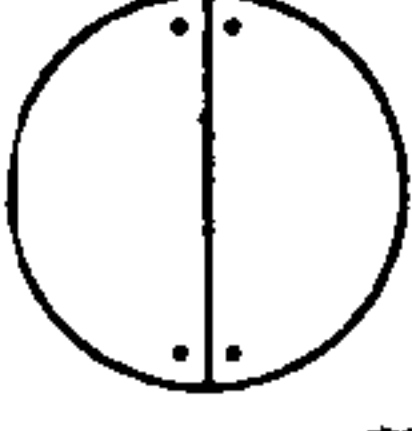
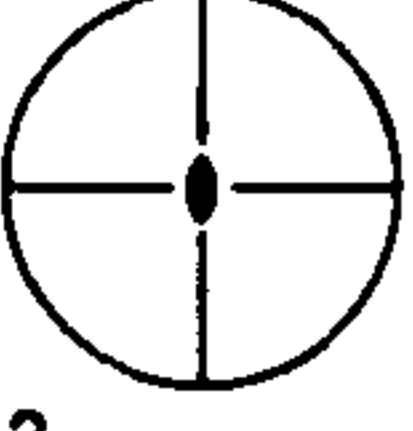
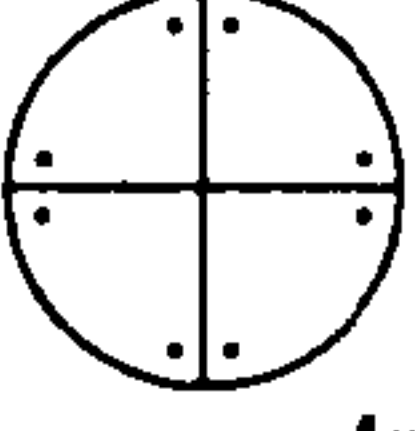
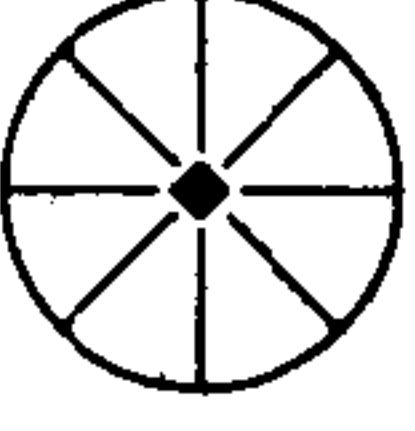
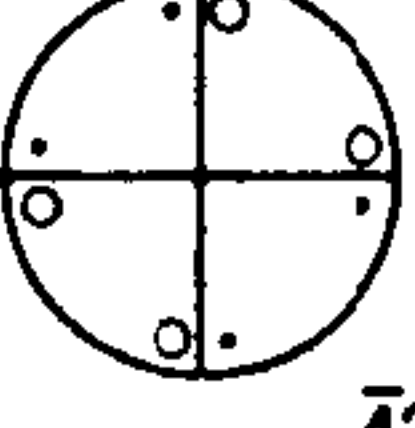

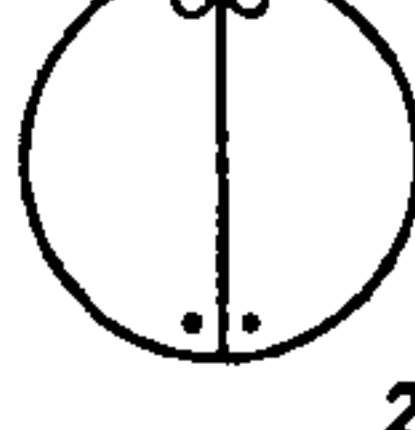
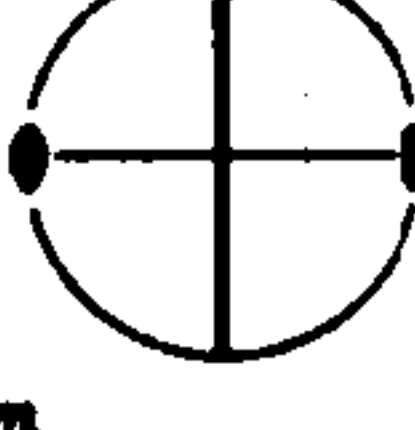
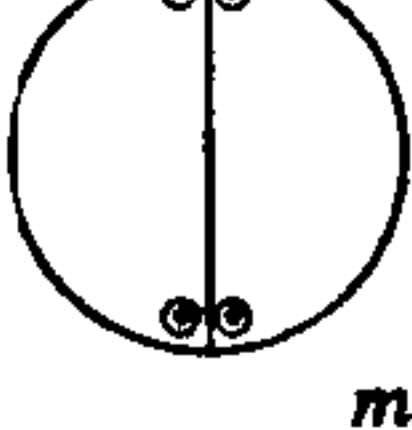

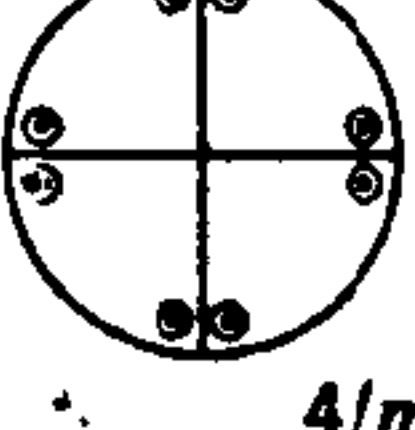

最后, 国际符号系统用符号 m 来表示一个镜面. 当一个镜面 m 和一个真轴 X 共存时, 有两种可能. (1) 平面包含轴: 我们写 X_m . (2) 镜面垂直于轴: 我们写 X/m .

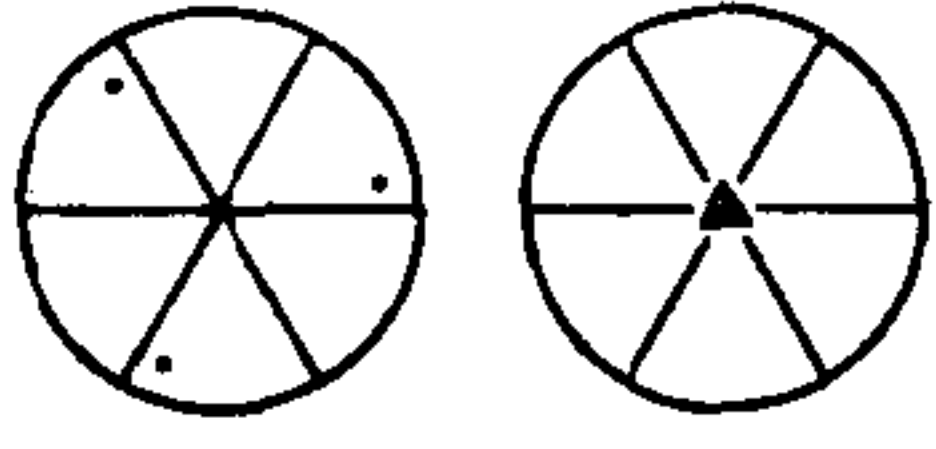
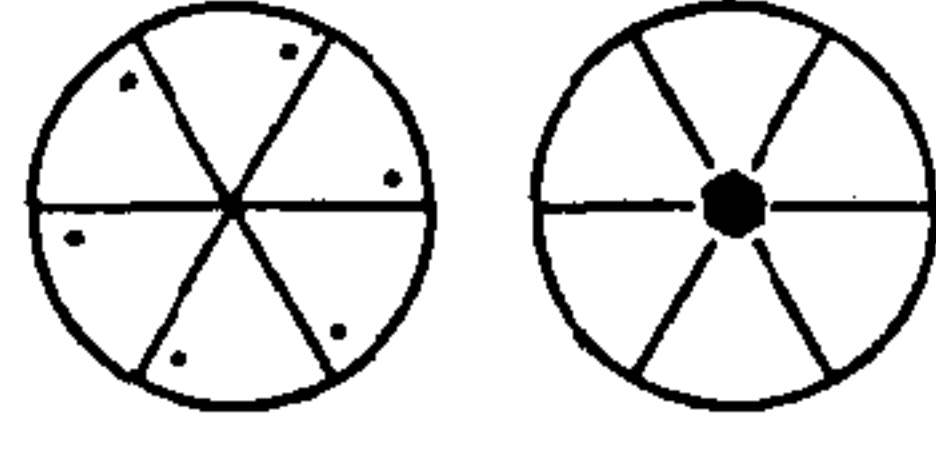
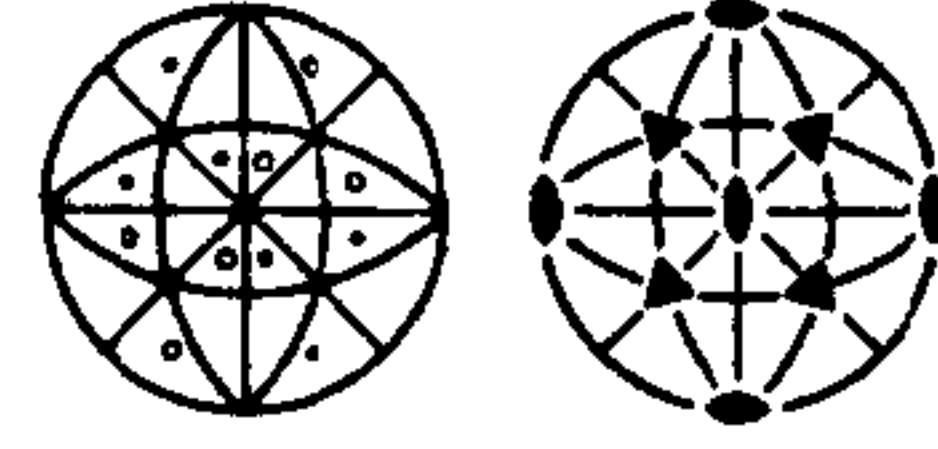
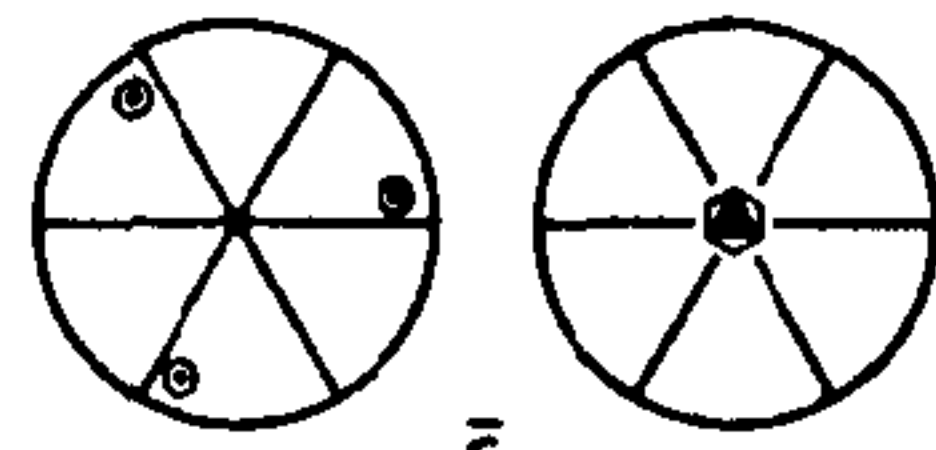
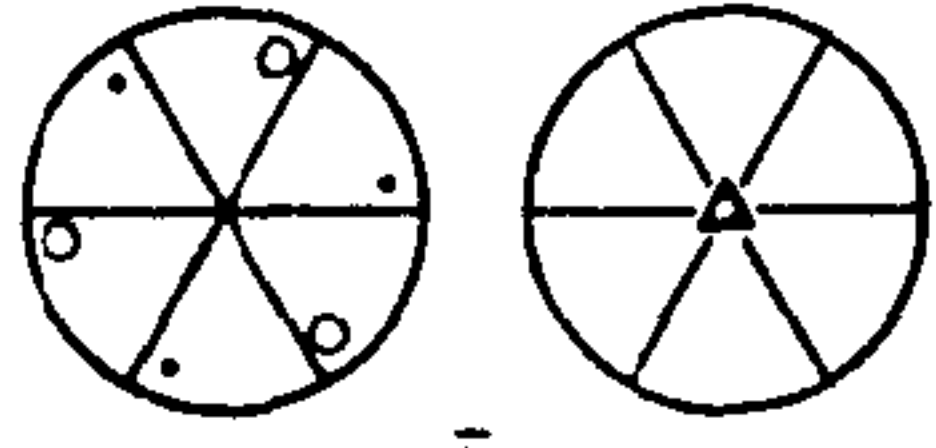
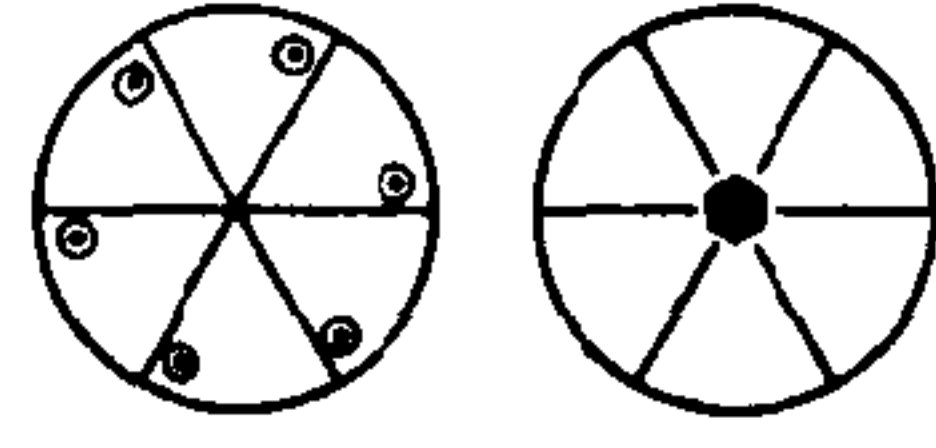
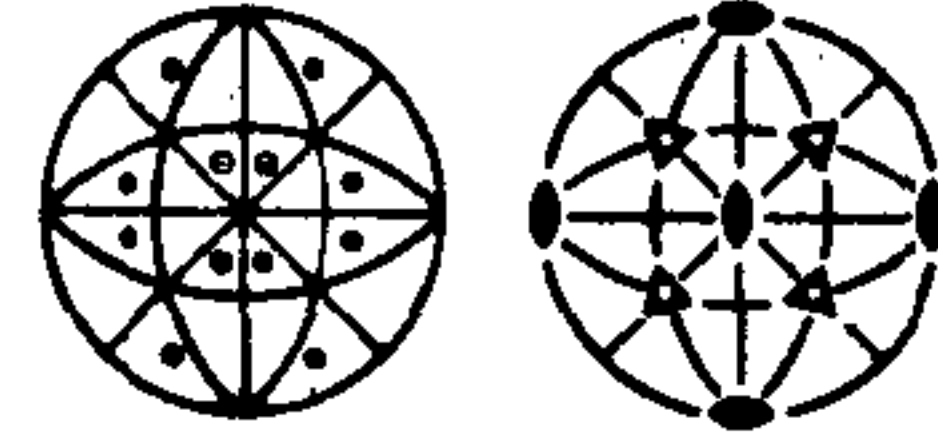
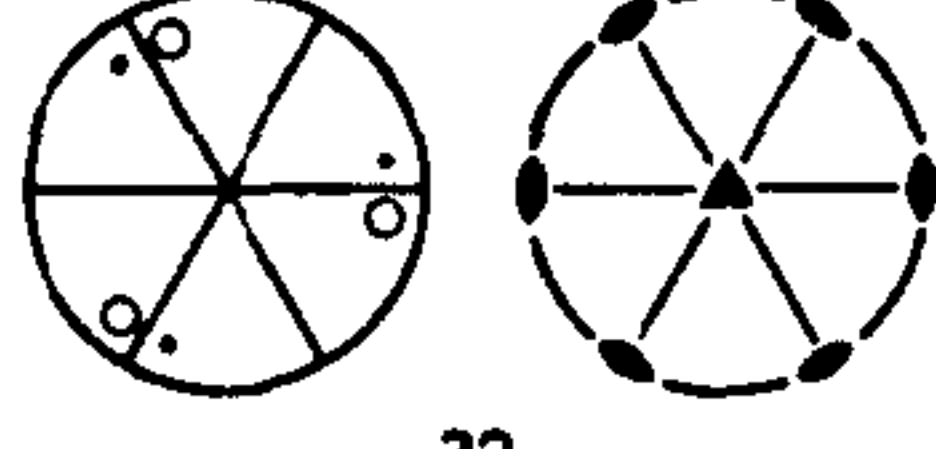
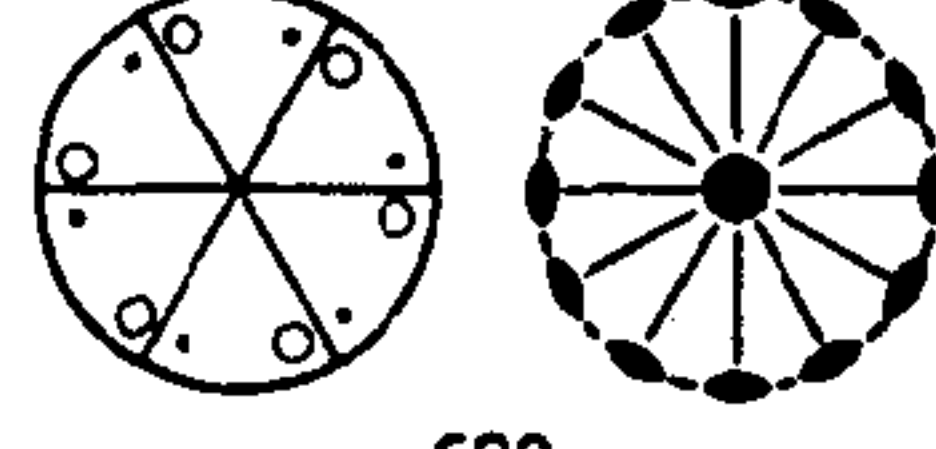
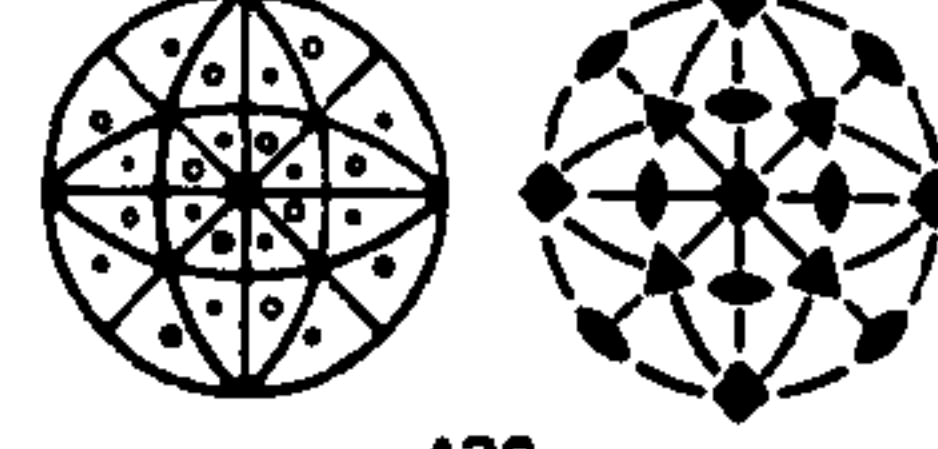
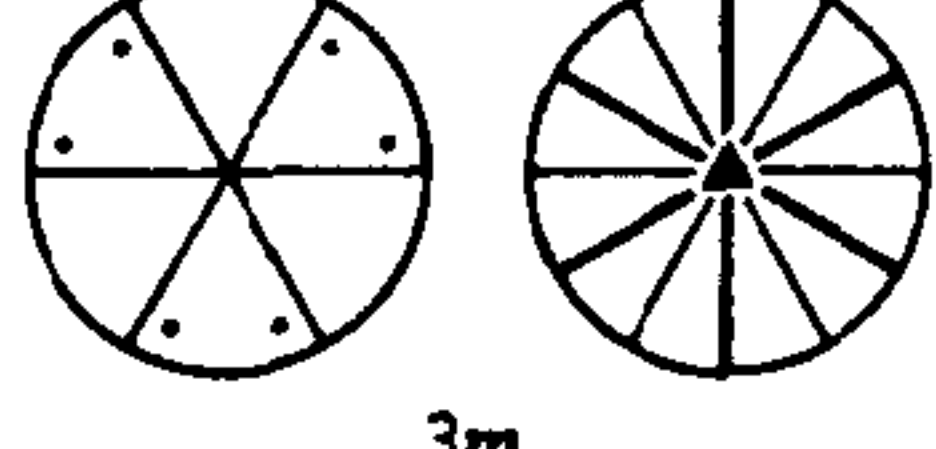
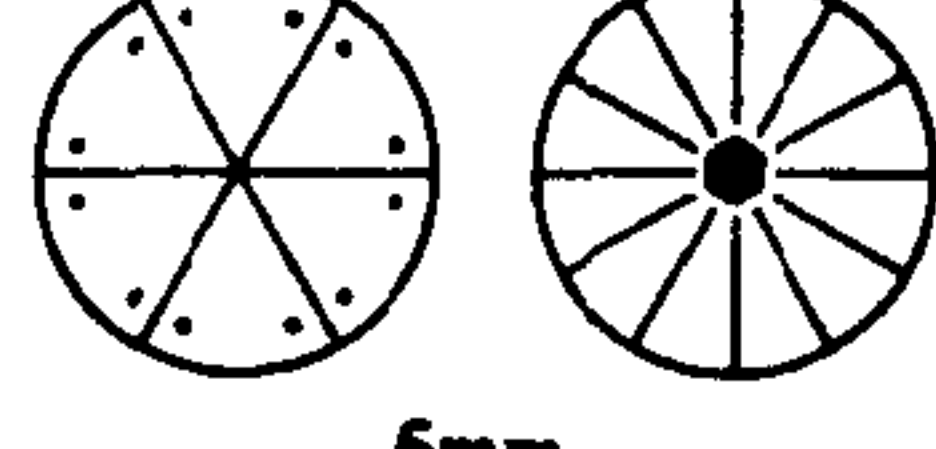
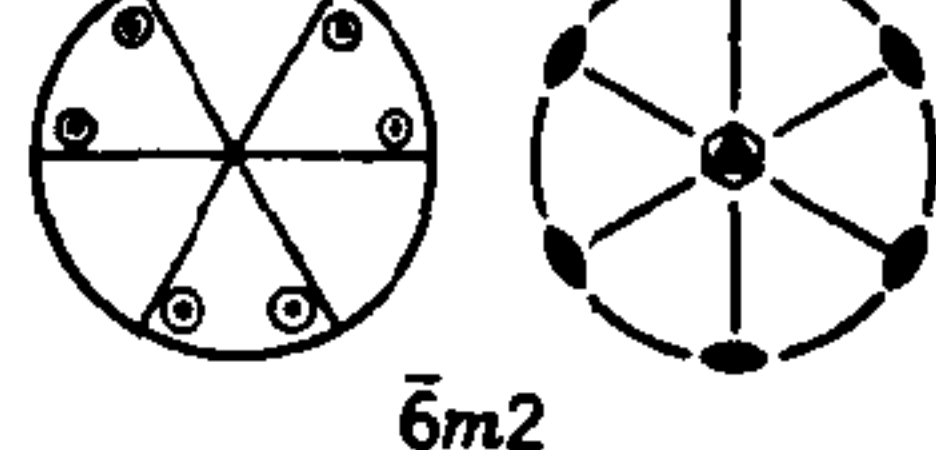
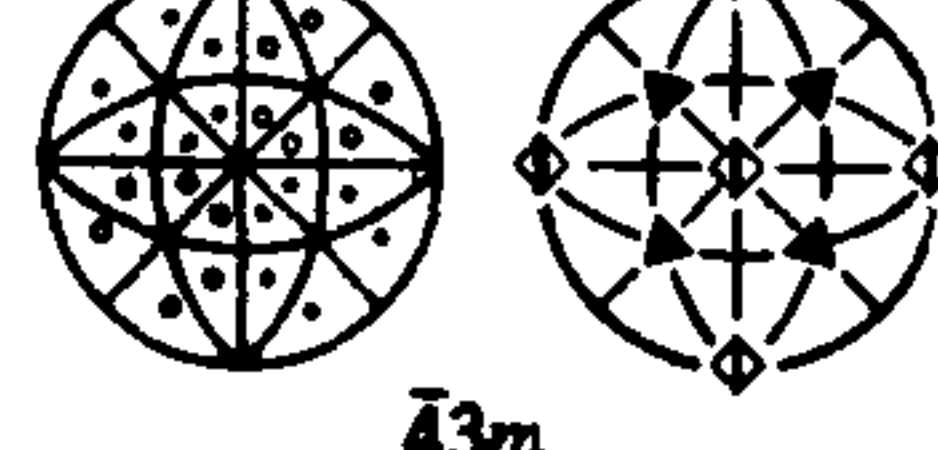
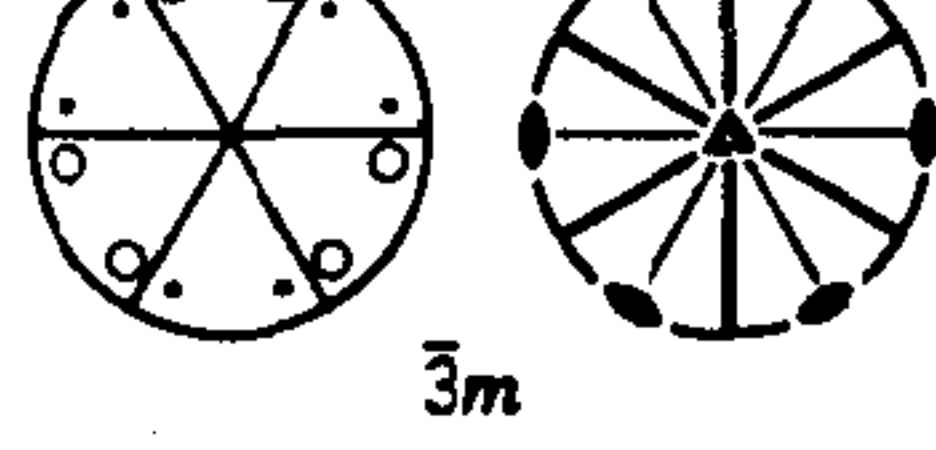
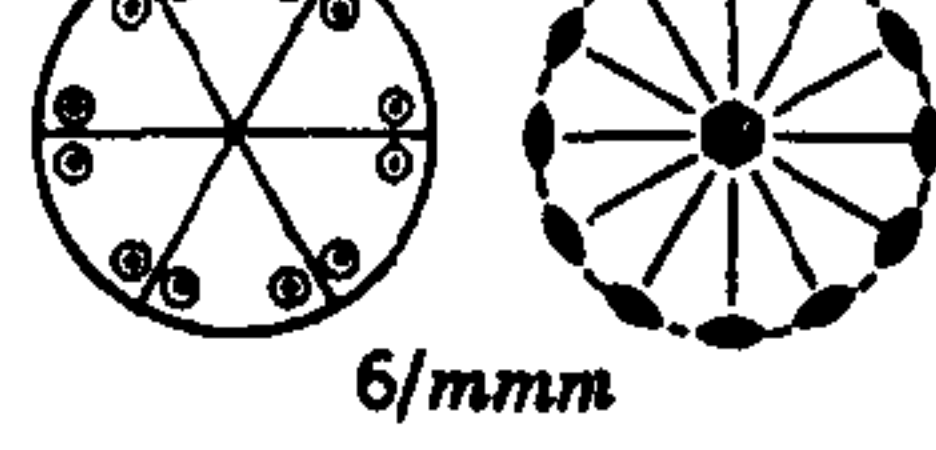
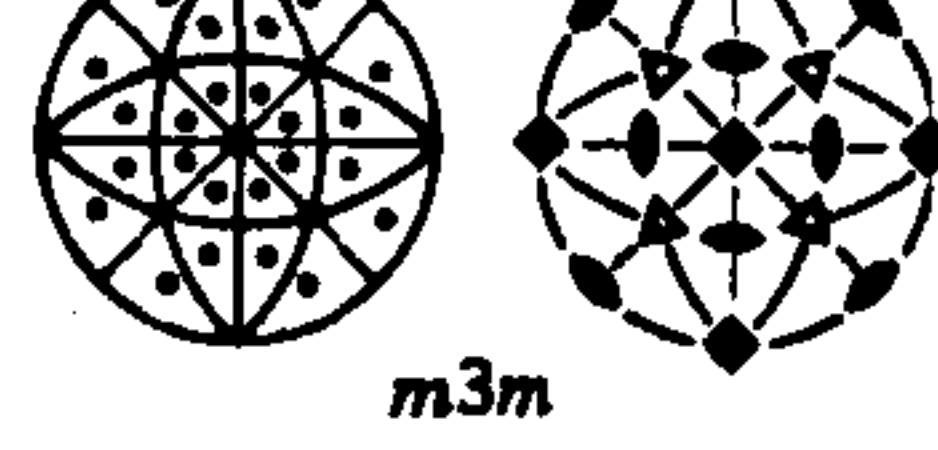
国际符号的目的在于尽可能紧凑而不重复. 因此, 在大多数情况下, 只写出完全确定点群所需对称元素的最小数目. 例如, 要求存在三重轴 (3) 和三个垂直的对称面的 C_{3v} 群用 $3m$ 表示. 没有必要明确指出存在其他两个镜面. 此外, D_{3h} 群写为 $3m$. 实际上, 沿着每对平面的交线必需有一个二重轴, 完全的符号似乎应该写为 $2/m, 2/m, 2/m$, 但这是重复的, 并可以简化为不重复的 $3m$. 对 C_{4v} 和 C_{6v} , 通常的符号 $4mm$ 和 $6mm$ 是重复的, 在这种情况下一个镜面的存在含有存在一组四个或六个那种平面的意思. 但符号 m 是重复的, 因为有两种平面 (参看 3.7 节), 它们生成的操作属于不同的类.

表 A1.1 32 个晶体点群

编 号	熊夫里符号	国 际 符 号	晶 系
1	C_1	1	三 斜
2	C_1	1	
3	C_2	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	4	
11	C_{4h}	$4/m$	
12	C_{4v}	$4mm$	
13	D_{2d}	$42m$	
14	D_4	422	
15	D_{4h}	$4/mmm$	
16	C_3	3	三 角
17	S_6	3	
18	C_{3v}	$3m$	
19	D_3	32	
20	D_{3d}	$3m$	
21	C_{3h}	$\bar{6}$	六 方
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	$m\bar{3}$	
30	T_d	$43m$	
31	O	432	
32	O_h	$m\bar{3}m$	

表 AI. 2 32 个晶体点群的极射赤面投影图(根据许可从伯

	三斜的	单斜(第一组)	四方的
X	 1	  2	  4
\bar{X} (偶)	—	  $m(\bar{2})$	  $\bar{4}$
X (偶) 加以对称中心及 \bar{X} (奇)	 单斜(第二组)	  $2/m$	  $4/m$
$X2$	  2	  222	  422
Xm	  m	  $mm2$	  $4mm$
$\bar{X}2$ (偶) 或 $\bar{X}m$ (偶)	—	—	  $\bar{4}2m$
$X2$ 或 Xm 加以对称中心及 $\bar{X}m$ (奇)	  $2/m$	  mmm	  $4/mmm$

三方	六方	立方	
 <p>3</p>	 <p>6</p>	 <p>23</p>	X
—	 <p>$\bar{6}$</p>	—	\bar{X} (偶)
 <p>$\bar{3}$</p>	 <p>6/m</p>	 <p>m3</p>	X (偶) 加以对称中心及 \bar{X} (奇)
 <p>32</p>	 <p>622</p>	 <p>432</p>	X2
 <p>3m</p>	 <p>6mm</p>	—	Xm
—	 <p>$\bar{6}m2$</p>	 <p>$\bar{4}3m$</p>	$\bar{X}2$ (偶) 或 $\bar{X}m$ (偶)
 <p>$\bar{3}m$</p>	 <p>6/mmm</p>	 <p>m3m</p>	X2 或 Xm 加以对称中心及 $\bar{X}m$ (奇)

只有两种情况，国际符号的意义可能是不完全自明的。它们是 T 群和 D_3 群，分别用 23 和 32 表示。

表 A1.1 给出了 32 个晶体对称群的国际符号。

极射赤面投影

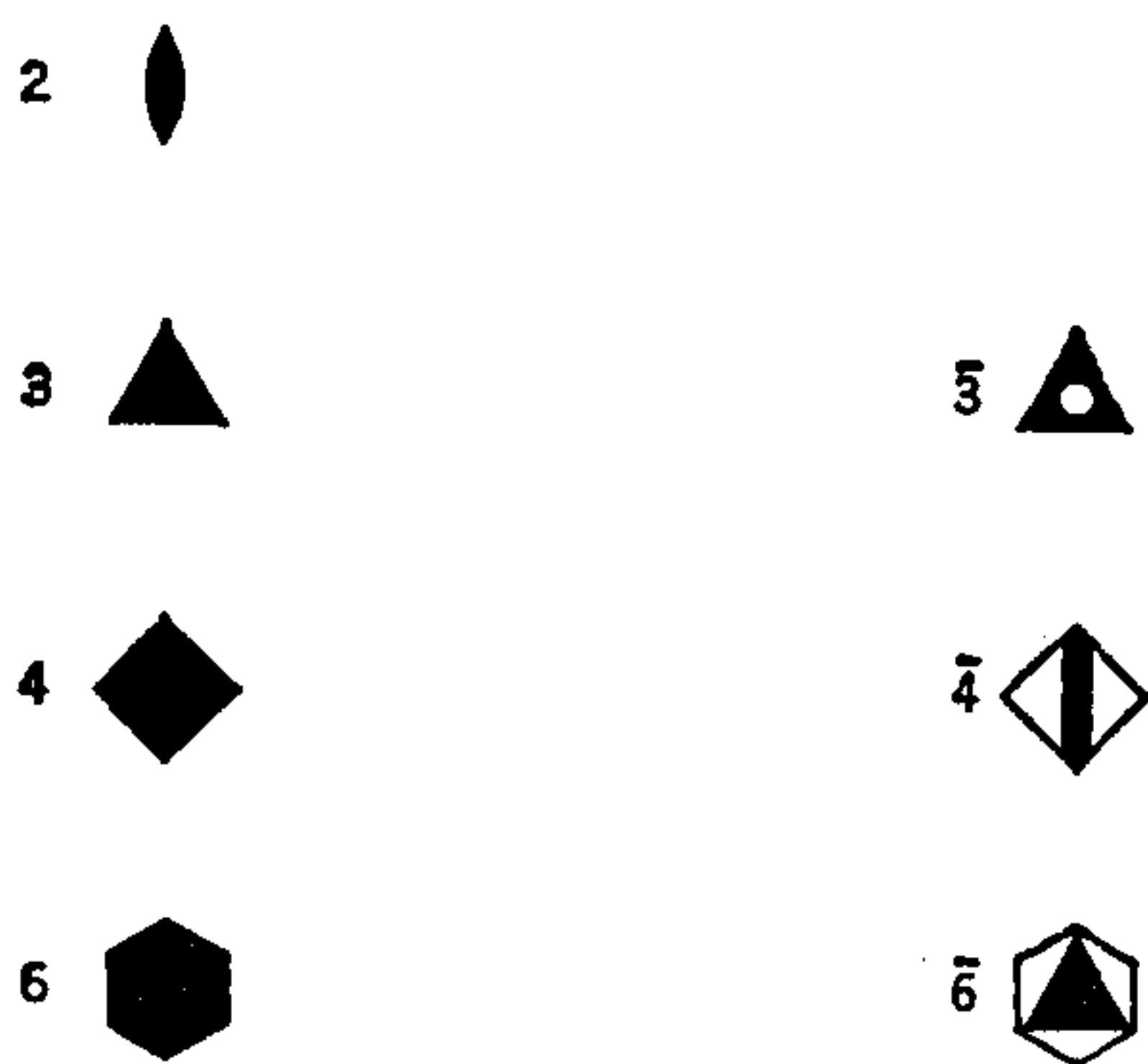
描绘点群（任意点群，不论它是否是 32 个晶体点群之一）所表示对称性的便利方法是使用极射赤面投影。它们主要应用于晶体群，表 A1.2 给出 32 种情况的极射赤面投影。建立它们的法则如下：

1. 设想各点被安排在一个球上。球与赤道面（纸面）相切，定义一个圆。主轴与圆垂直，除了两种最简单的情况外（1 和 $\bar{1}$ ）使用两个球：一个表示对称元素本身，另一个表示各点在球上的排列，这些点借助对称操作对某一原始普通点的复制而得到。

2. 当点位于上半球时，它们用实心圆来表示，当它们位于下半球时，用空心圆来表示。一个空心圆套实心圆简单地指有两个点位于同一垂直线上。

3. 垂直对称面用沿直径与圆相交的直线来表示。倾斜的面（只出现在立方群中）用曲线来表示，它是该平面与球面交线的投影。水平面若存在时不直接表出，但它们的存在是明显的，因为球上所有点将以空心圆中套实心圆的形式出现。

4. 真轴和非真轴用下列符号表示：



每个轴的符号都出现在圆中，在那里轴与球的交点将投影到赤道面上。

附录 II 行列式的展开和逆矩阵

行列式的展开和求值

行列式是数字的正方形排列。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。

相加时，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

$$\begin{array}{l} a_{12}a_{23}a_{31} \xrightarrow{\text{交换 } a_{23} \text{ 和 } a_{31}} a_{12}a_{31}a_{23} \\ a_{12}a_{31}a_{23} \xrightarrow{\text{交换 } a_{12} \text{ 和 } a_{31}} a_{31}a_{12}a_{23} \end{array}$$

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 ≥ 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

$$|A| = \sum_j a_{ij}A^{ij} = \sum_i a_{ij}A^{ij}$$

(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

$$a_{11}a_{m2}a_{n3} \cdots a_{pi}a_{rj} \cdots$$

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

$$a_{11}a_{m2}a_{n3} \cdots a_{ri}a_{pj} \cdots$$

还需要再另加 $2(p-r+1)+1$ 次对换, 才能把 a_{ri} 和 a_{pi} 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销了. 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. \mathcal{A} 的伴随矩阵用符号 $\hat{\mathcal{A}}$ 表示.

矩阵的逆矩阵

按定义, 矩阵 \mathcal{A} 的逆矩阵 \mathcal{A}^{-1} 满足

$$\mathcal{A}\mathcal{A}^{-1} = \mathcal{A}^{-1}\mathcal{A} = \mathcal{I}$$

让我们看一下 3 阶方阵的乘积 $\mathcal{A}\hat{\mathcal{A}}$. 它是

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\hat{\mathcal{A}} &= \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^{11} & A^{21} & A^{31} \\ A^{12} & A^{22} & A^{32} \\ A^{13} & A^{23} & A^{33} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a_{11}A^{11} + a_{12}A^{12} + a_{13}A^{13} & a_{11}A^{21} + a_{12}A^{22} + a_{13}A^{23} & a_{11}A^{31} + a_{12}A^{32} + a_{13}A^{33} \\ a_{21}A^{11} + a_{22}A^{12} + a_{23}A^{13} & a_{21}A^{21} + a_{22}A^{22} + a_{23}A^{23} & a_{21}A^{31} + a_{22}A^{32} + a_{23}A^{33} \\ a_{31}A^{11} + a_{32}A^{12} + a_{33}A^{13} & a_{31}A^{21} + a_{32}A^{22} + a_{33}A^{23} & a_{31}A^{31} + a_{32}A^{32} + a_{33}A^{33} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

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 行的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 $\mathcal{A}\hat{\mathcal{A}}$ 的所有非对角元素都是零. 还容易知道 $\mathcal{A}\hat{\mathcal{A}} = \hat{\mathcal{A}}\mathcal{A}$. 因而我们有下面的结果:

$$\begin{aligned}
\mathscr{A}\mathscr{A}^{\wedge} &= \mathscr{A}^{\wedge}\mathscr{A} = \begin{bmatrix} |A| & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & |A| & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & |A| \end{bmatrix} \\
&= |A| \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix} \\
&= |A| \mathscr{I}
\end{aligned}$$

现在,对于 \mathscr{A}^{-1} 的定义,我们知道

$$\mathscr{A}^{-1} = \frac{\mathscr{A}^{\wedge}}{|A|}$$

亦即 \mathscr{A}^{-1} 的每个元素是 \mathscr{A}^{\wedge} 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.

读者可以自由地做一些例题,这有助于进一步实际理解这些结果.

附 录 III

A. 化学上重要对称群的特征标表

1. 无轴群

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h			C_i	E	i		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy	A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz	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	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y) (R_x, R_y)$		$(x^2 - y^2, xy) (yz, xz)$

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)

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	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	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	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	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		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{nh} 群(续)

C_{nh}	E	C_2	C_3	C_4	C_6	C_2'	C_3'	C_4'	C_6'	i	S_2^2	S_3^2	S_4^2	S_6^2	σ_h	S_6	S_3	S_2	$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	R_z	(xz, yz)
E_{1g}	{ 1	g	-g*	-1	-g	g*	g	g*	g	g*	-g	-g*	-g	-g*	-1	-g	g*	g	(R_x, R_y)
E_{2g}	{ 1	-g*	-g	1	-g*	-g	1	-g*	-g	1	-g*	-g	1	-g*	1	-g	-g*	-g	$(x^2 - y^2, xy)$
A_u	1	1	1	1	1	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	1	-1	1	-1	1	(x, y)	
E_{1u}	{ 1	g	-g*	-1	-g	g*	g	g*	g	-g	g*	-g	g*	g	1	g	-g*	g	
E_{2u}	{ 1	-g*	-g	1	-g*	-g	1	-g*	-g	1	-g*	-g	1	-g*	-1	-g	g*	g	

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_{nh} 群(续)

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	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	1	-1	1	1	1	-1	(x, y)	
E_1'	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	z	(xz, yz)
E_2'	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
A_2''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_1''	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0		
E_2''	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$2S_6^5$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	z	$(x^2 - y^2, xy)$
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		
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		
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		
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		
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

D_{nh} 群(续)

D_{nh}	E	$2C_n$	$2C_n^2$	$2C_n^3$	$2C_n^{n-2}$	$2C_n^{n-3}$	$2C_n^{n-4}$	$2S_n$	$2S_n^3$	$2S_n^5$	$2S_n^{n-2}$	$2S_n^{n-3}$	$2S_n^{n-4}$	$2S_n^{n-5}$	$4C_2'$	$4C_2''$	i	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	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	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	-1	-1	1	1	-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	-1	-1	1	1	-1	-1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	-2	0	0	0	0	2	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	0	-2	-2	0	0	0	0	-2	2	0	0	0	0	2	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$	
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	-2	0	0	0	0	0	-2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	-1	-1	-1	1	1	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	1	1	-1	-1	1	1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	-2	0	0	0	0	-2	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	0	-2	-2	0	0	0	0	0	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	-2	0	0	0	0	-2	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_{nd} 群(续)

D_{3d}	E	$2C_3$	$2C_2$	$5C_2$	i	$2S_6$	$2S_6^5$	$2S_6^3$	$2S_6^5$	$5\sigma_d$	
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
E_{1g}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	(R_x, R_y)
E_{2g}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	z
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	(x, y)
E_{1u}	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-2	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	(x, y)
E_{2u}	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-2	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	(x, y)

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_6^5$	$2S_6^3$	C_2	$6C_2$	$6\sigma_d$	
A_1	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	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	z
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	(x, y)
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	0	-2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
E_2	2	1	-1	-2	-1	1	0	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	0	-2	0	2	0	-2	-2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
E_4	2	-1	-1	2	-1	-1	0	2	0	0	$(x^2 - y^2, xy)$
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	0	-2	0	0	(xz, yz)

8. S_4 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	$\begin{Bmatrix} 1 & & & \\ & i & & \\ & & -1 & \\ & & & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & -1 & \\ & & & \\ & & & \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{Bmatrix}$	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)	

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_6	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_6	$\begin{Bmatrix} 1 & & & \\ & \varepsilon & & \\ & & \varepsilon^* & \\ & & & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & \varepsilon^* & \\ & & & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{Bmatrix}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)	$(x^2 - y^2, xy);$		
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix} 1 & & & \\ & \varepsilon & & \\ & & \varepsilon^* & \\ & & & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & \varepsilon^* & \\ & & & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{Bmatrix}$	(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	$\begin{Bmatrix} 1 & & & \\ & \varepsilon & & \\ & & i & \\ & & & -\varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & \varepsilon^* & \\ & & & -\varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{Bmatrix}$	$(x, y);$	(R_x, R_y)					
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & & & \\ & i & & \\ & & -1 & \\ & & & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & -i & \\ & & & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{Bmatrix}$	$(x^2 - y^2, xy)$						
E_3	$\begin{Bmatrix} 1 & & & \\ & -\varepsilon^* & & \\ & & -i & \\ & & & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & \varepsilon & \\ & & & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{Bmatrix}$	(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	$\begin{Bmatrix} 1 & & & \\ & \varepsilon & & \\ & & \varepsilon^* & \\ & & & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & \varepsilon^* & \\ & & & \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \end{Bmatrix}$	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$	
T	3	0	0	-1		(xy, xz, yz)

立方体群(续)

O	E	6C ₄	3C ₂ (=C ₄ ²)	8C ₃	6C ₂	
A ₁	1	1	1	1	1	x ² + y ² + z ²
A ₂	1	-1	1	1	-1	(2x ² - x ² - y ² , x ² - y ²)
E	2	0	2	-1	0	(xy, xz, yz)
T ₁	3	1	-1	0	-1	(R _x , R _y , R _z); (x, y, z)
T ₂	3	-1	-1	0	1	

O _h	E	8C ₃	6C ₄	6C ₂	3C ₂ (=C ₄ ²)	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _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	(2z ² - x ² - y ² , x ² - y ²)
E _g	2	-1	0	0	2	0	-1	2	0	0	(xz, yz, xy)
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	
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	$2C_{\infty}^{\Phi}$	\dots	∞C_v	∞C_2	$x^2 + y^2, z^2$
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	\dots	1	\dots	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	\dots	-1	\dots	(xz, yz)
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \Phi$	\dots	0	\dots	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\Phi$	\dots	0	\dots	
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2 \cos 3\Phi$	\dots	0	\dots	
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	\dots	∞C_v	i	$2S_{\infty}^{\Phi}$	\dots	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	\dots	1	1	1	\dots	1	$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1	1	\dots	-1	1	1	\dots	-1	R_z
Π_g	2	$2 \cos \Phi$	\dots	0	2	$-2 \cos \Phi$	\dots	0	(R_x, R_y)
Δ_g	2	$2 \cos 2\Phi$	\dots	0	2	$2 \cos 2\Phi$	\dots	0	(xz, yz)
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	$(x^2 - y^2, xy)$
Σ_u^+	1	1	\dots	1	-1	-1	\dots	-1	z
Σ_u^-	1	1	\dots	-1	-1	-1	\dots	1	(x, y)
Π_u	2	$2 \cos \Phi$	\dots	0	-2	$2 \cos \Phi$	\dots	0	
Δ_u	2	$2 \cos 2\Phi$	\dots	0	-2	$-2 \cos 2\Phi$	\dots	0	
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	

11. 二十面体群*

I_h	E	$12C_5$	$12C_2^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^2$	$20S_6$	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	

* 对于纯转动群 I , 左上角方框内是特征标表; 当然, 下标 g 应该去掉, 并且 (x, y, z) 被指定为 T_1 表示的基。

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 IV 关于 β 积分的说明

在 136—146 页我们已经叙述了一种表面看来简单而明瞭的求 β 积分值的方法。这种方法包括把所谓的苯的实验(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。

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 1.54 埃和 1.34 埃伸长和压缩到苯的共同实验键长 1.39 埃所需要的能量。因而, 实验共振能 R_{exp} 与真实非定域能或垂

实验共振能和 β 推导值的表

化 合 物	实 验 共 振 能 千卡/克分子	理 论 共 振 能 休克尔近似	$-\beta$
苯	36	2β	18
联 苯	70—80	4.38β	~ 17
萘	75—80	3.68β	~ 21
蒽	105—116	5.32β	~ 20
菲	110—125	5.45β	~ 21

直¹⁾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)的总共能量有关,它们合起来用 E_c 表示,三者之间的关系为下列方程

$$R_{\text{exp}} = R_v + E_c$$

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²⁾, E_c 估计为 -37 千卡/克分子. 由此我们估计, $R_v = 36 + 37 = 73$ 千卡/克分子, 因而 β 必须约为 37 千卡/克分子, 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.

β 的光谱值

可以合理地批评,休克尔的忽略相邻 $p\pi$ 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³⁾ 等已详细地研究过了,我们在这里摘要地介绍他们的讨论.

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:

1) 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.

2) 见 R. S. Mulliken 和 R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1271 (1951).

3) R. S. Mulliken, C. A. Rieke 和 W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 41 (1941).

$$(a) \quad \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(b) \quad \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

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能量) 约为 50 电子伏 (1 电子伏 = 23.06 千卡/克分子). 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 37 千卡/克分子, 而普拉特¹⁾ 最先指出, 对苯和其他不饱和烃的光谱的最好符合, 是在休克尔近似范围内取 β 为 55—60 千卡/克分子而得到的. 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.

附录 V 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

$$\begin{aligned} \psi_0 &: (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) & m_l &= 0 \\ \psi_{\pm 1} &: \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi} & m_l &= \pm 1 \\ \psi_{\pm 2} &: (\sin^2 \theta \cos \theta) e^{\pm 2i\phi} & m_l &= \pm 2 \\ \psi_{\pm 3} &: (\sin^3 \theta) e^{\pm 3i\phi} & m_l &= \pm 3 \end{aligned}$$

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

1) J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **15**, 419 (1947).

取每一对的线性组合,例如

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+3} + \psi_{-3}) \text{ 和 } \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{+3} - \psi_{-3})$$

虚数被消去,因此得出列在表 AV. 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_{1u} , 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 AV. 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_{1u} , T_{1u} 和 T_{2u} 表示。

表 AV. 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	$\frac{\sqrt{42/\pi}}{8}$	$\sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \phi$
$y(5z^2 - r^2)$	yz^2	$\frac{\sqrt{42/\pi}}{8}$	$\sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi$
$z(xy)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$
$z(x^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$
$x(x^2 - 3y^2)$		$\frac{\sqrt{70/\pi}}{8}$	$\sin^3 \theta \cos 3\phi$
$y(3x^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{70/\pi}}{8}$	$\sin^3 \theta \sin 3\phi$

一组直接用于立方体对称性问题中的函数,可以由表 AV. 1 中函数的线性组合而得出。

$$A_{1u}: f_{xyz} = f_{xyz} \text{ (同前)}$$

$$E_{1u}: \begin{cases} f_x^3 = -\frac{1}{4} [\sqrt{6} f_{xz^2} - \sqrt{10} f_{x(x^2-3y^2)}] \\ f_y^3 = -\frac{1}{4} [\sqrt{6} f_{xz^2} + \sqrt{10} f_{y(3x^2-y^2)}] \\ f_z^3 = f_z^3 \text{ (同前)} \end{cases}$$

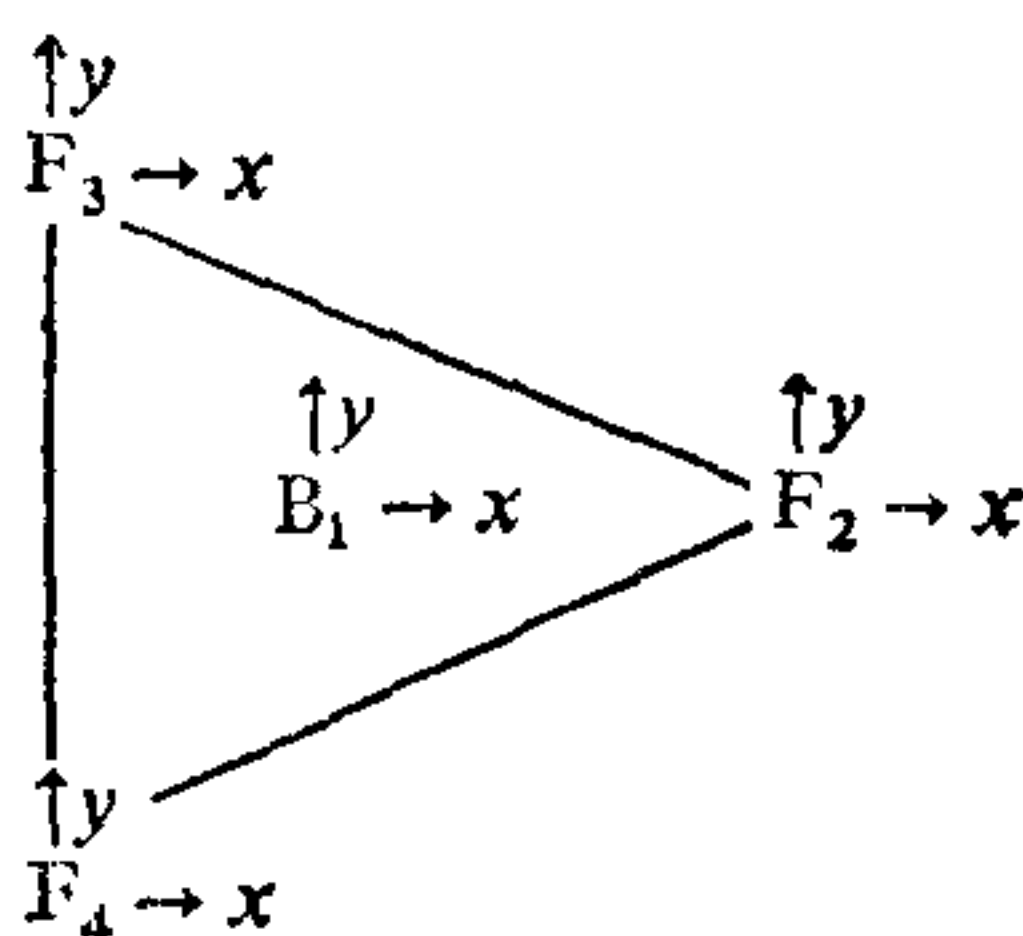
$$T_{2u}: \begin{cases} f_{z(x^2-y^2)} = f_{z(x^2-y^2)} \text{ (同前)} \\ f_{x(z^2-y^2)} = \frac{1}{4} [\sqrt{10}f_{xz^2} + \sqrt{6}f_{x(x^2-3y^2)}] \\ f_{y(z^2-x^2)} = \frac{1}{4} [\sqrt{10}f_{yz^2} - \sqrt{6}f_{y(3x^2-y^2)}] \end{cases}$$

这些就是表 8.1 中所给出的函数。

附录 VI 半经验分子轨道的实例计算: 用推广的休克尔法计算 BF_3 ¹⁾

在 8.6 节中,介绍了用于建立 BF_3 (或任意 D_{3h} 对称性的 AB_3 型分子) 的因子化久期方程的对称性论据. 使用了由每个原子的 $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 轨道所组成的 16 个原子轨道的基集合. 本附录介绍用数字计算机完成的所谓推广休克尔法的实际计算的梗概, 图 8.11 中的轨道能级图就是由这种方法得到的.

在建立正文中的久期方程时, 每个 F 原子上的局部坐标系被定位为, 其 x 轴指向 B 原子且 z 轴垂直于分子平面. 这样做是为了使概念简单, 因为这样一来每个 F 原子的 p_x, p_y 和 p_z 轨道直接分成 $p\sigma, \parallel p\pi$ 和 $\perp p\pi$ 三组. 但为了计算的目的, 使用下图所示的 x 和 y 坐标以及和前面一样垂直于分子平



面的 z 坐标更加方便. 还要注意, 现在这些原子顺次序从 1 到 4 被编号, 使新的 $F_n \equiv$ 旧的 F_{n-1} . 新坐标与旧坐标通过简单的二维矩阵相联系, 例如

$$\begin{bmatrix} F_2^{\text{新}x} \\ F_2^{\text{新}y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_1^{\text{旧}x} \\ F_1^{\text{旧}y} \end{bmatrix}$$

1) 这些计算是利用康乃尔大学 R. 霍夫曼教授所写的提纲来完成的。

这里所用的方法,在计算 SALC 的归一化系数时不忽略原子轨道的重叠。因此,一个 *A* 型的 SALC, 即

$$\psi = N(F_{2s}^{(2)} + F_{2s}^{(3)} + F_{2s}^{(4)})$$

不具有 $N = 1/\sqrt{3}$, 而是

$$N = (3 + 6S)^{-1/2}$$

此处 *S* 是不同 F 原子上 *s* 轨道之间的重叠积分。这一积分已被求得为 0.014 (见表 AVI. 1) 因此代替 $3^{-1/2} = 0.577$ 的是 $N = 0.568$ 。这显然是一个很小的, 实际上可以忽略的差别。然而, 在实际分子轨道波函数的归一化中, 重叠也是包括在内的。因为包括了成键原子轨道之间的大重叠, 往往是十分有意义的。基于这种理由, 如下面的表 AVI. 3 中所给出的, 分子轨道的系数平方和不等 1。实际上量

$$\sum_{i,j} c_i S_{ij} c_j$$

等于 1, 和

$$\sum_{i,j} c_i c_j$$

对于成键轨道一般 < 1 , 而对于反键轨道 > 1 , 正如读者可以证明的那样。

在估计 SALC 的能量时, 不成键原子的重叠也不被忽略。因此方才所考虑的 SALC, 即

$$\psi = 0.568(F_{2s}^{(2)} + F_{2s}^{(3)} + F_{2s}^{(4)})$$

不能准确指定为单一的 F_{2s} 轨道能量, 代替的是用一个类似于就要介绍的非对角元素方案, 来计算三个 F_{2s} 轨道之间的相互作用, 并把它们加到(用代数方法)单一轨道能量上。

非对角元素用下列表示式来估计:

$$H_{ij} = 1.75 \left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) S_{ij}$$

H_{ii} 和 H_{jj} 是对角元素, 1.75 是一个经验的校准比例常数(有时用接近于 2 的值), S_{ij} 是重叠的 SALC 之间的重叠积分(包括特殊情况, SALC 只是中心原子的原子轨道)。这些 S_{ij} 显然是各对原子轨道间的重叠之和, 并且容易用 SALC 的表示式来表示。

从前一段看来, 显然计算中的第一步, 例如 BF_3 的计算是选择轨道的基集合、分子中原子间距离和原子轨道的能量。在目前情况下它们被选择如下:

表 AVI. 1 原子轨道的重叠矩阵*

2s				2p _x				2p _y				2p _z			
B ₁	F ₂	F ₃	F ₄	B ₁	F ₂	F ₃	F ₄	B ₁	F ₂	F ₃	F ₄	B ₁	F ₂	F ₃	F ₄
1.000	0.355	0.355	0.355	0.226	0.113	0.113	0.113	0.196	0.196	0.196	0.196				
	1.000	0.014	0.014	0.479	0.018	0.018	0.018	0.010	0.010	0.010	0.010				
		1.000	0.014	0.240	0.018	0.018	0.018	0.415	0.010	0.020	0.020				
			1.000	0.240	0.018	0.018	0.018	0.415	0.010	0.020	0.020				
				1.000	0.248	0.084	0.084	0.192	0.192	0.192	0.192				
					1.000	0.021	0.021	0.014	0.014	0.014	0.014				
						1.000	0.004	0.192	0.014	0.014	0.014				
							1.000	0.192	0.014	0.014	0.014				
								1.000	0.195	0.138	0.138				
									1.000	0.004	0.004				
										1.000	0.029				
											1.000				
												1.000	0.195	0.195	0.195
													1.000	0.004	0.004
														1.000	0.004
															1.000

* 空白处表示零重叠, 整个矩阵对于主对角线对称, 横线表示负值.

轨道能量(电子伏)

	B	F
2s	-15.2	-40.0
2p	- 8.5	-18.1

原子间距离(埃)

B - F	1.300
F...F	2.252

原子轨道(斯雷特型)

$$\phi = N \cdot A \cdot r \cdot e^{-\mu r}$$

此处 N 是归一化因子, A 是波函数的角部分, r 是用原子单位 (1 原子单位 = 0.5292 埃) 量度的半径, μ 是一个参数, 它的数值用斯雷特能量适合法来确定。对于现在所讨论的情况, 我们有

$$\mu_{2s, 2p}(B) = 1.300$$

$$\mu_{2s, 2p}(F) = 2.425$$

表 AVI. 2 单电子分子轨道的能量(电子伏)

$1a'_1$	-41.489
$1e'$	-39.662
$2a'_1$	-19.112
$1a''_1$	-18.474
$2e'$	-18.467
e''	-18.043
a'_2	-17.814
$3e'$	-17.736
$2a''_2$	- 5.713
$3a'_1$	21.084
$4e'$	23.640

下面一件事是计算重叠矩阵——所有 $(16^2 + 16)/2 = 136$ 个不同的原子轨道的重叠的排列, 对于这一问题的重叠矩阵在表 AVI. 1 中列出。

现在有可能计算所有矩阵元的值, 然后解能量的久期方程。这些能量在表 AVI. 2 中用数字列出, 并在图 8.11 (223 页) 中用图表出。利用所得到的能量, 可以计算每个分子轨道中的原子轨道系数。它们由表 AVI. 3 给出。

表 A.VI.3 分子轨道*

	2s				2p _x				2p _y				2p _z				
	B ₁	F ₂	F ₃	F ₄	B ₁	F ₂	F ₃	F ₄	B ₁	F ₂	F ₃	F ₄	B ₁	F ₂	F ₃	F ₄	
1a ₁	0.145	0.516	0.516	0.516	0.000	0.010	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.540	0.540	0.540	0.540
1e'	0.000	0.795	0.398	0.398	0.055	0.018	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.008	0.008
	0.000	0.000	0.688	0.688	0.000	0.000	0.008	0.008	0.055	0.001	0.013	0.013	0.013	0.000	0.000	0.013	0.013
2a ₁	0.152	0.097	0.097	0.097	0.000	0.530	0.265	0.265	0.000	0.000	0.000	0.459	0.000	0.540	0.540	0.540	0.540
1a ₂ '														0.152	0.540	0.540	0.540
2e'	0.000	0.051	0.026	0.026	0.081	0.430	0.385	0.385	0.000	0.000	0.000	0.470	0.000	0.000	0.409	0.409	0.409
	0.000	0.000	0.044	0.044	0.000	0.000	0.470	0.470	0.081	0.656	0.158	0.158	0.158	0.000	0.000	0.709	0.709
e''														0.000	0.818	0.409	0.409
a ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.505	0.505	0.000	0.583	0.292	0.292	0.000	0.000	0.000	0.709	0.709
3e'	0.000	0.003	0.002	0.002	0.062	0.674	0.520	0.520	0.000	0.000	0.089	0.089	0.000	0.000	0.000	0.285	0.285
	0.000	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000	0.089	0.089	0.062	0.469	0.623	0.623	0.062	0.469	0.623	0.285	0.285
2a ₂ '														1.051	0.285	0.285	0.285
3a ₁	1.396	0.525	0.525	0.525	0.000	0.349	0.175	0.175	0.000	0.000	0.302	0.302	0.000	0.000	0.302	0.302	0.302
4e'	0.000	0.720	0.360	0.360	1.409	0.422	0.098	0.098	0.000	0.000	0.301	0.301	0.000	0.000	0.301	0.301	0.301
	0.000	0.000	0.623	0.623	0.000	0.000	0.301	0.301	1.409	0.272	0.249	0.249	1.409	0.272	0.249	0.249	0.249

* 空白处表示恒等于零的系数，横线表示负值。

所用的计算机程序还计算了另一结果，它可以由分子轨道系数得到，即电荷分布。首先给出轨道基函数的轨道电荷，然后给出整个原子的电荷分布。对于 BF_3 的一些结果列在表 AVI. 4 中。众所周知，电荷分离或键极性的同类计算，结果太大，主要是因为起始所用原子轨道，能量相差太大。当孤立原子的原子轨道能量近似正确时，分子中有原子间的穿透效应，它使差别变小，因而在这种情况下，使电子在氟轨道集中的趋向变小。

表 AVI. 4 计算出来的 BF_3 中的电荷贡献

	B	F
σ 轨道	+2.362	-0.787
π 轨道	-0.142	+0.047
总和	+2.220	-0.740

附录 VII 一些双值群的特征标表

D_4	E	R	C_4 C_4^3R	C_4^2 C_4R	C_2 C_2R	$2C_2'$ $2C_2'R$	$2C_2''$ $2C_2''R$
$\Gamma_1 A_1'$	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 A_2'$	1	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3 B_1'$	1	1	-1	-1	1	1	-1
$\Gamma_4 B_2'$	1	1	-1	-1	1	-1	1
$\Gamma_5 E_1'$	2	2	0	0	-2	0	0
$\Gamma_6 E_2'$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
$\Gamma_7 E_3'$	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

O	E	R	$4C_3$ $4C_3^2R$	$4C_3^2$ $4C_3R$	$3C_2$ $3C_2R$	$3C_4$ $3C_4^3R$	$3C_4^3$ $3C_4R$	$6C_2'$ $6C_2'R$
$\Gamma_1 A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2 A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
$\Gamma_3 E_1$	2	2	-1	-1	2	0	0	0
$\Gamma_4 T_1$	3	3	0	0	-1	1	1	-1
$\Gamma_5 T_2$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
$\Gamma_6 E_2$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$\Gamma_7 E_3$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
$\Gamma_8 G'$	4	-4	-1	1	0	0	0	0

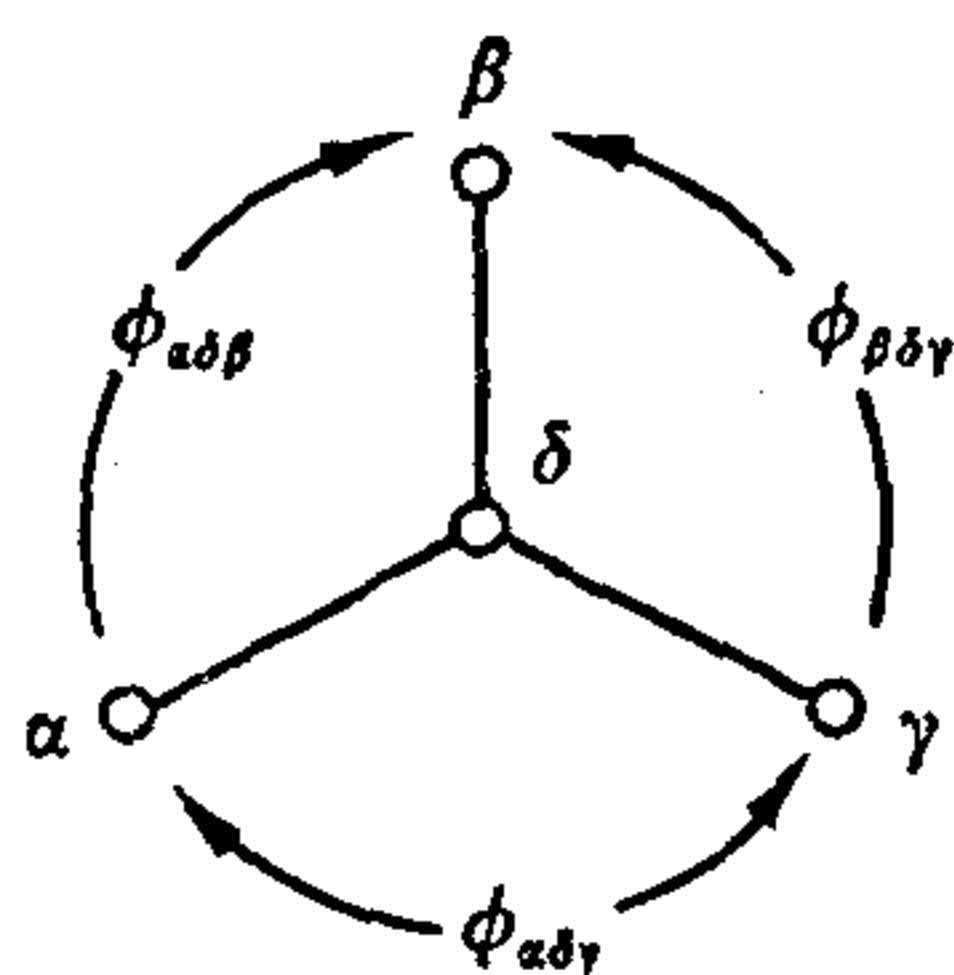
附录 VIII g 矩阵元

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} , $g_{\phi\phi}$, $g_{r\phi}$. 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, $g_{r\phi}^2$ 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分. 这里所要讨论的情况是图 AVIII. 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 $g_{\phi\phi}^2(1)$ 和 $g_{r\phi}^1(2)$ 的表示式中, 出现用 $\psi_{\alpha\beta\gamma}$ 表示的二面角, 同时在 $g_{\phi\phi}^2(2)$, $g_{\phi\phi}^1(2)$ 和 $g_{r\phi}^1(1)$ 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:

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 $g_{\phi\phi}^2(2)$ 和 $g_{r\phi}^1(1)$ 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



$$\cos \psi_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\cos \phi_{\alpha\delta\gamma} - \cos \phi_{\alpha\delta\beta} \cos \phi_{\beta\delta\gamma}}{\sin \phi_{\alpha\delta\beta} \sin \phi_{\beta\delta\gamma}}$$

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 $g_{\phi\phi'}^2(1)$ 中 τ_{23} 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 $-\pi < \tau \leq \pi$ 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.

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.

$$g_{rr}^1 \quad \mu_1 + \mu_2$$

$$g_{rr}^2 \quad \mu_1 \cos \phi$$

$$g_{\phi\phi}^3 \quad \rho_{12}^2 \mu_1 + \rho_{23}^2 \mu_3 + (\rho_{12}^2 + \rho_{23}^2 - 2\rho_{12}\rho_{23} \cos \phi) \mu_2$$

$$g_{\phi\phi'}^2(1) \quad (\rho_{12}^2 \cos \phi_{314}) \mu_1 + [(\rho_{12} - \rho_{23} \cos \phi_{123} - \rho_{24} \cos \phi_{124}) \rho_{12} \cos \phi_{314} + (\sin \phi_{123} \sin \phi_{124} \sin^2 \psi_{314} + \cos \phi_{324} \cos \phi_{314}) \rho_{23} \rho_{14}] \mu_2$$

$$g_{\phi\phi'}^2(2) \quad - \rho_{12} \cos \tau [(\rho_{12} - \rho_{14} \cos \phi_1) \mu_1 + (\rho_{12} - \rho_{23} \cos \phi_2) \mu_2]$$

$$g_{\phi\phi'}^1(1) \quad - \rho_{12} \rho_{14} (\sin \tau_{23} \sin \tau_{34} + \cos \tau_{23} \cos \tau_{34} \cos \phi_1) \mu_1$$

$$g_{\phi\phi'}^1(2) \quad \frac{\rho_{12} \mu_1}{\sin \phi_{415}} [(\sin \phi_{214} \cos \phi_{415} \cos \tau_{34} - \sin \phi_{215} \cos \tau_{35}) \rho_{14} + (\sin \phi_{215} \cos \phi_{415} \cos \tau_{35} - \sin \phi_{214} \cos \tau_{34}) \rho_{15}]$$

$$g_{\phi\phi'}^1(3) \quad \frac{\mu_1}{\sin \phi_{214} \sin \phi_{315}} [(\cos \phi_{415} - \cos \phi_{314} \cos \phi_{315} - \cos \phi_{214} \cos \phi_{215} + \cos \phi_{213} \cos \phi_{214} \cos \phi_{315}) \rho_{11} \rho_{13} + (\cos \phi_{413} - \cos \phi_{514} \cos \phi_{315} - \cos \phi_{214} \cos \phi_{213} + \cos \phi_{215} \cos \phi_{214} \cos \phi_{313}) \rho_{12} \rho_{13} + (\cos \phi_{215} - \cos \phi_{312} \cos \phi_{315} - \cos \phi_{412} \cos \phi_{413}) \rho_{12} \rho_{15}]$$

$$\begin{aligned}
& + \cos \phi_{413} \cos \phi_{412} \cos \phi_{315}) \rho_{14} \rho_{13} \\
& + (\cos \phi_{213} - \cos \phi_{312} \cos \phi_{313} - \cos \phi_{412} \cos \phi_{413} \\
& + \cos \phi_{415} \cos \phi_{412} \cos \phi_{513}) \rho_{14} \rho_{13}]
\end{aligned}$$

$$g_{r\phi}^2 = -\rho_{23} \mu_2 \sin \phi$$

$$g_{r\phi}^1(1) = \rho_{13} \mu_1 \sin \phi_1 \cos \tau$$

$$g_{r\phi}^1 = -(\rho_{13} \sin \phi_{213} \cos \psi_{234} + \rho_{14} \sin \phi_{214} \cos \psi_{243}) \mu_1$$

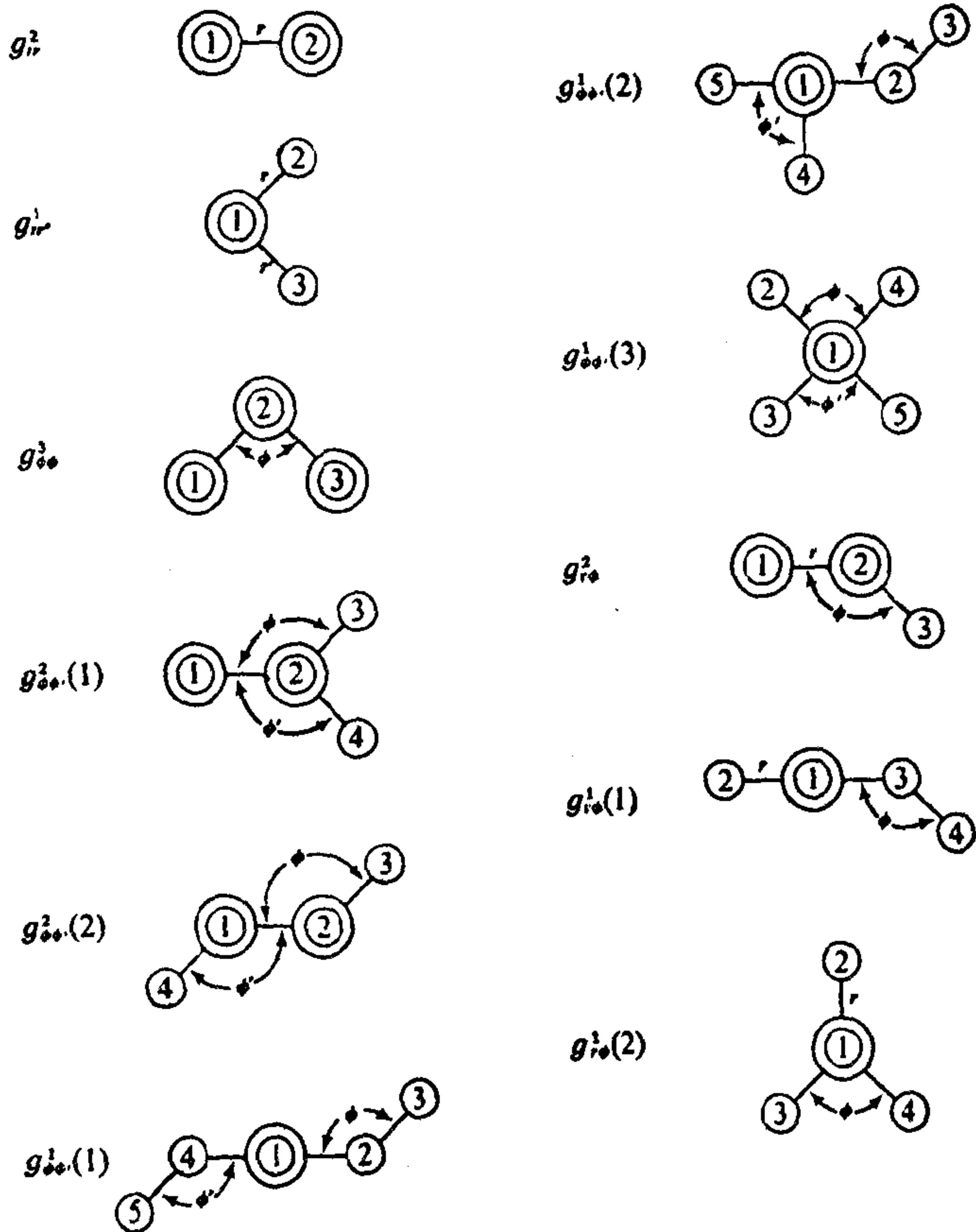


图 AVIII.1 表明定义多少个不同的公共 g 矩阵元的图解

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。但是没有必要去精通这些书中的所有材料，所列举的最后一本书也许是最合适的现代论述。

C. A. Coulson, "*Valence*", 2nd Ed., Oxford University Press, Fair Lawn, N. J. (1961). 中译本：陆浩等译“原子价”，科学出版社 1966。

L. Pauling 和 E. B. Wilson, "*Introduction to Quantum Mechanics*", McGraw-Hill Book Company, New York (1935). 中译本：陈洪生译“量子力学导论”，科学出版社，1964。

H. Eyring, J. Walter 和 G. E. Kimball, "*Quantum Chemistry*", John Wiley & Sons, New York (1947).

W. Kauzman, "*Quantum Chemistry*", Academic Press, New York (1957).

J. N. Murrell, S. F. A. Kettle 和 J. M. Tedder, "*Valence Theory*", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1970).

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：

L. M. Falicov, "*Group Theory and Its Application*", The University of Chicago Press, Chicago (1966).

H. Hamermesh, "*Group Theory and Its Application to Physical Problems*", Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass. (1962).

M. Tinkham, "*Group Theory and Quantum Mechanics*", McGraw-Hill Book Company, New York (1964).

E. P. Wigner, "*Group Theory*", Academic Press, New York (1960).

R. Mc Weeny, "*Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Applications*", Pergamon Press, London (1963).

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).

M. J. S. Dewar "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Company, New York (1969).

J. A. Pople 和 D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill Book Company, New York (1970).

L. Salem, W. A. Benjamin, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems", New York (1966).

J. N. Murrell, "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", Methuen and Company, London (1963).

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 和 A. Streitwieser: "Dictionary of π -Electron Calculations", Jr., W. H. Freeman and Company, San Francisco (1965).

被 Woodward 和 Hoffmann 最先发表于 *Angewandte Chemie* 上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的说明,现在有书可利用:

R. B. Woodward 和 R. Hoffmann, "Conservation of Orbital Symmetry", Academic Press, New York (1970).

第八章

与 AB_n 型分子(包括在习题 8.4 中作为实际问题的那些分子)的分子轨道计算的定量方法有关的论文和研究文章是:

H. B. Gray 和 C. J. Ballhausen *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963) (正方形 MX_4^- 络合物).

C. J. Ballhausen 和 H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962) $[VO(H_2O)_6]^{2+}$.

R. S. Berry, M. Tamres, C. J. Ballhausen 和 H. Johnson, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 231 (1968) (AB_3 型分子).

R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **4**, 33 (1965) (TiF_6^- 离子).

L. L. Lohr 和 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).

对于 $(C_5H_5)_2M$ 和 $(C_6H_5)_2Cr$ 的电子结构的一些半经验分子轨道计算已经发表于:

R. D. Fischer, *Theoret. Chim. Acta*, **1**, 418, (1963).

E. M. Shustorovitch 和 M. E. Dyatkina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **123**, 1234 (1959); *J. Strukt. Chem. (USSR)*, **1**, 98 (1960).

J. P. Dahl 和 C. J. Ballhausen, *Kong. Danske Vidensk. Selsk., Mat. Fys. Medd.*, **33**, No. 5 (1961).

J. H. Schachtschneider, R. Prins 和 P. Rose, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 462 (1967).

M. F. Rettig 和 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 和 S. P. Mc Glynn, *Inorg. Chem.*, **7**, 1285 (1968).

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 Book Company, New York (1962).

B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Field", John Wiley & Sons, London (1966).

H. L. Schlafer 和 G. Glieman, "Basic Principles of Ligand Field Theory", John Wiley & Sons-Interscience Publishers, 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 和 P. C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill Book Company, New York (1955).

包括理论和实验数据的另外两本书是:

G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra", D. Van Nostrand Co., Princeton, N. J. (1959).

K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1970).

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 和 D. F. Hornig "Advances in Inorganic Chemistry", Vol. II, W. Thompson, Ed., Interscience Publishers, New York, 189 (1961).

[刘春万译 江元生校]

英 中 文 人 名 对 照 表

Abelian 阿贝尔	Maguin 马琴
Alder 阿耳德	Moffitt 莫菲特
Ballhausen 巴耳豪森	Moore 穆尔
Bethe 贝特	Mulliken 慕利肯
Brown 布朗	Orgel 欧格耳
Cope 科伯	Pauli 泡利
Coulson 柯耳逊	Pauling 鲍林
Cramer 克拉姆	Plato 柏拉图
Cross 克罗斯	Platt 普拉特
Decius 德修斯	Raman 拉曼
Dewar 杜瓦	Rieka 李克
Diels 狄耳斯	Russell 罗素
Dyatkina 戴德金娜	Saunders 桑德斯
Fermi 费米	Schoenflies 熊夫里
Hamilton 哈密顿	Shustorovich 舒斯托罗维奇
Herman 赫尔曼	Slater 斯雷特
Hermite 厄米特	Sugano 苏加诺
Herzberg 赫兹堡	Tanabe 塔纳贝
Hoffmann 霍夫曼	Teller 泰勒
Hornig 霍尼格	Van Vleck 范夫利克
Hückel 休克尔	Vedder 维德
Hund 洪特	Wilson 威耳逊
Jahn 尧翰	Woodward 伍德瓦德
Kekulé 凯库勒	Yamada 亚马达
Kramer 克雷默	

内 容 索 引

一 画

乙烯的双聚作用 181

二 画

二十面体 42

二十面体的对称性 46

二环辛三烯的 LCAO-MO 155

二茂铁的分子轨道处理 232

二茂铁的对称性 53

二茂铁的夹心化合物 232

二苯铬的夹心化合物 237

丁二烯的 LCAO-MO 187

丁二烯环合成环丁烯 189

几何变换的矩阵 67

AB_6 (八面体) 分子的分子轨道理论 226

八面体 σ 杂化轨道 206

八面体 π 杂化轨道 211

八面体场引起的 d 轨道分裂 258, 279
力常数 317

三 画

三中心成键 171

三角十二面体 59

三角双锥 σ 杂化轨道 203

广义正交性定理 78

久期方程

~的对称性分解 129

~的推导 124

子群

~的阶 10

~的定义 10

四 画

分子中正则振动方式的数目 300

分子轨道法的一般原理 122

分子轨道理论中键级的定义 154

BF_3 的分子轨道 219

π 分子轨道能级图 138

分子的对称性分类 47

分子振动 299

~的选择定则 324

~的波函数 322

水分子

~的对称性 49

~的振动分析 315

不可约表示 78

五角十二面体 42

~的对称性 46

内坐标 302

内坐标对正则方式的贡献 311

双值群 292

~的特征标表 383

方阵 62

方块分解的矩阵 66

反映面 17

反映操作的定义 17

反演中心 16, 20

反演中心的定义 20

反演中心的矩阵表示 68

反演操作的矩阵表示 68

五 画

丙二烯的对称性 50

立方八面体群 45

四方锥体 σ 杂化轨道 204

四面体 σ 杂化轨道 200

四面体场引起的 d 轨道分裂 258, 266, 279

AB_4 (四面体) 分子的分子轨道理论 228

AB_4 (四面体, T_d) 分子

~的 σ 杂化轨道 200

~的 π 杂化轨道 212

1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯 51

四次甲基环丁烷的 LCAO 近似法 149

四次甲基环丁烷的 LCAO 处理 149
 正交本征函数 95
 正交向量 73
 正交条件 95, 114
 正交定理 78
 正交矩阵 71
 正多面体 39
 正则振动方式 299
 ~的对称性 299, 304
 真正的~ 300
 CO₃²⁻的~ 301
 ND₃型的~ 331
 可约表示 78
 本征值 94
 本征函数 94
 AB₃(平面型, D_{3h})分子
 ~的分子轨道理论 219
 ~的σ杂化轨道 206
 ~的π杂化轨道 208
 AB₄(平面型, D_{4h})分子
 ~的σ杂化轨道 206
 ~的π杂化轨道 212
 对称元素的定义 16
 对称元素的种类 16
 对称性匹配的线性组合(SALC) 106
 对称面 16
 对称点群 35
 对称操作间的关系 32
 对称操作
 ~的完全集合 35
 ~的定义 15
 ~的类 54
 ~的种类 15
 ~的矩阵表示 67
 ~的乘积 28
 电偶极矩跃迁几率 104
 甲烷的振动分析 333

六 画

关于表示的规则 77
 σ杂化轨道 200
 π杂化轨道 206
 杂化轨道
 ~的定义 195

~的 LCAO 表示式 214
 行列式 251
 休克尔近似法 124
 多电子原子的量子数 248
 多余对称坐标 313
 多面体规则 41
 多重性, 参看自旋多重性 250
 过氧化氢分子的对称性 51
 共轭矩阵 67
 共轭群元素的定义 11
 共振积分 372
 共振能 36
 同旋开环 191
 异旋开环 191
 自旋多重性 250
 自旋角动量 247
 自旋量子数 247
 f轨道 375
 d轨道的波函数 198
 轨道角动量 246
 π轨道和π键的定义 207
 向量 63, 73
 向量的标积 63
 伍德瓦得-霍夫曼选择定则 180

七 画

阿贝耳群 4
 LCAO 近似法 122
 狄耳斯-阿耳德反应 186
 角动量偶合 249
 C_nH_n体系的能级图 138
 国际符号 346
 极坐标 196
 极射赤面投影 346
 位置对称性 339
 伴随矩阵 353
 投影算符 106

八 画

环丁二烯夹心化合物 241
 环丁二烯
 ~的 LCAO-MO 处理 138
 ~的金属络合物 241
 环丙烯基团的π轨道 113

环合反应的选择定则 179
 环辛四烯
 ~的对称性 138
 ~的 LCAO-MO 处理 144
 环庚三烯基的 LCAO-MO 处理 142
 环境引起的谱项分裂 251
 空穴形式体系 266
 $4n + 2$ 规则 146
 波动方程 94
 转动-反演 346
 转动的矩阵表示
 参考目录(附录 IX) 387
 β 的光谱值 373
 单位矩阵 63
 线型分子的对称性 40
 苯的 LCAO-MO 处理 132
 苯的共振能 136
 苯的非定域能 137
 非定域能 136
 非奇异矩阵 65
 非真转动 21
 固态对振动光谱的影响 339
 d^n 态的 L-S 耦合方案 251
 d^n 组态对 C_nH_n 配位场的能级图 270
 组态相互作用 169
 罗素-桑德斯耦合 249
 罗素-桑德斯耦合引起的 d^n 态 250
 直积的应用 102
 直积的定义 99
 直积的表示 100
 茂基基团的 LCAO-MO 处理 141
 茂基的金属络合物 230
 金属夹心化合物的分子轨道理论 230

九 画

AB_n 型分子的分子轨道理论 219
 相似变换 11
 相关场 342
 哈密顿算符 73
 费米共振 336
 F 矩阵 316
 G 矩阵 319
 g 矩阵元 384
 F-G 矩阵法 314

F-G 矩阵法对 H_2O 的应用 315
 F-G 矩阵法对 NH_3 的应用 325
 矩阵
 ~的定义 62
 ~的乘法 64
 ~的特征标 67
 络合物光谱的选择定则 283
 络合物
 ~的光谱 272
 ~的磁性质 272
 降低对称性方法 262
 类
 ~的级次 13
 ~定义 11
 柏拉图体 41
 逆矩阵 353
 逆乘积 5
 洪特规则 126
 科伯重排 193

十 画

原子波函数 196
 原子轨道 195
 氨分子
 ~的对称性 50
 ~的振动 329
 真转动 21
 振动-电子耦合 283
 振动光谱 299
 振动光谱中的不相容定则 335
 振动光谱的选择定则 322
 振动波函数 322
 振动
 ~的久期方程 314
 ~的对称坐标 119, 315
 ~的选择定则 322

配位场分裂的相关图 257
 配位场理论 244, 281
 特征标表的定义 86
 特征标表的汇集(附录 III) 355—370

十一 画

L-S 耦合图象 249
 L-S 耦合图象中的谱项 250

跃迁几率 103
 $d-d$ 跃迁的偏振作用 283, 290
 菱形十二面体 59
 塔纳贝-苏加诺图 270
 塔纳贝-苏加诺型能级图 270
 萘光谱中的组态相互作用 169
 萘的分子轨道表 166
 萘的电子光谱 167
 萘的 LCAO-MO 处理 161
 萘的 π 成键久期方程 127
 烯丙基的 LCAO-MO 171
 旋光异构 34
 基频振动跃迁的定义 323
 基频振动跃迁的选择定则 322

十二画

量子力学和群论的关系 94
 等价对称元素 31
 等价对称操作 31
 等价构型 16
 等价原子 31
 晶体点群 247
 晶体场理论 276
 循环群 8
 ~的定义 8
 ~的表示 89

十三画

群
 ~的子群 10

 ~的分类 11
 ~的定义 4
 ~的表示 62
 ~的乘法表 6
 O_h 群及其子群的关系表 371
 群元素
 ~的逆元素 5
 ~的乘积 4
 简并本征值 95

十四画

熊夫里符号 36
 慕利肯符号 87
 赫尔曼-马琴符号 346
 碳环体系
 ~的分子轨道理论 132
 ~的休克尔近似法 132
 ~的 LCAO 近似法 132

 AB_3 (锥形, C_{3v}) 分子
 ~的对称坐标 119
 ~的振动分析 326
 C_n 的定义 20
 ND_3 的振动方式 329
 N_2F_2 的振动分析 331
 SF_6 的振动分析 334
 S_n 的定义 25