



南开大学化学学院
College Of Chemistry, Nankai University



第六章 分子结构 IV

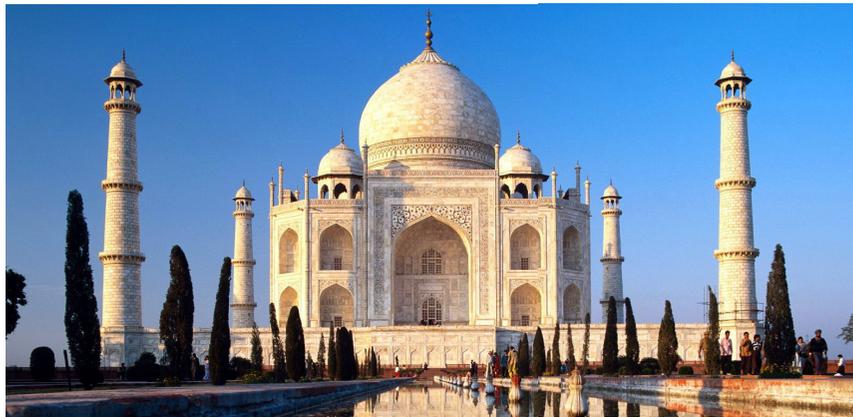
分子对称性

Molecular Symmetry



自然界 中的 对称性



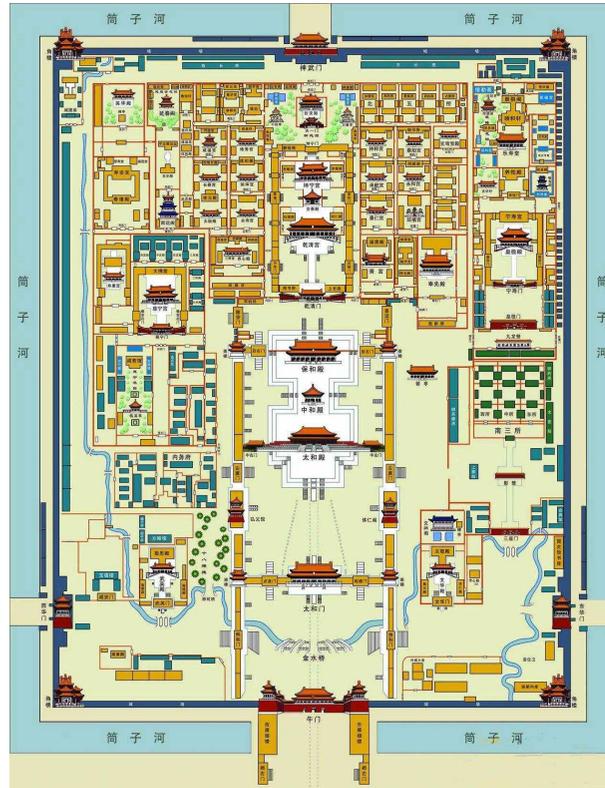
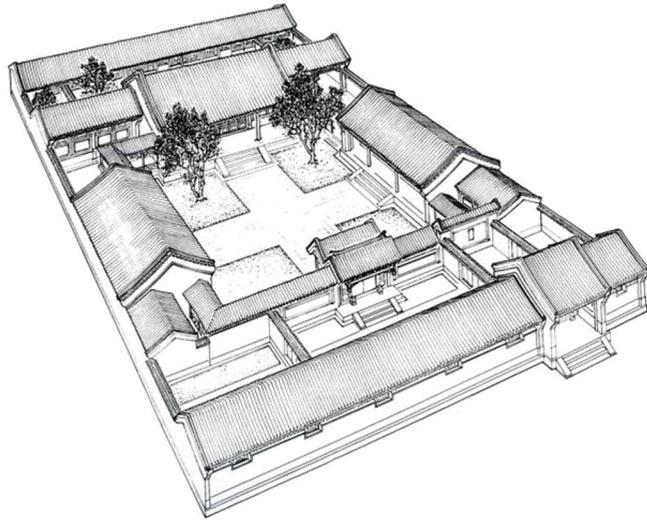


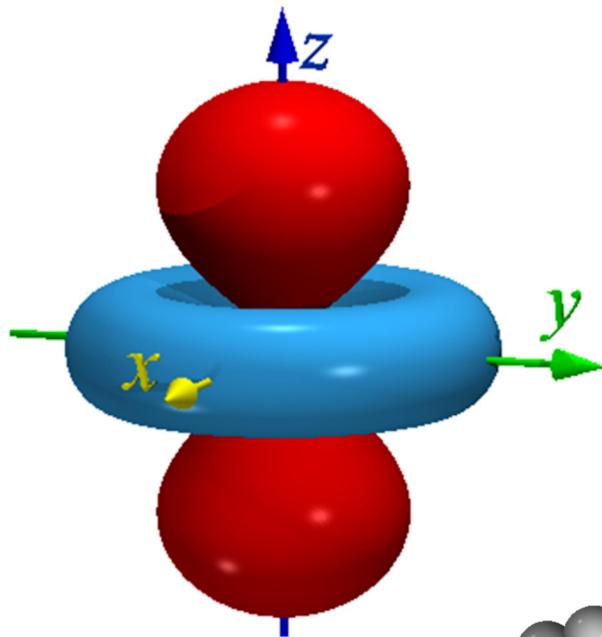
建筑 中的 对称性



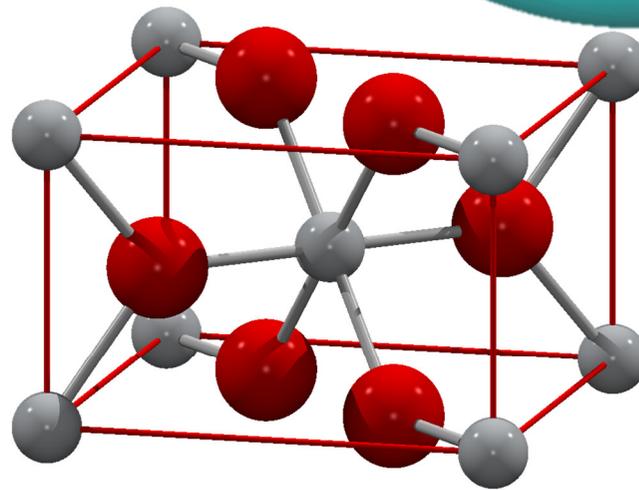
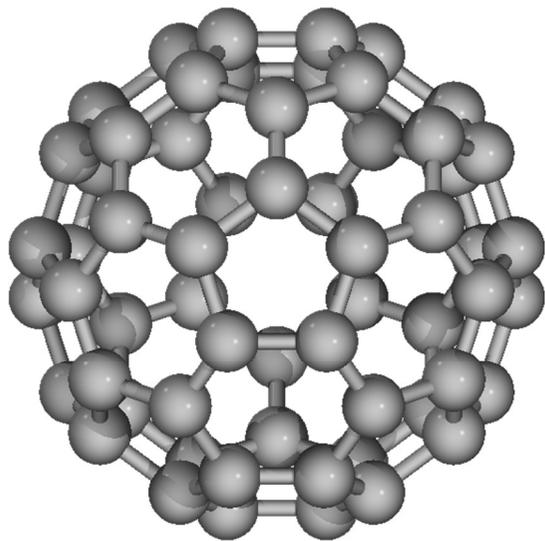
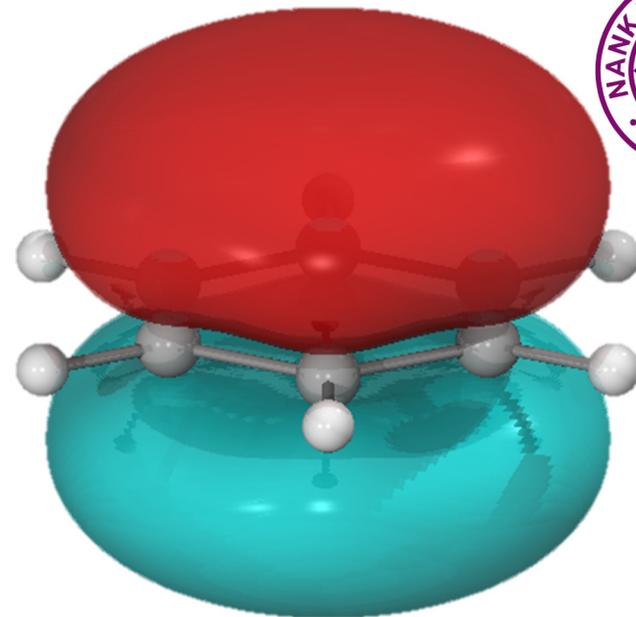
无边落木萧萧下，不尽长江滚滚来

生活中的对称性





微观世界的 对称性

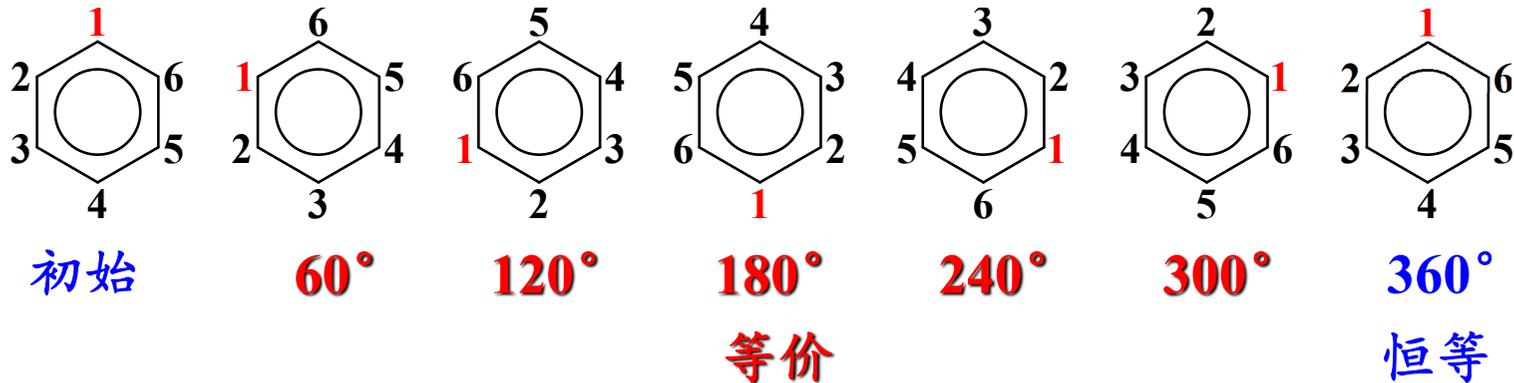
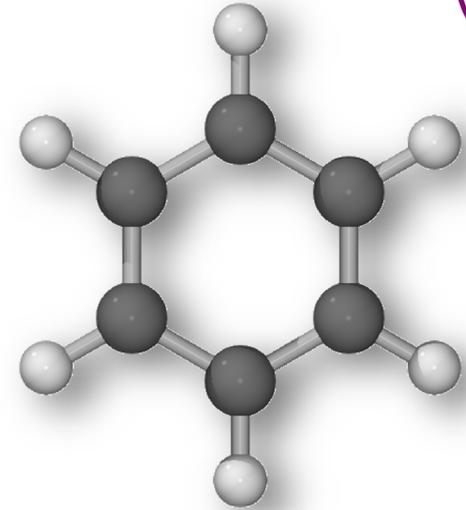


§ 6.1 对称操作和对称元素

6.1.1 对称操作

不改变物体内部任何两点间距离而使物体复原的操作

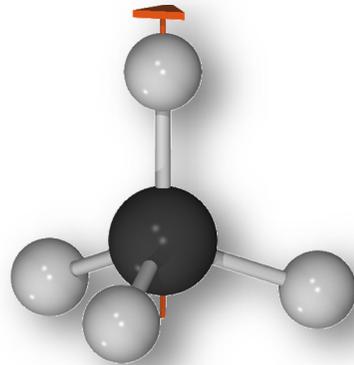
操作结果：①等价 ②恒等



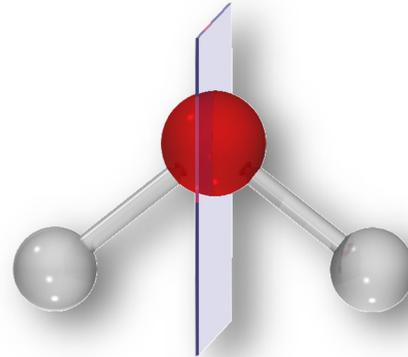
对称操作所依赖的几何要素(点、线、面)称为**对称元素**

分子中的对称元素有4类

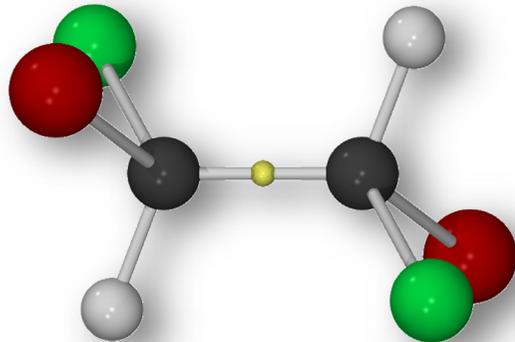
旋转轴 C_n



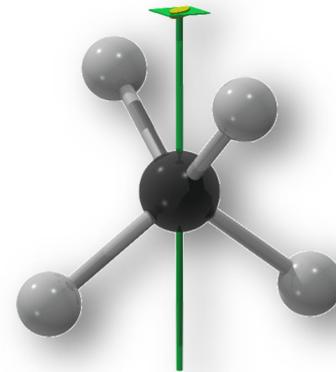
镜面 σ



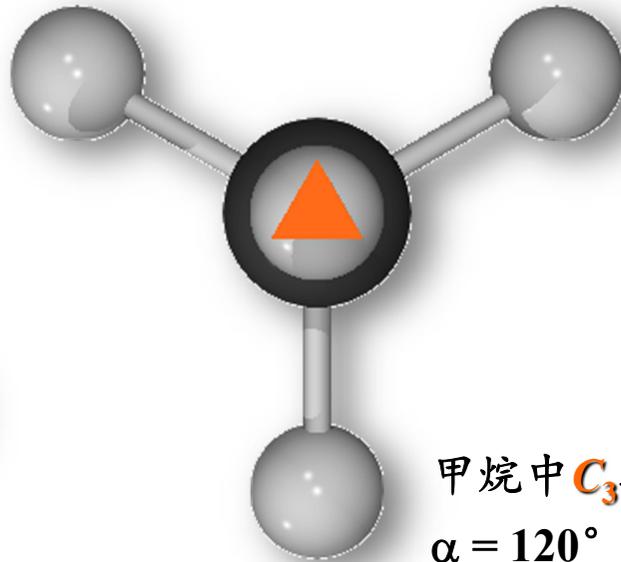
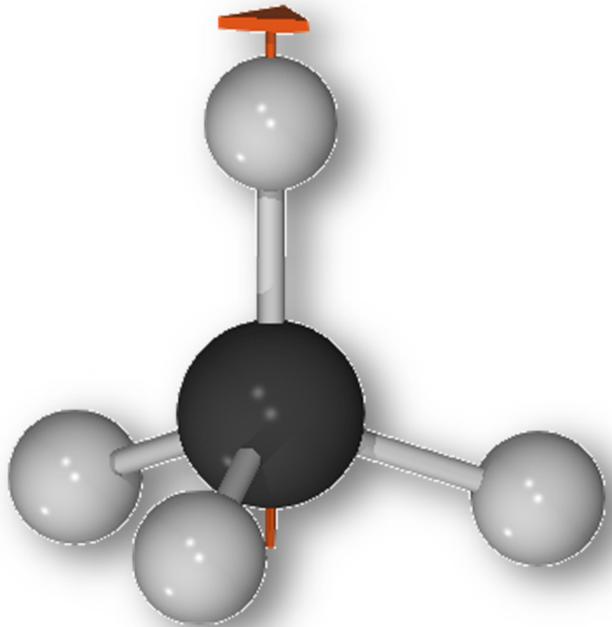
对称中心 i



映轴 S_n



6.1.2 旋转轴 C_n 与旋转操作 \hat{C}_n



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

旋转角等于基转角的旋转操作表示为： \hat{C}_n

相继两次进行 \hat{C}_n 操作得到 \hat{C}_n^2

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

一个 C_n 轴包含 n 个旋转操作：

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

例：写出 C_2 、 C_3 、 C_4 和 C_6 轴的全部对称操作

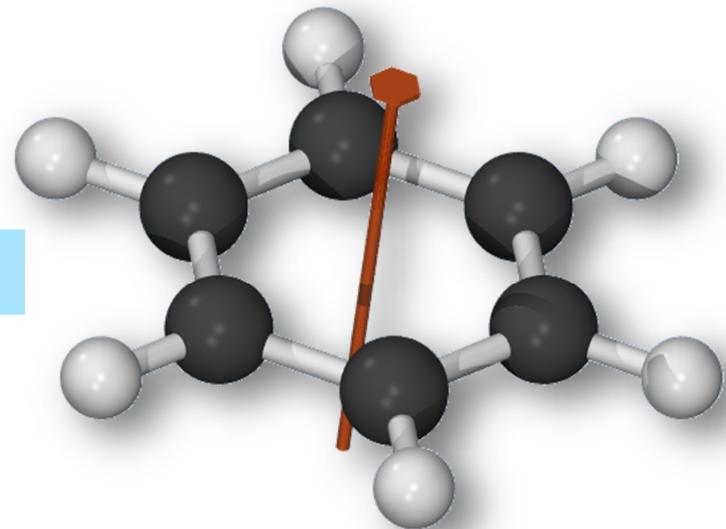
C_2 轴： \hat{C}_2, \hat{E}

C_3 轴： $\hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{E}$

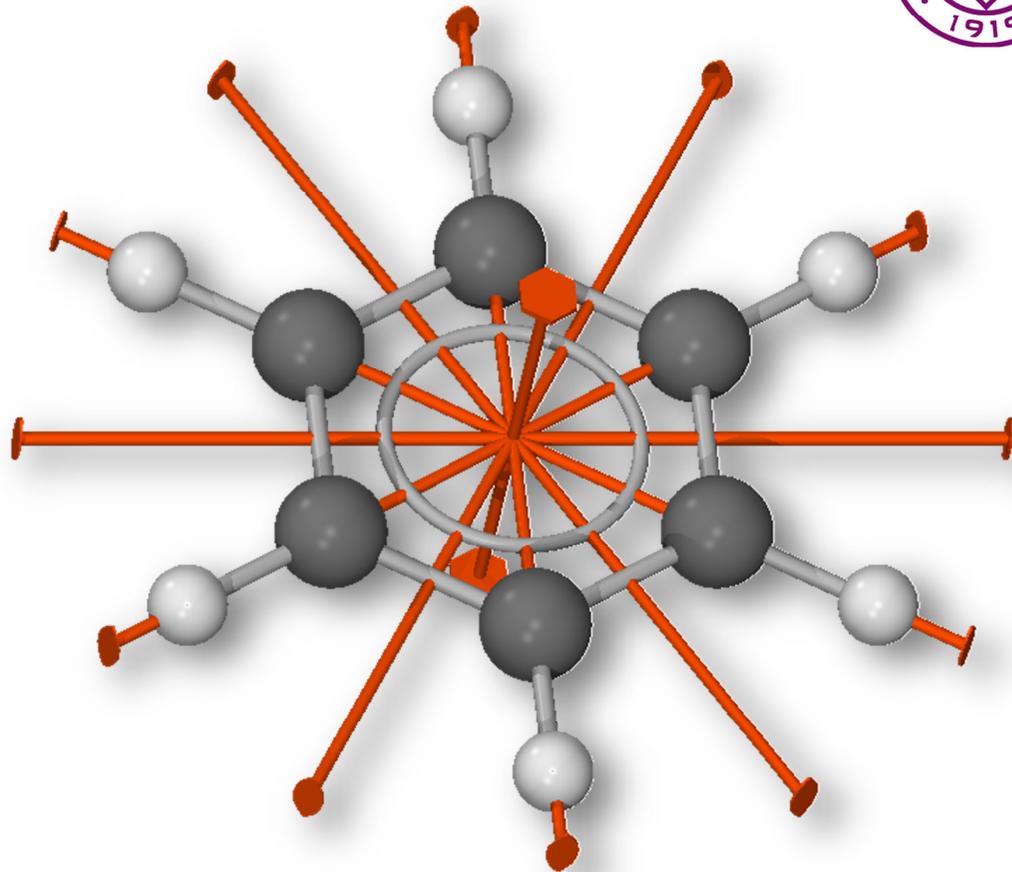
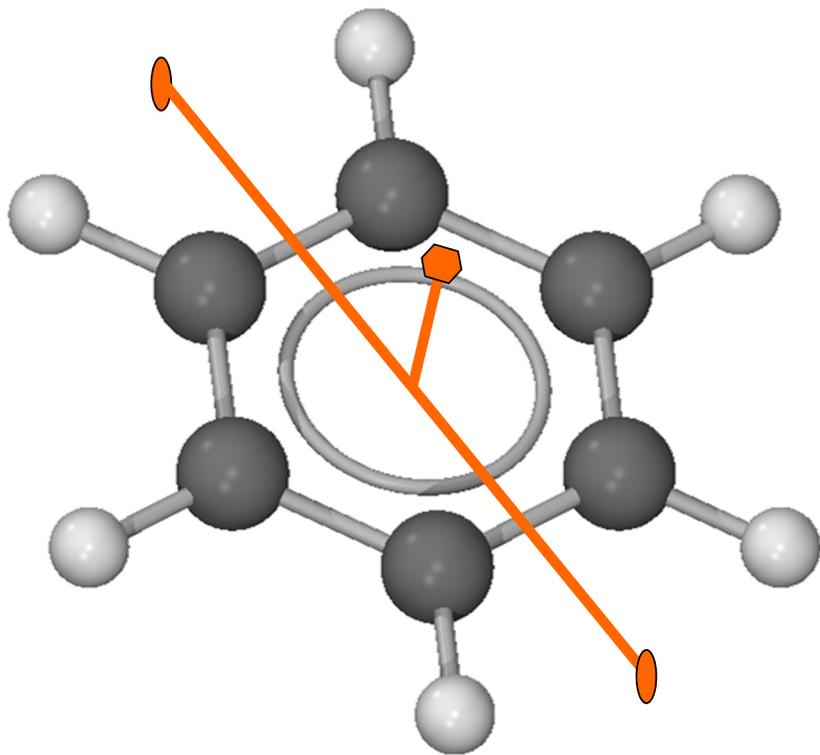
C_4 轴： $\hat{C}_4, \hat{C}_4^2, \hat{C}_4^3, \hat{E}$ $\hat{C}_4^2 = \hat{C}_2$ C_4 轴中， C_2 轴不独立存在，只标 C_4 即可

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

C_6 轴方向一定有 C_3 轴和 C_2 轴



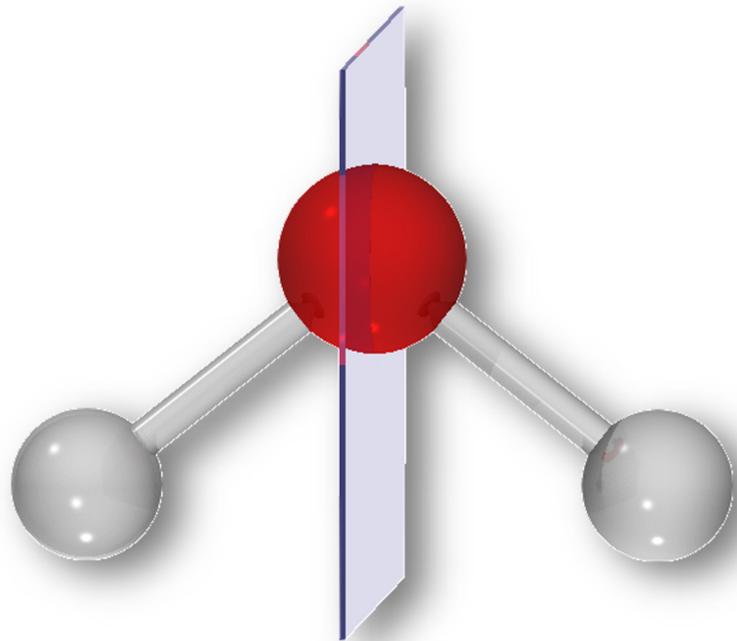
例：找出苯分子中的全部旋转轴



苯分子中，主轴为C₆轴

□ 若分子存在多个旋转轴，一般次最高的为**主轴**，其余为**副轴**

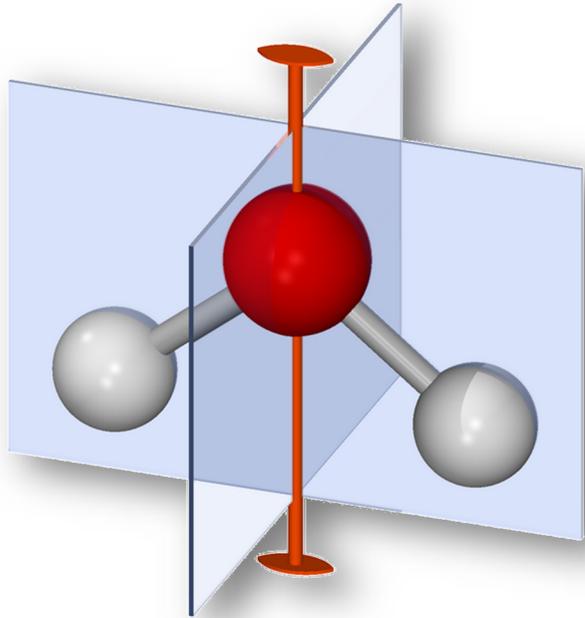
6.1.3 镜面 σ 及反映操作 $\hat{\sigma}$



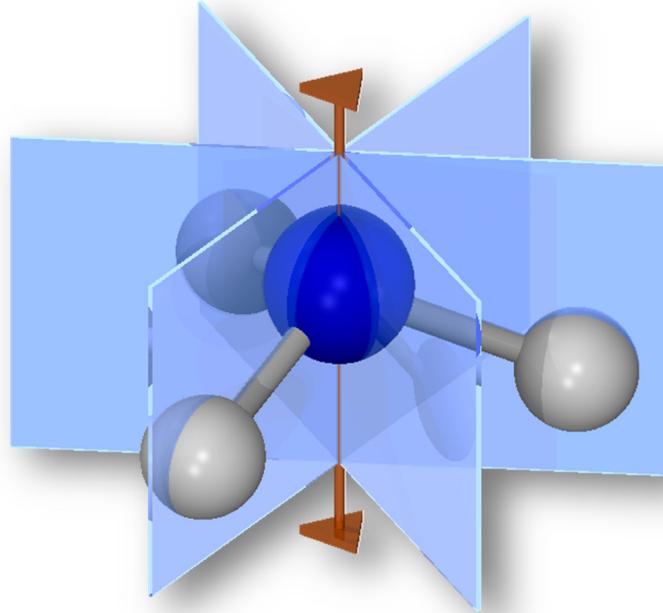
- 镜面:如一分子中所有原子经一平面反映的结果,与原分子相比没有差别,就称此分子有一个**镜面(对称面)**
- 反映操作:使分子中的每一点都反映到该点到镜面的垂线延长线等距离处。

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

根据镜面与旋转轴在空间排布方式，分为： σ_v 、 σ_h 、 σ_d



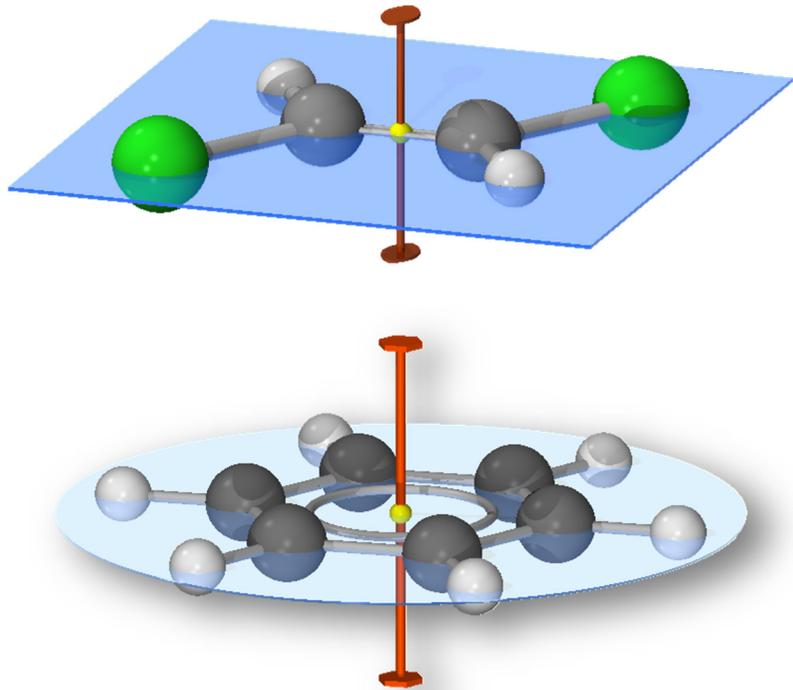
H_2O



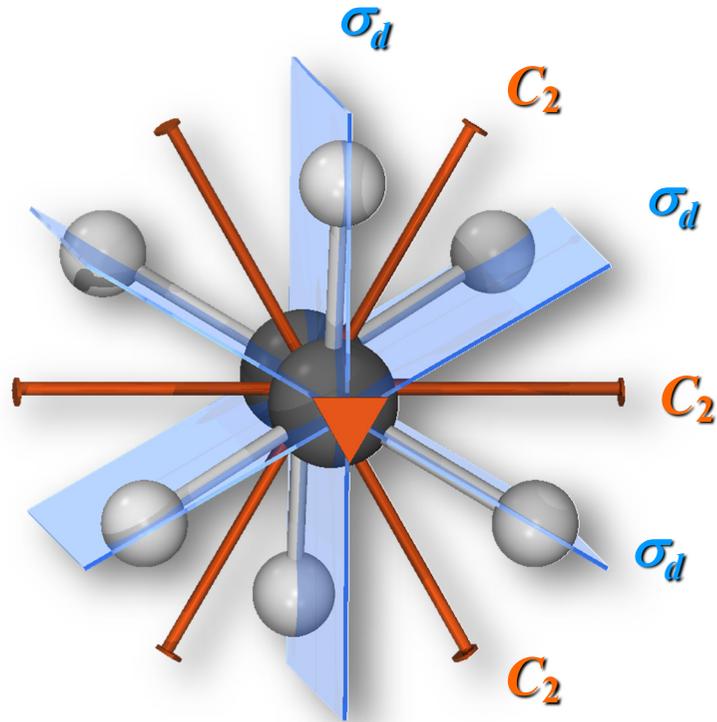
NH_3

σ_v 通过主轴的镜面(vertical)

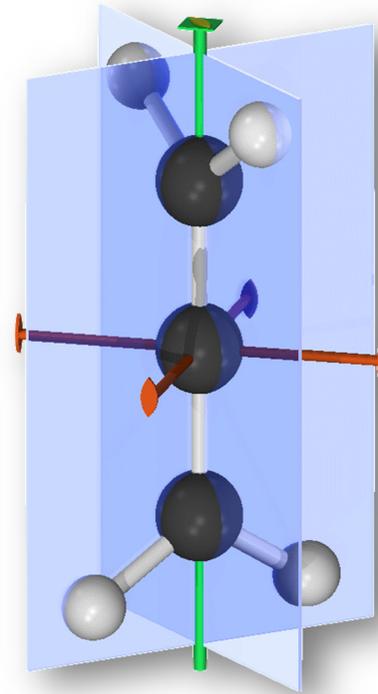
σ_h 垂直主轴的镜面(horizontal)



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

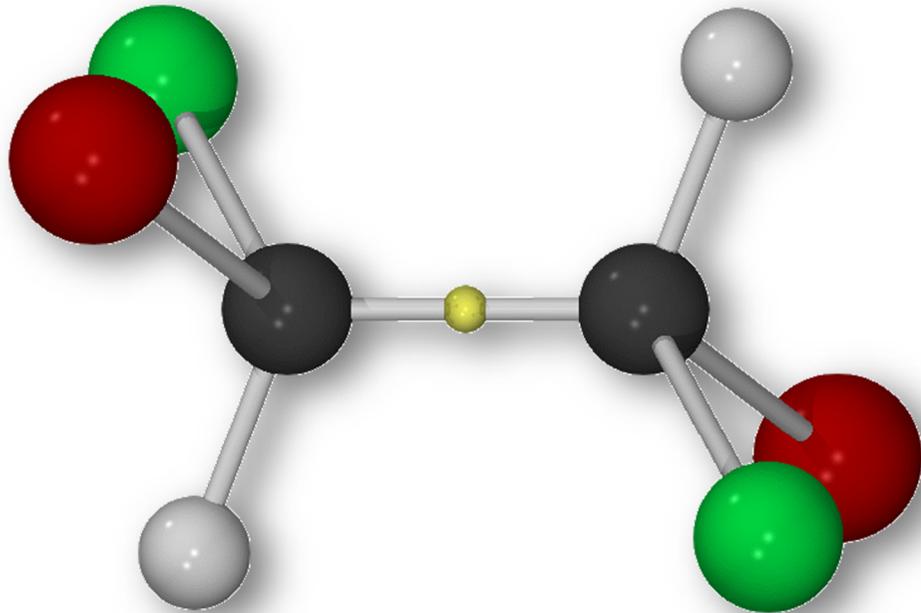


完全交叉式乙烷



丙二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

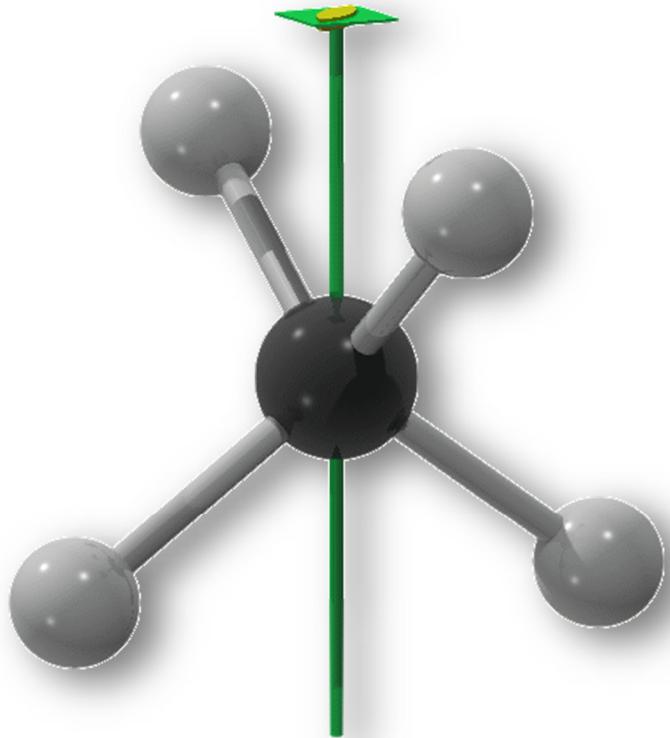
6.1.4 对称中心 i 和反演(倒反)操作 \hat{i}



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

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

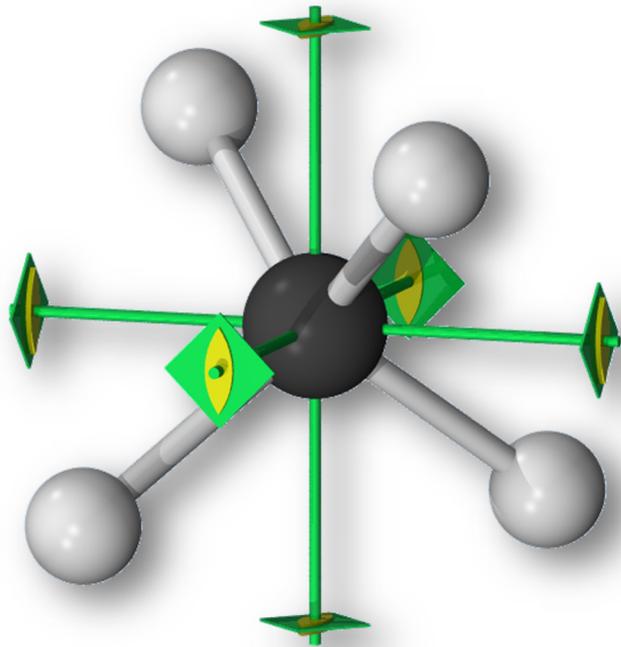
6.1.5 映轴 S_n 和旋转反映操作 \hat{S}_n



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

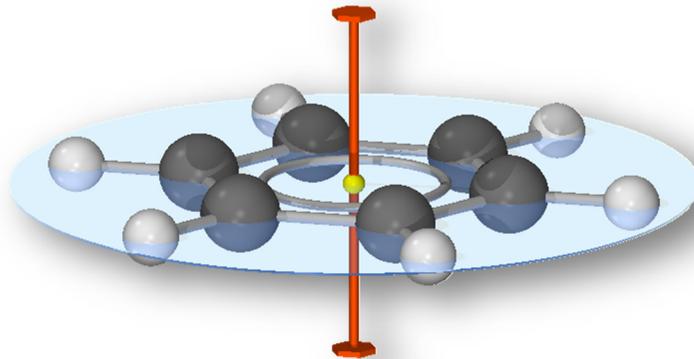
$$\hat{S}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma} = \hat{\sigma} \hat{C}_n$$

映轴存在的情况：



甲烷：无C₄、有3S₄

- 分子中存在一个C_n轴和一个垂直C_n轴的镜面σ_h时其S_n轴不独立存在



苯：C₆即S₆



例：写出 $S_1 \sim S_4$ 全部对称操作，分析其与其它三类对称元素的关系

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

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

$$\begin{cases} \hat{S}_3 = \hat{C}_3 \hat{\sigma}^1 = \hat{C}_3 \hat{\sigma} \\ \hat{S}_3^2 = \hat{C}_3^2 \hat{\sigma}^2 = \hat{C}_3^2 \\ \hat{S}_3^3 = \hat{C}_3^3 \hat{\sigma}^3 = \hat{\sigma} \\ \hat{S}_3^4 = \hat{C}_3^4 \hat{\sigma}^4 = \hat{C}_3 \\ \hat{S}_3^5 = \hat{C}_3^5 \hat{\sigma}^5 = \hat{C}_3^2 \hat{\sigma} \\ \hat{S}_3^6 = \hat{C}_3^6 \hat{\sigma}^6 = \hat{E} \end{cases} \Rightarrow S_3 = C_3 + \sigma_h$$

$$\begin{cases} \hat{S}_4 = \hat{C}_4 \hat{\sigma} \\ \hat{S}_4^2 = \hat{C}_4^2 \hat{\sigma}^2 = \hat{C}_2 \\ \hat{S}_4^3 = \hat{C}_4^3 \hat{\sigma}^3 = \hat{C}_4^3 \hat{\sigma} \\ \hat{S}_4^4 = \hat{C}_4^4 \hat{\sigma}^4 = \hat{E} \end{cases}$$

S_4 独立存在

$$S_5 = C_5 + \sigma_h$$

$$S_6 = C_3 + i$$



§ 6.2 群的基础知识

6.2.1 群的定义

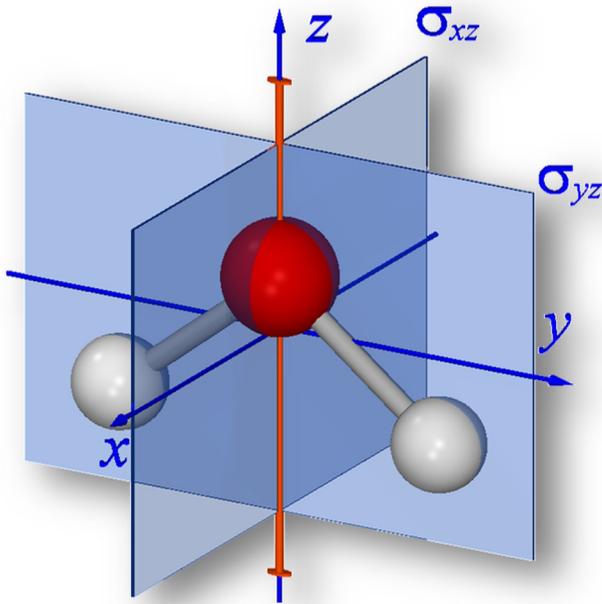
群为数学概念，可是任何**元素的集合**，满足以下四个条件的元素集合构成群。若元素 E 、 A 、 B 、 $C\dots$ 属于集合 G (用 $E \in G$ 、 $A \in G\dots$ 表示)并满足：

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

6.2.2 群的乘法表

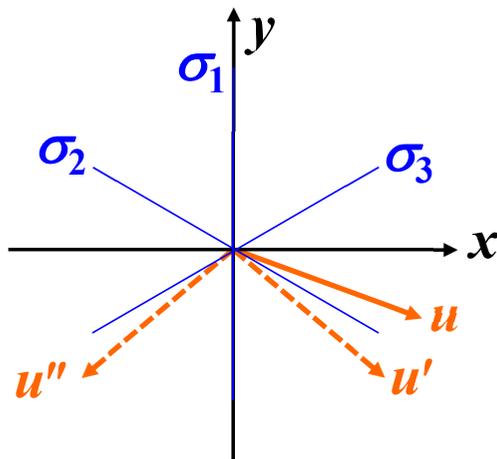
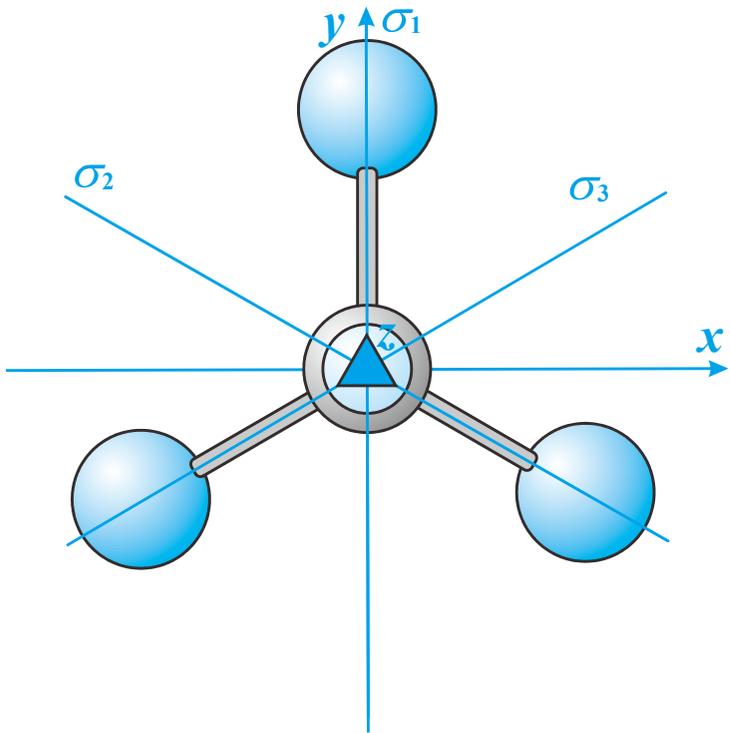
h 阶有限群，知道它的 h 个元素以及这些元素的全部乘积(h^2 个)，这个群就完全确定了，群的乘法表可以简明地概括群中元素之间的关系

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

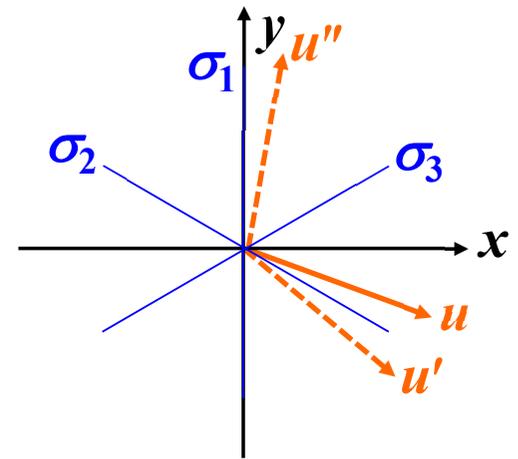


C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$
\hat{E}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$
\hat{C}_2	\hat{C}_2	\hat{E}	$\hat{\sigma}_{yz}$	$\hat{\sigma}_{xz}$
$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{xz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$	\hat{E}	\hat{C}_2
$\hat{\sigma}_{yz}$	$\hat{\sigma}_{yz}$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

例：氯仿(CHCl_3)分子属 C_{3v} 群，其对称元素如图所示，计算 $\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2$ 与 $\hat{C}_3\hat{\sigma}_2$



$$\hat{\sigma}_1\hat{\sigma}_2 = \hat{C}_3^2$$



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



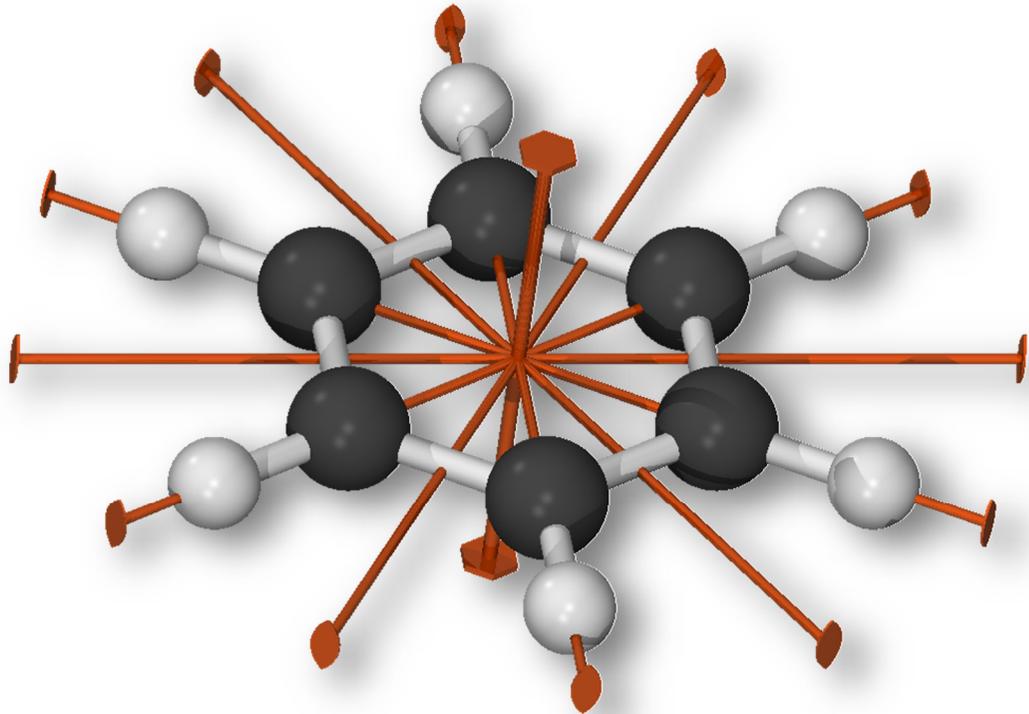
6.2.3 对称元素的组合规律

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

旋转轴组合

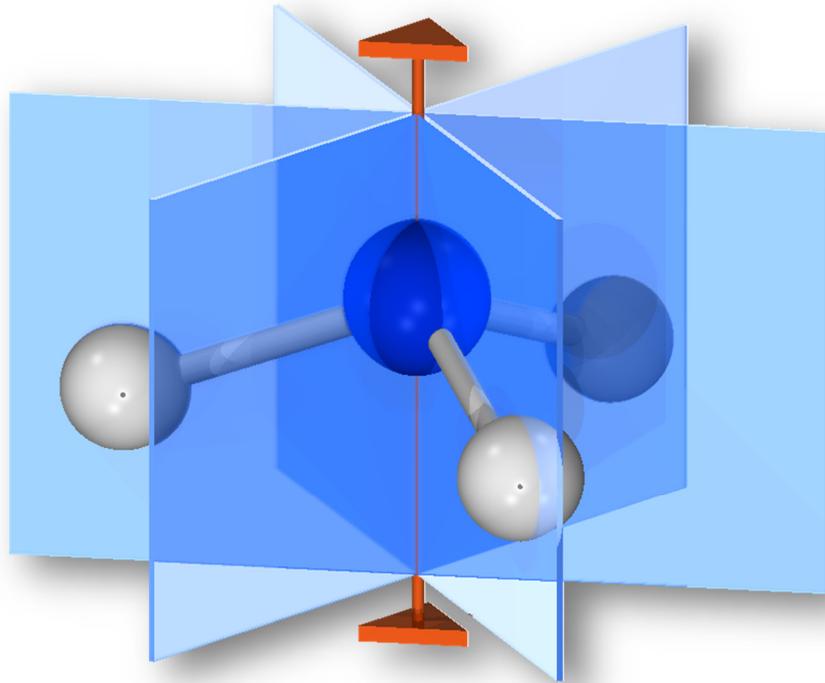
分子中存在一个 C_n 轴及一个与 C_n 垂直的 C_2 轴，则必有 n 个 C_2 轴垂直于 C_n 轴。
 相邻二次轴夹角为 $360^\circ/2n$

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



旋转轴与镜面的组合

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



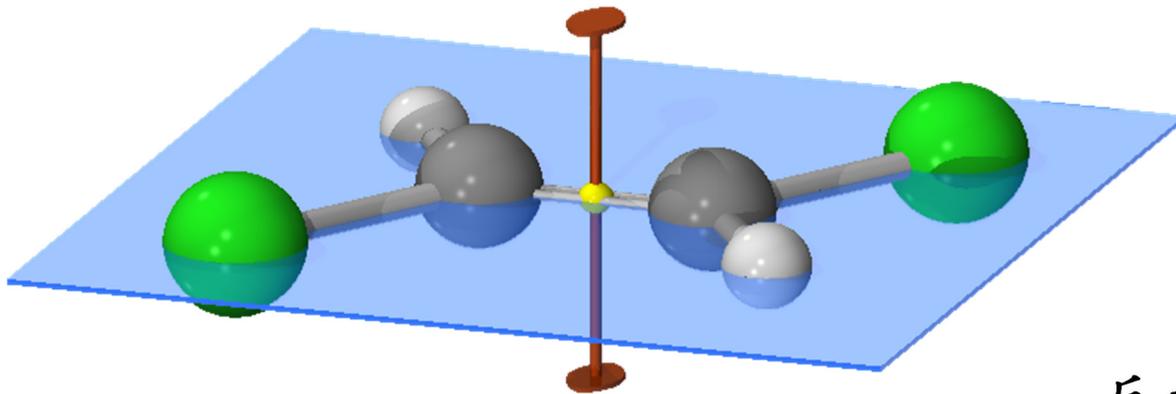
偶次轴与和它垂直的镜面组合

当分子存在着偶次轴以及与之相垂直的镜面时，则二者的交点必然是对称中心

$$C_{2n} + \sigma_h \rightarrow i$$

$$\sigma_h + i \rightarrow C_{2n}$$

$$C_{2n} + i \rightarrow \sigma_h$$



反式二氯乙烯

6.2.4 如何找出分子中全部独立的对称元素

1. 旋转轴:

对同一旋转轴即是高次轴也是低次轴的, 只算高次轴

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

有 n 个轴要写出 n 个。例: 对苯, $C_6, 6C_2$

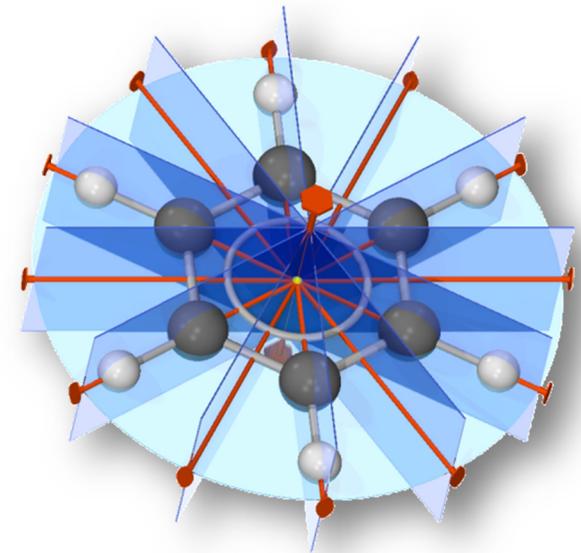
2. 镜面: 有 n 镜面就写出 n 个镜面, 可不分 $\sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$

例: 苯 7σ

3. 对称中心, 有则写出

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

无 C_4 及 σ_h 的分子中可存在 S_4 轴

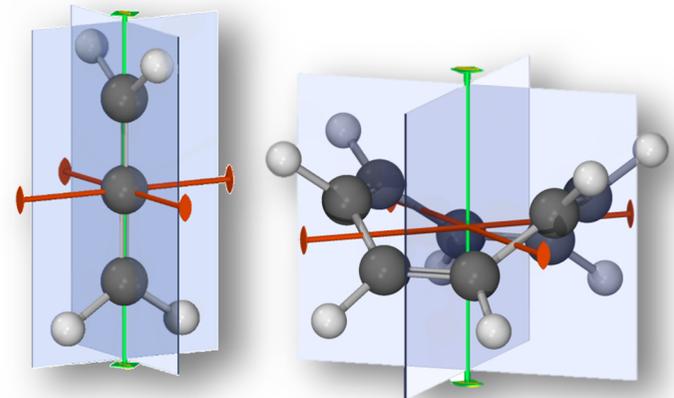


苯的全部对称元素: $C_6, 6C_2, 7\sigma, i$

§ 6.3 分子点群

6.3.1 点群

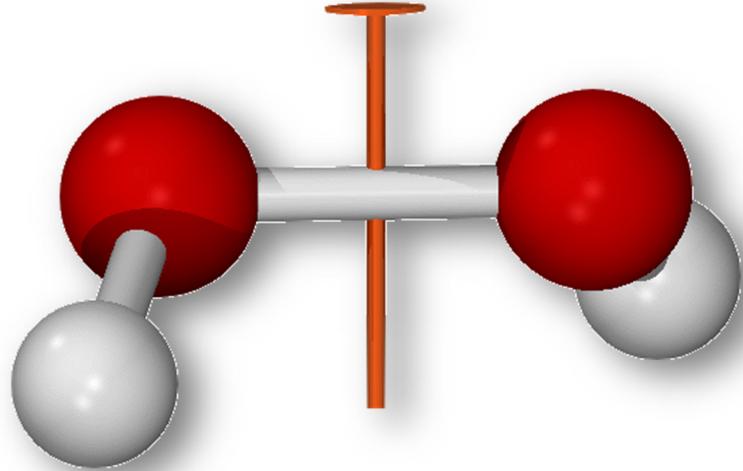
- 分子中所有的对称元素以一定的方式组成对称元素集合，称对称元素系
- 一个对称元素系中所包含的全部对称操作称**对称操作群**
- 在分子对称操作中，至少有一点保持不动(分子的所有对称元素交于一点)，因此分子的对称操作群称为**点群**
- 分子点群的记号采用熊夫利(Schönflies)记号



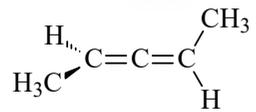
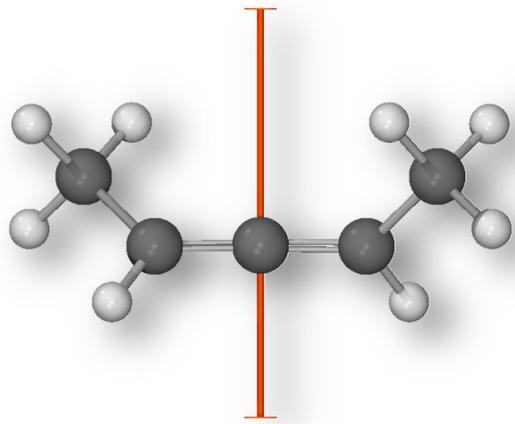
6.3.2 C_n 群

判据：只有一个 C_n 轴

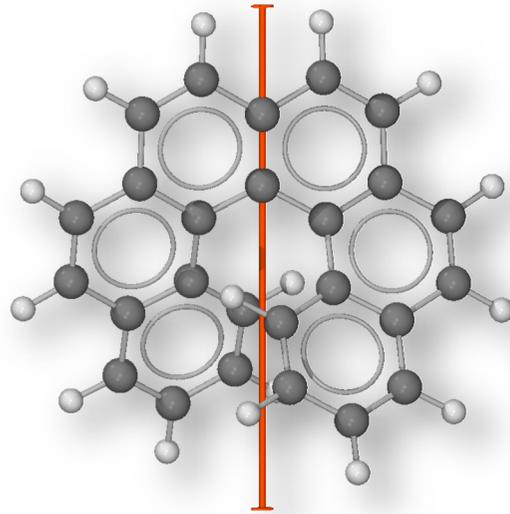
例： H_2O_2 ，只有一个 C_2 轴，属 C_2 群



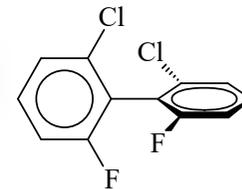
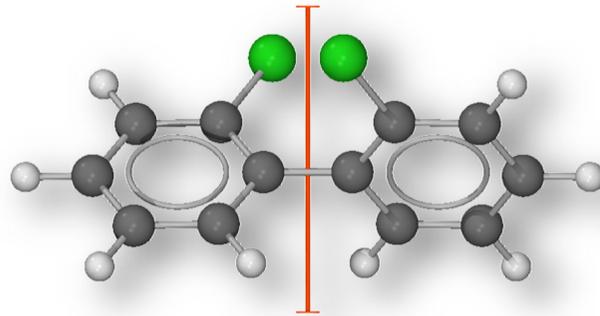
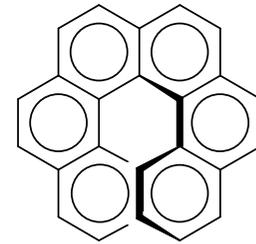
注意： C_2 轴位置在两O-O原子中点与两H原子的中点连线方向



2,3-戊二烯

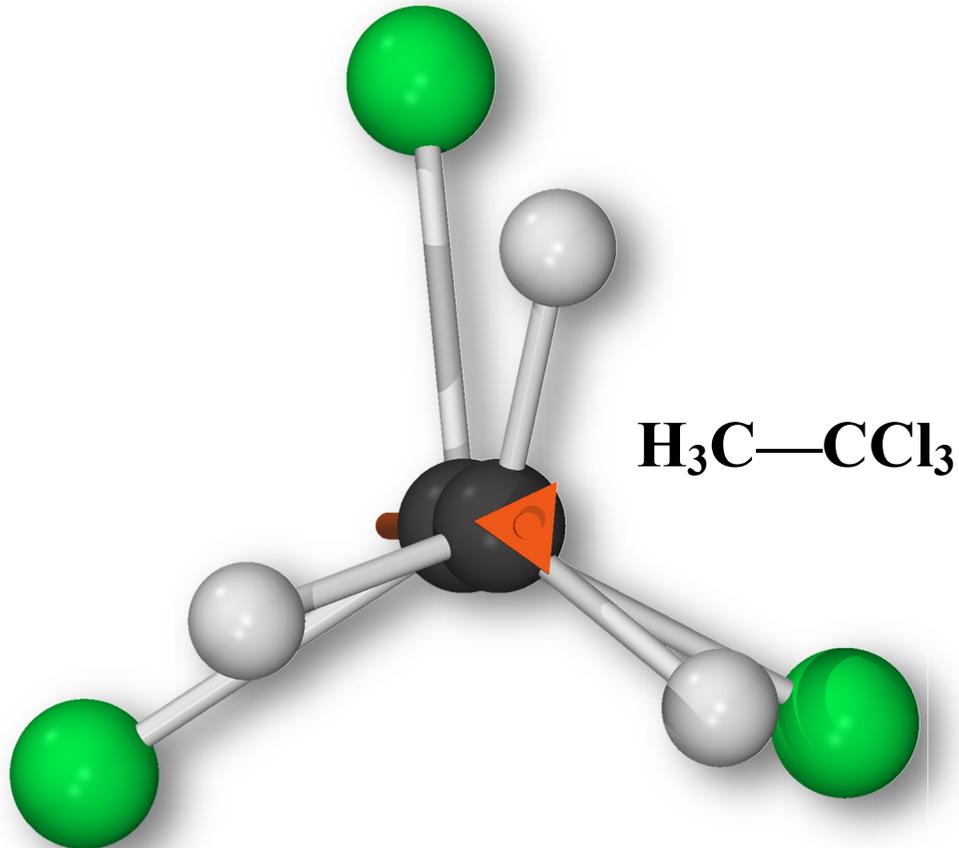


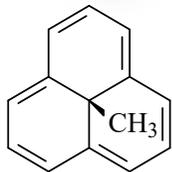
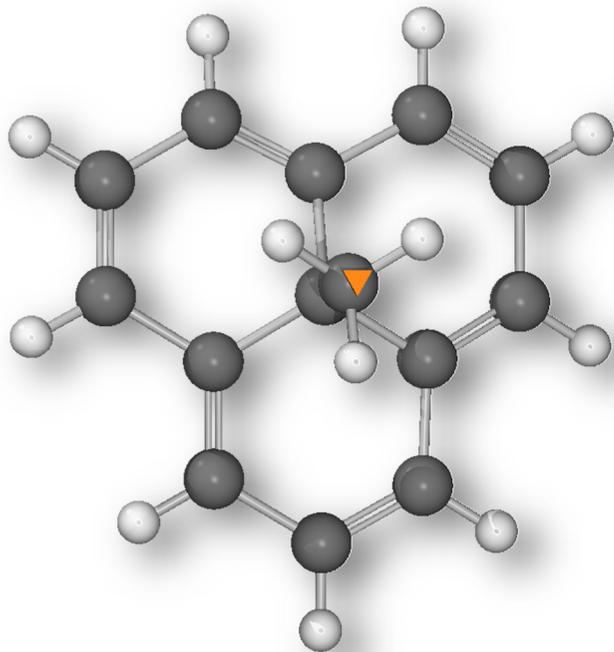
[6]螺烯



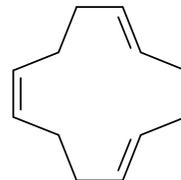
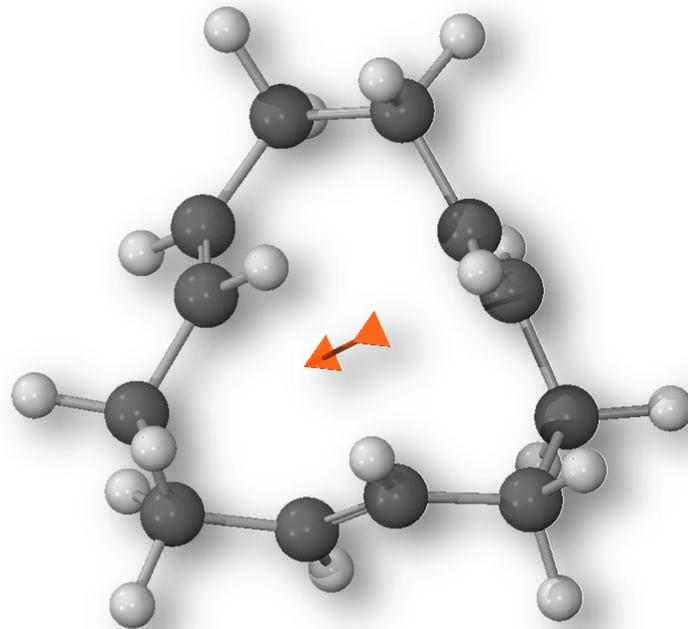
C_2 群分子

例：部分交叉式1,1,1-三氯代乙烷
全部对称元素 C_3 属 C_3 群



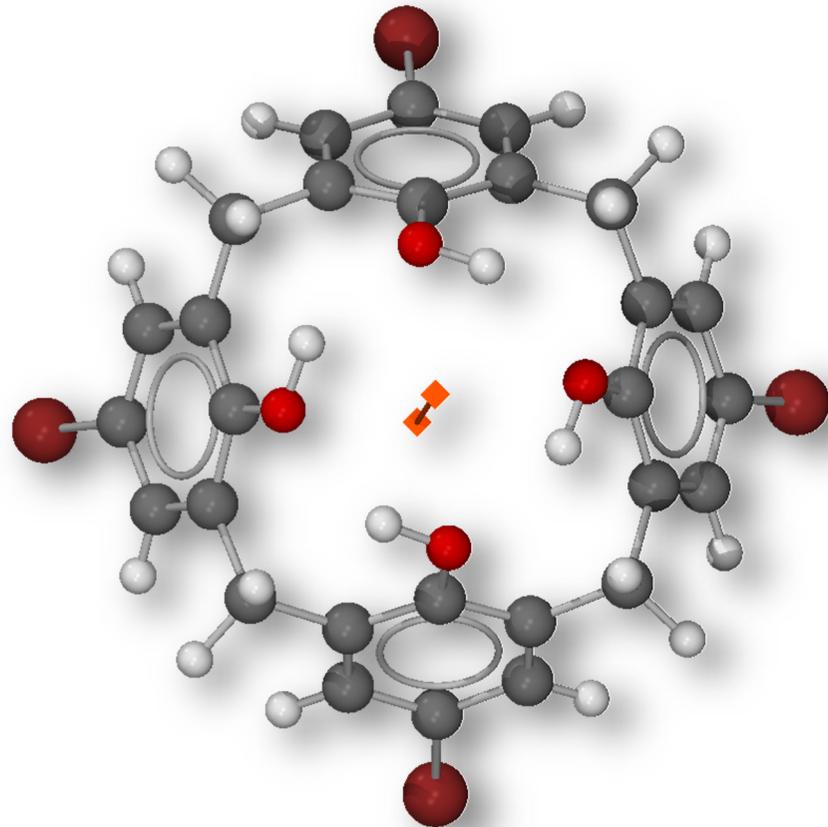
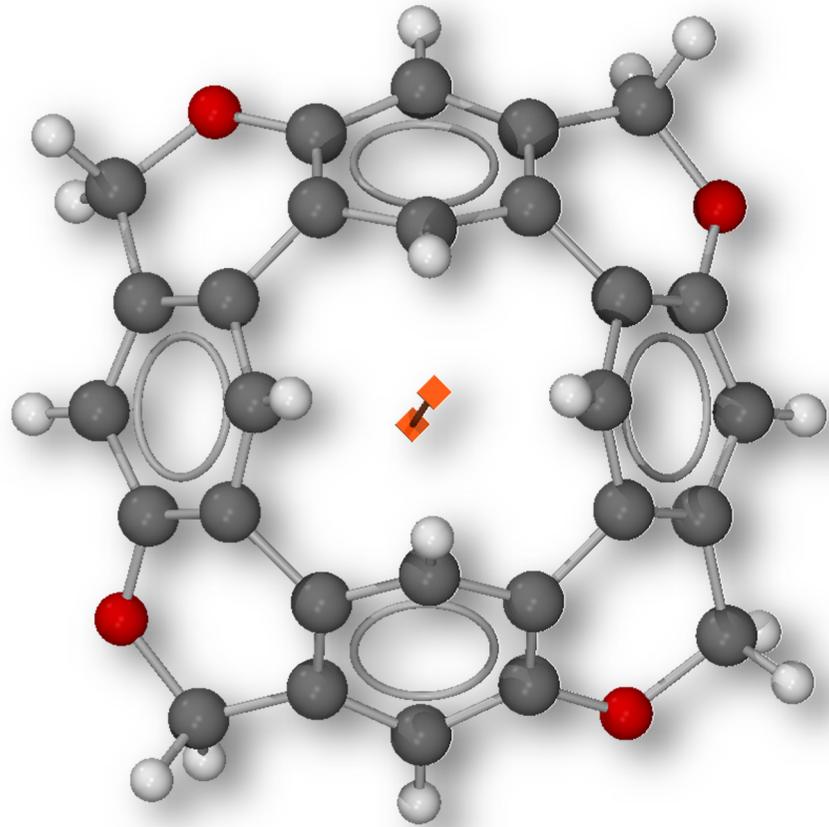


9-methylphenalene

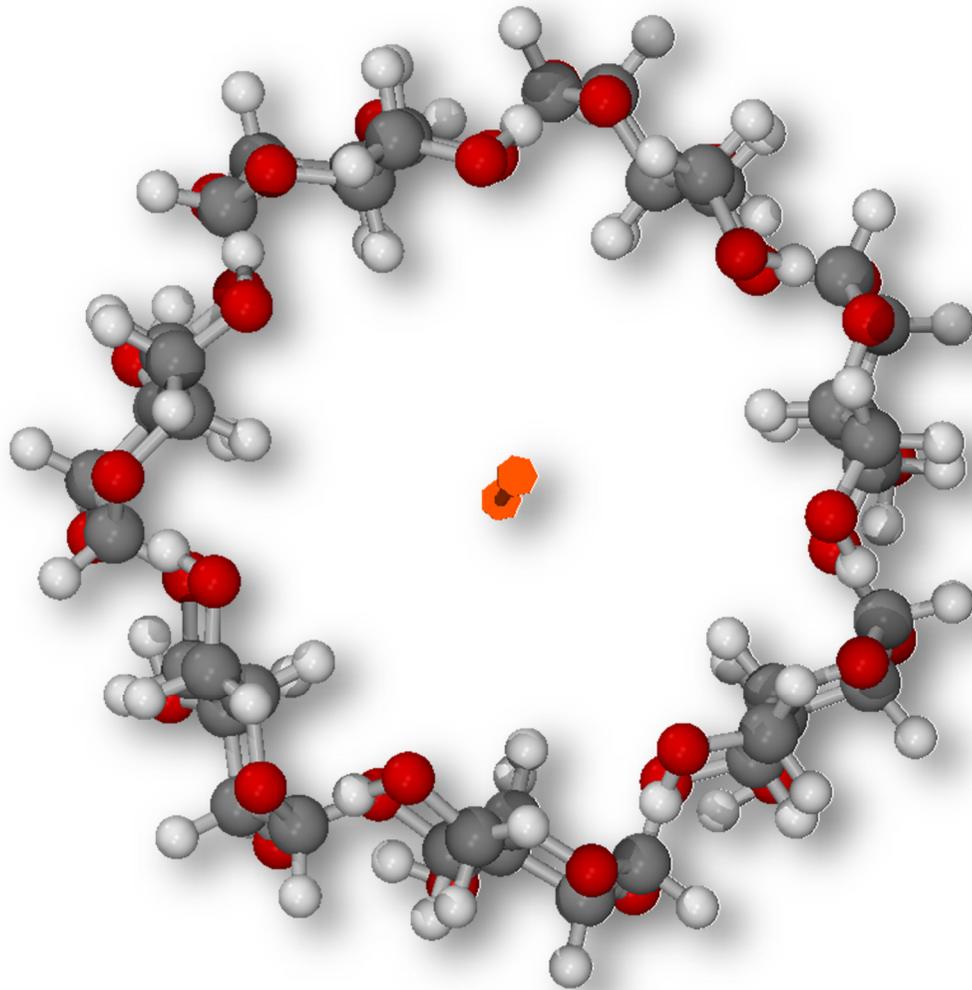


1,5,9-Cyclododecatriene

C₃群分子



C_4 群分子

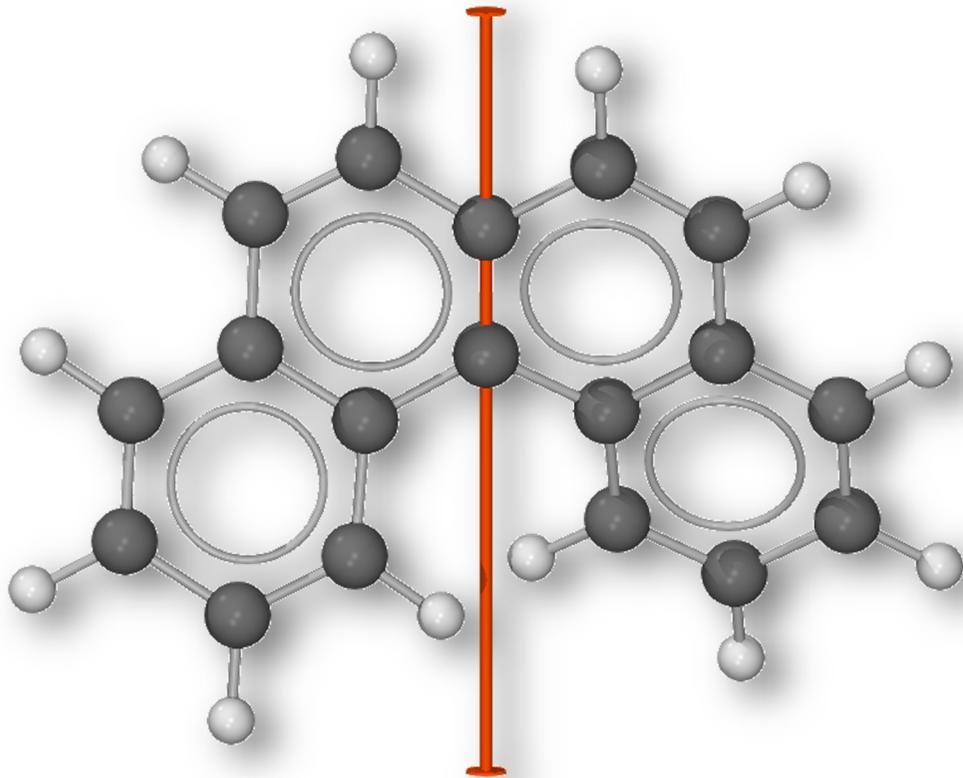


环糊精

C_7 群分子

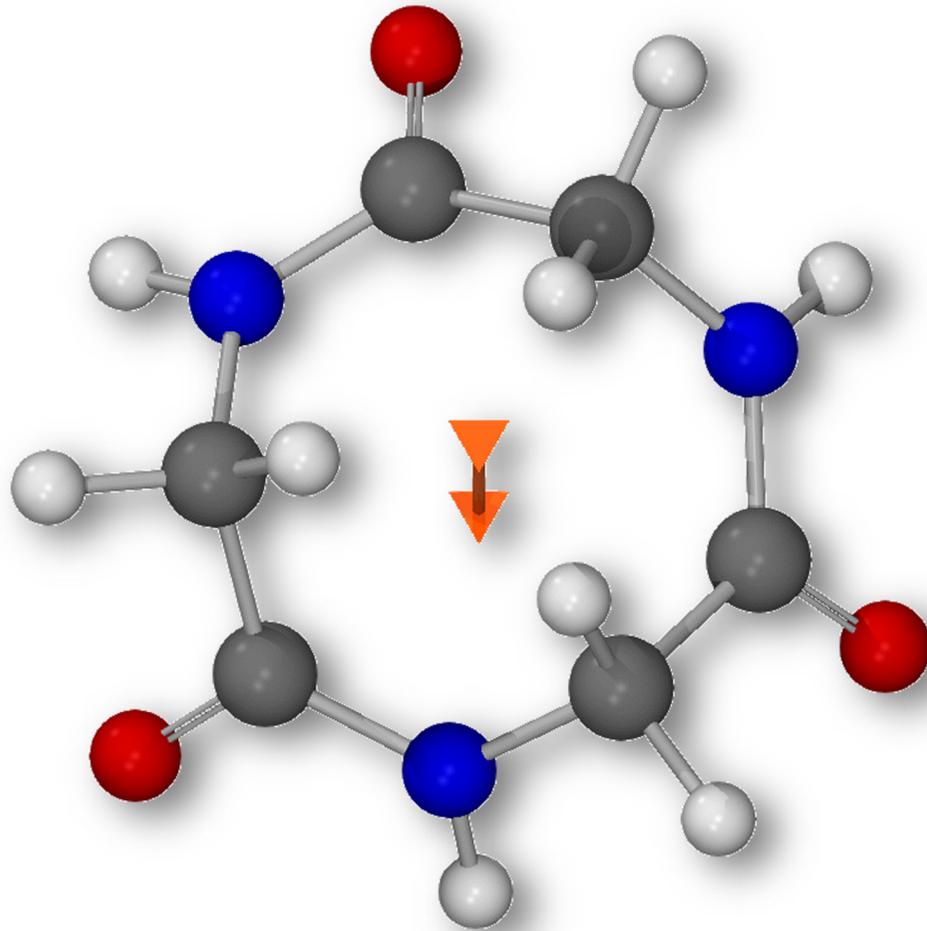
高轴次的 C_n 群分子非常罕见

四螺烯



C_n 群分子一般都具
有**风扇型**的特点

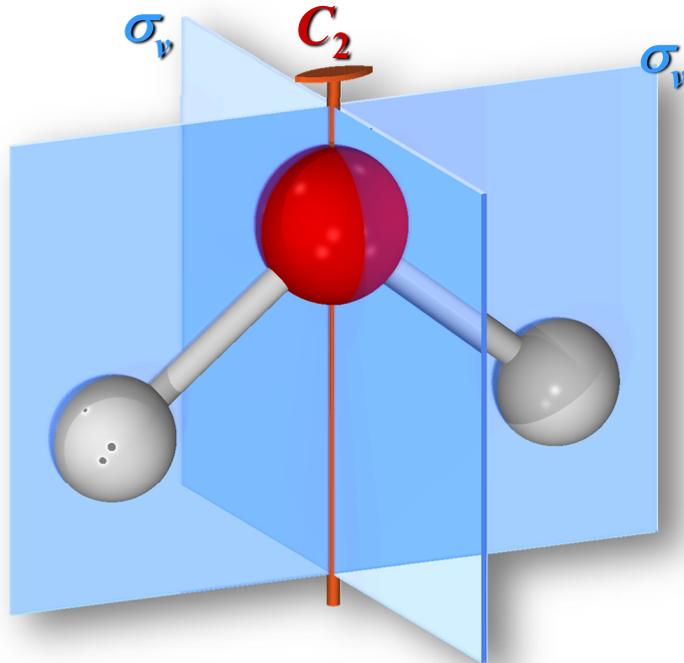
环三肽



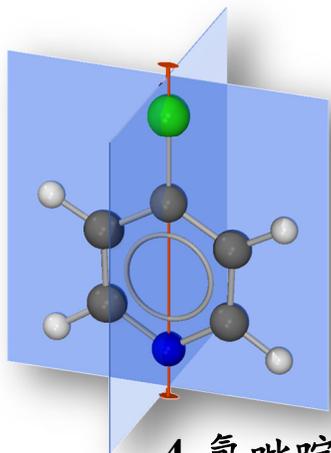
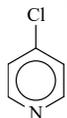
6.3.3 C_{nv} 群

判据: $C_n + n\sigma_v$

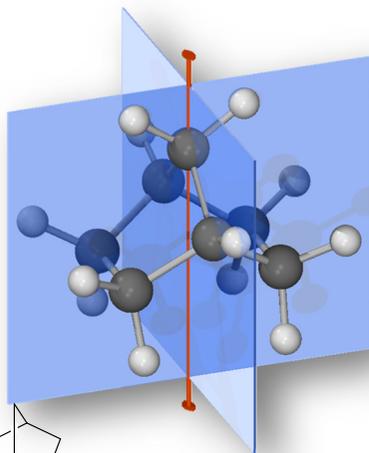
例1: H_2O 全部对称元素: $C_2, 2\sigma_v$ 属 C_{2v} 群



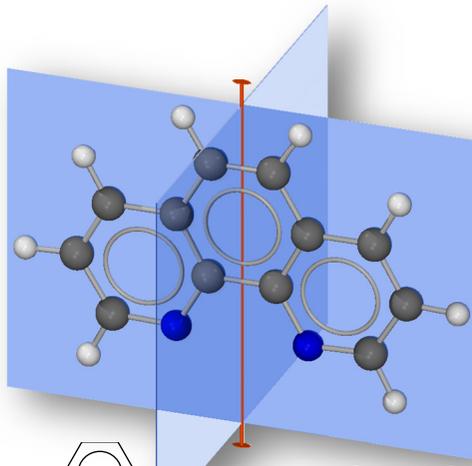
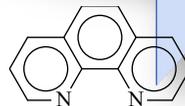
$\text{H}_2\text{S}, \text{SO}_2, \text{NO}_2$ 等V型分子均属于 C_{2v} 群



4-氯吡啶

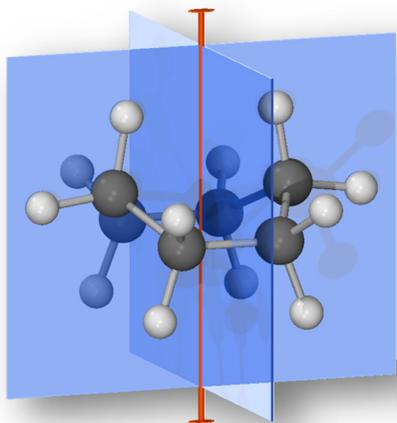


bicyclo[2,2,1]heptane

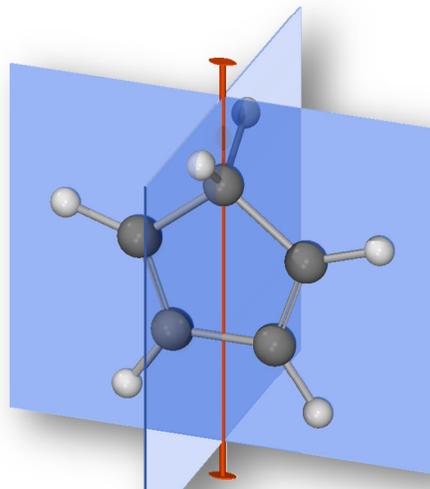


邻菲罗啉

邻菲罗啉、吡啶、环戊二烯、甲醛、丙酮、呋喃、顺式丁二烯和环己烷(船式构象)等许多近似呈V型的分子都属于 C_{2v} 群

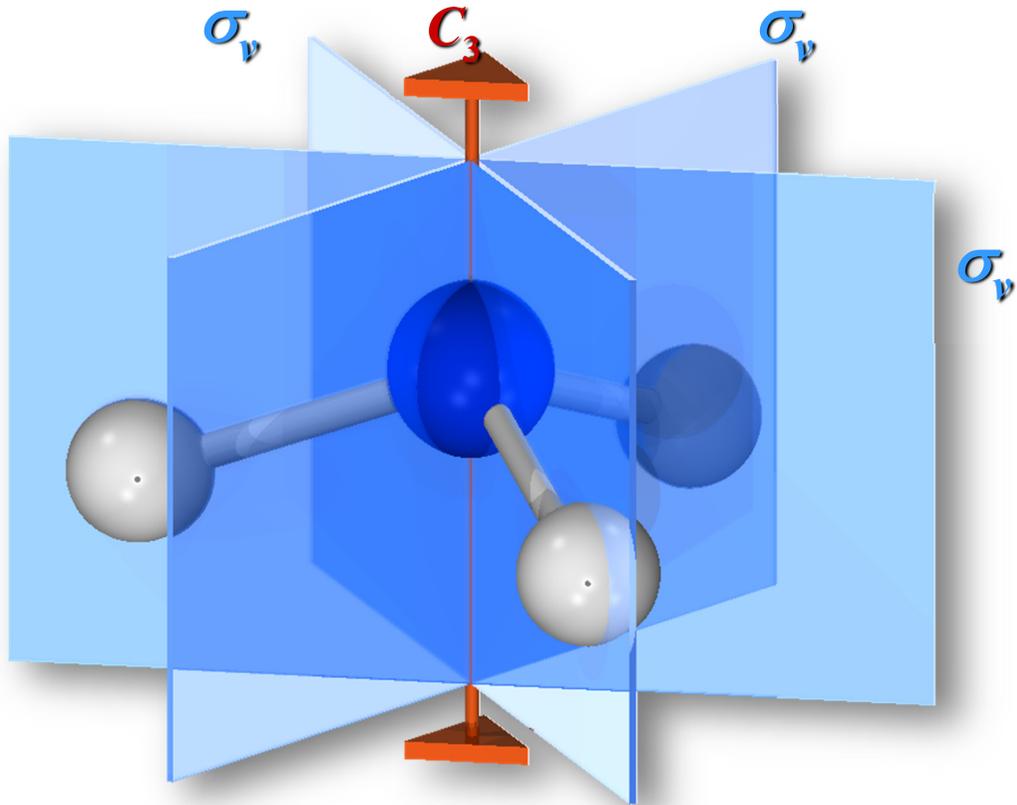


船式环己烷

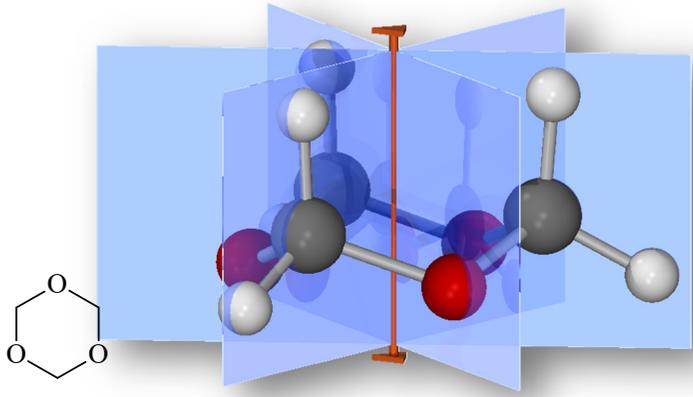


环戊二烯

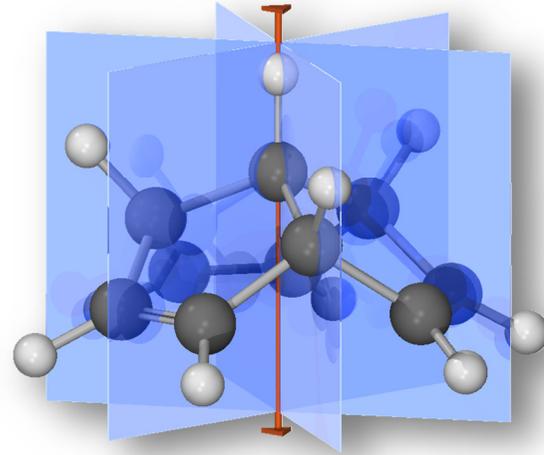
例2 : NH_3 全部对称元素 $C_3, 3\sigma$ 属 C_{3v} 群



C_{3v} 群分子呈三角锥形



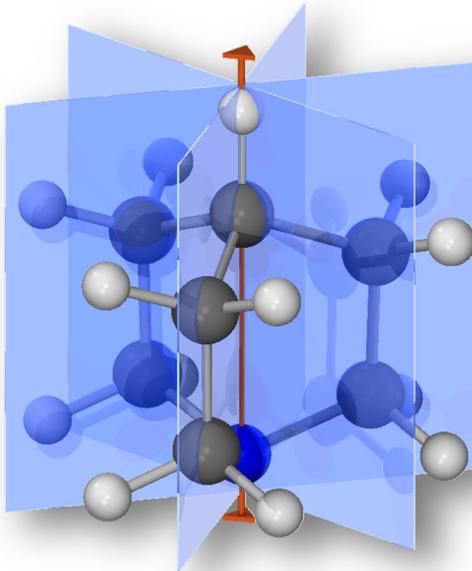
三聚甲醛(三氧六环)

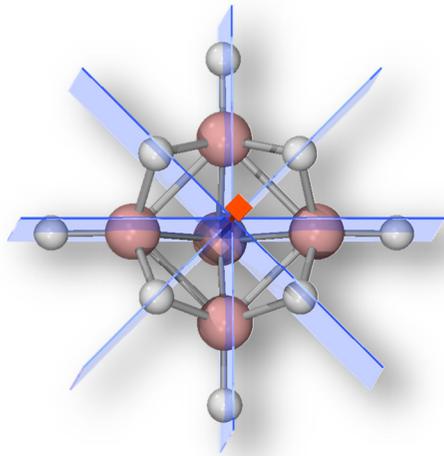


triquinacene



奎宁环
(1-azabicyclo[2,2,2]octane)

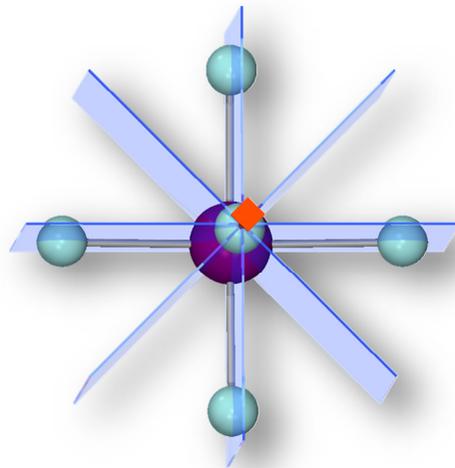




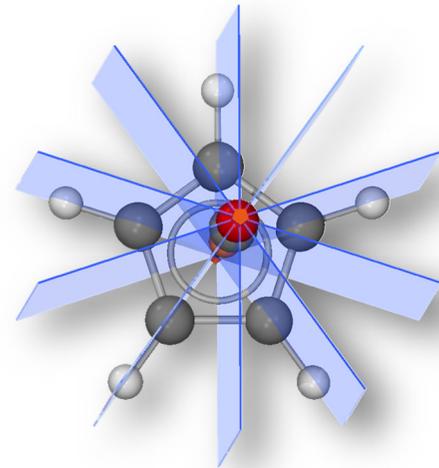
B_5H_9

C_{4v} 群

四角锥形



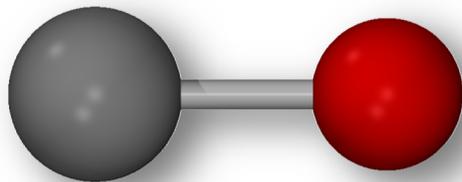
IF_5



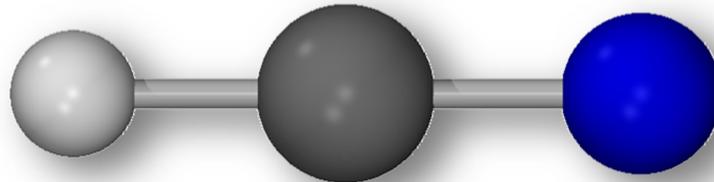
$CuCO(C_5H_5)$ 属 C_{5v}

五角锥形

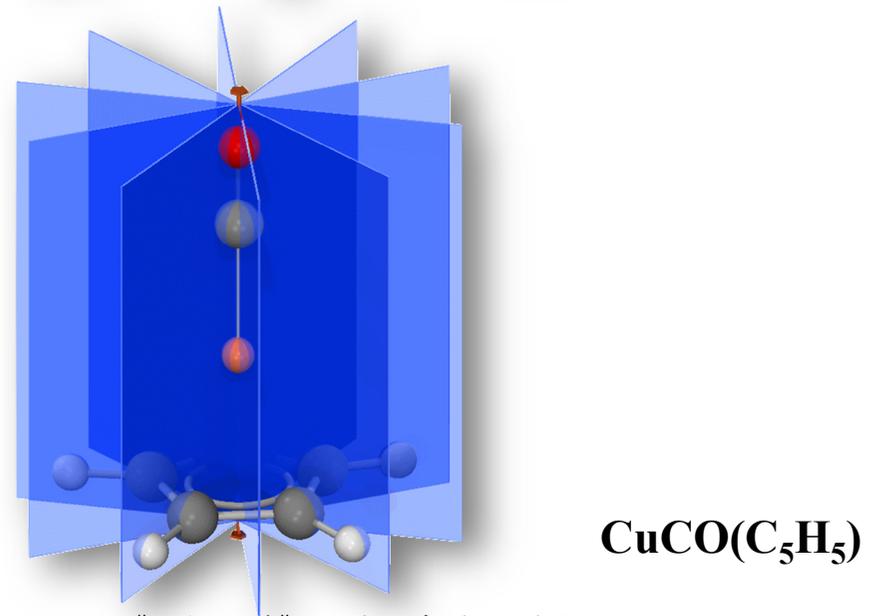
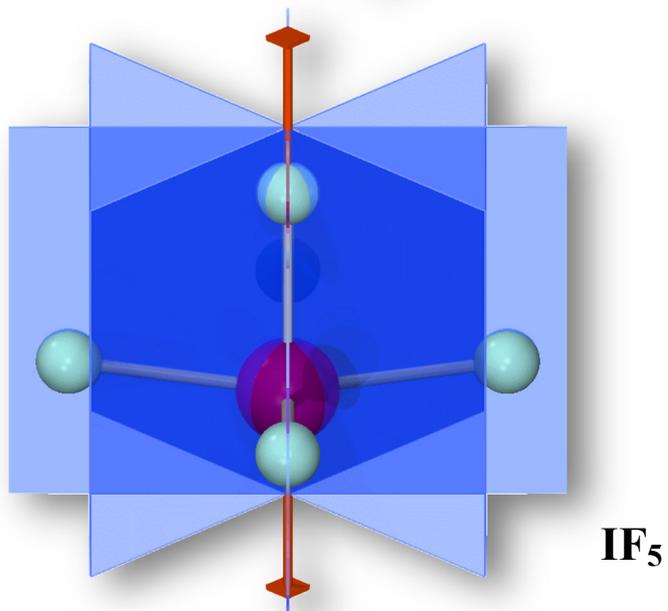
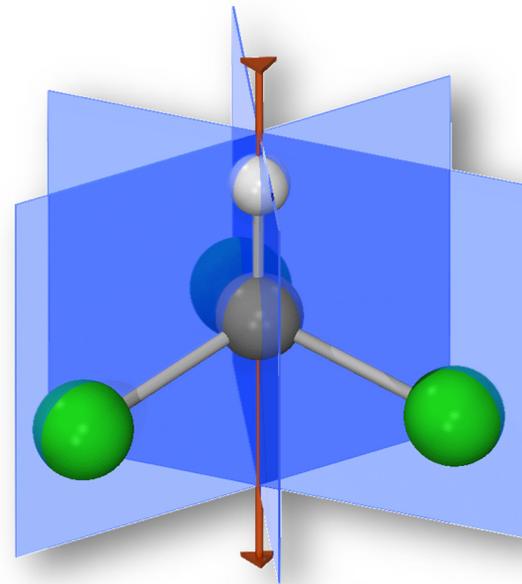
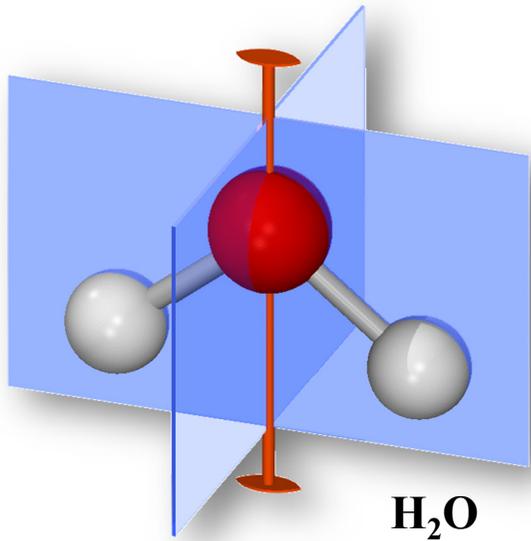
例3：不具有对称中心的线型分子，
全部对称元素： $C_\infty, \infty\sigma$ ，属 $C_{\infty v}$ 群



CO



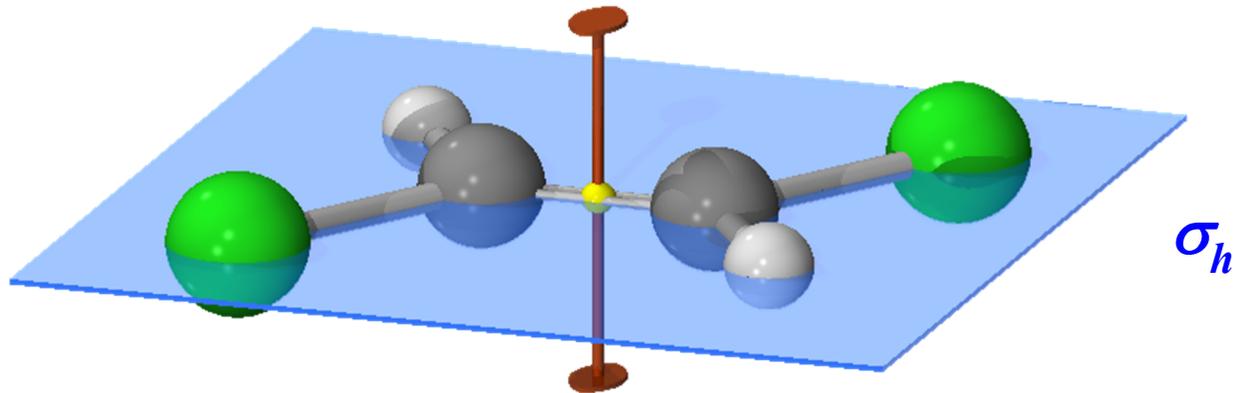
HCN



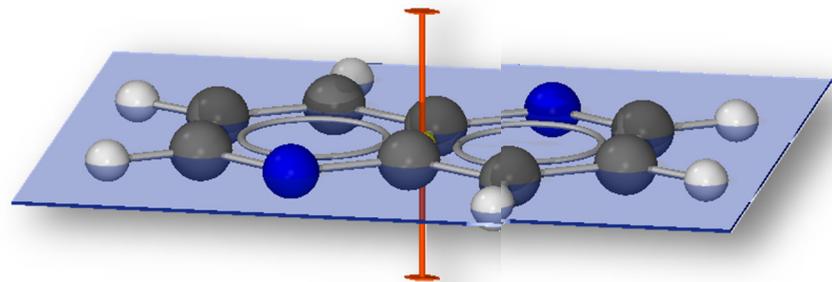
6.3.4 C_{nh} 群

判据: $C_n + \sigma_h$

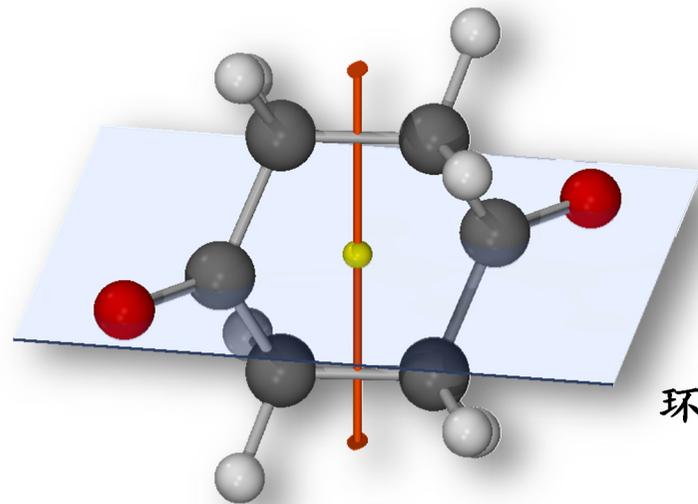
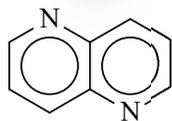
例: 反式二氯乙烯, 全部对称元素 C_2, σ, i, C_{2h} 群
 C_2



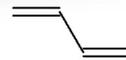
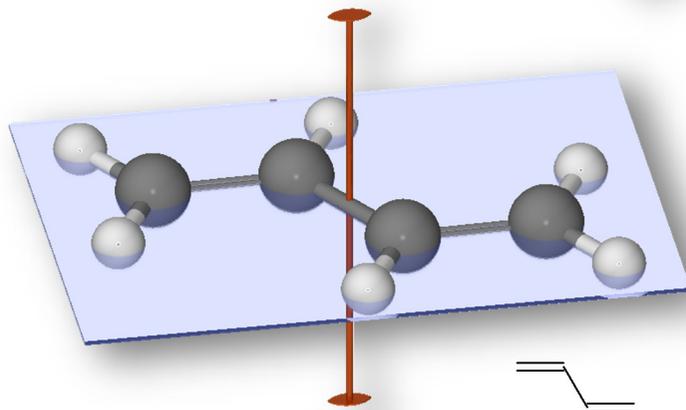
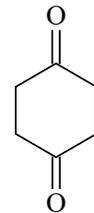
$C_2 \perp$ 分子平面, σ_h 过分子平面, 必有 i

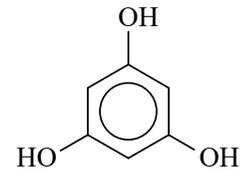
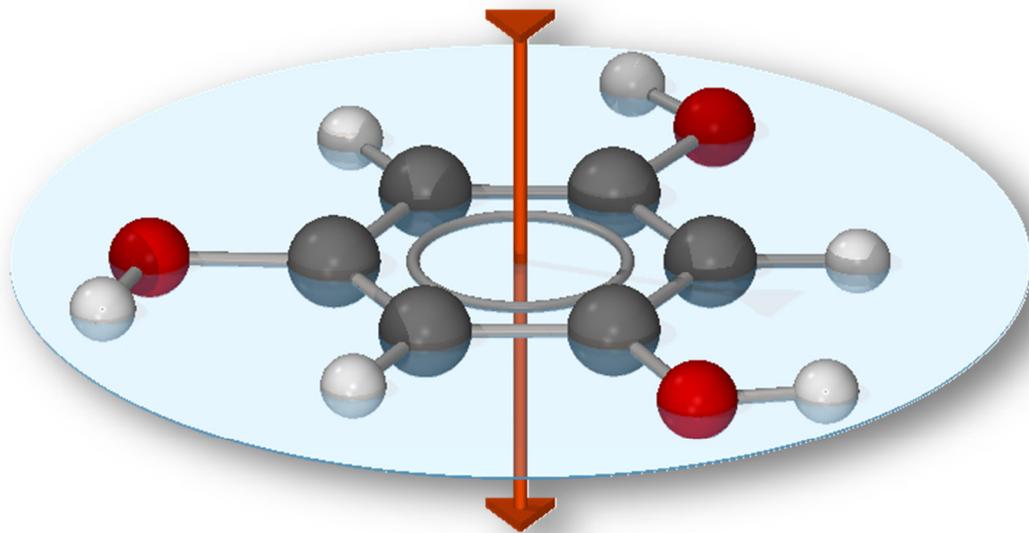


1,5-萘啶



环己二酮





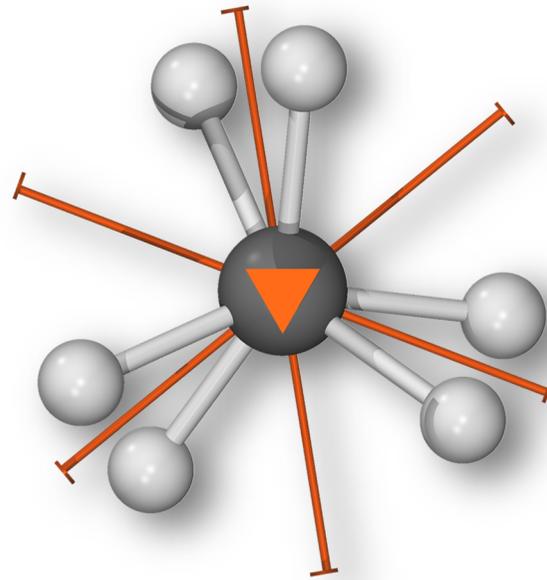
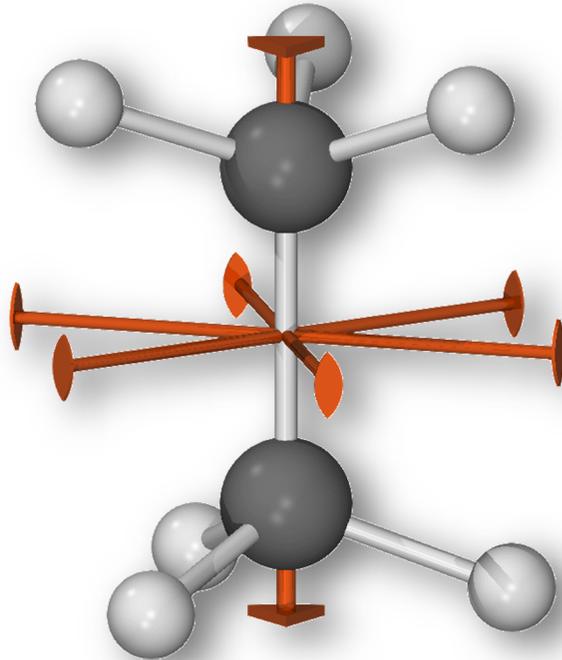
间苯三酚 C_{3h}

C_n , C_{nv} , C_{nh} 群只有一个独立的旋转轴，所以又称**轴向群**
(**单轴群**、Cyclic point group)

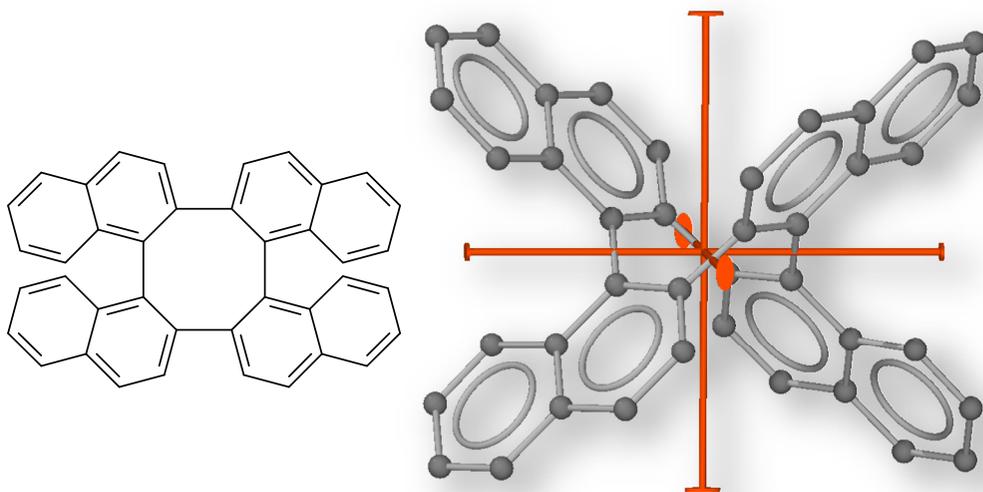
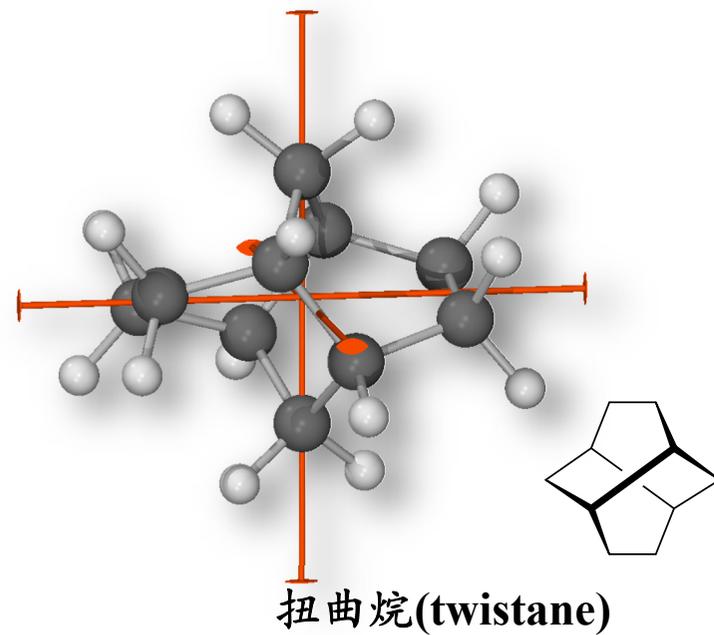
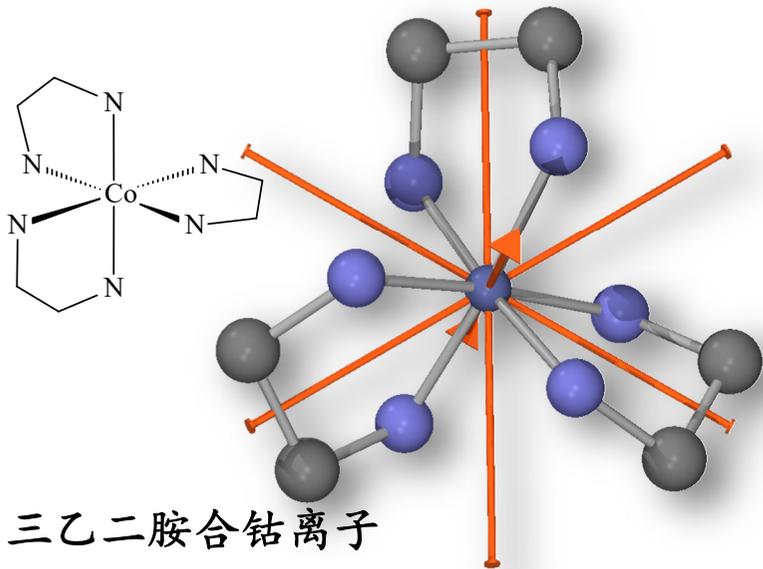
6.3.5 D_n 群

判据: $C_n + nC_2 \perp C_n$

例: 部分交错式乙烷 对称元素: C_3 和 $3C_2$ 属 D_3 群



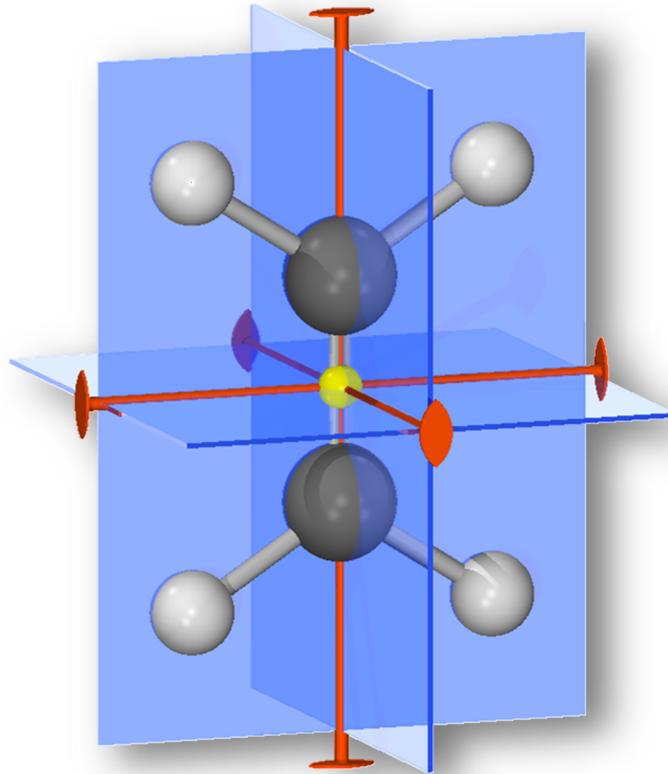
C_2 轴在两C-C原子中点与两H原子的中点连线方向上



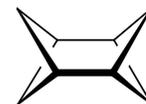
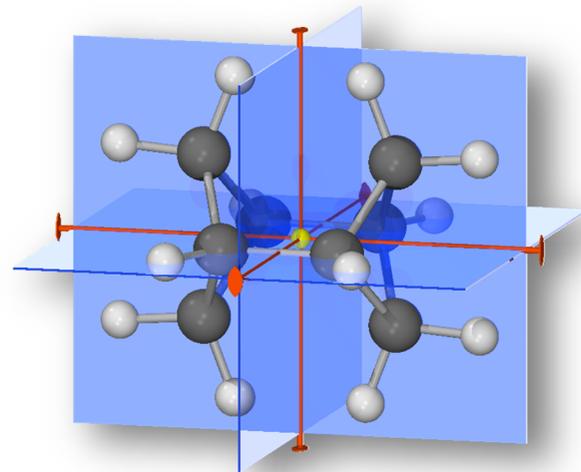
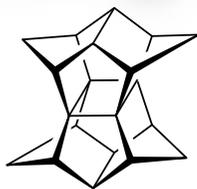
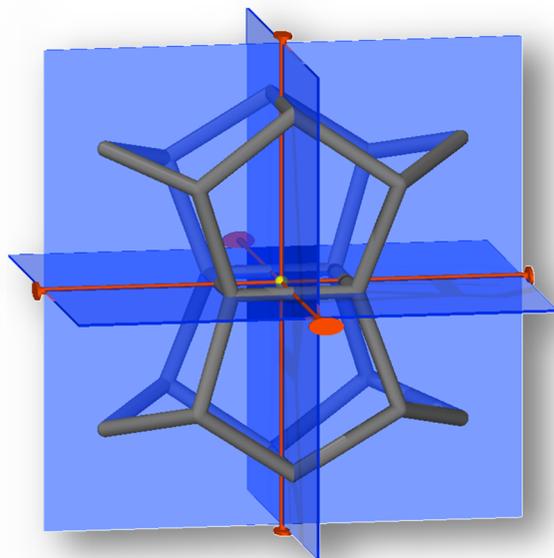
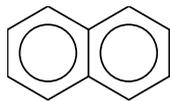
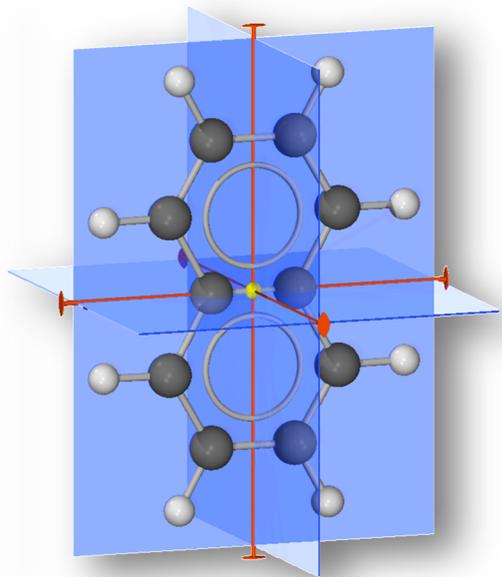
6.3.6 D_{nh} 群

判据: $C_n + nC_2 \perp C_n + \sigma_h$

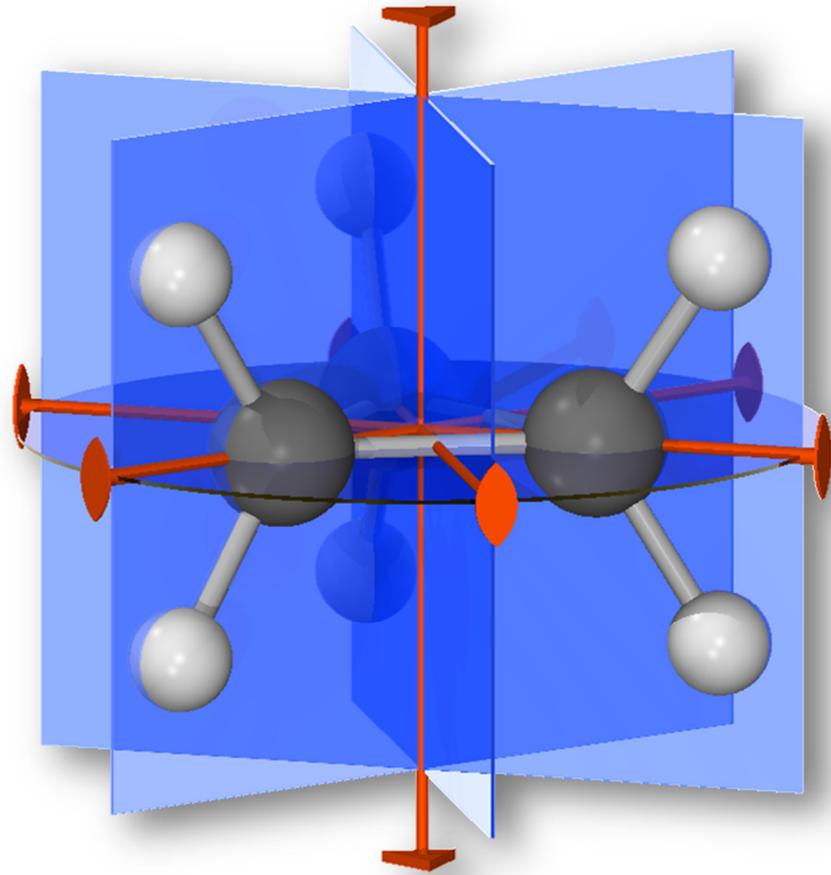
例1. 乙烯 全部对称元素: $3C_2, 3\sigma, i$ 属 D_{2h} 群



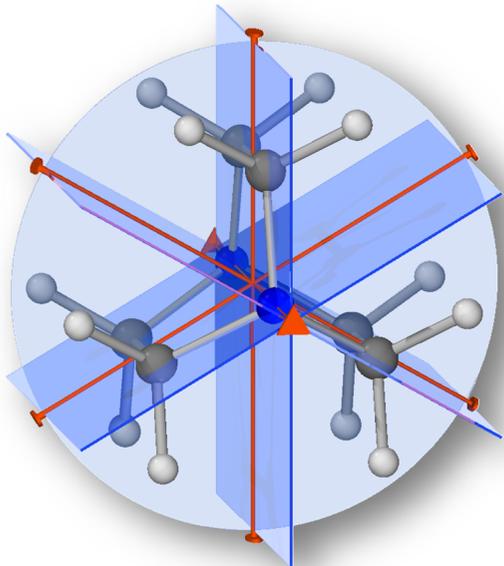
分子结构呈长方形(菱形、十字形), 如萘、对二氯苯、1,4-环己二烯、草酸根离子、对苯醌等, 或分子结构呈长方体(菱形柱), 如宝塔烷(Pagodane)和重排甾烷(diasterane)等均属于 D_{2h} 群



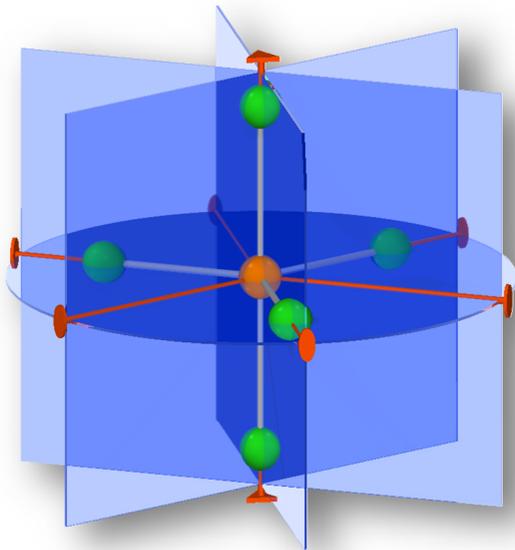
例2. 环丙烷 全部对称元素: $C_3, 3C_2, 4\sigma$ 属 D_{3h} 群



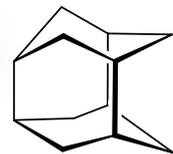
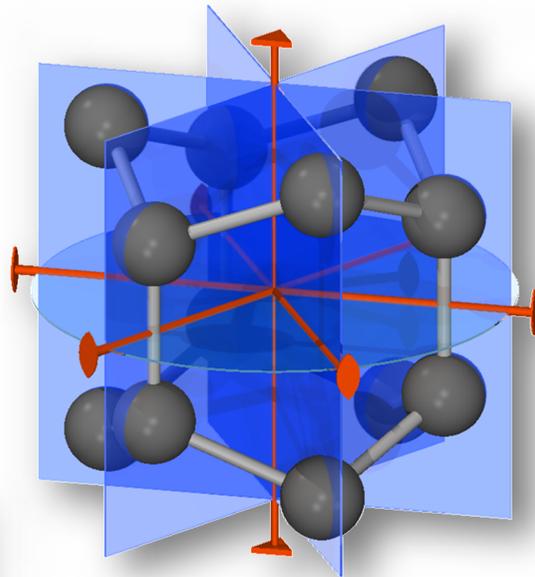
D_{3h} 群分子多呈平面正三角形、正三棱柱或三角双锥结构



三乙烯二胺



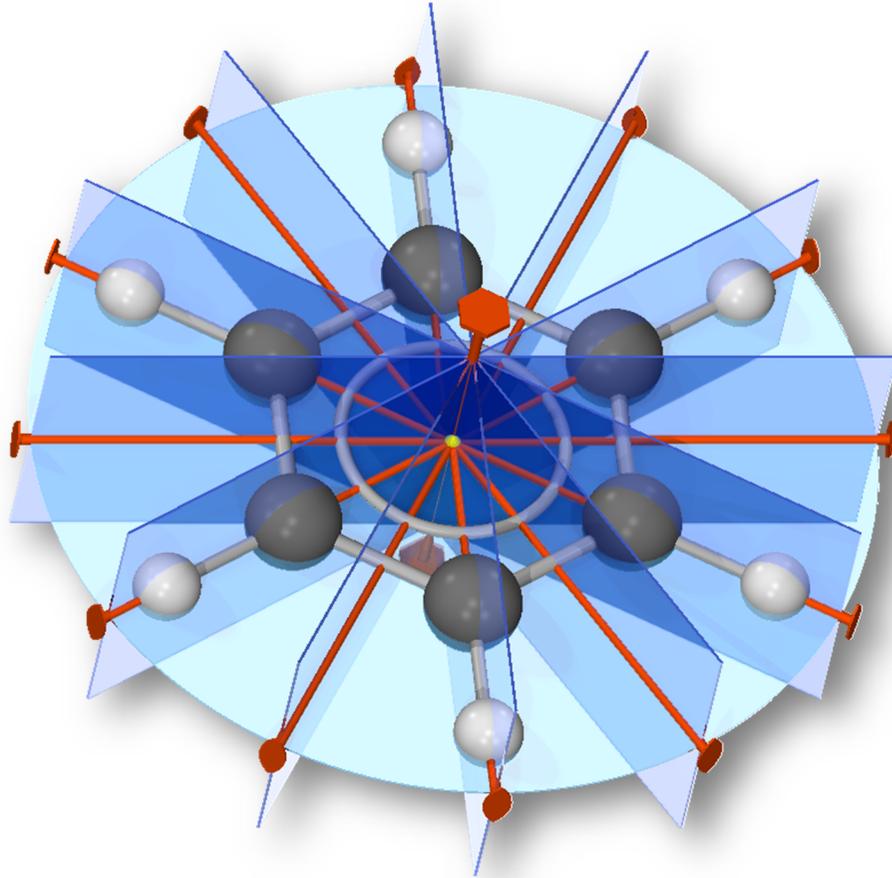
PCl_5



冰烷(iceane)



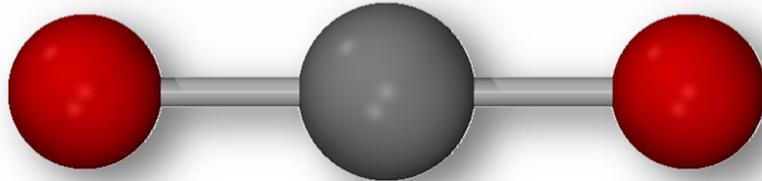
例： 苯 全部对称元素： C_6 , $6C_2$, 7σ , i 属 D_{6h} 群



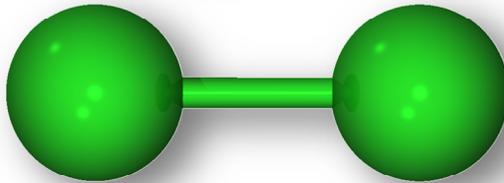
例：同核双原子分子，具有对称中心的线型分子

全部对称元素： $C_{\infty, \infty} C_2, \infty \sigma (\sigma_h + \infty \sigma_v), i$ 属 $D_{\infty h}$ 群

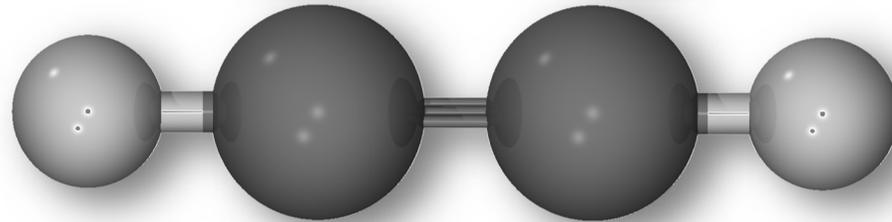
CO₂



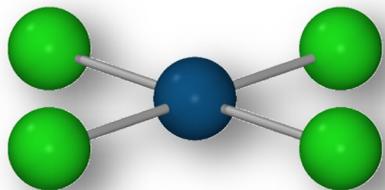
Cl₂



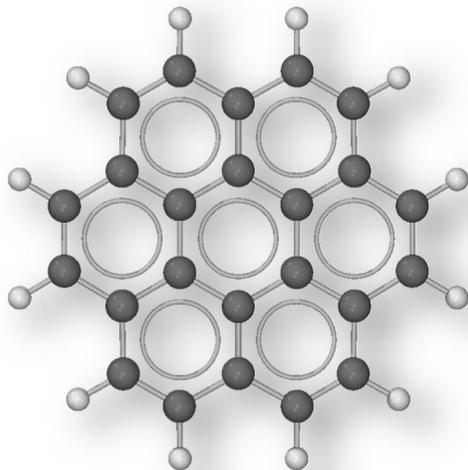
乙炔



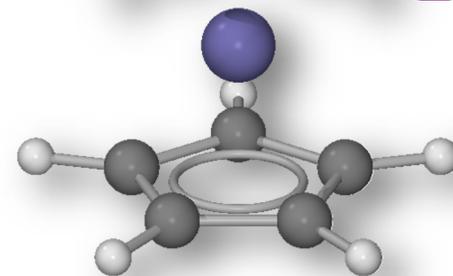
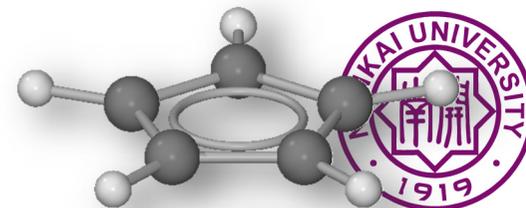
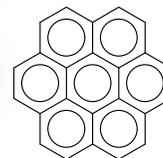
其它 D_{nh} 群分子



PtCl_4^{2-}



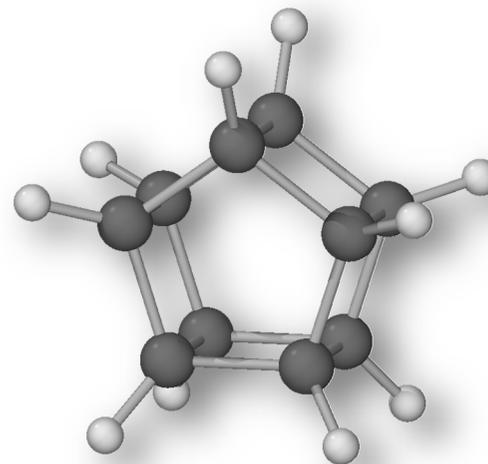
蒽(coronene)



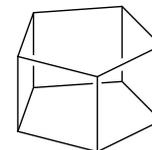
二茂铁(完全重叠)

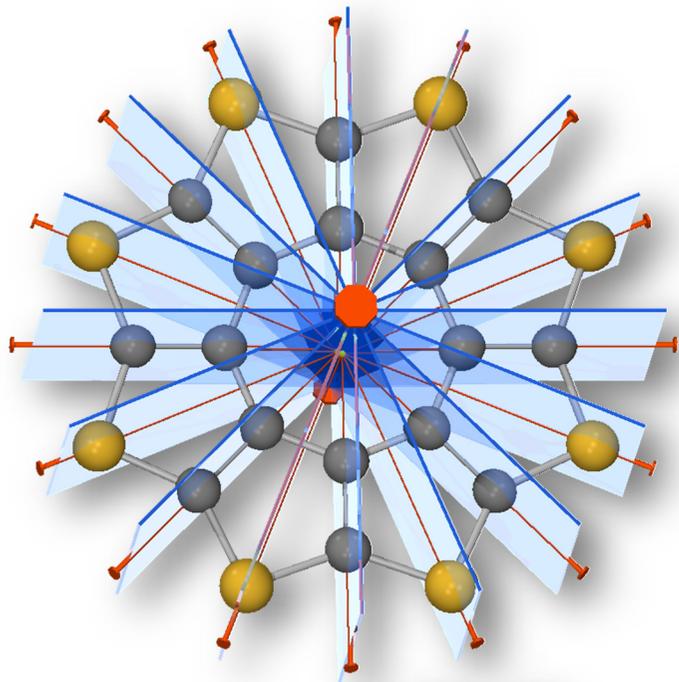


四星烷
(tetraasterane)

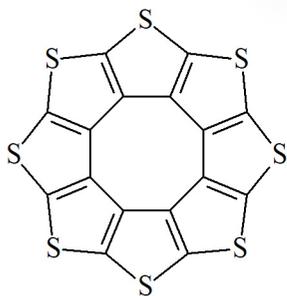
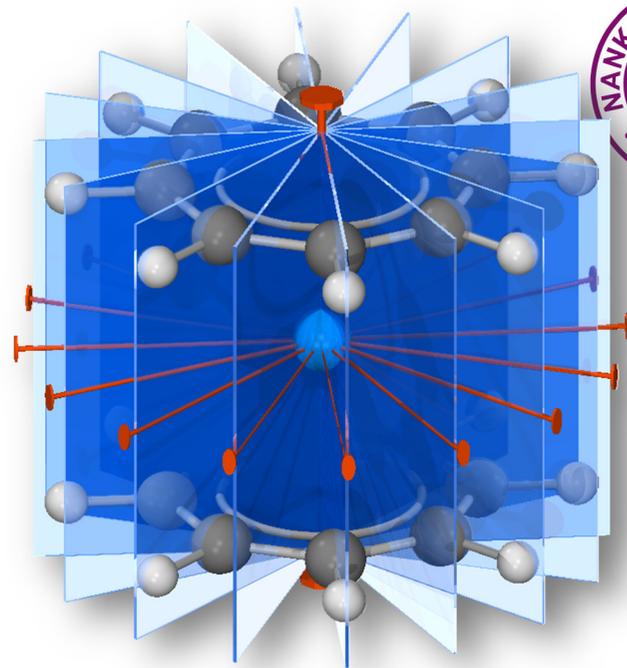


五棱烷
(pentaprismane)

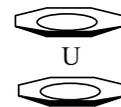
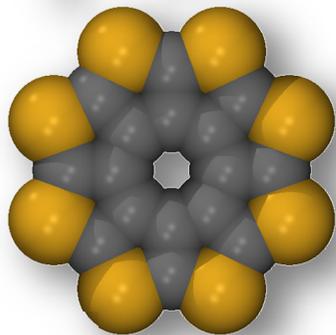




D_{8h} 群



Sulflower

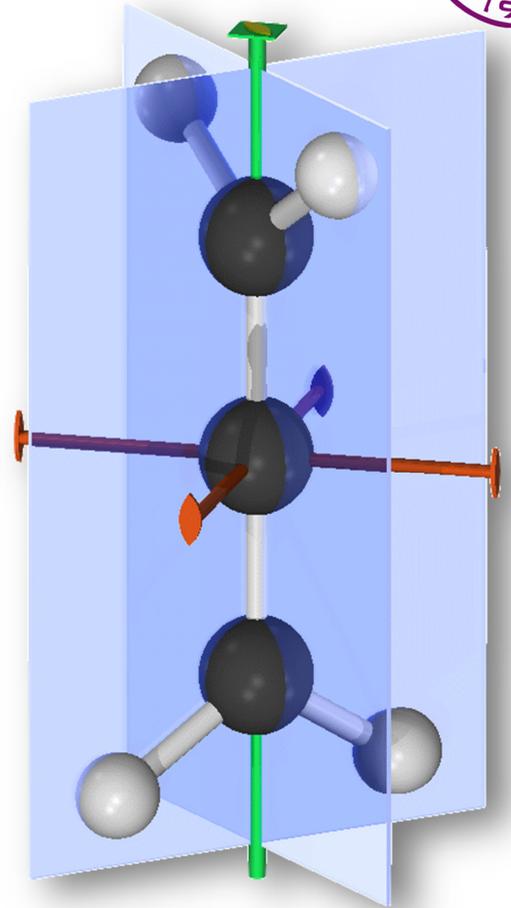
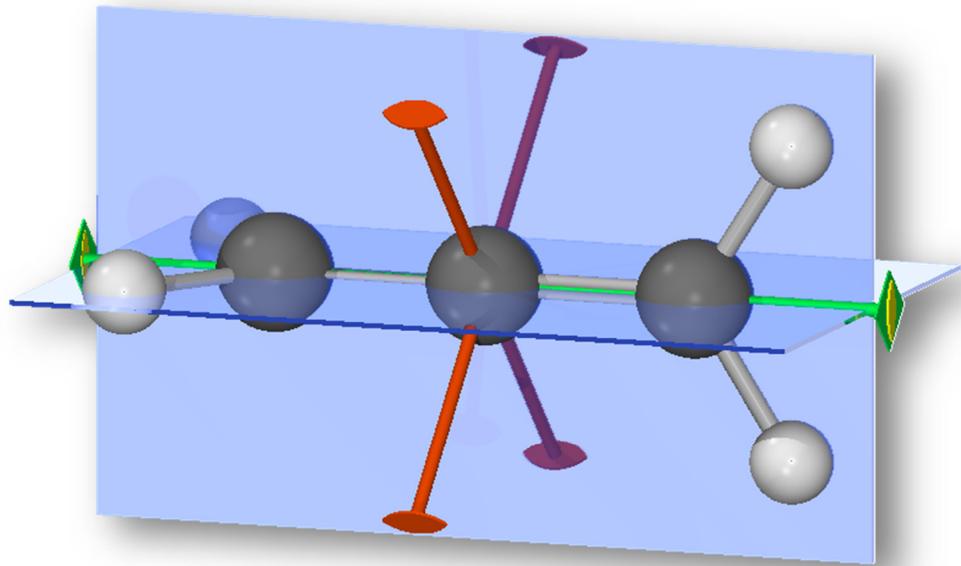


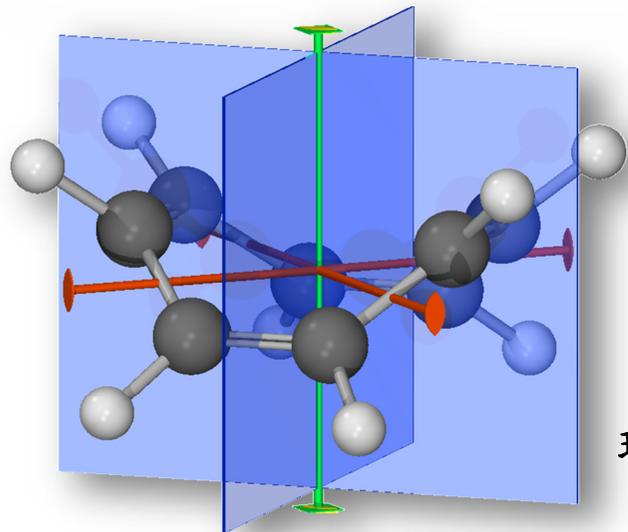
Uranocene

6.3.7 D_{nd} 群

判据: $C_n + nC_2 \perp C_n + \sigma_d$

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

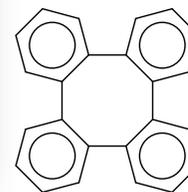
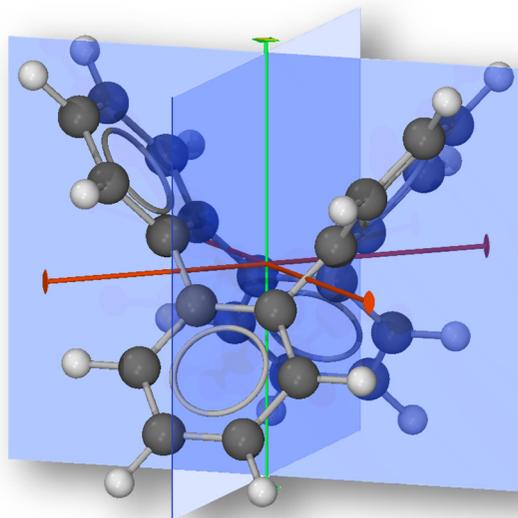
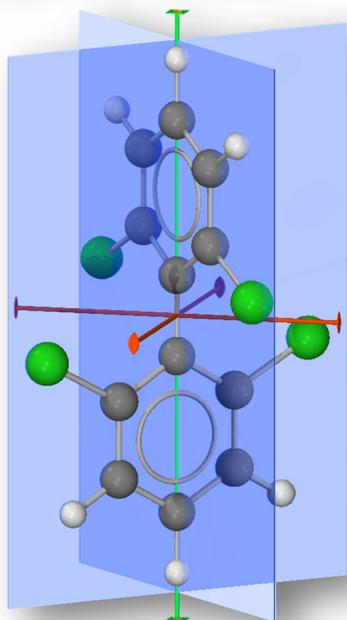
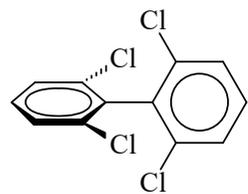
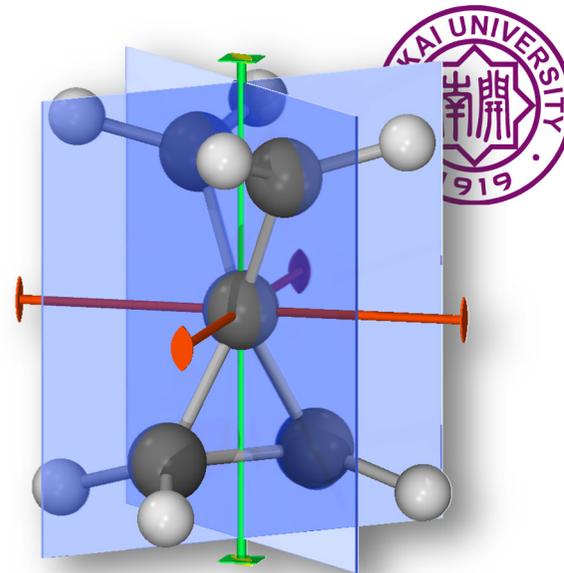
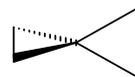




环辛四烯

呈上下交错的十字结构

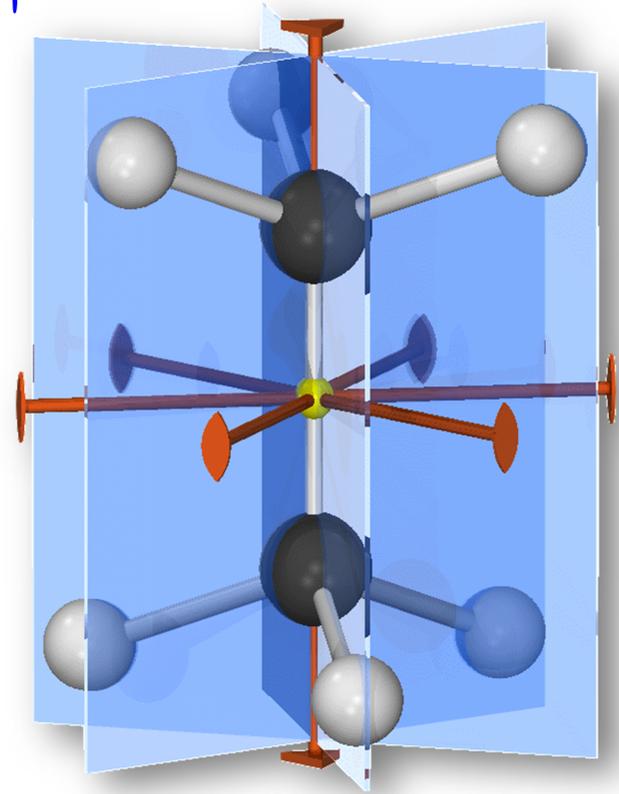
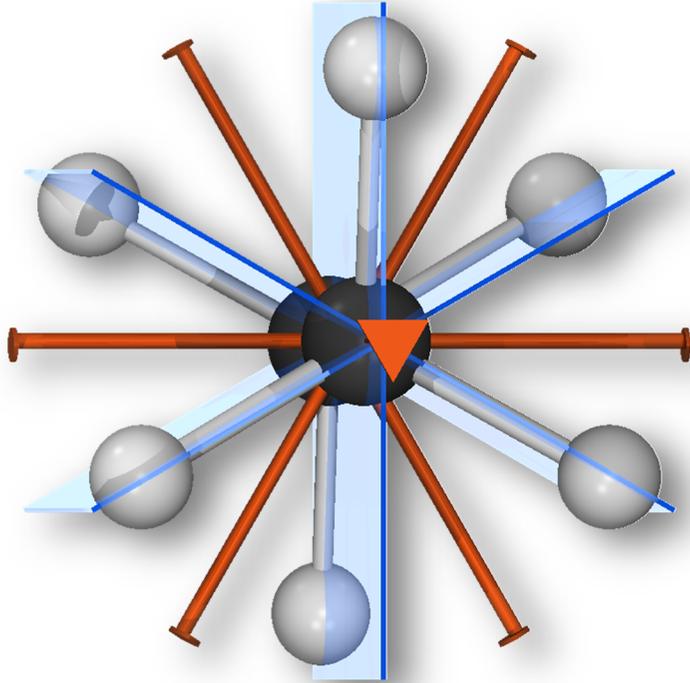
spiro[2,2]pentane



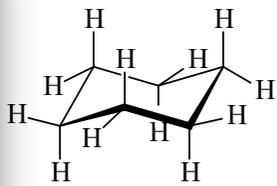
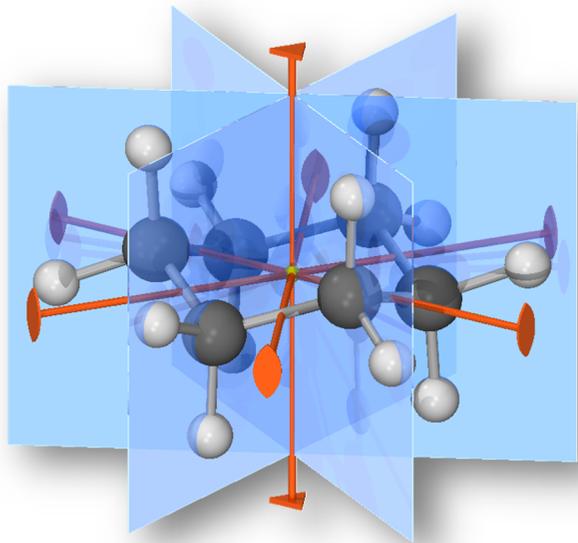
Tetraphenylene

例2 完全交错式乙烷(反式乙烷)

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



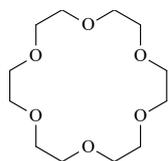
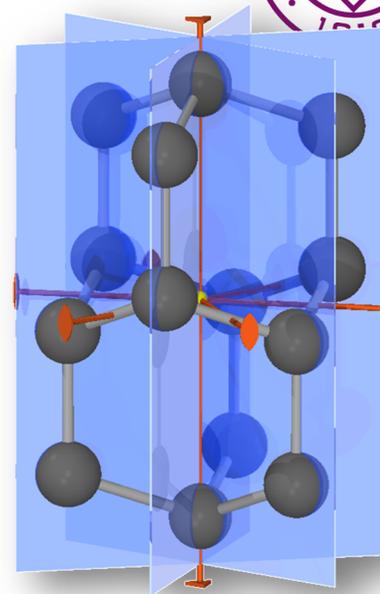
D_{3d} 呈上下交错的正三角形结构



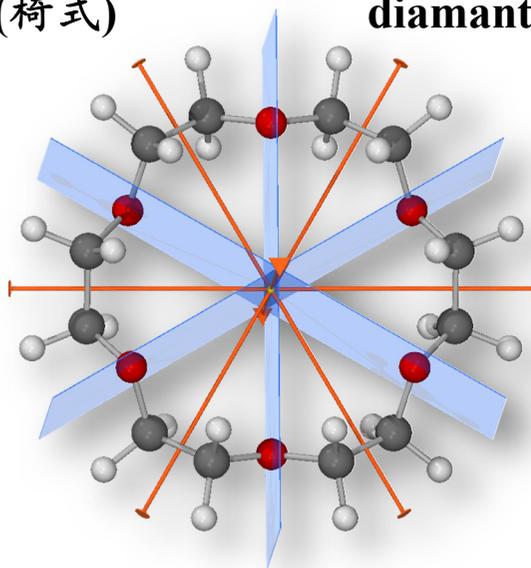
环己烷(椅式)

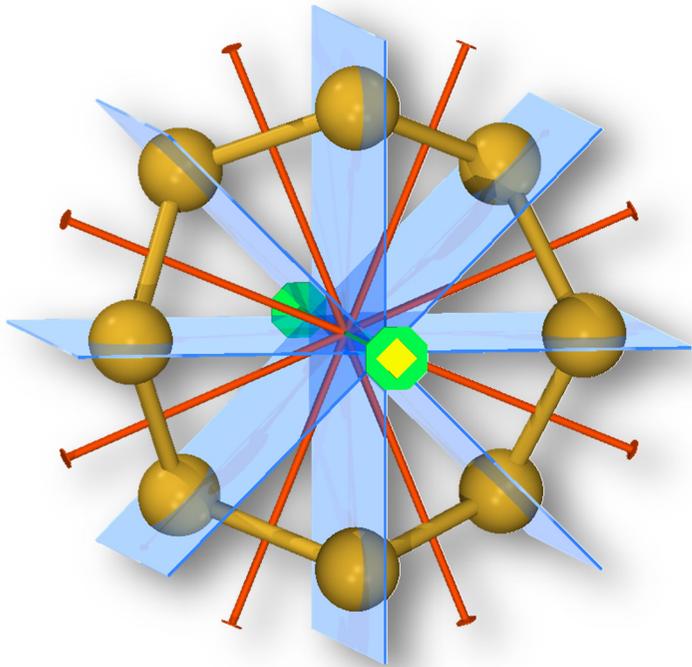


diamantane(金刚烷)

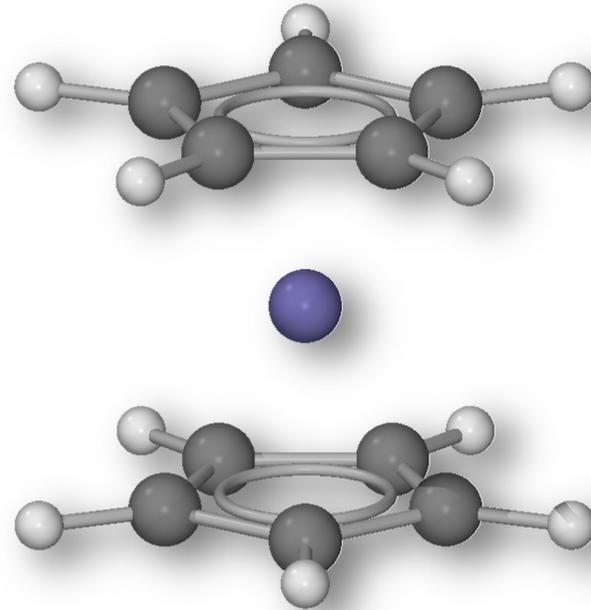


十八冠醚-6





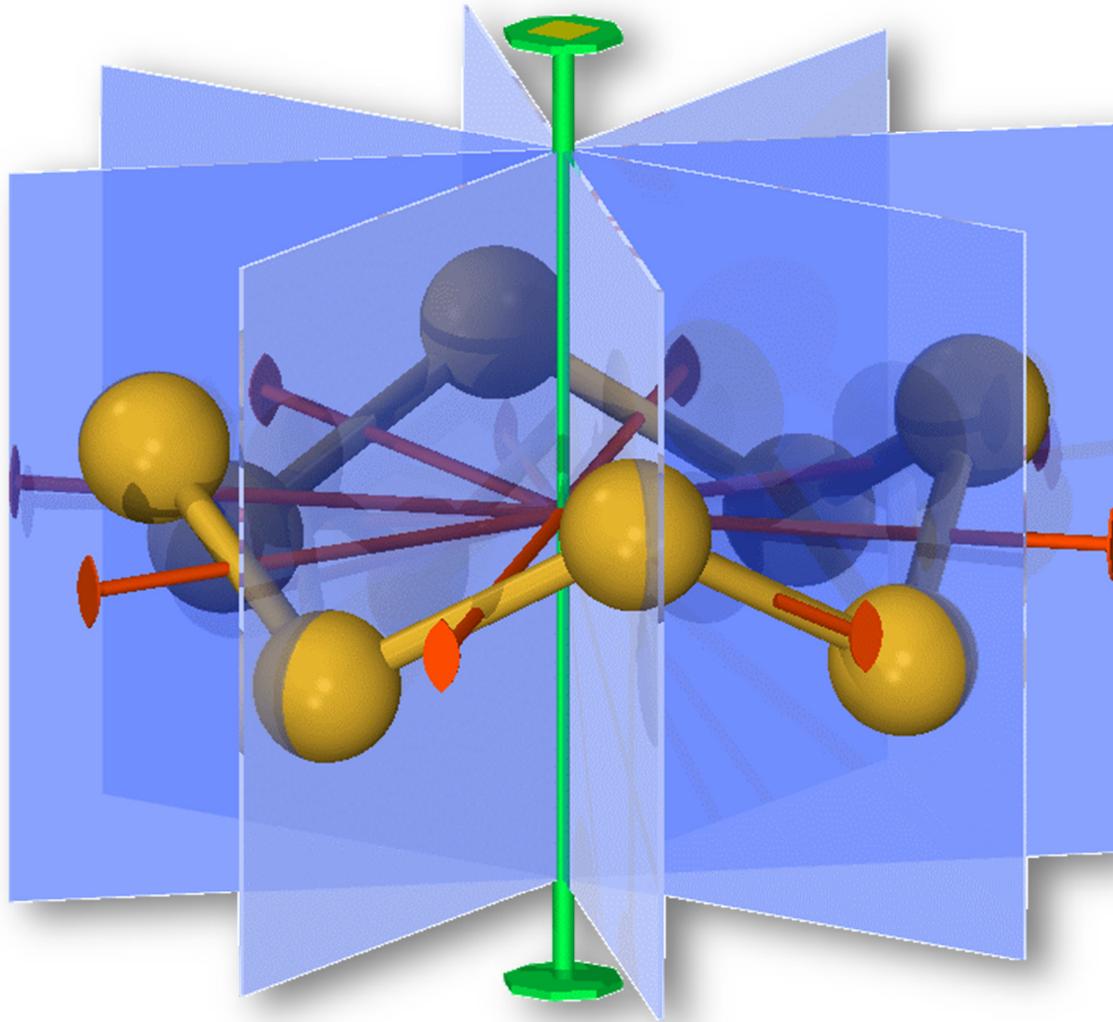
S_8 D_{4d}



二茂铁(完全交叉)

D_{5d}

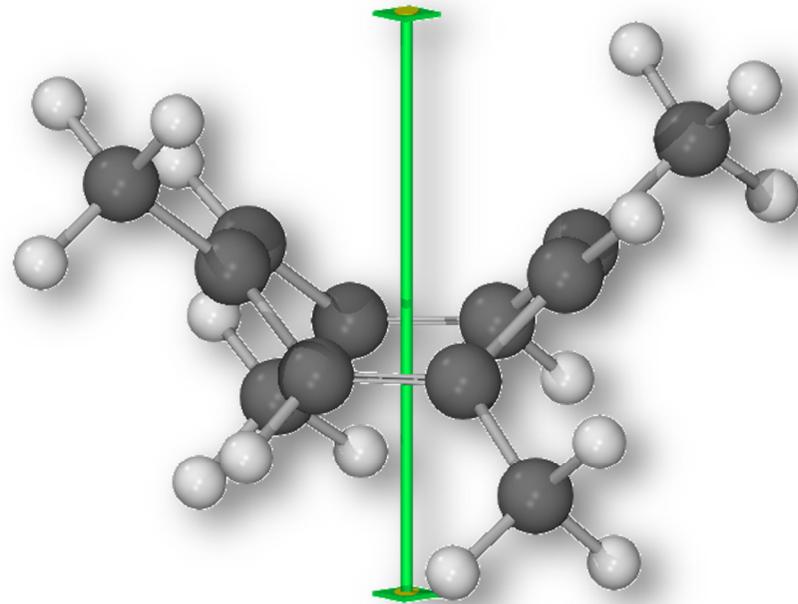
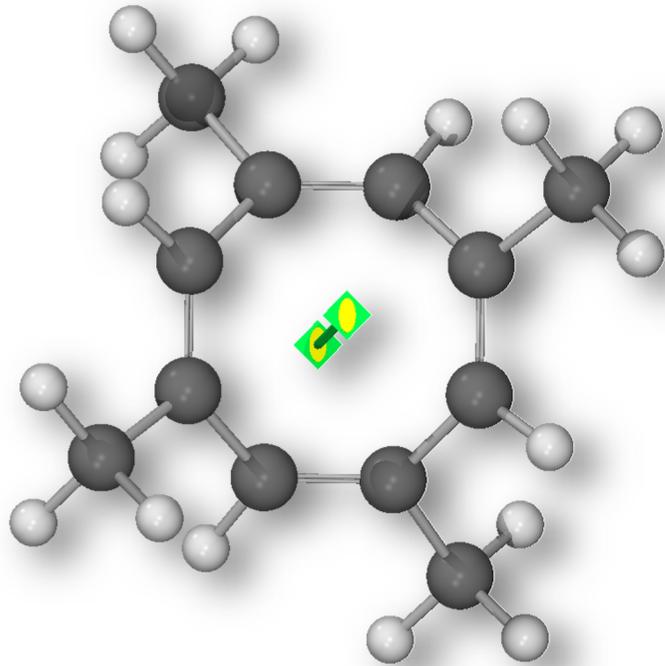
由于 D_n 、 D_{nh} 和 D_{nd} 群都有含有与主轴垂直的**二次轴**，因此也叫**双面群**或**二面体群**(Dihedral point group)



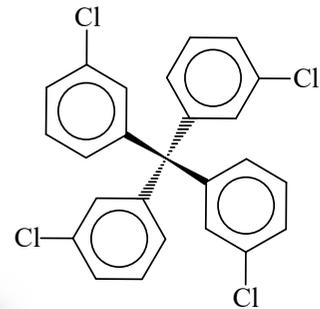
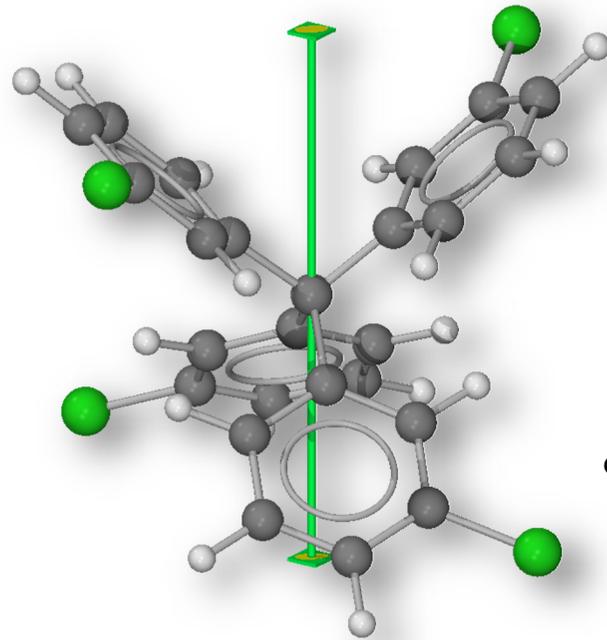
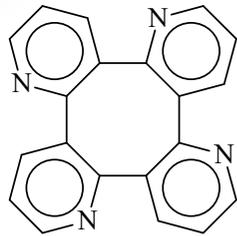
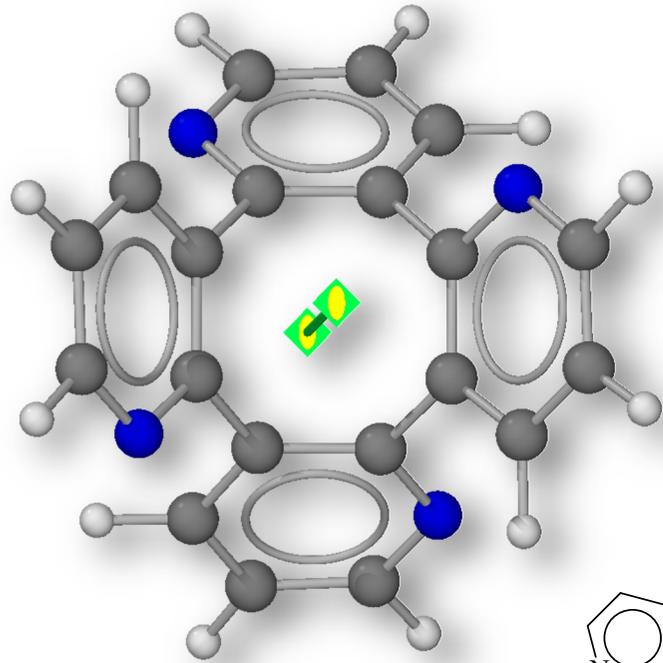
6.3.8 S_n 群

判据：只存在一个 S_n 轴

例：1,3,5,7四甲基环辛四烯 对称元素： S_4 轴 S_4 群



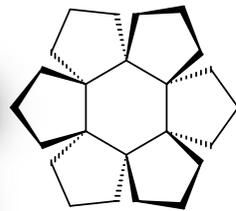
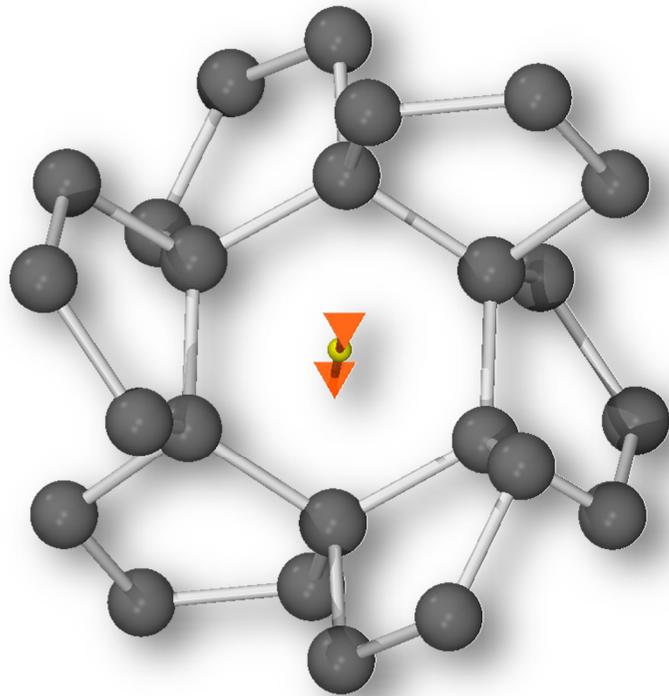
其它 S_n 群分子



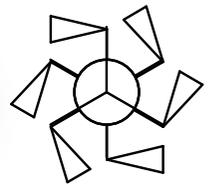
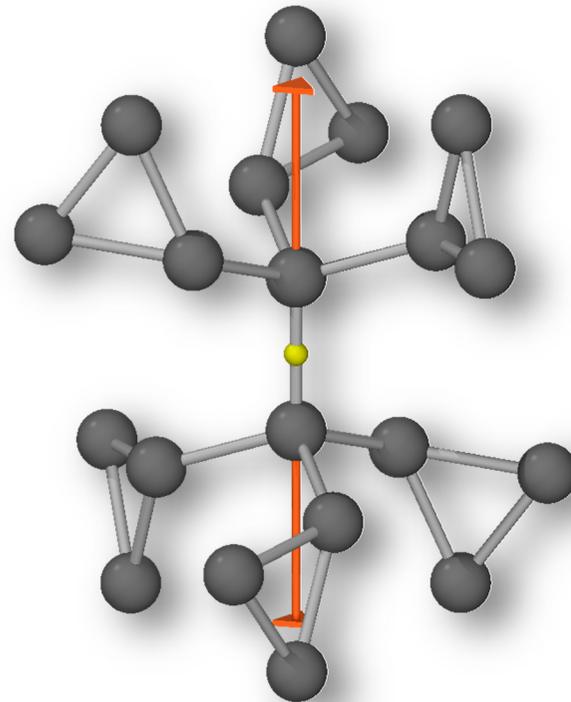
四(3-氯苯基)甲烷

C_{3i} 群

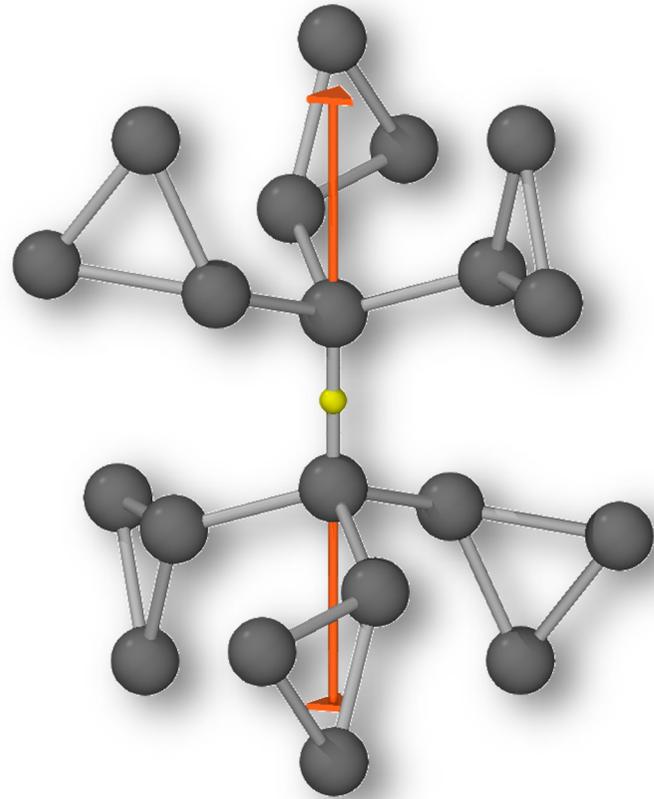
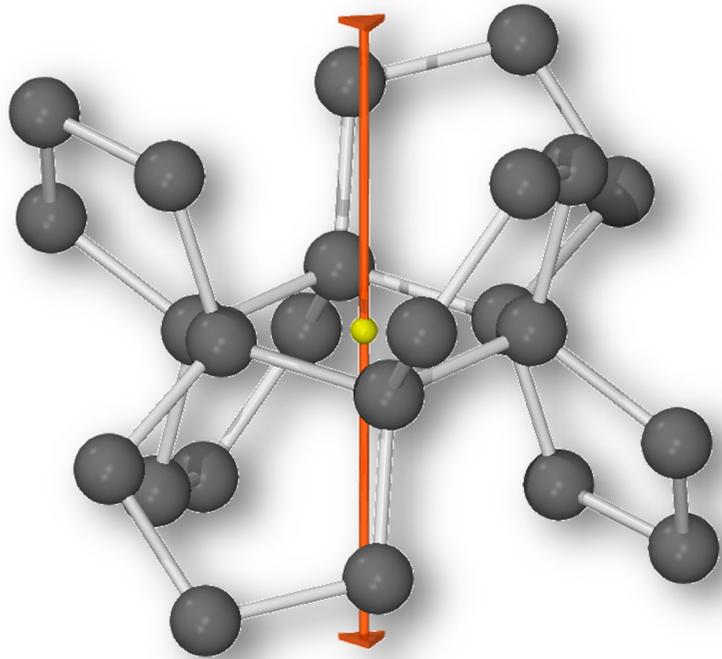
属于 C_{3i} 群的分子很少 C_{3+i} S_6



[6,5]冠烷
(coronane)



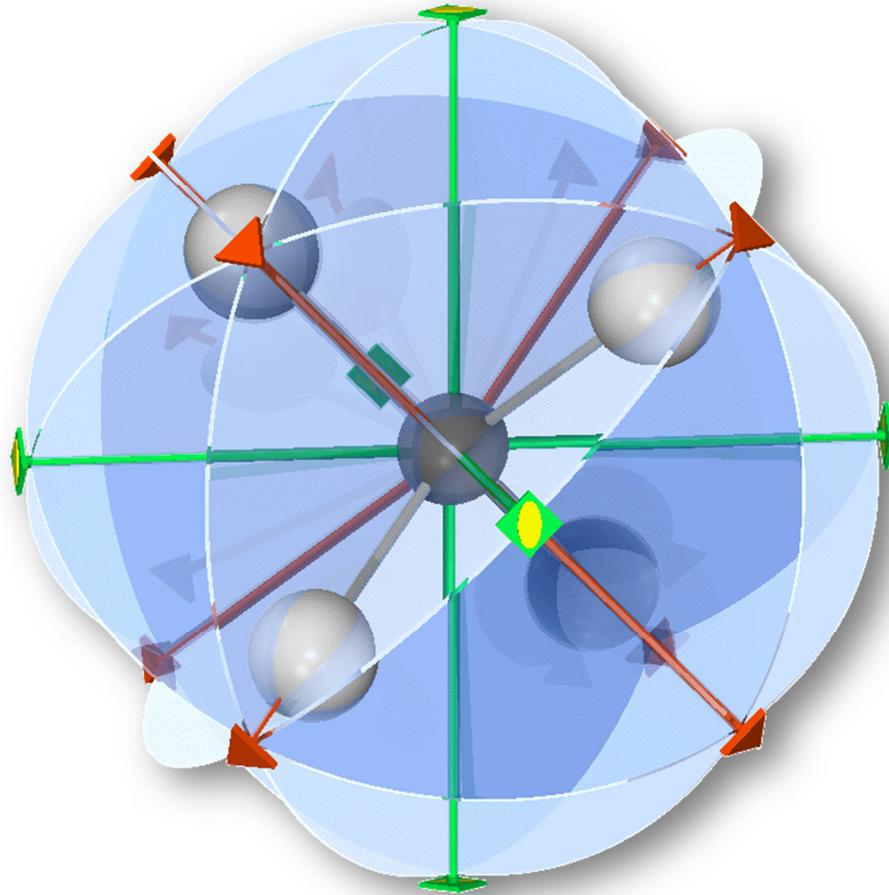
六环丙基乙烷



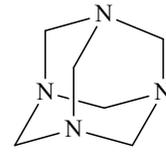
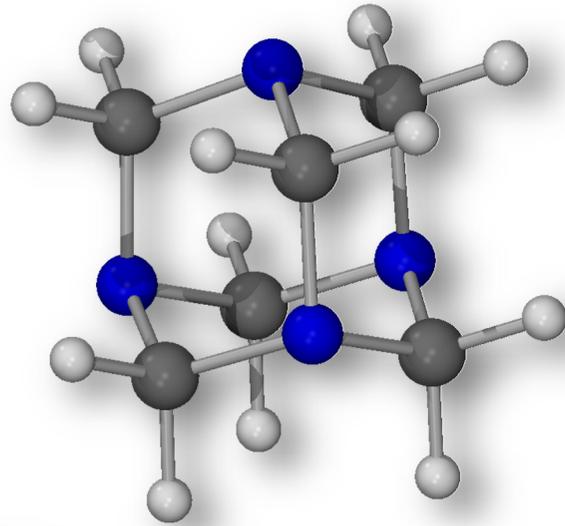
6.3.9 T_d 群

具有正四面体构型的分子 全部对称元素: $4C_3, 3S_4, 6\sigma$

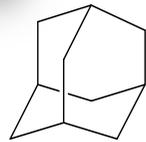
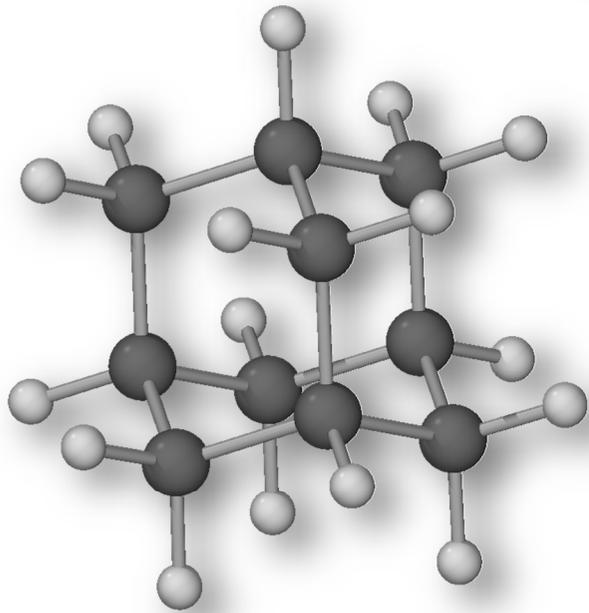
例 甲烷



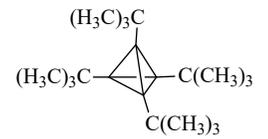
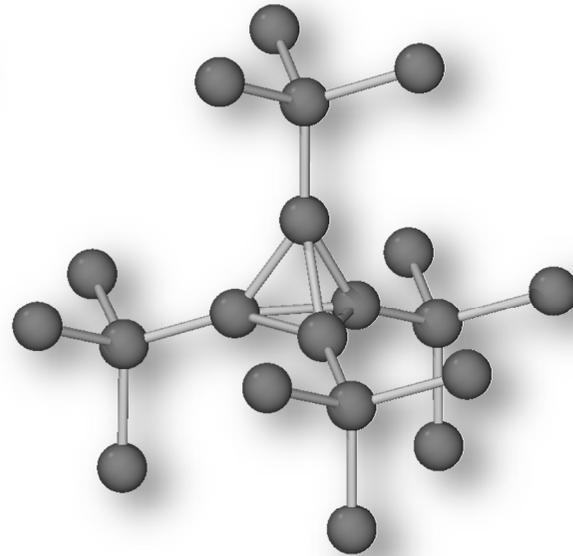
其它 T_d 群分子

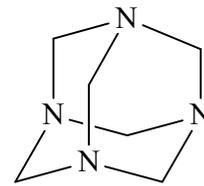
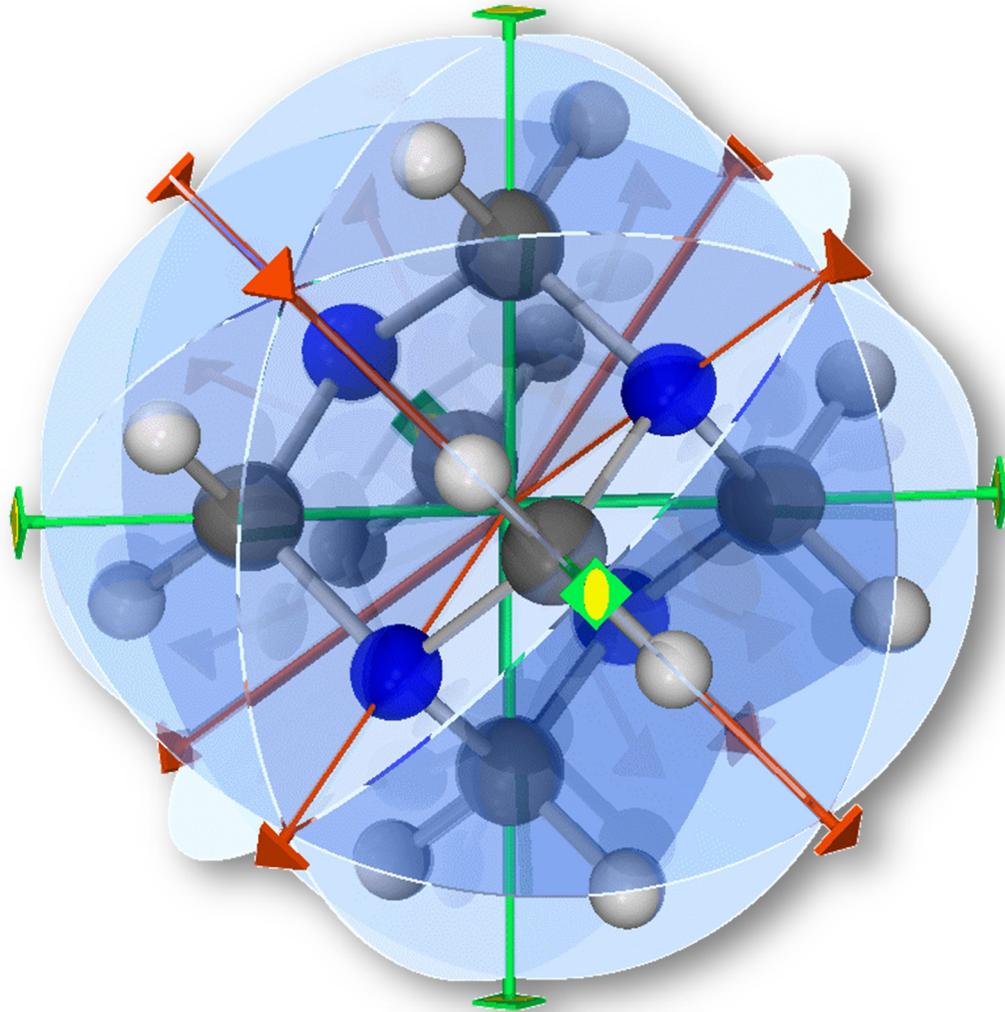


六甲烯胺



金刚烷



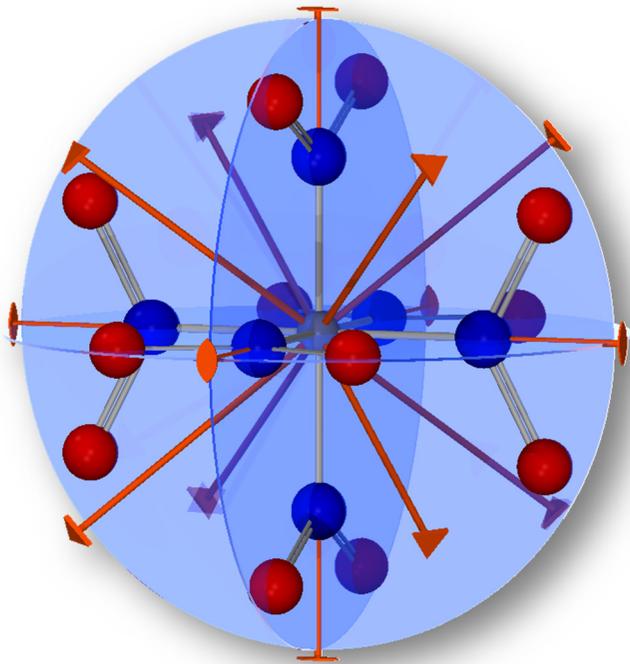


六甲烯胺

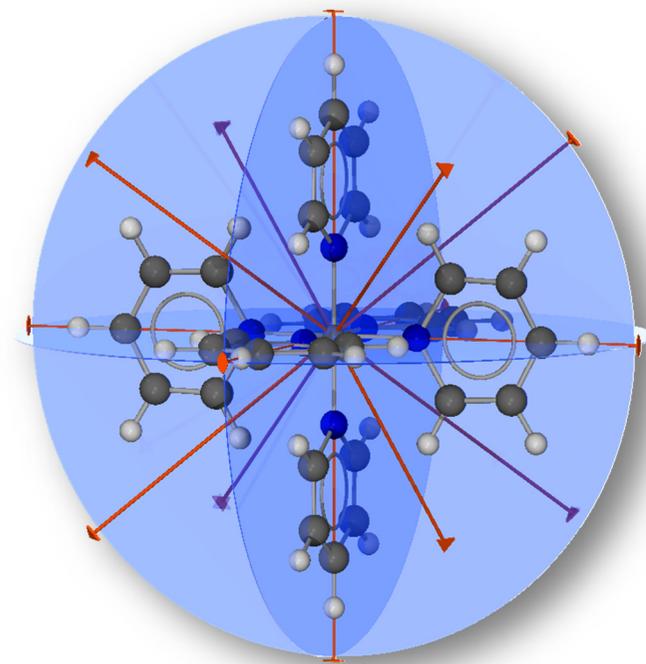
T_h 群

判据： $4C_3 + 3C_2 + \sigma_h$ (或 i)。

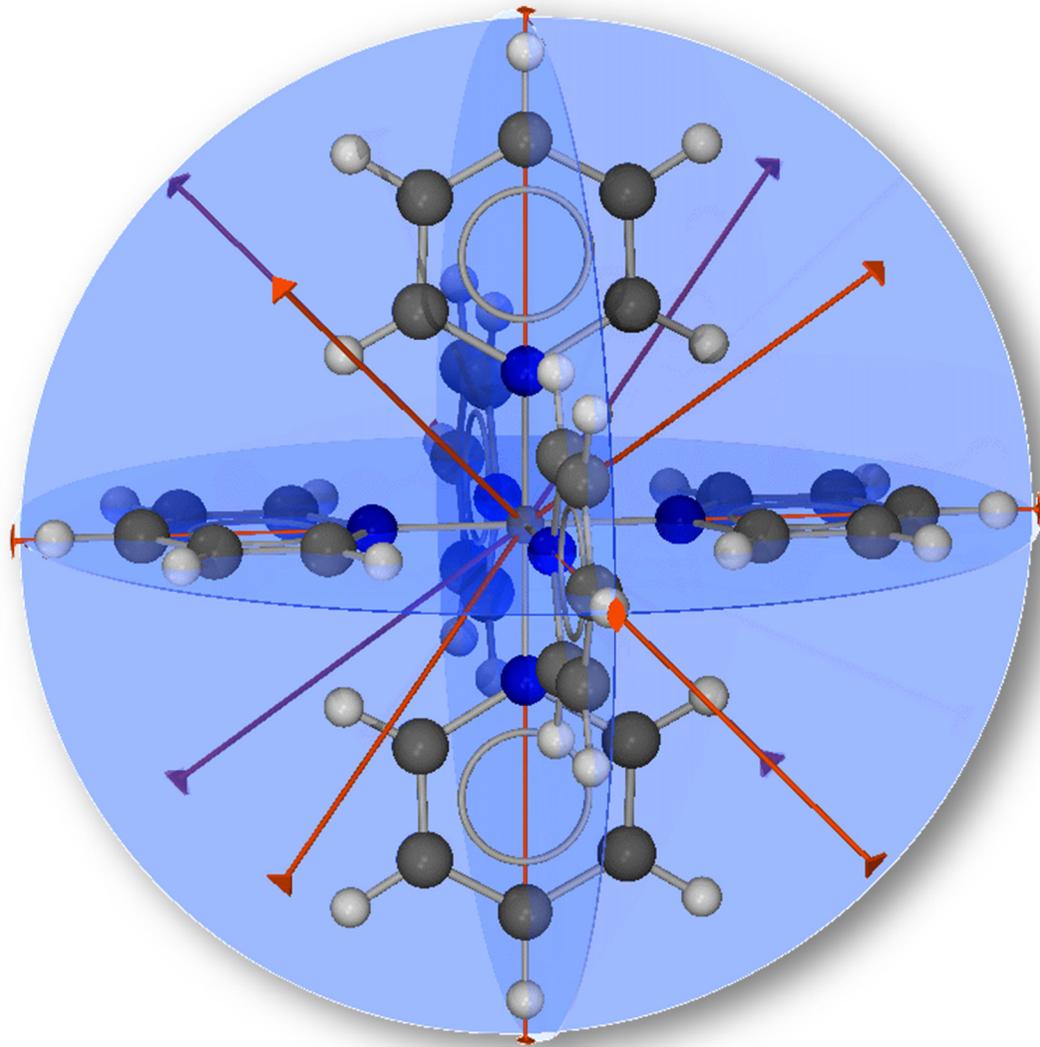
独立的对称元素： $4C_3$ 、 $3C_2$ 、 $3\sigma_h$ 、 i



$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

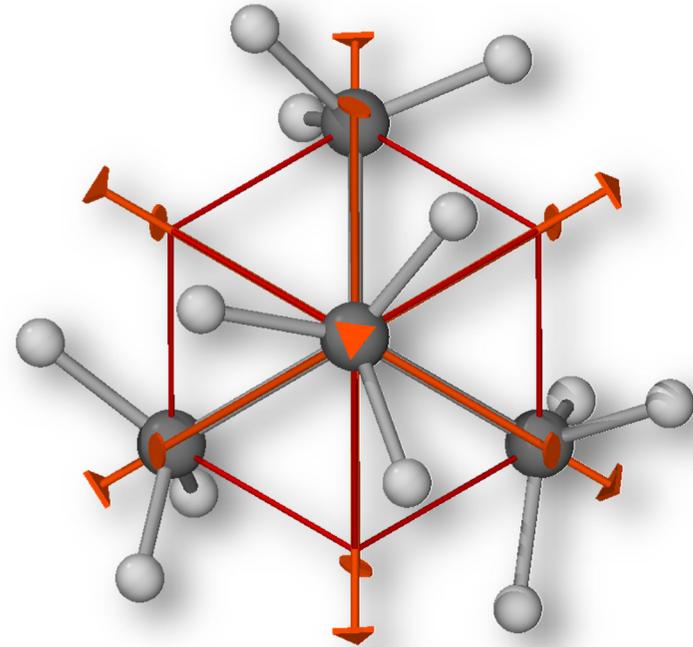
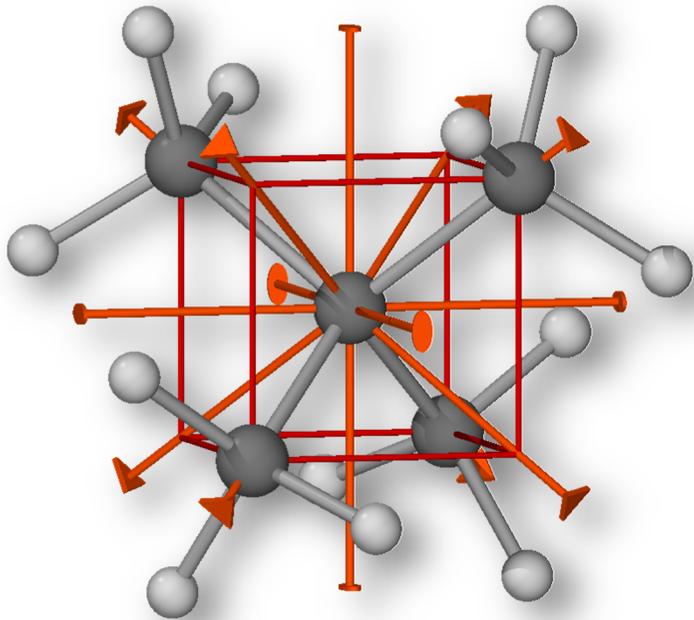


$[\text{FePy}_6]^{2+}$



T 群

独立对称元素有 $4C_3$ 、 $3C_2$



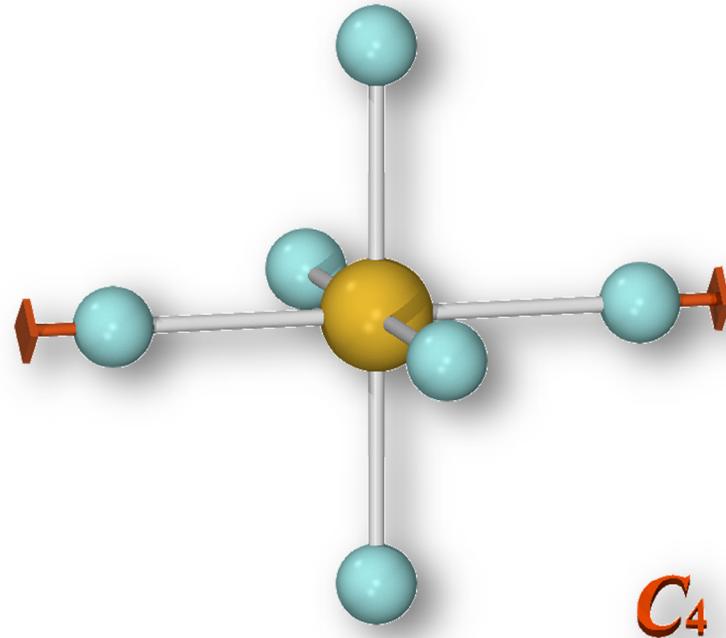
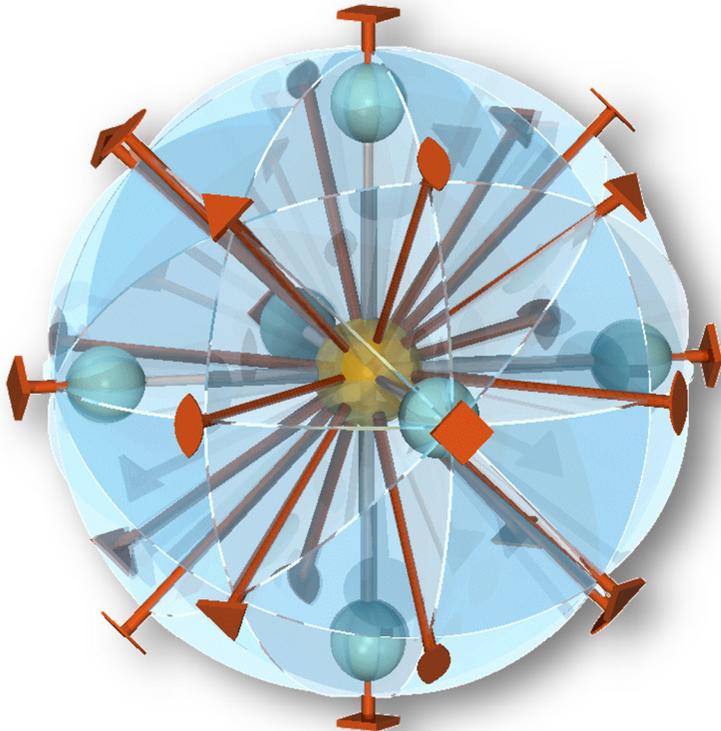
T_d 、 T 和 T_h 群也称**正四面体群**(Tetrahedral Point Groups)

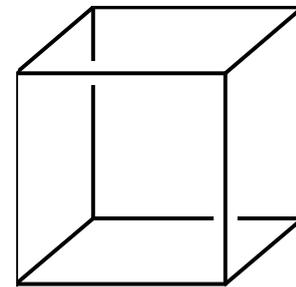
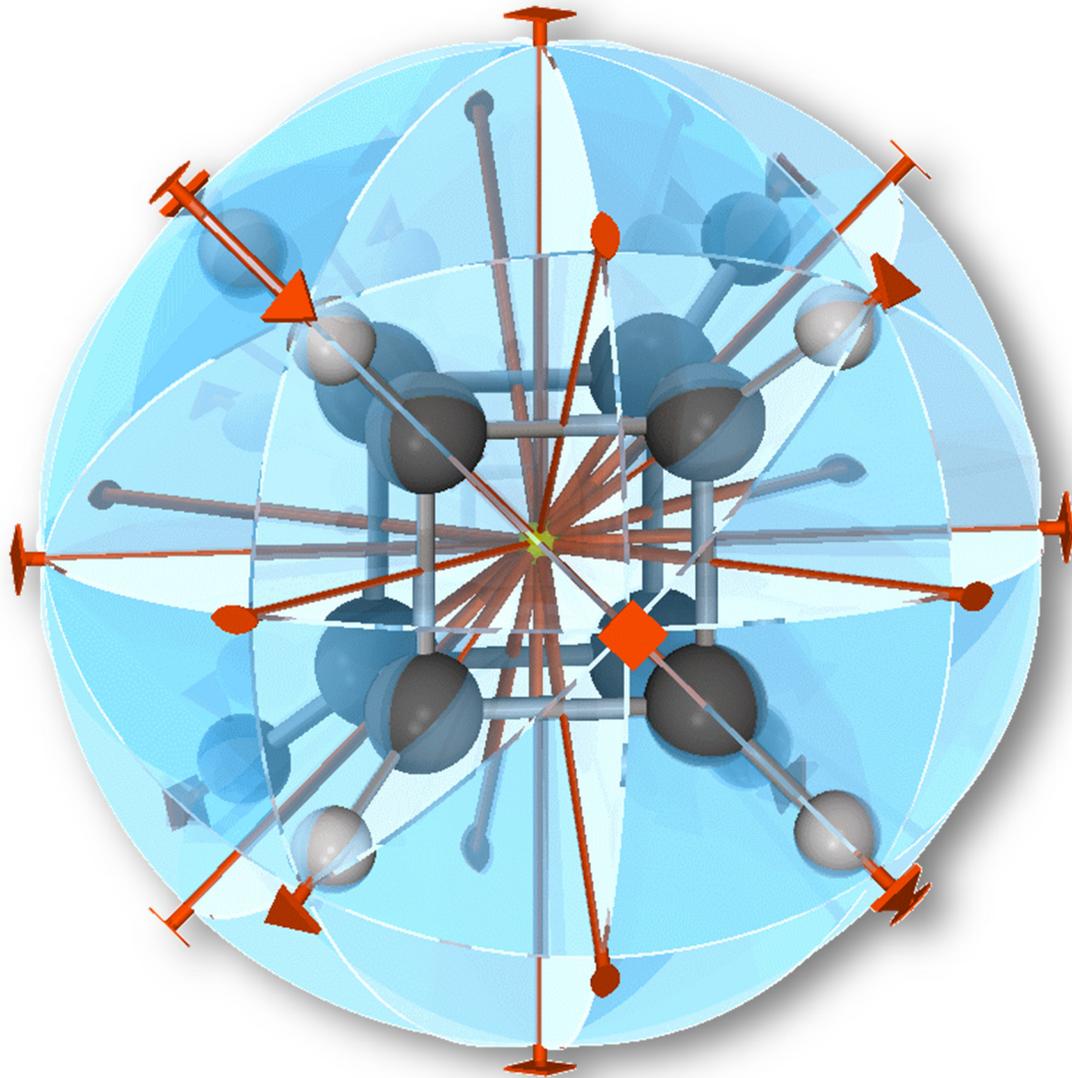
6.3.10 O_h 群

立方体、正八面体分子

例 SF_6

全部对称元素：3 C_4 , 4 C_3 , 6 C_2 , 9 σ , i

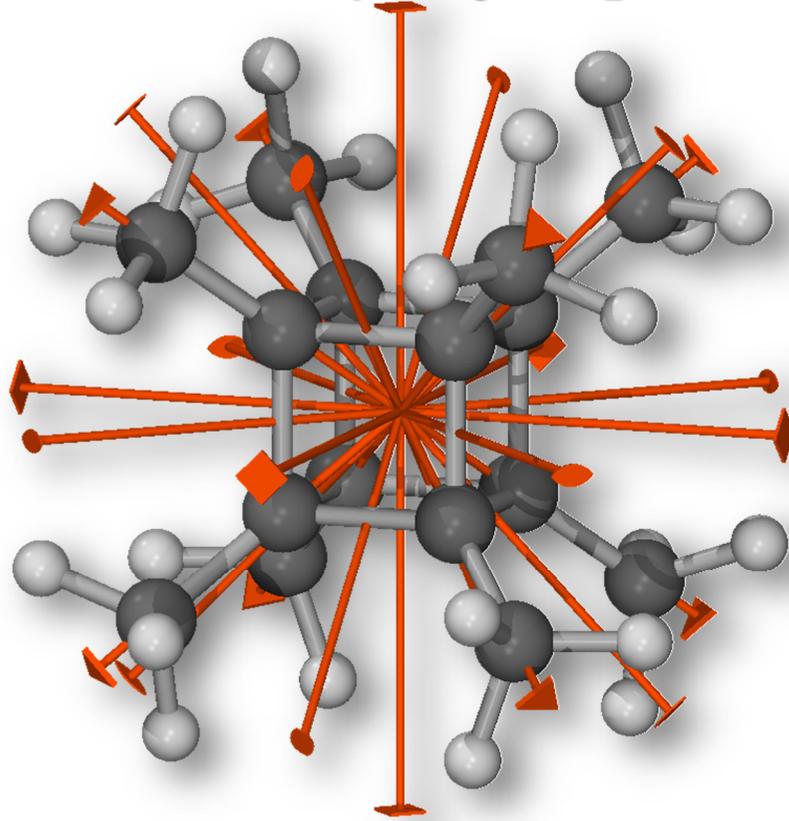




立方烷

O 群

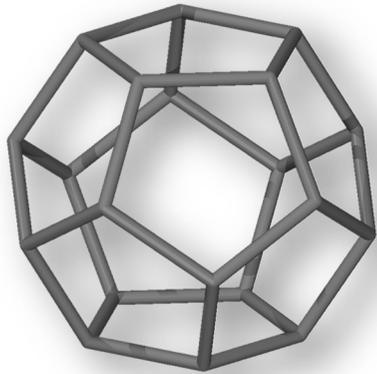
全部对称元素： $3C_4, 4C_3, 6C_2$



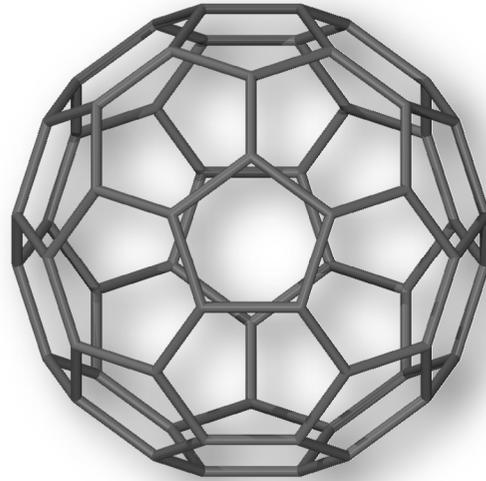
O_h 和 O 群也称 **正八面体群** (Octahedral Point Groups)

6.3.11 I_h 群

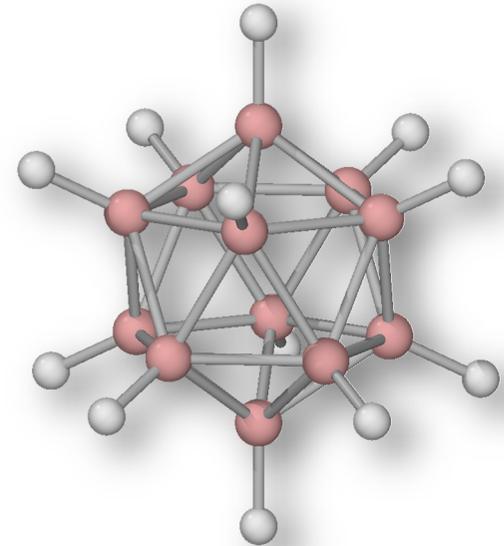
$6C_5, 10C_3, 15C_2, 15\sigma, i$



正十二面体烷
(Dodecahedrane)

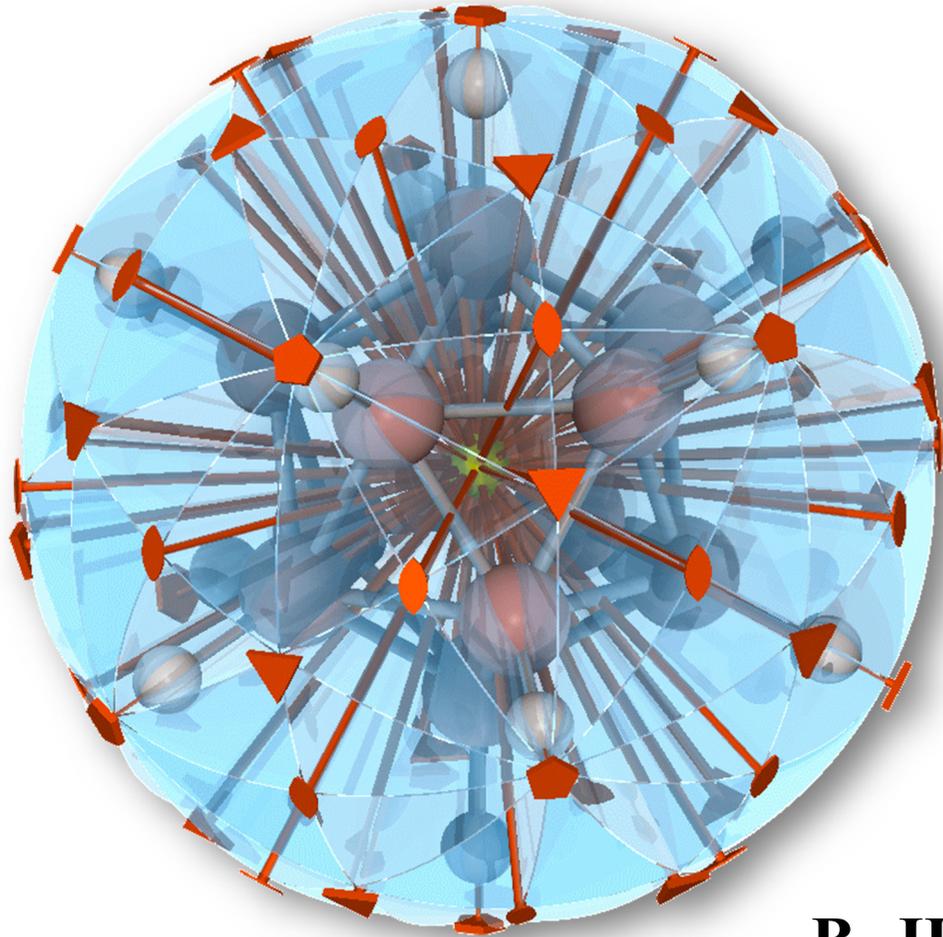


C_{60}



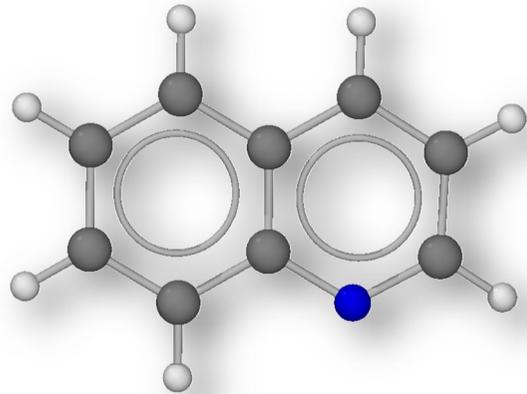
$B_{12}H_{12}^{2-}$

二十面群 (Icosahedral Point Groups)

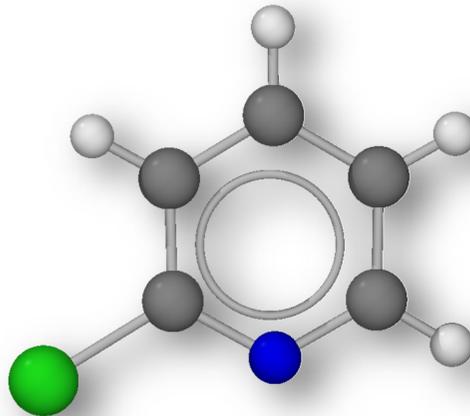


6.3.12 C_s 群

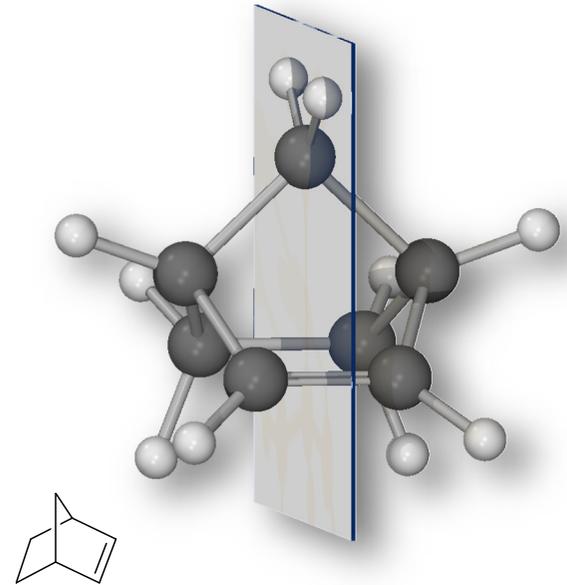
只含一个镜面



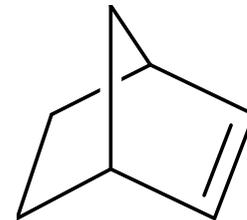
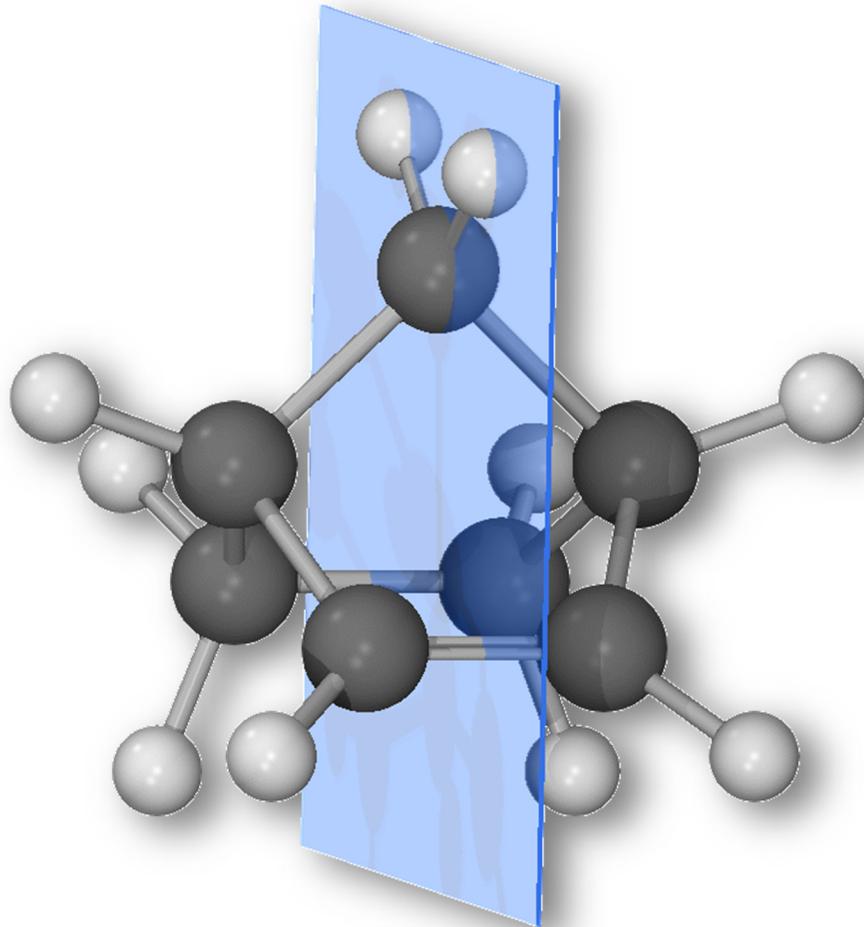
喹啉



2-氯吡啶



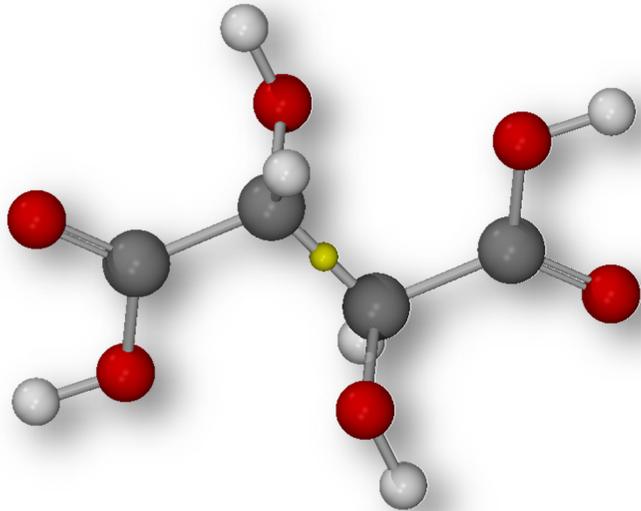
bicyclo[2,2,1]-2-heptene



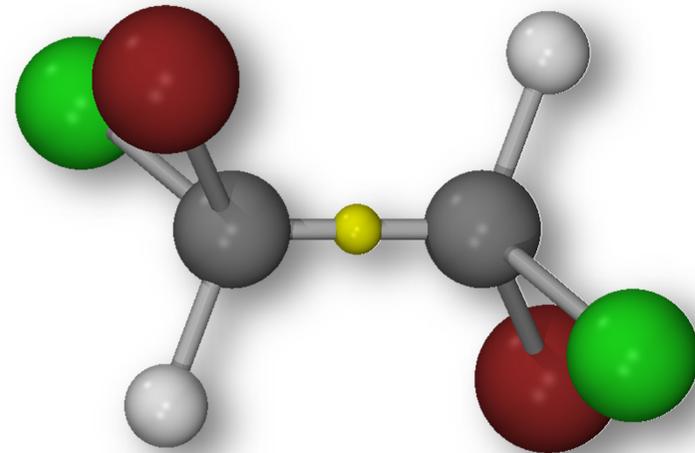
bicyclo[2,2,1]-2-heptene

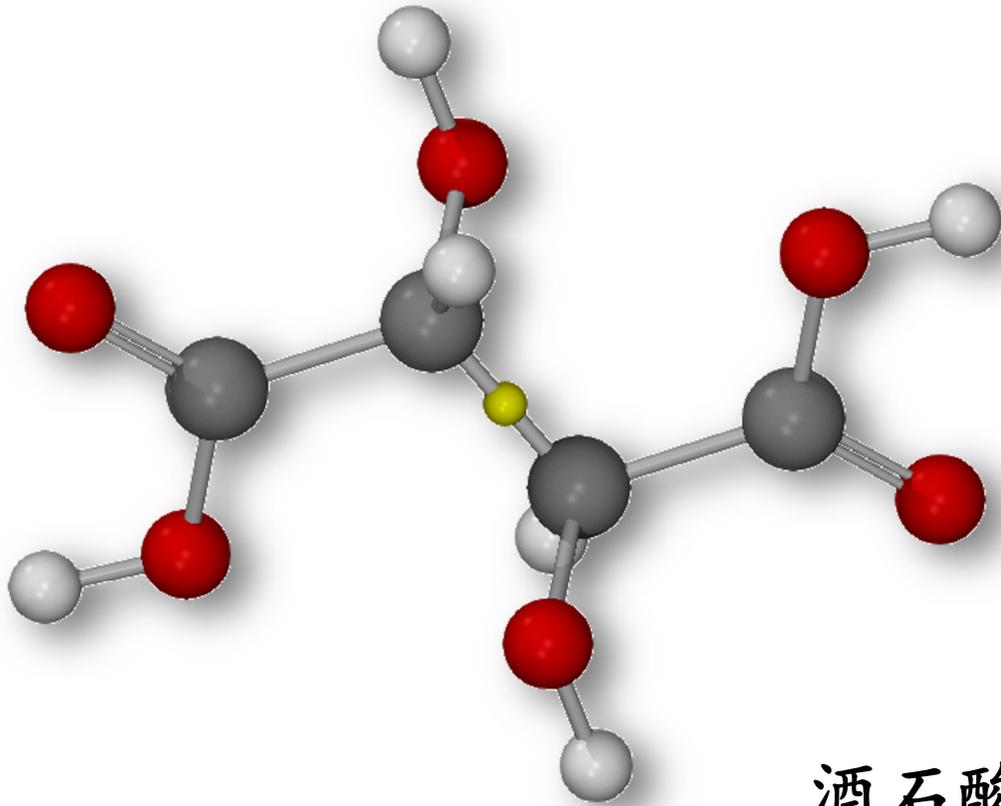
6.3.13 C_i 群

只含一个对称中心



内消旋酒石酸

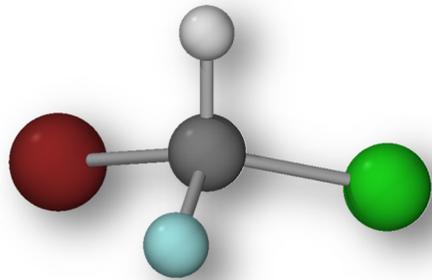




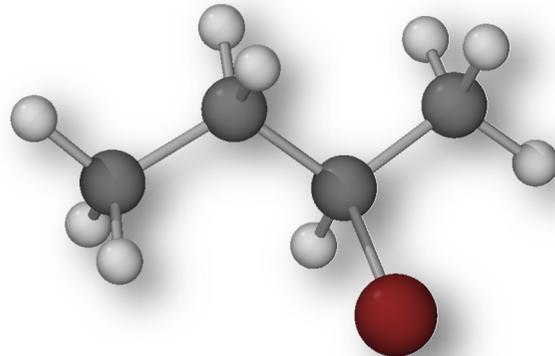
酒石酸

6.3.14 C_1 群

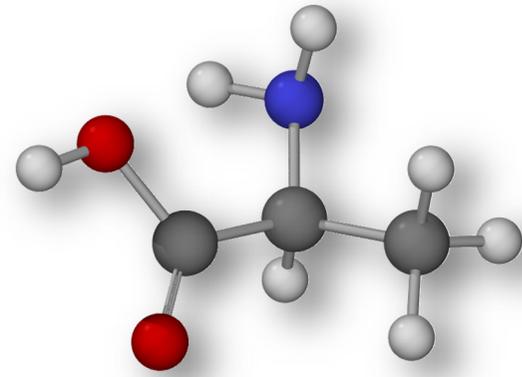
分子中仅有的对称操作是恒等操作，则分子属 C_1 群
事实上，绝大多数有机和无机化合物分子都属于 C_1 群



CHFCIBr



2-溴丁烷



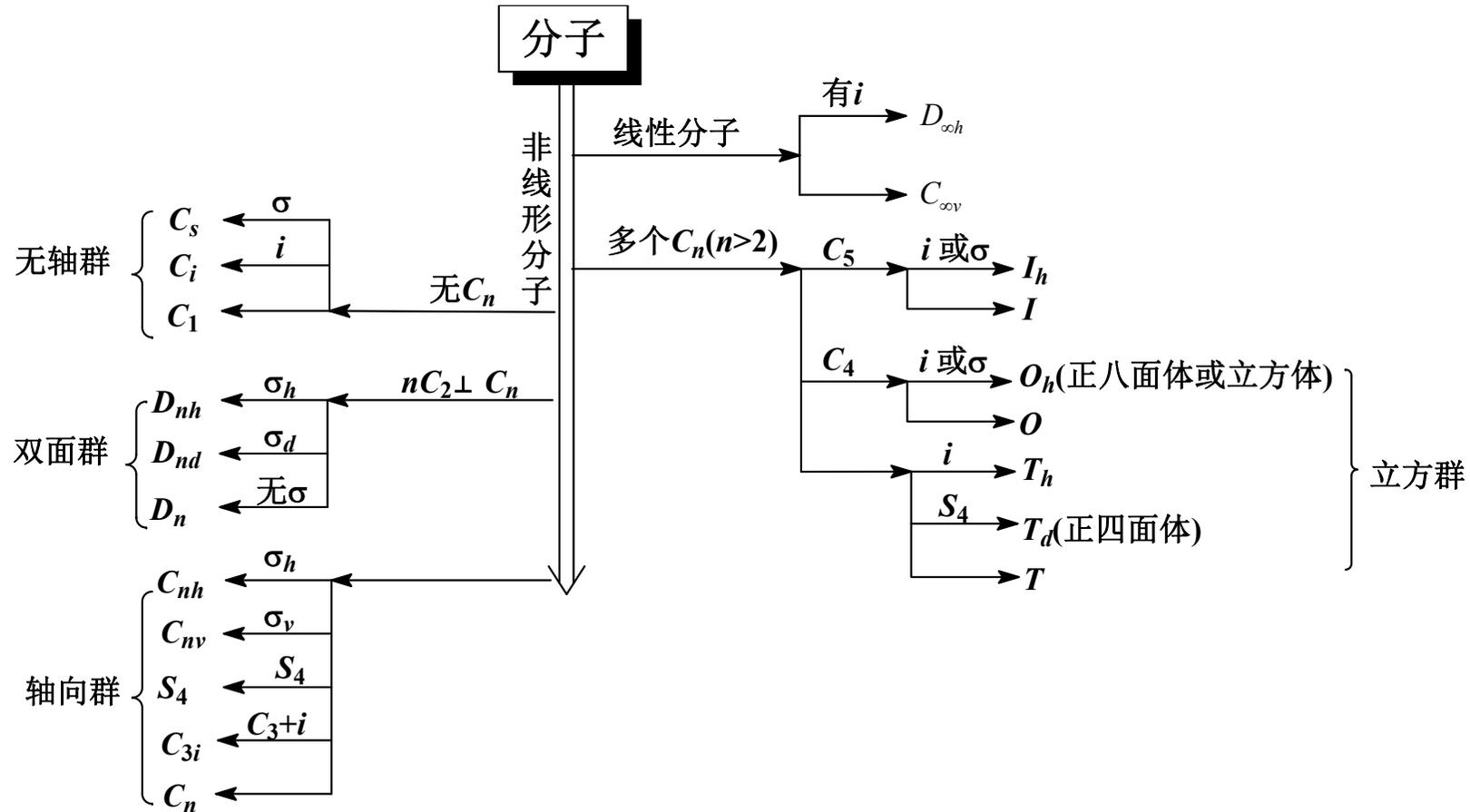
丙氨酸

C_s 、 C_i 和 C_1 群没有旋转轴

因此有时将 C_s 、 C_i 和 C_1 群称为**无轴群**



6.3.15 分子点群的确定

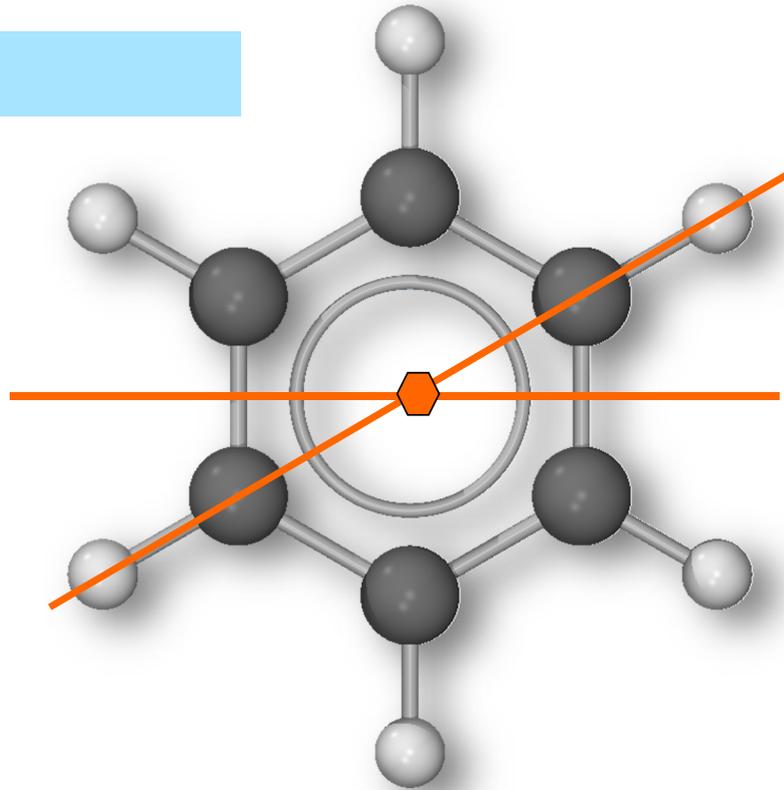




确定分子所属点群的步骤:

- (1) 如分子为线形分子, 根据是否有 i 判断其是 $D_{\infty h}$ 还是 $C_{\infty v}$
- (2) 判断分子是否具有多个高次轴(球内接正多面体), 再根据分子的对称中心和镜面的性质判断其所属点群
- (3) 判断分子是否为无轴群, 这样的分子对称性比较低, 然后根据其对称元素确定属于 C_s 、 C_i 和 C_1 的哪一种
- (4) 判断与主轴垂直方向是否存在 C_2 轴, 如有, 则分子属于双面群。首先考察分子是否有 σ_h , 如有则分子属 D_{nh} 群; 如无 σ_h , 再进一步考察分子是否有过主轴 C_n 的镜面, 有则是 D_{nd} 群, 否则为 D_n 群
- (5) 当确定分子属于轴向群时, 先找分子是否有 σ , 有 σ_h 则分子属 C_{nh} 群, 有 σ_v 则分子属 C_{nv} 群, 不存在 σ 时, 如分子内基团绕 C_n 轴出现交错的特点, 则分子属于 S_4 或 C_{3i} 群(属于这两个点群的分子非常少), 否则分子属 C_n 群

例：判断苯分子所属的点群



苯

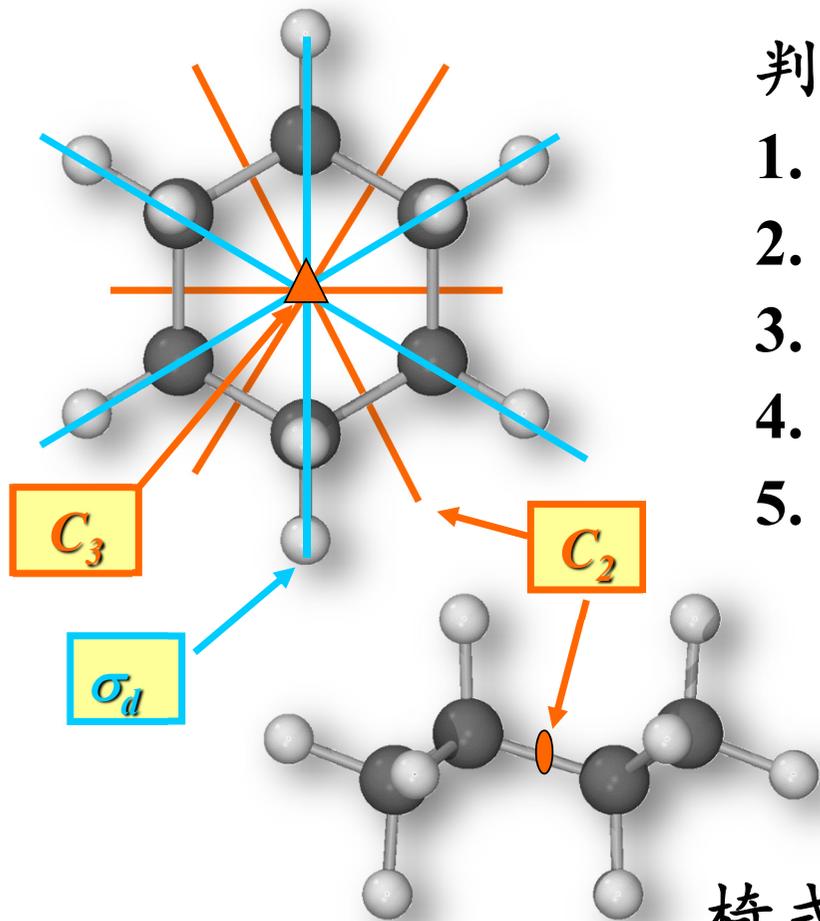
判断过程：

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

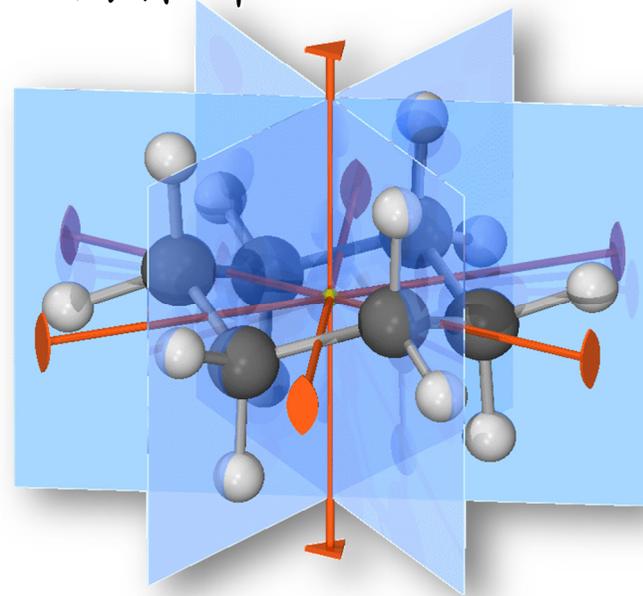
例：判断椅式环己烷所属的点群

判断过程：

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



椅式环己烷



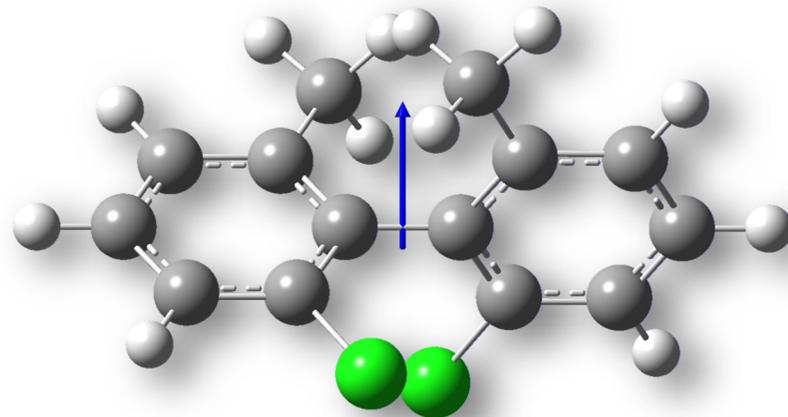
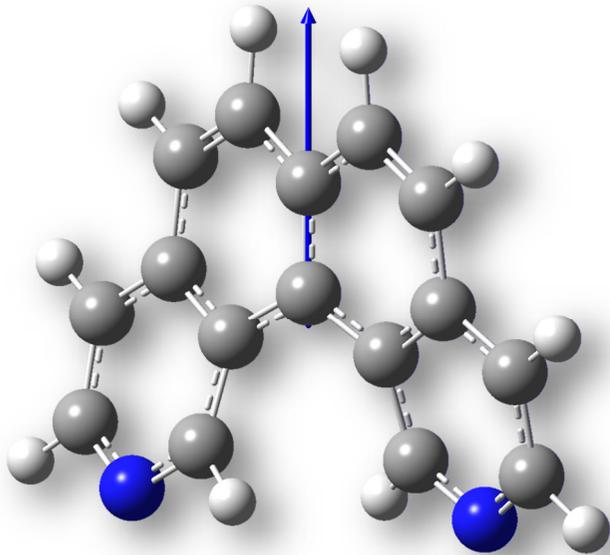


$n =$	2	3	4	5	6
C_n					
D_n					
C_{nv} (锥形)					
C_{nh}					
D_{nh} (平面、棱柱或双锥形)					
D_{nd}					
S_n					

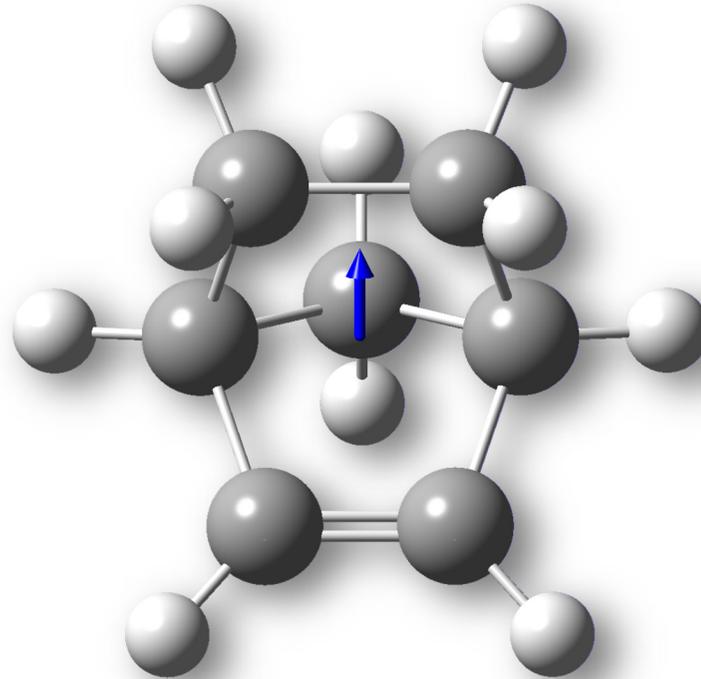
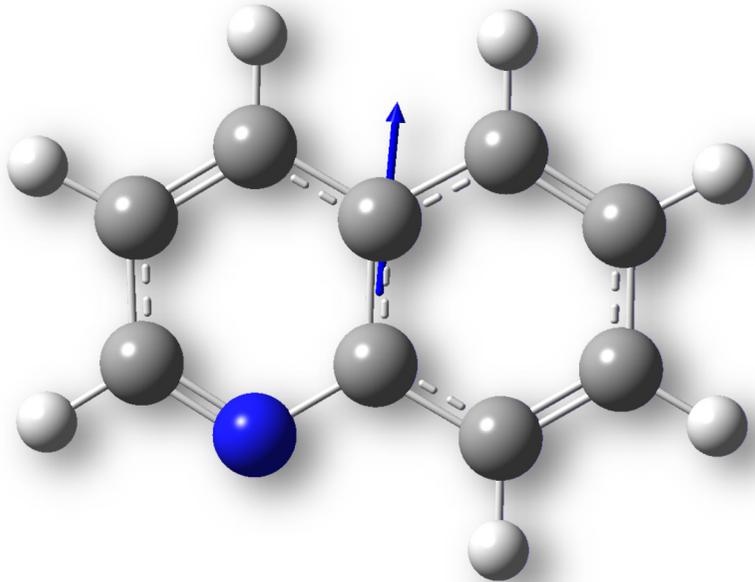
§ 6.4 分子的对称性及分子性质

6.4.1 对称性及偶极矩

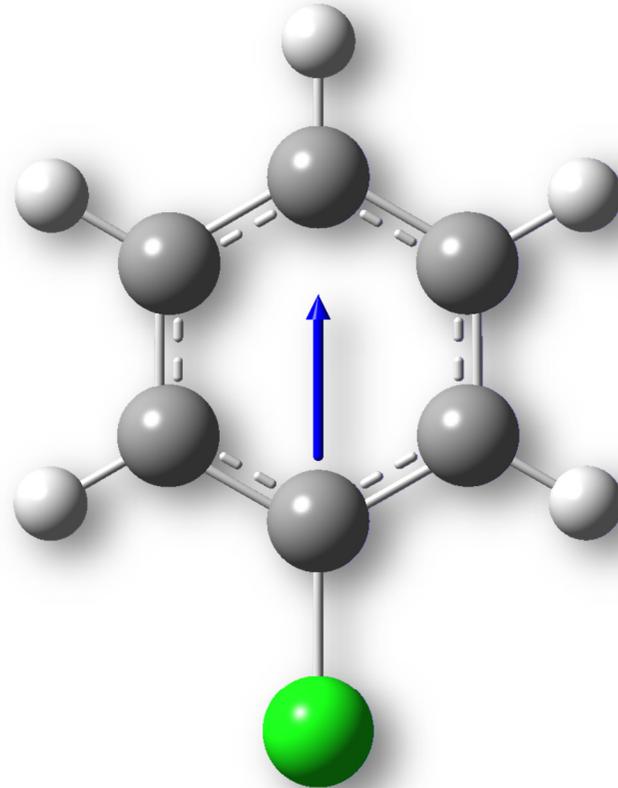
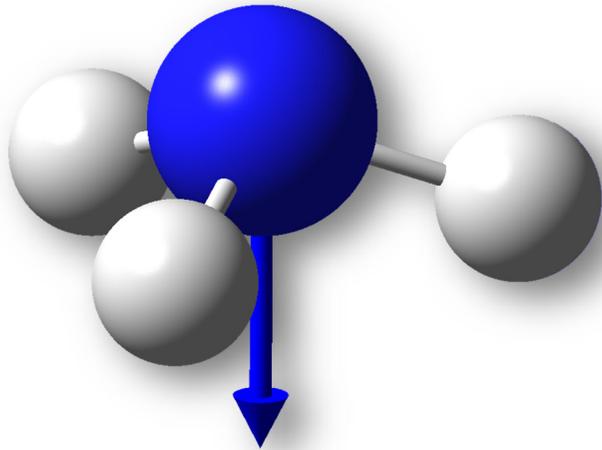
1) 若分子仅有一个对称轴，则其偶极矩必须位于该轴上



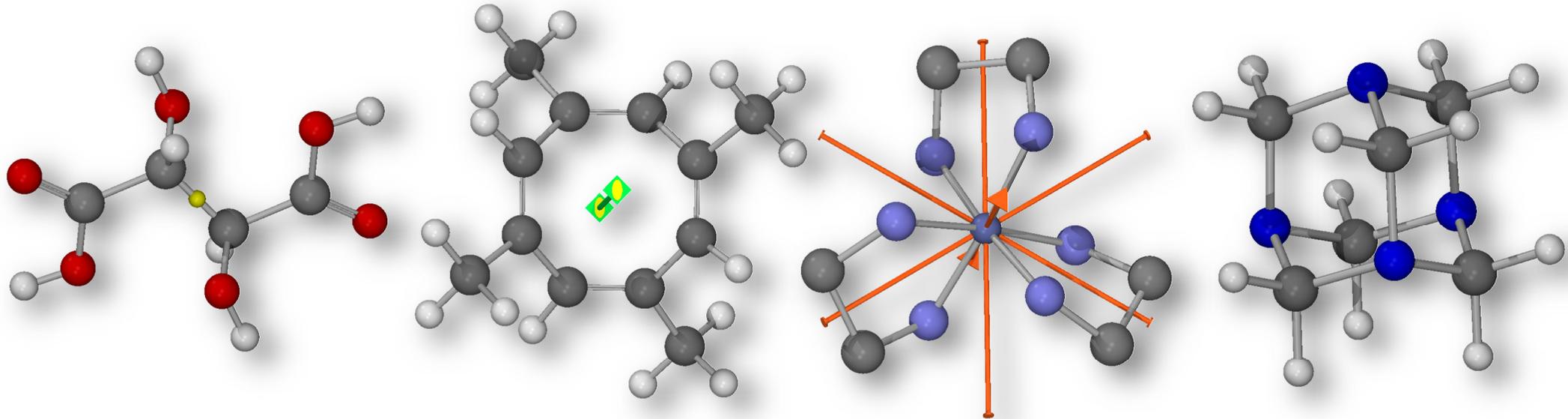
2) 分子中仅有一个镜面，则其偶极矩必须位于该面上



3) 若分子中对称元素交于一条线，则其偶极矩必位于该交线上



4) 若分子中的对称元素交于一点，则其偶极矩为零，分子为非极性分子

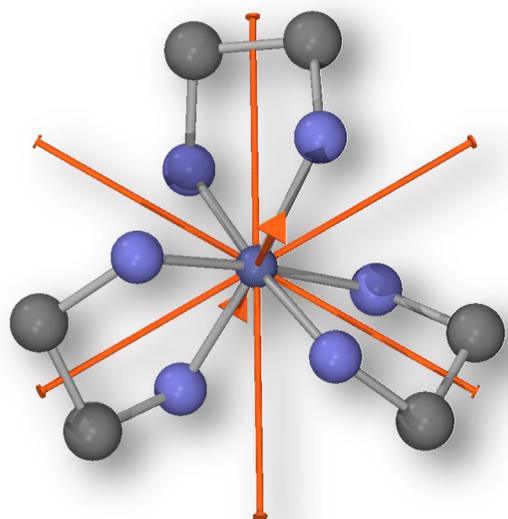


只有 C_n (包括 C_1)、 C_s 和 C_{nv} 的分子有偶极矩

对称元素是否相交于一点为分子是否存在偶极矩的判据

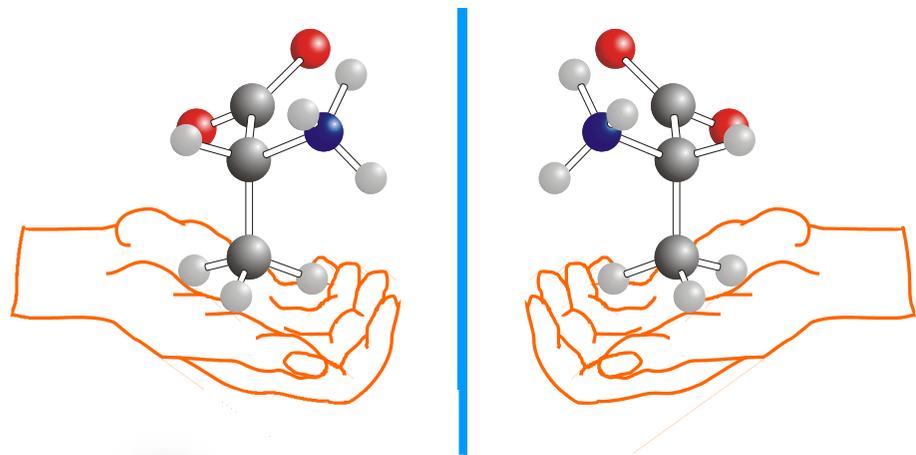
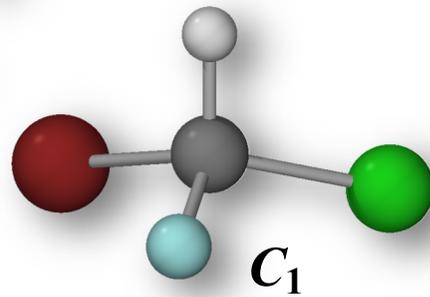
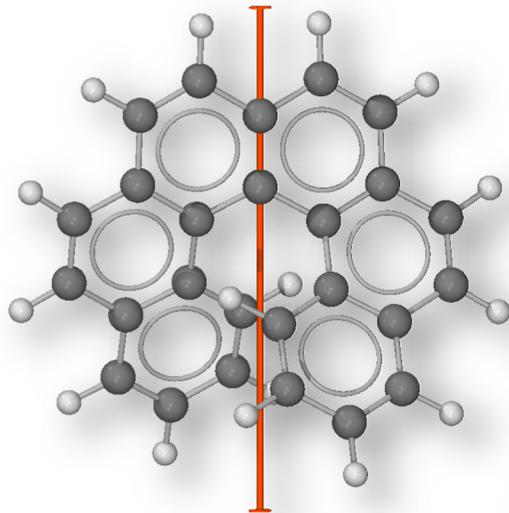
6.4.2 对称性与旋光性

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

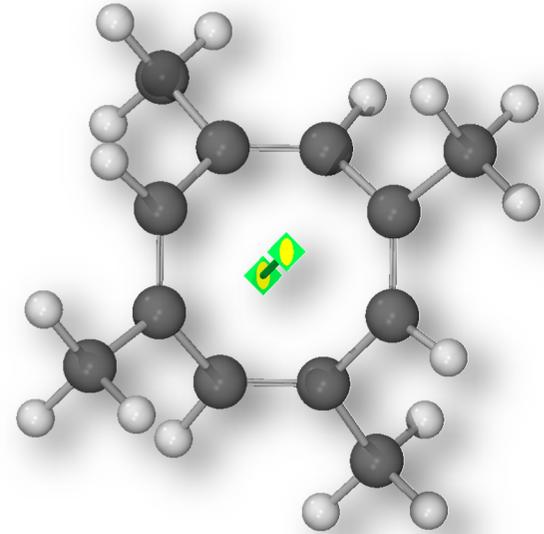
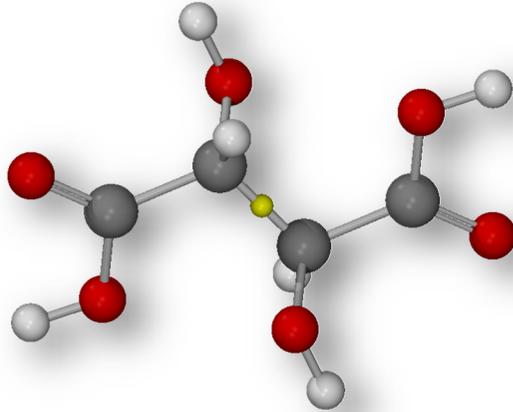
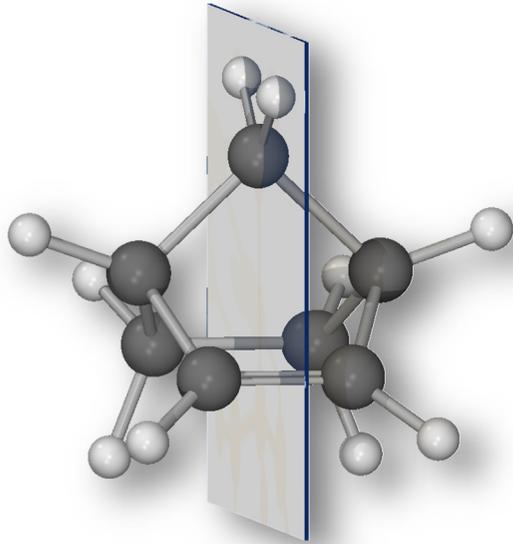


风扇型

D_n C_n



当分子存在 S_n 轴时，分子可以与自身的镜像完全重合



具有 S_n 的分子(包括 σ 、 i 和 S_4)的分子无旋光性



§ 6.5 群表示理论及应用

6.2.5 子群、共轭类和群的同构

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

$$\begin{array}{ll} C_{3v} \{ \hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3 \} & \text{6阶群} \\ \{ \hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2 \} & \text{3阶群}(C_3 \text{群}) \\ \{ \hat{E}, \hat{\sigma} \} & \text{2阶群}(C_s \text{群}) \\ \{ \hat{E} \} & \text{1阶群}(C_1 \text{群}) \end{array}$$

子群的阶一定是群阶的整数因子



- 共轭类：若 A 和 B 是群 G 的两个元素，对群中任一元素 X ，若存在有关系 $X^{-1}AX = B$ ，则称 A 与 B 共轭。 $X^{-1}AX$ 称相似变换。若 A 与 B 共轭， B 与 C 共轭，则 A 与 C 共轭。群中相互共轭的群元素构成一个共轭类，简称类

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

恒等操作自成一类 $\{ \hat{E} \}$ 两个旋转操作构成一个二阶的类 $\{ \hat{C}_3, \hat{C}_3^2 \}$
三个反映操作构成一个三阶的类 $\{ \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3 \}$

- 群的同构、同态

如果两个群 $G\{R_1, R_2, \dots, R_n\}$ 和 $G'\{R'_1, R'_2, \dots, R'_n\}$ 的元素存在着——对应关系($R_1 \leftrightarrow R'_1, R_2 \leftrightarrow R'_2, \dots, R_n \leftrightarrow R'_n$)，元素间的乘积也是一一对应的($R_i R_j = R_k, R'_i R'_j = R'_k, R_k \leftrightarrow R'_k$)，则称 G 与 G' 同构，表示为 $G \leftrightarrow G'$

D_3 与 C_{3v} 同构

C_{2v} 与 C_s 同态

同态是指多对一的对应关系，即 G 中的多个元素，若同时对应于 G' 中的一个元素，则称 G 与 G' 同态，用 $G \rightarrow G'$ 表示



6.5.1 对称操作的矩阵表示

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

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

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

(1) 恒等操作 新坐标与原来的坐标相同

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

(2) 倒反操作 改变所有坐标的符号

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



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

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

(4) 旋转操作 绕 z 轴旋转角度 ϕ

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

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

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



C_{3v} 群:直角坐标系(x, y, z 为基)对称操作的表示矩阵:

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

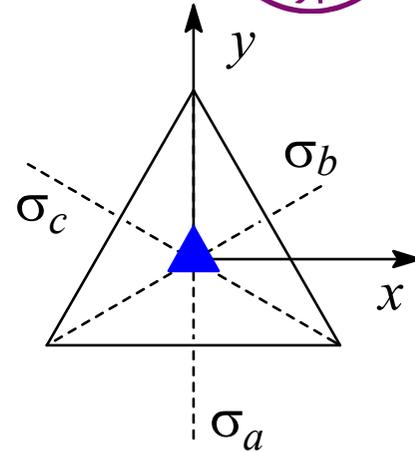
$$\hat{C}_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

$$\hat{\sigma}_a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

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



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



6.5.2 群的不可约表示和特征标表

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

C_{3v} 群的矩阵表示均可划成对角方块的形式

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

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



群的不可约表示的数目等于群的类数

C_{3v} 群有3类, 有3个不可约表示 Γ_1 、 Γ_2 、 Γ_3

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

C_{3v} 群的不可约表示

C_{3v}	\hat{E}	\hat{C}_3	\hat{C}_3^2	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Γ_2	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)
Γ_3	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$

群表示矩阵的迹(矩阵对角元的和)称作**特征标(品格)**

C_{3v}	\hat{E}	\hat{C}_3	\hat{C}_3^2	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0



特征标基本定理:

(1) 各个不可约表示阶的平方和等于群的阶

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

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

(2) 任何一个不可约表示的特征标的平方和等于群的阶

$$C_{3v} \text{ 群 } \Gamma_1, \quad \sum_R [\chi_i(R)]^2 = \chi_1(\hat{E})^2 + \chi_1(\hat{C}_3)^2 + \chi_1(\hat{C}_3^2)^2 + \chi_1(\sigma_a)^2 + \chi_1(\sigma_b)^2 + \chi_1(\sigma_c)^2 = 6$$

(3) 不同不可约表示的特征标是正交的

(4) 群的不可约表示的数目, 等于群中的类的数目

C_{3v}	\hat{E}	\hat{C}_3	\hat{C}_3^2	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0



群的特征标表

区域(a)为不可约表示的符号，其意义如下：

- (1) A 或 B 为一维表示，二维表示用 E 标记，三维用 T 标记。
- (2) 对于绕主轴 C_n 转动 $2\pi/n$ ，若为对称($\chi(C_n)=1$)则用 A 标记，反对称($\chi(C_n)=-1$)则用 B 标记。
- (3) 在 A 和 B 下标记的下标1或2，分别表示对于垂直主轴 C_n 的 C_2 轴的转动是对称的(标记1)还是反对称的(标记2)，如无 C_2 轴，则标志对于垂直镜面的反映是对称的还是反对称的。 E 和 T 下标1,2的意义需用数学推导才可以说清楚。
- (4) 若存在 i ，下标 g 表示对于倒反操作是对称的， u 表示是反对称的
- (5) 右上角有时加'或"，表示对 σ_h 反映是对称的还是反对称的。

C_{3v} 群特征标表

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



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

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

C_{3v} 群特征标表

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



6.5.3 群论在量子化学中的应用

1. 波函数可作为不可约表示的基

对称操作不改变分子中任意两原子间的距离，因此分子体系的能量 E 保持不变。

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

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

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

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

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

不可约表示



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

2. 对称性匹配函数

当 ψ_i 和 ψ_j 属于不同的不可约表示时，**重叠积分 S_{ij} 和交换积分 H_{ij} 为零**

在量子计算中，利用分子点群的对称性，预先将原子轨道进行适当的线性组合，使之成为分子所属点群不可约表示的基，这种组合称为线性匹配组合(**SALC** symmetry adapted linear combinations)，对应的轨道称对称性匹配轨道(或称群轨道)

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

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



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

(1) 确定分子所属点群,找出点群的特征标;

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

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

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

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

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



(3) 将可约表示的特征标，约化成不可约表示

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

(4) 将投影算符作用在原子轨道上，得到属于不可约表示的基函数(SALC)

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

对 A 表示:

$$\hat{P}^A \psi_1 = \sum_R \chi_A(R) \hat{R} \psi_1 = \chi_A(E) \hat{E} \psi_1 + \chi_A(C_2) \hat{C}_2 \psi_1 = \psi_1 + \psi_4$$
$$\hat{P}^A \psi_2 = \psi_2 + \psi_3$$
$$\hat{P}^A \psi_3 = \psi_3 + \psi_2$$
$$\hat{P}^A \psi_4 = \psi_4 + \psi_1$$

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

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



可以得到4个归一化的基函数

$$\phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_4) \quad \phi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_4)$$

$$\phi_{A'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3) \quad \phi_{B'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3)$$

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

$$\phi = c_1\phi_A + c_2\phi_{A'} + c_3\phi_B + c_4\phi_{B'}$$

久期行列式(按不可约表示分成子块)

根据HMO条件, 可求得:

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

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

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \alpha \\ H_{AA'} &= \beta \\ H_{A'A'} &= \alpha + \beta \\ H_{BB} &= \alpha \\ H_{AA'} &= \beta \\ H_{B'B'} &= \alpha - \beta \end{aligned}$$

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

后略



例: 对苯分子, 采用HMO和群论方法求解 π 分子轨道波函数

苯分子属于 D_{6h} 群, 可以用其子群 C_6 求HMO波函数

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	$\varepsilon = e^{2\pi i/6}$	
A	1	1	1	1	1	1		
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	{	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	}
		1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	
E_2	{	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	}
		1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	

$$\Gamma = \Gamma_A + \Gamma_B + \Gamma_{E_1} + \Gamma_{E_2}$$

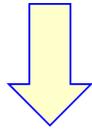


$$\begin{aligned}\hat{P}^A \psi_1 &= \sum_R \chi_A(R) \hat{R} \psi_1 \\ &= \left[\chi_A(E) \hat{E} + \chi_A(C_6) \hat{C}_6 + \chi_A(C_3) \hat{C}_3 + \chi_A(C_2) \hat{C}_2 + \chi_A(C_3^2) \hat{C}_3^2 + \chi_A(C_6^5) \hat{C}_6^5 \right] \psi_1 \\ &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6\end{aligned}$$

$$\phi(A) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6) \quad \mathbf{A}$$

$$\phi(B) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_6) \quad \mathbf{B}$$

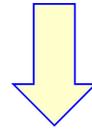
$$\begin{aligned}E_1 \quad \phi_3 &= \psi_1 + \varepsilon \psi_2 - \varepsilon^* \psi_3 - \psi_4 - \varepsilon \psi_5 + \varepsilon^* \psi_6 \\ \phi_4 &= \psi_1 + \varepsilon^* \psi_2 - \varepsilon \psi_3 - \psi_4 - \varepsilon^* \psi_5 + \varepsilon \psi_6\end{aligned}$$



$$\phi(E_{1a}) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - 2\psi_4 - \psi_5 + \psi_6)$$

$$\phi(E_{1b}) = \frac{1}{2} (\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6)$$

$$\begin{aligned}E_2 \quad \phi_5 &= \psi_1 - \varepsilon^* \psi_2 - \varepsilon \psi_3 + \psi_4 - \varepsilon^* \varepsilon \psi_5 - \varepsilon \psi_6 \\ \phi_6 &= \psi_1 - \varepsilon \psi_2 - \varepsilon^* \psi_3 + \psi_4 - \varepsilon \psi_5 - \varepsilon^* \psi_6\end{aligned}$$

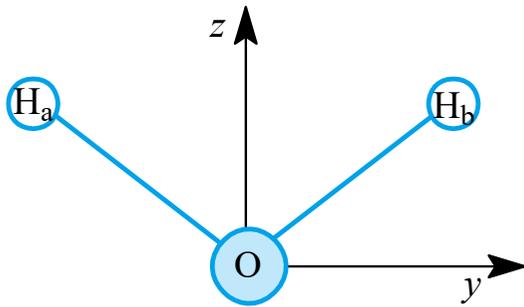


$$\phi(E_{2a}) = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + 2\psi_4 - \psi_5 - \psi_6)$$

$$\phi(E_{2b}) = \frac{1}{2} (\psi_2 - \psi_3 + \psi_5 - \psi_6)$$



例：对H₂O分子，设参加分子轨道组合的原子轨道为O原子的2s、2p_x、2p_y和2p_z以及两个H原子的1s轨道，采用群论方法简化其久期方程



C_2	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$		
A_1	1	1	1	1	z	$2s, 2p_z, 1s_a+1s_b$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	$2p_x$
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	$2p_y, 1s_a-1s_b$

设 $\phi_1=2s$, $\phi_2=2p_z$, $\phi_3=1s_a+1s_b$, $\phi_4=2p_x$, $\phi_5=2p_y$, $\phi_6=1s_a-1s_b$

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & 0 & 0 & 0 \\
 H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & H_{44} - E & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55} - E & H_{56} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & H_{65} & H_{66} - E
 \end{vmatrix} = 0$$