高等无机化学

- 胡中波 (化学与化学工程学院)
- Office: #913, Teaching Building
- E mail: huzq@gscas.ac.cn
- WEB: ?

高等无机化学

• 学时 / 学分: 60/3

• 教学方式: 课堂讲授

• 考核方式: 3 Quizs 30% (10% each)

Final 70%

均为课堂闭卷!

高等无机化学

• 课程简介: 无机化学在近代化学史上占有极为 重要的地位,在化学基本理论研究及实际应用方 面起着越来越重要的作用,研究范围越来越大。 近年来它已渗透到生物、分离分析、医药、催化 冶金、材料科学、环境科学等领域,与各学科有 着日益广泛的联系。通过本课程学习使学生掌握 无机化合物及无机材料方面的知识,着重提高相 关化学理论水平,了解现代无机化学的主要研究 方向、研究方法、应用及其发展趋势,并培养学 生把握学科前沿的能力,为研究生论文工作及今 后从事相关研究工作打下坚实的基础。

教材:

主要参考书:

- 1. 项斯芬,姚光庆,<<中级无机化学>>,北京大学出版社,北京,2003
- 2. 金安定;高等无机化学简明教程;南京师范大学出版社;1999
- 3. F.A. 科顿 著 (中译本); 高等无机化学; 人民教育出版社; 1980
- 4. 相关期刊文章及会议文集.

- 第一章 分子的对称性和群论初步
 - 对称操作和对称元素
 - 群
 - 特征标表
 - 应用数例
- 第二章 配位化合物的立体化学
 - 配位化合物的几何构型.
 - 同分异构现象
 - 超分子化学

- 第三章 配位化合物的电子结构
 - 轨道能级的分裂
 - 轨道能级的分裂对配合物性质的影响
 - 十八电子规则
- 第四章 配位化合物的反应机理和动力学
 - 配体取代反应
 - 电子转移反应
 - 实验方法

- 第五章 有机金属化学
 - 金属羰基化合物及类金属羰基化合物
 - 金属 不饱和烃化合物
 - 金属-环多烯化合物
 - 其它有机金属化合物
 - 等叶片相似模型
- 第六章 非金属原子簇化学
 - 硼烷及其衍生物
 - 富勒烯及其化合物
 - 碳纳米管
 - 其它非金属原子簇化合物
- 第七章 金属原子簇化学
 - 金属原子簇类型
 - 金属碳羰基原子簇化合物的合成和反应
 - 金属原子簇的结构规则
 - 金属原子族和催化

- 第八章 金属 金属多重键化学
 - 金属-金属四重键
 - 金属-金属三重键
 - 金属-金属二重键
- 第九章 生物无机化学简述(?)
 - 概述
 - 铁的生物无机化学
 - 锌的生物无机化学
 - 化学模拟生物固氮
 - 金属配合物在医学中的应用

- 第九章 无机固体化学(?)
 - 固体中的化学键
 - 固体中的缺陷
 - 一些重要的固体结构
 - 无机固体的功能性质
 - 无机固体的合成
- 第十章 无机化学最新进展专题

第一章 分子的对称性和群论基础

- 对称操作和对称元素
- 群
- 特征标表
- 应用数例

群论初步

- 群论的基本理论和方法跟物质结构的**对称性**结合起来,是研究化学的一种有力工具.
- 群论在化学中的应用:
 - 从对称性的角度,描述分子的立体构型以及分子轨道结构并进行分类
 - 从理论上定性推断组成杂化轨道的原子轨道
 - 一 预示电子能态在不同晶体场中的分裂情况,它们之间可能发生的相互作用以及电子跃迁的选律
 - 用群论的方法处理任何具有一定对称性的分子,可以判断它们的简正振动在红外 (Infrared , IR) 或Raman 光谱中的活性、预言可能出现的谱带的数目,从而可以通过测定振动光谱来探讨物质的结构.

对称操作和对称元素

• 分子的对称性,对称操作及对称元素

定义: 分子的对称性是指存在一定的操作,它在保持任意两点间距离不变的条件下,使分子内部各部分变换位置,而且变换后的分子整体又恢复原状,这种操作称为对称操作(symmetry operation). 对称操作据以进行的元素称为对称元素 (symmetry element).

例:水分子

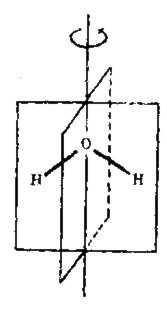


图1.1 水分子的对称 操作和对称元素

• 对称操作:

- 将水分子绕一根通过氧原子且垂 直平分两个氢原子连线的轴旋转 180°或 360°
- 通过包括氧原子核且垂直平分两个氢原于连线的镜面进行反映
- 通过含氧、氢原子核的镜面进行 反映

• 对称元素:

- 旋转轴
- 镜面

对称操作类型

- 旋转
- 反映
- 反演
- 旋转反映
- 恒等操作

旋转

• 定义: 围绕通过分子的某一根轴 转动 2π/n 度能使分子复原的操作称为 旋转 (proper rotation) 对称操作, 简称旋转.

• 符号: *C_n*

- 对称元素: 旋转轴 (rotation axis)
- 分子中常出现的旋转轴:

$$C_2$$
 C_3 C_4 C_5 C_6 C

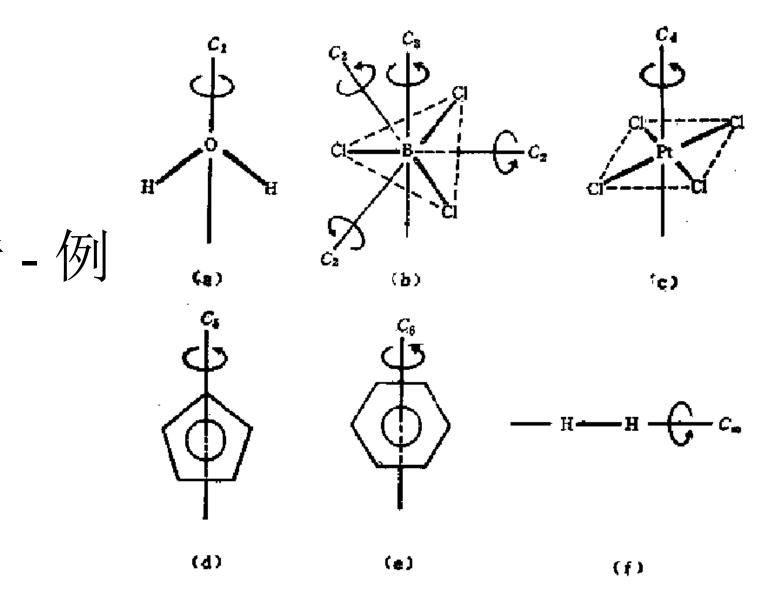


图1.2 若干分子或离子中的 C_n 或 C_∞ 旋转轴

- (a) H₂O (b) BCl₂ (c) PtCl₄*-
- (d) $C_4H_6^-$ (e) C_4H_4 (f) H_4

反映

- 定义: 通过某一镜面将分子的各点反映到镜面另一侧位置相当处,结果使分子又恢复原状的操作称为反映 (reflection) 对称操作,简称反映.
- 符号: σ
- 对称元素:镜面 (mirror plane)
- 镜面类型:
 - σ,通过主轴
 - σ_n和主轴垂直
 - σ。通过主轴并平分两个副轴间夹角

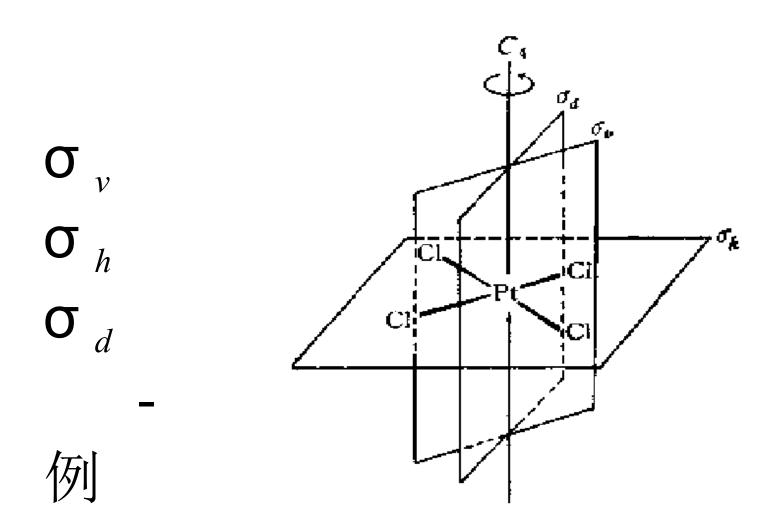
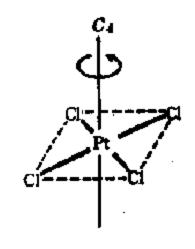


图1.3 PtCl_x²⁻ 离子的σ_ν、σ_k和σ_d 鏡面(图中仅表示出两个σ_ν和 两个σ_d中的一个)

反演

- 定义: 将分子的各点移到和反演中心连线的 延长线上,且两边的距离相等.若分子能恢复 原状,即反演 (inversion) 对称操作,简称反演.
- 符号: i
- 对称元素:对称中心 (center of symmetry)
- 例:平面正方形的 PtCl₄²⁻ 或八面体的 PtCl₆²⁻ 离子中,铂原子核的位置即为相应离子的对称中心.



旋转-反映

- 定义: 旋转和反映的联合操作称为旋转 反映 (rotation-reflection) 对称操作,简称旋转 反映.
- 符号: S_n
- 对称元素:旋转 反映轴 (rotation-reflection axis)
- 旋转 反映对称操作:

先绕一根轴旋转 2π/n 度,接着按垂直该轴的镜面进行反映,使分子复原.

旋转-反映



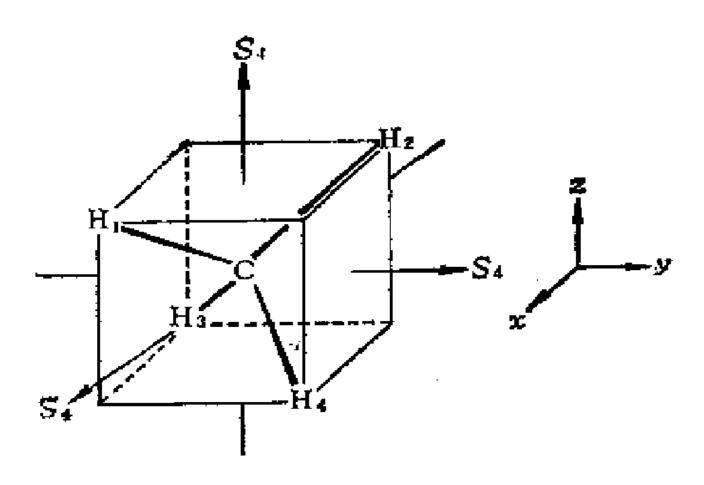


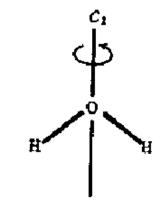
图1.4 CH。分子中的 S。映轴

恒等操作

• 定义: 恒等操作 (identity operation) 即保持 分子中任意点的位置不变的对称操作.

• 符号: *E*

• 例: 将水分子绕 C_2 轴旋转 360° ,也就是进行 C_2° 操作即为 恒等操作.



• 恒等操作没有净的作用效果,但由于数学上的原因仍把它列为一种对称操作.

对称操作和对称元素

表1.1 对称操作和对称元素

符号	对称元素	对称操作
	旋转轴	绕轴旋转 2 17/11 度
σ ;	械面	投鐵面进行反映
i [对称中心	通过对称中心反演
S,	庚轴	绕轴旋转 2m/n 度,再通过垂直于该轴的
 		镜面进行反映
E		恒等操作

对称操作的表示矩阵

- 笛卡尔坐标系中,物体上的任一点的坐标为x、y、z, 对称操作使该点的坐标发生变换.因此,对称操作的作用 结果相当于不同的坐标变换.
- 坐标变换可以用矩阵表示. 换句话说, 对称操作可以用矩阵来表示.
- 若存在一组坐标的函数,当坐标变换时,其中的任一函数 变为这组函数的一个线性组合,故由对称操作导致的这组 函数的变化情况也可以用矩阵来表示.
- 描述各种对称操作作用结果的矩阵称为表示矩阵.
- 表示矩阵既可以从对称操作作用下任意点的坐标的变换情况得到,也可以从一组适当的函数得到,这组函数称为相应表示矩阵的基函数.
- 选择不同的基函数,对称操作的表示矩阵不同.

对称操作的表示矩阵 --- 恒等操作

• 恒等操作的矩阵方程描述

$$E\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{1.1}$$

• 恒等操作 E 的表示矩阵

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

对称操作的表示矩阵 --- 反映

$$\sigma(xy) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ y & z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix}$$
 (1.2)

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

$$\sigma(xz) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

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

$$\sigma(yz)\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

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

对称操作的表示矩阵 --- 反演

• 反演操作的矩阵方程描述

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$
 (1.5)

• 反演操作的表示矩阵

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

重要更正:

考勤!考勤!

对称操作的表示矩阵 --- 旋转

旋转操作的矩阵方程描述 (绕 z 轴按逆时针方向转动 θ 角)

$$C(z,\theta)\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

• 旋转操作的表示矩阵

$$egin{bmatrix} \mathbf{cos} heta & -\sin heta & 0 \ \sin heta & \cos heta & 0 \ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

对称操作的表示矩阵 --- 旋转 - 反映

• 旋转 - 反映操作的矩阵方程描述 (绕 z 轴按逆时针方向转动 θ 角)

$$S(z,\theta) \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

• 旋转 - 反映操作的表示矩阵

$$egin{bmatrix} \cos heta & -\sin heta & 0 \ \sin heta & \cos heta & 0 \ oldsymbol{0} & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

群论中的乘法不必然等于代数乘法

群的定义

- 定义: 在元素的集合 G 上定义一种结合法(称为**乘法**),若 G 对于给定的**乘法**满足下述四条公设(postulate),则集合 G 称为给定的**乘法**的一个群(group):
 - 1. **封闭性**。 G 中任何两个(不同的或相同的)元素 A 和 B,它们的乘积 AB 仍是 G 中的元素。
 - 2. **结合律** (associative law) 成立。 G 中任意元素 A, B, C, 有 (AB) C=A(BC)。
 - 3. **单位元** E(unit element) 存在。对于 G 中任何元素 A, 有 EA=AE=A.
 - 4. **逆元素** (inverse element) 存在。对于 G 中每一元素 A ,都有 G 中的一个元素 B=A⁻¹, 称为 A 的逆元,使得 AB=BA=E

例: x⁴=1 的 4 个根 {1,-1,i,-i} 组成一个群

- 单位元 E=1
- 逆元: 1,-1 之逆为自身; i 之逆为 -i, -i 之逆为 i
- 封闭性和结合律之成立可由乘法表验证

群 {1,-1,i,-i} 的乘法表 (Cayley's

	<i>, , ,</i>			
square)	1	-1	i	- i
1	1	-1	i	-i
-1	-1	1	-i	i
i	i	-i	-1	1
-i	-i	i	1	-1

乘法表

• 定义:体现有限群中所有元素两两乘积的表格称为群的乘法表.有限群的概念和性质集中体现在乘法表中.乘法表由 h 行和 h 列组成.

有限群 --- 有限数目的元素组成的群.

群的阶 --- 群元素的数目 h

例:由群元素 E 和 A 构成的二阶群 G₂,
 具有如下形式的乘法表:

对称操作群

• 定义:对称操作的集合构成的群称 为对称操作群,简称对称群 (symmetry group)

• 对称操作群也必具有数学上群的四条基本性质.

对称操作群 --- 封闭性

- 封闭性 --- 任何两个对称操作的乘积必定也是该群的一个对称操作。
 - 两个对称操作的乘积 --- 两个对称操作相继进行.
- 例:水分子 H₂O(C_{2v} 群):

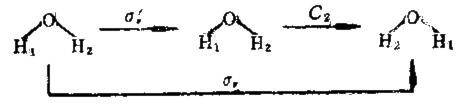
对称操作 1: 对 σ_{ν} '镜面进行反映

对称操作 2: 进行 C_2 的旋转对称操作,

所得结果: 相当于直接对 σ_{ν} 镜面进行反映,

而 σ_{v} 显然也是 C_{2v} 的点群的一个

对称操作.



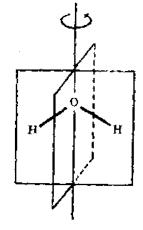


图1.1 水分子的对称 操作和对称元素

$$C_2\sigma'_{\bullet}=\sigma_{\sigma}$$

对称操作群 --- 例:水分子

表1.2 C_{2*} 点群的乘法表

c_{z}	<i>E</i>	<i>C</i> ,	σ _v (xz)	(yz)_
E	E	C_z	o p	σ' _Ψ
C_z	C_z	\boldsymbol{E}	o t	ø 8
6, ft	o t	_ σ *	\boldsymbol{E}	C_{z}
o' p	σ' 8	o .	C_{z}	E
}				

对于 C_{2v} 点群 AB = BA - - 满足交换率. 但交换率并非普遍适用!

对称操作群 --- 例: 氨分子

- 点群: C_{3v}
- 对称元素:
 - 一个三重轴 C_3
 - 三个通过三重轴和
 - 一根 N-H 键轴的镜面
- 对称操作:

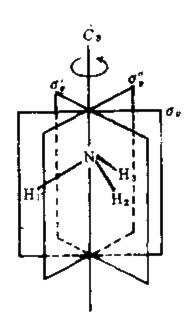
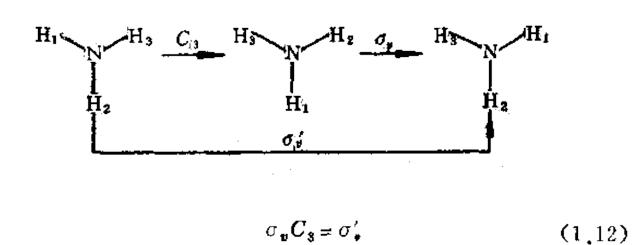
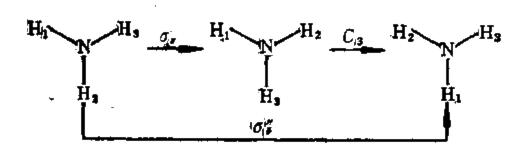


图1.6 氨分子的对称元素

• E、 C_3 、 C_3^2 、 $\boldsymbol{\sigma_v}$ 、 $\boldsymbol{\sigma_v}$ 、和 $\boldsymbol{\sigma_v}$ "

对称操作群 --- 例: 氨分子 continue...





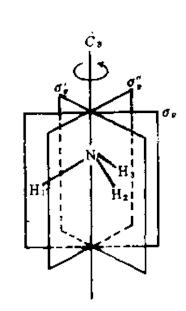


图1.6 氨分子的对称元素

 $C_{\mathbf{g}}\sigma_{\mathbf{v}} = \sigma_{\mathbf{v}}^{\mathbf{v}}$

(1,13)

对称操作群 --- 例: 氨分子 continue...

表1.3 C_{s} 点群的乘法表

C . •	E	$c_{\mathfrak{s}}$	C 3	• •	σ',	σ "
E	E	C 3	C 2 3	o e	o'p	σ "
C_3	03	C_3^2	E	σ',	s ,	σ _.
03	C_3^2	Ŗ	C_3	σ,	σ .	σ_{Ψ}^{f}
Ø 9	0 p	a #	σ ′	E	C_3^2	C_3
ø's	**	σ,	a #	C_3	E	C_3^2
o y	σ "	a'.	σ •	C_{3}^{2}	C 3	E

对称操作群 --- 恒等元素

- 任何点群都含一恒等操作 E,它和点群中任一对称操作的乘积即为该对称操作本身.
- 例: *C*_{2v} 点群

$$EC_2 = C_2 E = C_2$$

$$E\sigma_v = \sigma_v E = \sigma_v$$

$$E\sigma'_v = \sigma'_v E = \sigma'_v$$

$$(1.14)$$

$$E\sigma'_v = \sigma'_v E = \sigma'_v$$

$$(1.16)$$

- 结合律适用于点群. 以水分子为例,可以方便地从 C_{2v} 的点群的乘法表(表 1.
 - 2) 中得出 (AB)C=A(BC) 的关系. 如

$$\sigma_{\mathbf{v}}\sigma_{\mathbf{v}}' C_{2}$$

$$(\sigma_{\mathbf{v}}\sigma_{\mathbf{v}}')C_{2} = C_{2}C_{2} = E$$

$$\sigma_{\mathbf{v}}(\sigma_{\mathbf{v}}'C_{2}) = \sigma_{\mathbf{v}}\sigma_{\mathbf{v}} = E$$

$$(1.17)$$

$$(\sigma_{\mathbf{v}}\sigma_{\mathbf{v}}'C_{2}) = \sigma_{\mathbf{v}}\sigma_{\mathbf{v}} = E$$

$$(1.18)$$

$$(\sigma_{\mathbf{v}}\sigma_{\mathbf{v}}')C_{2} = \sigma_{\mathbf{v}}(\sigma_{\mathbf{v}}'C_{2})$$

$$(1.19)$$

对称操作群 --- 结合律 continue...

• 例 2:

 C_{3v} 点群中, $\sigma_{v}C_{3}\sigma_{v}$ '的乘积符

表1.3 C_{s} 点群的乘法表

合结合律

对称操作群 --- 逆元素

对称操作群中的每一元素,即任一对称操作都具有相应的逆元素,或称逆操作.给定对称操作的逆操作就是指经过另一个对称操作,能够准确地消除给定对称操作的作用。用数学关系表示即为

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

对称操作群 --- 逆元素 continue...

- 反映 σ 的逆操作就是 σ 本身 $\sigma \sigma = \sigma^2 = E$
- 旋转 C_n^m 的逆操作是 C_n^{n-m} ,因为 $C_n^m C_n^{n-m} = C_n^n = E$
- 旋转 反映 S, m 的逆操作与 m 和 n 的奇偶性有关
 - n= 是偶数,不论 M 是偶或奇数,它的逆操作都是 S_n^{n-m}
 - n= 是奇数, m= 偶数,则 $S_n^m = C_n^m$,因而它的逆操作是 C_n^{n-m}
 - n= 是奇数, m= 奇数,则 $S_n^m = C_n^m \sigma$,它的逆操作应为 $C_n^{n-m} \sigma$ 的乘积,且等于 $C_n^{2n-m} \sigma$,因而可写成单一的操作 S_n^{2n-m}

化学中的重要点群

- C_s 点群:
 - 对称元素: **σ**
 - 二阶群 (E, σ)
 - 例:

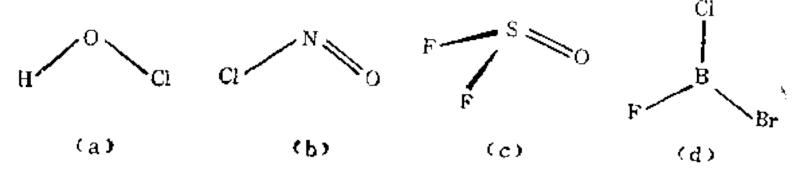
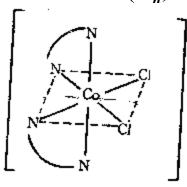


图1.7 若干属 C_s 点群的分子

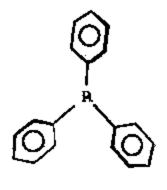
(a) HOCI (b) ONCI (c) OSF₂ (d) BFClBr

• *C*, 点群

- n=1(对称元素:无.一阶群(E) 例:SiFClBrI, OSFCl 等)
- n>1
 - 对称元素:n
 - -n 阶群 $(C_n, C_n^2, C_n^3 ... C_n^{n-1}, C_n^n = E)$



(a)



(h)

 PPh_3 属 C_3 F

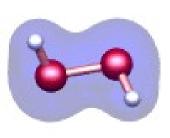


图1.8 若干屬C。点群的分子或离子

(a) 順-Co(en) $_{2}$ Cl₂+(C_{1}) (b) PPh₄(C_{2})

 $H_2O_2(C_2)$

- *C_{nv}* 点群
 - 对称元素:
 - n
 - n \uparrow σ_v $/\sigma_d$
 - 2n 阶群
 - 例:

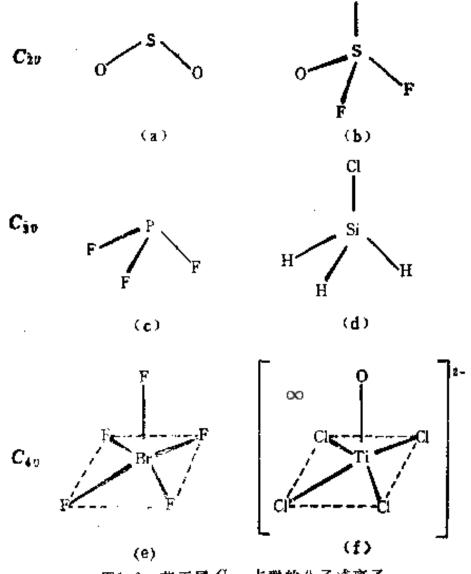
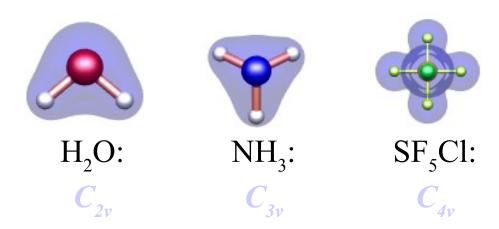


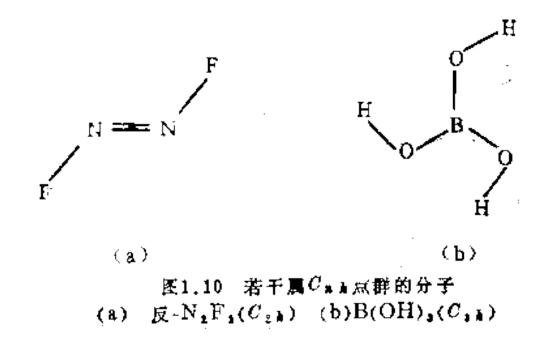
图1.9 若干属 $C_{\bullet \bullet}$ 点群的分子或离子

- (a) SO_2 (b) SO_2F_2 (c) PF_3 (d) SiH_4CI
- (e) BrF。(f)(NEt,)2(TiCl,O) 中的TiCl,O2~

- C_{nv} 点群
 - 例 (more...):



- *C_{nh}* 点群
 - 对称元素:
 - n
 - σ_h
 - 2n 阶群
 - $-C_{1h}=C_{s}$
 - 例:



- *C* , 点群
 - 对称元素:
 - *C* (和键轴方向一致)
 - σ_v (无穷多个,通过键轴的垂直镜面)
 - 例: CO、HCN
 - 无对称中心的线型分子均属 C_{ν} 点群
- **D**_n 点群
 - 对称元素:
 - C_n
 - C_2 (在主轴的垂面方向上)
 - 例: $Co(en)_3^{3+}$ 和 $Cr(C_2O_4)_3^{3-}$
 - 含三个相同双卤配体的六配位化合物均属 D_3 点群

HCN

- **D**_{nh} 点群
 - 对称元素:
 - $\cdot C_n$
 - C_2 (在主轴的垂面方向上)
 - **σ**_h(水平)
 - * 在 D_{nh} 点群中, $(C_2 \sigma_h)$ 的乘积又给出一套垂直镜面 σ_v 或 σ_d 它们包含 C_2 轴.
 - 例: N₂O₄、C₂O₄²-鳳D₂h点群;
 BCl₃、SO₃、NO₃、PCl₅鳳D₅h点群;
 XeF₄、PdCl₄²-、AnF₄-、反-Pt(NH₃)₄Cl₂²+鳳D₄h 点群;
 气态覆盖型(C₅H₅)₂M属D₅h点群;
 (M=Fe、Co、Ni等)
 C₅H₅鳳D₅h点群
 - 各种正棱往体的几何构型也都具有 D_{nh} 对称性.

化学中的 重要点群 continue

 $\begin{array}{c}
O \\
N \\
O
\end{array}$ $\begin{array}{c}
O \\
O \\
O$ $\begin{array}{c}
O \\
O \\
O$

• **D**_{nh} 点 群 - 例:

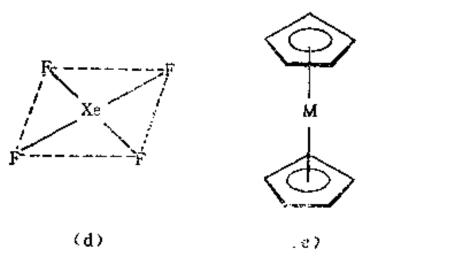


图1.11 若干麗 $D_{*,k}$ 点群的分子或离子
(a) $N_{*}O_{*}(D_{*,k})$ (b) $NO_{*}^{-}(D_{*,k})$ (c) $PCl_{*}(D_{*,k})$ (d) $XeF_{*}(D_{*,k})$ (e) $\{ & (C_{*}H_{*})_{*}M(M=Fo,Co,Ni�)(D_{*,k}) \}$

- **D**_{nd} 点群
 - 对称元素:
 - C_n
 - C_2 (在主轴的垂面方向上)
 - σ_d (一套平分每一对 C_2 轴间夹角的垂直镜面)

- 例:

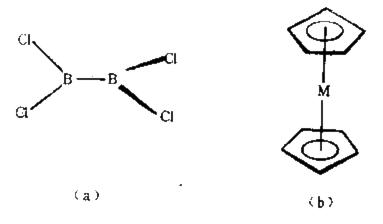
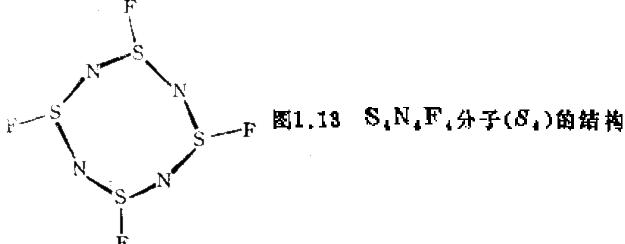


图1、12 若干属 $D_{\pi i}$ 点群的分子
(a) $B_{z}Cl_{z}(D_{s i})$ (b) $(C_{s}H_{s})_{z}M(D_{s i})$

 $\bullet D_h$ 点群 - 对称元素: • *C* (和键轴方向一致) • σ_{ν} (无穷多个,通过键轴的垂直镜面) σ_n (水平镜面) • C, (无穷多个,垂直于C- 例: H2、CO2、XeF2 -有对称中心的线型分子均属 D h

点群

- *S*_n 点群
 - 对称元素:
 - 例:



• T_d 点群

- 对称元素:

- C_3 (4 \uparrow)
- C_2 (3 \uparrow)
- S_4 (3 \uparrow)
- $\sigma_d = (6 \uparrow)_{C_3}$

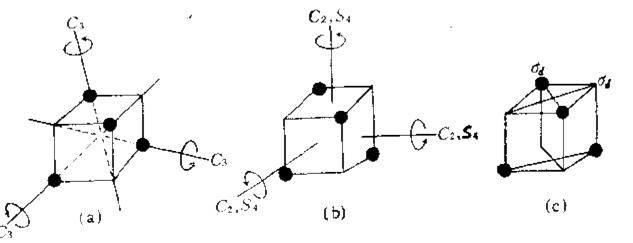


图1.14 T_a 点群的对称元素 (a)4 C_s (图中仅表示出三根) (b)3 C_z , 3 S_4 (c)6 σ_d (图中仅表示出两个)

E, 4C₈, 4C₁, 3C₂, 3S₄, 3S₄, 6σ₄ 对称操作 24 个:

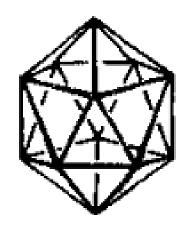
- 例: 正四面体构型的分子或离子
 - CH₄, CCl₄, GeCl₄, ClO₄, Ni(CO)₄

- **O**_h 点群
 - 对称元素:
 - C_4 (3 个,同时又是 S_4 映轴, C_2 轴)
 - C₃ (4个,同时又是S₆映轴)
 - C₂' (6个, 平分对边)
 - σ_d (6 \uparrow)
 - σ_h (3 \uparrow)
 - *i*
 - 例: 正八面体构型的分子或离子
 - UF_6 , SF_6 , $PtCl_6^{2-}$

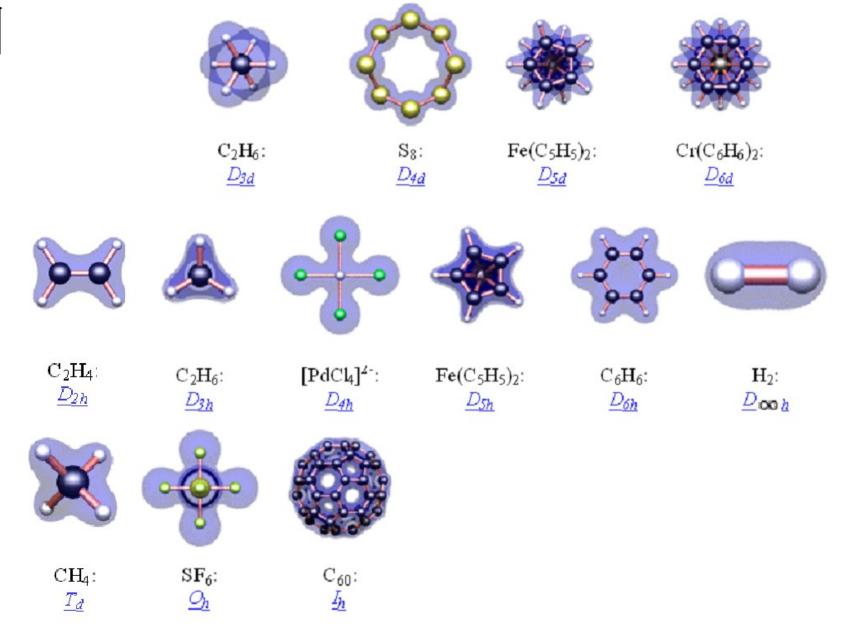
- *I_h* 点群
 - 对称元素:
 - C_5 (6 \uparrow)
 - C_3 (10 \uparrow)
 - C_2 (15 \uparrow)
 - σ_d (15 \uparrow)
 - 共计 120 个对称操作



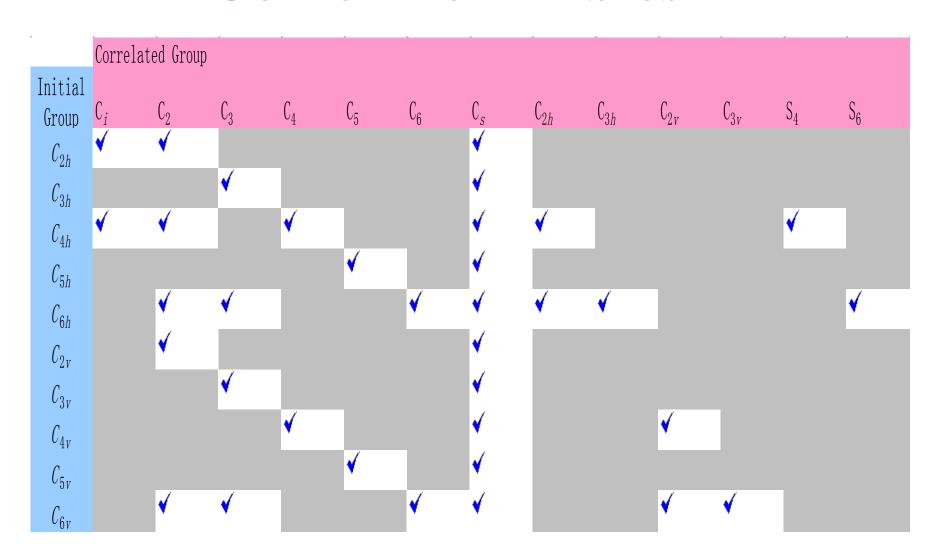
• $B_{12}H_{12}^{2-}$



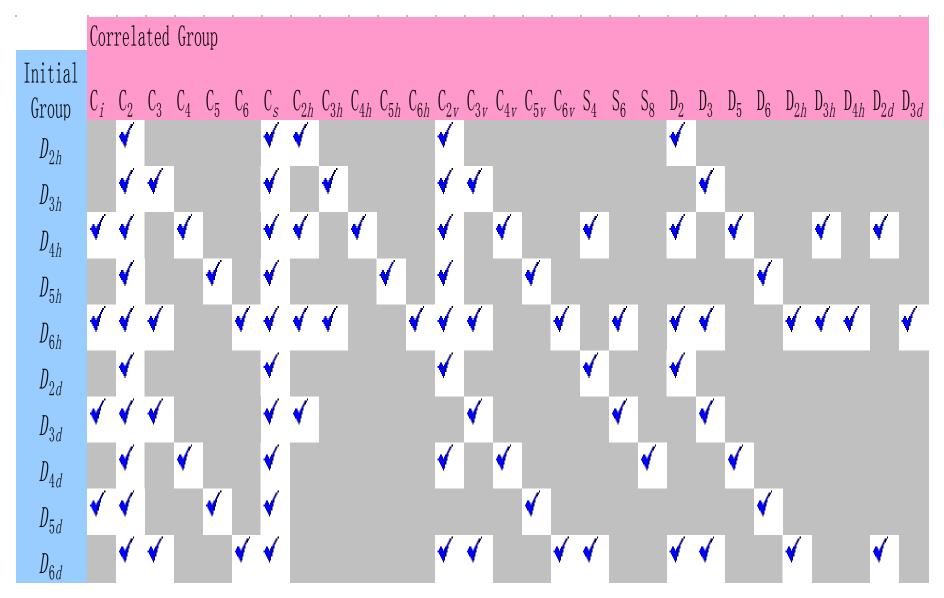
例



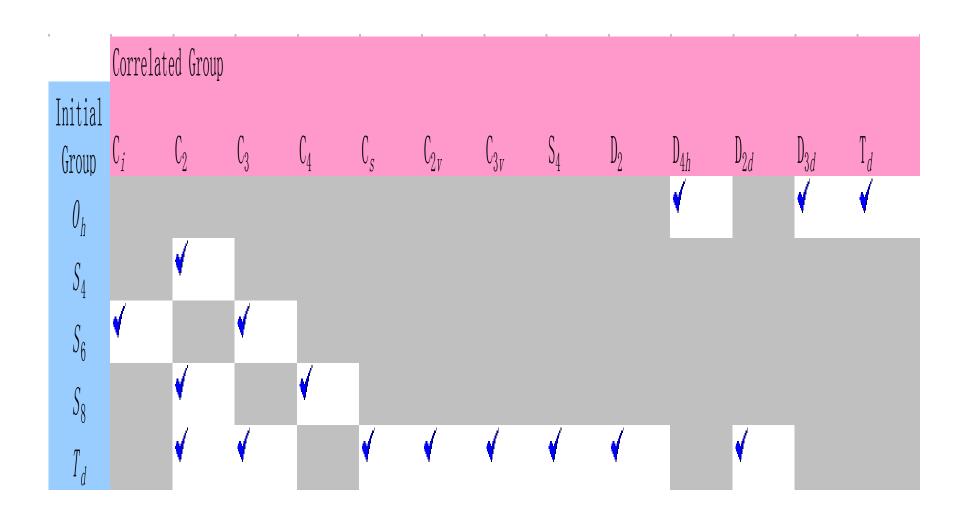
Correlation Tables-1



Correlation Tables-2



Correlation Tables-3



Molecule Linear? or more N C_{uv} N 12 N C5? T_{d} 0, Select C_n with highest n; then, are the nC_2 perpendicular to C_n ? C,? N σ_h ? σ? N N N D_{nd} $n\sigma_d$? Da \mathbb{N} Con σ_h ? N $n\sigma_{v}$? N N S_{2n} S_{2n} ?

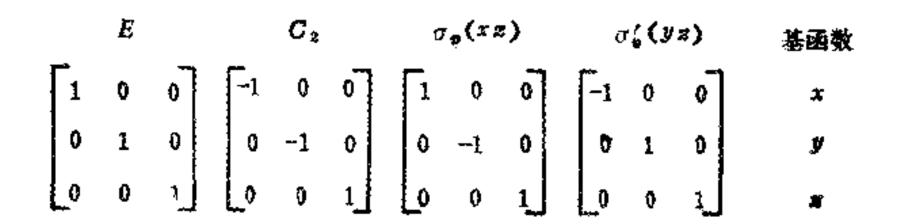
determine the molecular point group.

特征标表 --- 群的表示

- 特征标表 --- 非常重要.
- 群的表示 --- 由一组基函数得到的一组对称操作的表示矩阵也构成群.由这样一组表示矩阵构成的群,称为相应对称操作群的一个矩阵表示,简称**群的表示**.
- 只要正确地写出**点群中每个对称操作**的表示矩阵,就能够得到相应群的矩阵表示.
- 利用空间任意点的坐标,或者选择一定的函数或物理量为基函数,不难得到对称操作的表示矩阵.

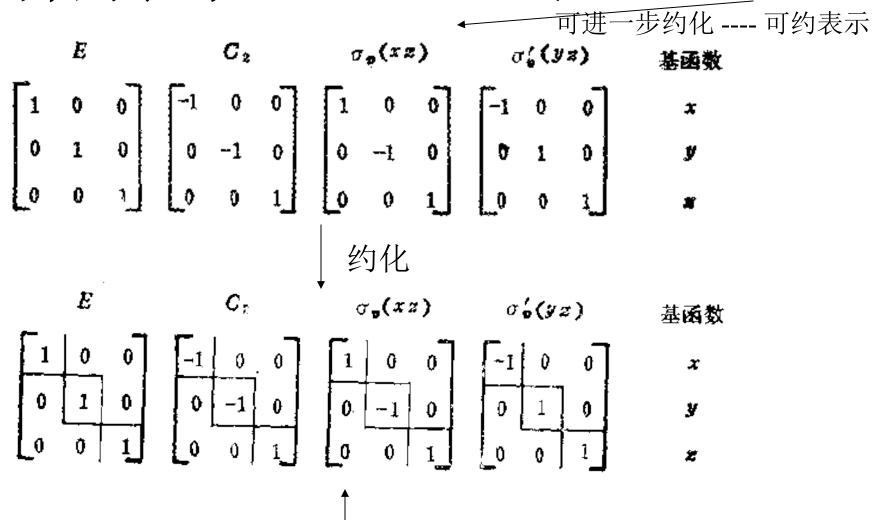
群的表示 --- 例

- C_{2v} 点群 4 个对称操作的表示矩阵
 - 笛卡儿坐标系中,以x、y、z为基函数,相应的表示矩阵分别是:



- 方阵 --- 行和列的数目相等的矩阵
- 对角元素 --- 方阵中位于从左上角到右下角对角线位置上的元素称.
- 特征标 --- 矩阵的对角元素之和.
- 可约表示 (reducible representation) --- 可 进一步约化的表示矩阵.
- 不可约表示 (irreducible representation) ----不可进一步约化的表示矩阵.

群的表示 continue... 除对角元素外,其余元素为零



得一维矩阵,或是[1]或是[-1]且相互独立,分别以 x,y 或 z 为基函数.分属于三个独立的表示.不可进一步约化 ---- 不可约表示

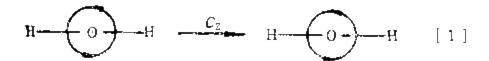
• 短阵的对角元素之和,即不可约表示的特征标分别是:

E	C_{2}	$\sigma_v(xz)$	σ '((yz)	基函数
1	~ [Ì	- 1	x
1	– l	- 1	1	y
1	1	1	1	z

- C_{2v} 点群 4 个对称操作的表示矩阵
 - 以转动向量 R_x 、 R_y 、 R_z 为基函数,对绕 x、y或 z 轴的转动 R_x , R_y , R_z 进行对称操作,若经过一对称操作,绕铀的转动 方向不变,则矩阵 [1] 表示;绕轴的转动方向改变,则用矩阵 [-1] 表示.

[-1] 农尔. - 例:H₂O(C_{2v})

H
O
H
[1]



$$H = O - H = \sigma_{\nu}(xz) = H = I-1$$

$$H = \begin{pmatrix} 0 \end{pmatrix} H = \begin{pmatrix} \sigma_{\sigma}'(yz) \end{pmatrix} H = \begin{pmatrix} 0 \end{pmatrix} H = \begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$$

图1、15 在C:o点薛对称操作作用下B2的变换

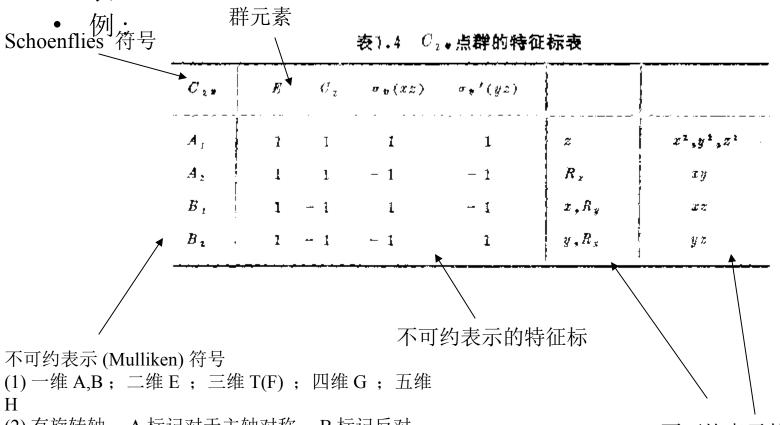
• 在 C_{2v} 点群对称操作的作用下, R_{x} , R_{y} , R_{z} 的变换也构成三个不可约表示.以 R_{x} , R_{y} , R_{z} 为基函数所得到的不可约表示分别和以 x, y, z 为基函数所得到的结果一致.

\boldsymbol{E}	C_{2}	$\sigma_{v}{'}(xz)$	$\sigma_{v}{'}(yz)$	基函数
1	- 1	- !	1	R_x
1	- 1	1	- 1	R_y
1	1	- 1	- 1	R_{z}

一个群可以有无穷多个可约表示,但数学上可以证明不可约表示的数目只有有限的几个,而恰恰是不可约表示具有特殊重要的意义.

特征标表

• 特征标表 --- 将点群所有不可约表示的特征标列表, 称为特征标表.



(2) 有旋转轴, A 标记对于主轴对称, B 标记反对称。没有旋转轴, 都用 A 标记.

- (3)下标"1"表示对于垂直于主轴的C2轴对称,
- "2"表示反对称. 若无 C2, 则指相对于 ov 对称与否.
- (4) 上标一撇表示对于 oh 对称,两撇表示是反对称.
- (5) 下标"g"表示对于对称中心对称, "u"表示是

不可约表示的基函数

特征标表

同光元麦

• 同类元素:若 A, B, C 为群的元素 . 当有关系式 $BAB^{-1}=C$

成立时,称A和C是群的类元素。

• 同类对称操作是对称元素取向不同的相同的操作.

'		į	复1.5 C	。,点群的特征标表	;
C	E	20',	300	<u> </u> 	
4,	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{z}	1	1	- 1	Rz	Ĺ
F	2	~ i	0 -	$(x,y)(R_x,R_y)$	$((x^2-y^2,xy)(xz,yz)$

群的不可约表示和特征标规则

1. 群的不可约表示维数平方和等于群的阶

$$\sum_{\mathbf{r}} l_{\mathbf{r}}^{2} = l_{1}^{2} + l_{2}^{2} + l_{3}^{2} + \cdots = h \tag{1.23}$$

对 v 的求和遍及该群所有的不可约表示.

例 1: C_{2v} 点群的四个不可约表示均为一维,阶为 4,即;

	$C_{2\nu}$	Ε	C_2	σ_v (xz)	(yz)
_	A_1	1	1	1	1
,	A_2	1	1	-1	-1
	B_1	1	-1	1	-1
	B_2	1	-1	-1	1

$$1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4 = h$$
 (1.24)

例 2: C_{3v} 点群的三个不可约表示中,两个一维,一个二维,阶为

6,
$$\mathbb{P}$$
; $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6 = h$ (1.25)

2. 群的不可约表示的数目等于群中类的数.

例 1: C2v 点群有四类群元素,因而有四个不可约表示.

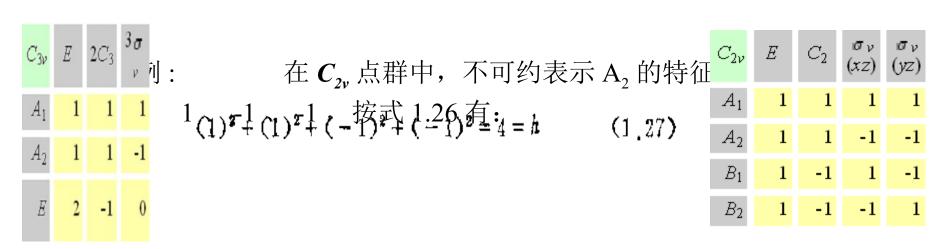
例 2: C3v 点群的群元素分成三类. 因而必须有三个不可

$C_{2\nu}$	Ε	C_2	σ _ν (xz)	σ _ν (yz)			$C_{3\nu}$	E	2C ₃	3σ ν		
A_1	1	1	1	1	Z	x^2, y^2, z^2	A_1	1	1	1	Z	x^2+y^2 , z^2
A_2	1	1	-1	-1	I_{z}	xy	A_2	1	1	-1	$I_{\rm Z}$	
B_1	1	-1	1	-1	x, I_y	XZ	77	2	,	0	() (T T)	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$
B_2	1	-1	-1	1	y, I_x	yz	E	2	-1	0	$(x, y), (I_x, I_y)$	yz)

3. 群的不可约表示特征标的平方和等于群的阶.

$$\mathbb{H}: \sum_{R} \left[\chi^*(R)\right]^2 = h \tag{1.26}$$

式中 $x^{v}(R)$ 为第v个不可约表示对应于对称操作R的特征标.对R的求和遍及该群**所有的对称操作**



4. 群的两个不可约表示的特征标满足正交关系.

当群的不可约表示的特征标包括虚数或复数时,式 1. 29 左端的一个因子必须取共轭复数,式中 $x^{u*}(R)$ 即为 $x^{u}(R)$ 的共扼复数.

例: C_{2v} 点群中 B_1 和 B_2 两个不可约表示满足式1. 29的正交关系,即: (1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1)+(-1)(1) = 0 (1. 30)

C_{3v}	Ε	2C ₃	3 or v
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
Ε	2	-1	0

5. 属于同一类的对称操作具有相同的特征标.

按照上述五条规则, C_2 。和 C_3 。点群的不可 约 表 示的特征标表必然为以下的形式。

		$C_{\imath \imath \sharp}$	群				☑₃•点群 	
,	E	C ,	σ,	a/ 6		E	20,	3 0 5
		1		1	r:	<u> </u>	1	1
Γ^2	1	- 1	- 1	1				1
Γ 8	1	- 1	1	- 1	Γ^2	1	I	1
Γ4		1		- 1	Γ3	2	- 1	Q

可约表示的分解

• 可约表示可以分解为组成它的一系列不可约表示. 根据前述规则导出的分解公式:

$$n(\Gamma^*) = \frac{1}{h} \sum_{i} h_i \chi_i^* \chi_i \qquad (1.32)$$

其中: $n(\Gamma')$ 为第 v 个不可约表示在可约表示中出现的次数;h 为群的阶; h_i 第 i 类对称操作数; x_i'' 为第 v 个不可约表示对应于第 i 类对称操作的特征标, $x_i''^*$ 为 x_i'' 的共轭复数, x_i 为可约表示对应于第 i 类对称操作的特征标. 上式对 i 的求和遍及所有的对称操作类.

可约表示的分解 --- 例

• 例:若以 x, y, z 为基函数, C_{2v} 点群的四个对称操作可用一组三维矩阵来表示,这一组表示矩阵构成群的一个可约表示,而矩阵的对角元素之和为可约表示 (x,y,z)的特征标. 因此,可将可约表示分解为组成它的不可约表示;

C, w	<i>E</i>	C 2	• •	Ø' 0	
A_{i}	Ţ	1	1	1	z
A_{z}	1	į	+ 1	- 1	R_{π}
B_{i}	1	- I	1	- 1	x, R
В,	1	- 1	-1	1	y , R_x
$\Gamma_{(x \in Y^{*z})}$	3	- 1	1	1	
E	C	2 1	σ _p (xz)	σ ζ (У π)	基函数
1 0 0	<u>-1</u> 0	0 1	0 0	-1 0 O	*
0 1 0	0 -1	1 0 0	-1 O	0 1 0	y

可约表示的分解 --- 例

continue...

$$A_1 = \frac{1}{4} \left[(1)(1)(3) + (1)(1)(-1) + (1)(1)(1) + (1)(1)(1) \right] = 1$$

$$A_{2} = \frac{1}{4} [(1)(1)(3) + (1)(1)(-1) + (1)(-1)(1)$$

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

$$B_1 = \frac{1}{4} [(1)(1)(3) + (1)(-1)(-1) + (1)(1)(1)$$
$$+ (1)(-1)(1)] = 1$$

$$B_{2} = \frac{1}{4} [(1)(1)(3) + (1)(-1)(-1) + (1)(-1)(1)$$

$$+(1)(1)(1)]=1$$

$$\Gamma_{(x,y,z)} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$(z) (x) (y)$$

可见,可约表示
$$\Gamma_{(x,y,z)}$$
包括 A_1 、 B_1 和 B_2 三个不可约表示。

$$n(\Gamma^*) = \frac{1}{h} \sum_i h_i \chi_i^{**} \chi_i$$

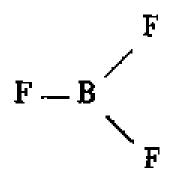
群论在无机化学中的应用 --- 例

- 应用基础:分子、轨道以及分子的振动模式等的对称性.
 - 可描述有限分子不同的对称性.
 - 可对分子的立体构型进行分类.
 - 可描述轨道特性.
 - 可描述分子的振动模式
 - 可预示振动光谱中可能出现的简正振动的谱带数.

群论在无机化学中的应用 --- 例

- 例 1: AB_n 型分子的 σ 杂化轨道
 - 分子或离子:BF3,SO3,SF4,XeF4...
 - 单核的配合物或配离子…
 - ?: 原子 A 以哪些原于轨道组成等价的 σ 杂化轨道的集合
- 特征标等于在该操作的作用下,不发生位移的向量数.用化学的语言可表述为:特征标等于在该对称操作的作用下,不动的化学键数.
 - *这样得列的一组特征标是可约表示的特征标.

• 几何构型: 平面三角形



• 点群: D_{3h}

 $E=2C_3=3C_2=\sigma_k=2S_3=3\sigma_0$

- $oldsymbol{D}_{3h}$ $oldsymbol{E}$ 2 $oldsymbol{C}_3$ 3 $oldsymbol{C}_2$ $oldsymbol{\sigma}_k$ 2 $oldsymbol{S}_3$ 3 $oldsymbol{\sigma}_{\mathfrak{G}}$ - E作用下,三个B-F键不动 因而 x(E) = 3-C,作用下,所有的键互换位置 因而 $x(C_3) = 0$ $-C_2$ 作用下,仅一个B-F键不动 因而 $x(C_2) = 1$ - 类似地 $x(\boldsymbol{\sigma}_h) = 3$, $x(\boldsymbol{S}_3) = 0$, $x(\boldsymbol{\sigma}_v) = 1$
- 得可约表示的特征标:3 0 1 3 0 1

例 1 --- BF₃

Dak	E	$2C_3$	$3C_{z}$	er j	28,	30 0		
A' ₁	1	1	1	1	1	1	Ţ · · · · · · · · · · · · · · · ·	$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	- 1	1	1	1	Rz	
E'	2	- 1	0	2	- 1	0	(x,y)	$(x^2 \rightarrow y^2, xy)$
A #	; 1	1	1	- 1	- 1	1		
A * 2	1	1	- 1	- 1	- 1	1	z	
E*	2	- 1	0	- 2	1	a	(R_x, R_y)	(xz,yz)
r _e	3	0	1	3	0	1	j	<u></u>

将可约表示 Γ 。按式1.32 进行分解,使可得到如下的结果

$$n(A'_1) = \frac{1}{12} [(1)(1)(3) + 0 + (3)(1)(1) + (1)(1)(3) + 0 + (3)(1)(1)] = 1$$

$$n(A_2') = \frac{1}{12} [(1)(1)(3) \pm 0 \pm (3)(-1)(1) \pm (1)(1)(3)$$
$$\pm 0 + (3)(-1)(1)] = 0$$

$$n(E') = \frac{1}{12} [(1)(2)(3) + 0 + 0 + (1)(2)(3) + 0 + 0] = 1$$

$$n(A_1'') = \frac{1}{12}[(1)(1)(3) + 0 + (3)(1)(1) + (1)(-1)(3) + 0 + (3)(-1)(1)] = 0$$

$$n(A_2'') = \frac{1}{12} [(1)(1)(3) + 0 + (3)(-1)(1) + (1)(-1)(3) + 0 + (3)(1)(1)] = 0$$

$$n(E'') = \frac{1}{12} [(1)(2)(3) + 0 + 0 + (1)(-2)(3) + 0 + 0] = 0$$

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

	D_{sh}	E	$2C_3$	$\mathfrak{z}C_{\mathbf{z}}$	σ_{k}	2 <i>S</i> ,	300		
	A' ₁	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z_{-}^2$
	A_2'	1	1	- 1	1	1	 1	R_x	
	E'	2	-1	0	2	- 1	0	(x,y)	(x^2-y^2,xy)
	A_{1}^{μ}	1	1	1	- 1	- 1	1		
:	A * 2	1	1	- 1	- 1	- 1	1	z	
	E*	2	- 1	Ō	- 2	1	0	(R_x, R_y)	(<i>xz</i> , <i>yz</i>)
_	Γ,	3	0	1	3	0	1	j	

$$n(\Gamma^*) = \frac{1}{h} \sum_{i} h_i \chi_i^* \chi_i^*$$

D_{3h}	E	σh	$2C_3$	2S3	$3C_2$	3100 V		
572		- 72				ν		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^{2}+y^{2}, z^{2}$
A_2'	1	1	1	1	-1	-1	I_{Z}	
E'	2	2	-1	-1	0	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	
$E^{\prime\prime}$	2	-2	-1	1	0	0	(I_x, I_y)	(xz, yz)

从对称性考虑,这一组σ杂化轨道有几种可能的组合,即

$$(s, p_x, p_y), (s, d_{xy}, d_{x^2-y^2}), (d_{z^2}, p_x, p_y)$$

或

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

亦即

$$sp^2$$
, sd^2 , dp^2

烖

$$d^3$$

但是,从能量上考虑,对 BF_8 分子中硼原子上最合理的杂化轨道 显然是 sp^2 ,其中参与杂化的两个 p 轨道是 p_x 和 p_y .

例 2 --- 分子的振动

- 简正振动的数目和对称类型
- 分子的简正振动数:
 - 每个原子的运动自由度: 3
 - 分子(n个原子)自由度: 3n.
 - 在这 3n 个自由度中
 - 三个自由度属于整个分子朝三度空间的三个方向,如以笛卡尔坐标表示,则为x、y和s方向作平移运动;
 - 三个自由度属于所有质子一齐绕 x 、 y 或 z 轴作转动运动.
 - 振动自由度: 3n-6
 - 对于线型分子,由于分子只能绕垂直于键轴方向的两根轴中的任一根转动,而不能绕键轴本身转动,因此,线型分子具有(3n—5)个简正振动方式.

例 2 --- 分子的振动

- SO₂(AB₂) 分子
 - 按照 (3n-6) 规则, 共 3x3-6 = 3 个简正振动.

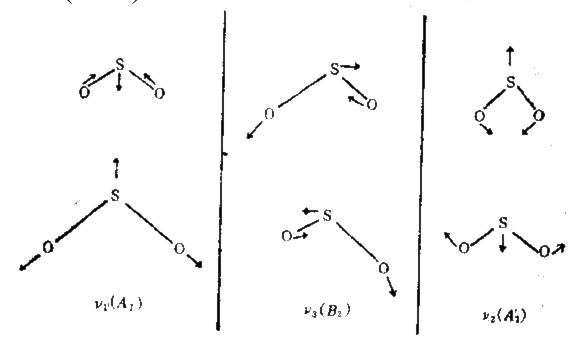
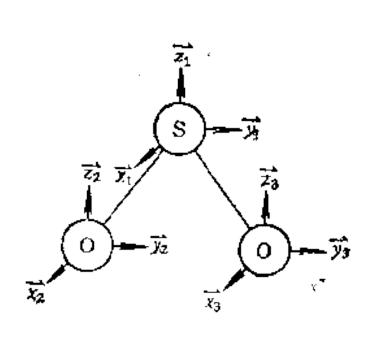


图1,16 SO,分子的三种简正报动模式

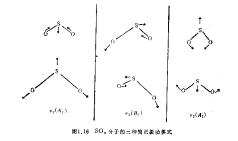
* v_1 和 v_3 为伸缩振动, v_2 为弯曲振动.

分子的振动 --- SO₂



• 表示原子瞬间位移的向量 ,可以看成是一组三个向 量合成的结果. 在构成分 子的每个原子上附加一个 独立的以该原子为原点的 笛卡尔坐标系,同时,所 有的 $x \times y$ 和 z 轴分 别相互平行,而且在每一 个小坐标系中,沿着 x、y和 z 轴各取一单 位向量. 这样, 便可用沿 x_i 、 y_i 和 z_i 方向的向量 之和来表示第 i 个原子 的位移向量.

分子的振动 --- SO₂



- 每一种简正振动模式都具有一定的对称性质, 即属于一定的对称类型,它们可以用不可约表 示的符号加以标记.
- SO_2 三种简正振动模式所属的不可约表示为 $v_1(A_1), v_2(A_1), v_3(B_2)$
 - 表示 v_1 和 v_2 的一组向量,在 C_{2v} 点群全部对称操作的作用下是不变的,因此,它们属于 A_1 表示.
 - 表示 v_3 的一组向量,对 E 和 σ_v , 对称操作是不 变的,但对 C_2 和 σ_v 对称操作却发生了方向倒转 的变化,即

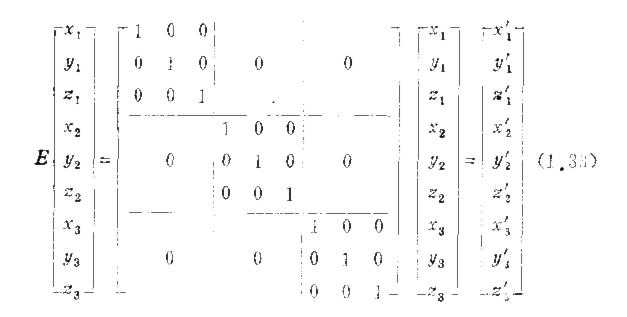
$$x(C_2) = -1, x(\sigma_v) = -1$$

因而它属于 B_2 表示.

\neg	<u> </u>	 	<u> </u>	
$C_{2\nu}$	Ε	C_2	σ_{v} (xz)	σ _ν (yz)
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

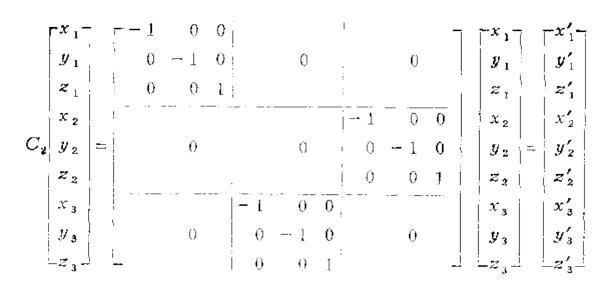
分子的 振动 ---

主对和操作 E 和 $\sigma_{v}'(yz)$ 的 作用下,SO2 分子中所有的 原子均保持不 变; 在 C2 和 $\sigma_{v}(xz)$ 的作用 下,只有硫原 子保持不变, 两个氧原子则 交换位置. 相 应对称操作作 用的结果表示 为:



分子的 振动

- \mathbf{S} \mathbf{A} $\mathbf{\sigma}$ \mathbf{A} \mathbf{A}
- 规则 --- 可约表 示的特征标等于 在该对称操作的 作用下,不动的 原子数乘以各对 称操作对特征标 的贡献.



(1,35)

(1.36)

分子的振动 --- SO₂

表1.6 若干对称操作对特征标的贡献

对称操作	对特征标的贡献	对称操作	对特征标的贡献
E	3	i	- 3
C_{3}	- 1	σ	1
C ,	0	\mathcal{S}_{3}	- 2
C_4	1	8.	- 1

• 对特征标的贡献 --- 对称操作表示矩阵的对角元素之和

•

$$n(\Gamma^*) = \frac{1}{h} \sum_{i} h_i \chi_i^{**} \chi_i$$

$C_{2\nu}$	Ε	C_2	σ _ν (xz)	σ _ν (yz)
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

• 按照上述规则来处理 SO, 分子, 并得出简正振动的数

$C_{ _{\mathbf{Z}} _{\mathbf{B}}}$	ļ.	E	C_{2}	ø g (\$ Z)	$\sigma'_{\bullet}(yz)$
不动的原子数	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3	1	1	3
对特征标的贡献	:	3	- 1	1	1
	-· · , ·- 	9	- 1	1	3

将所有运动的可约表示按式1,32分解后,便可得到:

$$\Gamma$$
所有运动 = Γ 平动 + Γ 振动 + Γ 转动 = $3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$

分子的振动 --- SO₂

• 在 SO_2 所有运动的九个自由度中,包括三个平动和三个转动白由度,必须从中减去 . 三个平动的自由度对应于基函数 $x \times y$ 和 z 的不可约表示,即 $B_1 \times B_2$ 和 A_1 ; 三个转动的自由度对应于基函数 $R_x \times R_y$ 相 R_z 的不可约表示,即 $B_2 \times B_1$ 和 A_2 (参见 C_{2v} 点群的特征标表). 减去后便得到振动自由度;

$$\Gamma_{$$
援动 = $2A_1 + B_2$

• SO_2 的简正振动数为三,它们对应于 A_1 和 B_2 不可约表示的对称性,此与图 1. 16 的分析一致.

- 分子的振动跃迁通常用红外和 Raman 光谱来研究.
- 谱带的强度由分子在两个能级间的跃迁几率所决定.
- 红外光谱 --- 使分子的偶极矩发生变化的振动才能吸收 红外辐射并导致从振动基态到激发态的跃迁.
- 偶极矩矢量的分量可用笛卡尔坐标的 x 、 y 、 z 来表示.
- 因此,若分子的简正振动模式和x、y、z中的任何 一个或几个有相同的不可约表示,则为红外活性的, 才能在红外光谱中出现吸收带.

• Raman 光谱 --- 考虑极化率的变化.按照选律,只有那些使分子的极化率发生变化的振动,才是允许的跃迂.

• Raman 光谱的选律:只有当分子的简正振动方式和 xy、 xz、 yz、 x²、 y²、 z²、 x²- y²等中的一个或几个属于相同的不可约表示,才是 Raman 活性的,换句话说,才能在 Raman 光谱中出现谱带.

- 由于 IR 和 Raman 光谱的选律不同,因此,某些在 IR 中是选律禁阻的跃迁,在 Raman 中却是允许的,反之亦然,因而在研究分子震动光谱时,这两种波谱技术可以互相补充.
- 若某一简正振动既是 IR 又是 Raman 活性的,则它们的 频率数值必定是相同或接近相同的.
- 由此,从对称性考虑,对照特征标表,可以预示在 IR 或 Raman 光谱中可能出现的对应于简正振动模式的谱带数.

- 例:SO₂. 对照 C_{2v} 点群的特征标表,可以发现
 :
 - $-A_1$ 和 z, x^2 , y^2 , z^2 的不可约表示相同.
 - -B₂和 y, yz 的不可约表示相同.
 - - (R)

- 结论:SO。的三种简正振动都能通过激发跃迁在IR

表1.7 SO₂的红外光谱数据

• 实验:

频率/em ⁻¹	强 度	振动模式
519	强	2 ح
6 06	薱	71-P1
1151	很强	٠,
1361	很强	, v ,
1871	很弱	, + r3
2305	弱	2 × 1
2499	中等	 *1 + *3

- v_1, v_2 和 v_3 分别表示三种简正振动从基态到第一激发态的跃迁频率(基频);
- (v_i+v_j) 表示两种筒正振动的激发同时发生的频率 (和频)
- $(v_i v_j)$ 表示从一种简正振动的第一激发态列另一种简正振动的第一激发态的跃迁频率 (差频)
- nv 则为基态到第 n 激发态的跃迁频率 (倍频)
- 和简正振动的基频跃迁相比,后三种情况的跃迁几率是很小的,因而吸收带的强度一般较弱或很弱. 因此,从强度上仍可和选作允许的基频吸收带加以区分.

• 注意: SO₂ 的三种简正振动模式同是 IR 和 Raman 活性的,但这种情况并不带有普遍意义. 有些分子,某些简正振动并不是 IR 或 Raman 活性的.

- 用群论的方法来得到所有伸缩和弯曲简正振动的数目 ,以及预示在 IR 和 Raman 光谱中可能出现的谱带的数 目. 归纳起来可分以下几个步骤进行:
- (1) 确定分子所属的点群.
- (2) 确定可约表示 $\Gamma_{\text{所有运动}}$ 的特征标,即在对称操作的作用下,不动的原子数乘以该对称操作对待征标的贡献.
- (3) 将可约表示分解为不可约表示.
- (4) 从不可约表示中,减去三个平动和三个转动自由度对应的表示,得到简正振动的不可约表示.
- (5) 根据特征标表确定 IR 和 Raman 活性的简正振动.

- 若仅欲得到有关分子伸缩(简正)振动的信息,而把弯曲(简正)振动排除在外,则步骤可大大地简化.在这种情况下,伸缩振动可约表示的特征标,可按类似于 AB 型分子 杂化轨道组分的办法求得.即特征标等于在对称操作的作用下,不动的化学键数.
- 考察 SO₂ 分子的伸缩振动,则;

$C_{2}\mathfrak{v}$	Е	C ,	σ _p	σ′ *	·
「S-O (他缩)	2	0	Ď	2	
3-3 (1 1)		$A_1 + B$	 2		
		IR) (II R) (R			

• 于是,立即得到与前相同的结论,即 SO_2 有两种伸缩简正振动,对应于图 1.16 中的 v1(A1) 和 v3(B2) ,而且它们都是 IR 和 Raman 活性的 .

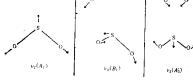


图1,16 SO,分子的三种简正振动模式

分子的结构

- 分子结构测定
 - 首选衍射技术
 - 波谱法
- 波谱法例:以红外光谱研究四氟化硫结构
 - SF₄分子有三种可能的结构:正四面体、变形四面体或马鞍形
 - ,它们分属 T_d 、 C_{3v} 或 C_{2v} 点群

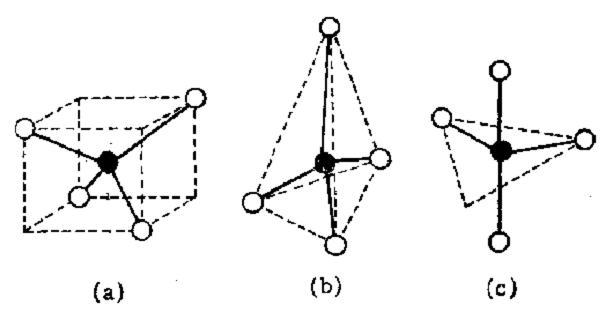


图1.17 SF、分子三种可能的结构
(a) 正四面体(T_d) (b) 变形四面体(C_{ab}) (c) 马鞍形(C_{ab})

SF』结构

理论:

正四面体 ---IR 谱图上仅出现 两个简正振动 基频吸收带 $(2T_2)$;

变形四面体 ---六个简正振动 基频吸收带 (3A₁和3E);

马鞍形 --- 八个 筒正振动基频 吸收带 (1A 2B 和

 L_{a} 点群。

Te	, E	80,	3 <i>C</i> 2	68.	604
不动的原子数	5	2	1	3.	3
对特征标的贡献	3	0	- 1	- 1 .	1
厂所有运动	15	0	- 1	- 1	3
	厂所有运动 Γυαι → A	-	-	3T ₂	
	$\Gamma_{KN} = A$	-	2T ₂ [R)		

Can 点群:

C 3 .	\boldsymbol{E}	2C *	30.
不动的原子数	5	2	3
对特征标的贡献	3	o	1
厂 所有运动	15	0	3

 $\Gamma_{22} \approx 3A_1 + 3E$ (IR) (IR)

020	E	C 2	σø	σ',
不劲的原子数	5	1	3	3
对特征标的贡献	3	- 1	1	1
7 所有运动	15	- 1	3	3

 $\Gamma_{\text{所有透劲}} = 4A_1 + A_2 + 5E$

 Γ 所有运动 = $5A_1 + 2A_2 + 4B_3 + 4B_4$ Γ 振动 = $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ (IR) (IR) (IR)

SF₄结构

实验 --- 至少有五个强度中等以上的简正振动基频吸收带 (表). 因此,排除了正四面体构型的可能性. 至于 SF₄ 究竟是变形四面体还是马鞍形,无法单从 IR 数据加以区分.

表1.8 SF 紅外光谱的简正振动数据

頻率/cm ⁻¹	强 度	简正振动方式	
463	很 弱	ν _ε	
532	選	p	
5 57	中 義	P ₂	
715	中 等	ν ₂ (?)	
728	很 强	v ₈	
867	很 强	p ₀	
889	復 强	y 1	

SF₄结构

- 吸收带形状的分折
 - - PQR
 - **PQ**R
 - PR
 - PQQR

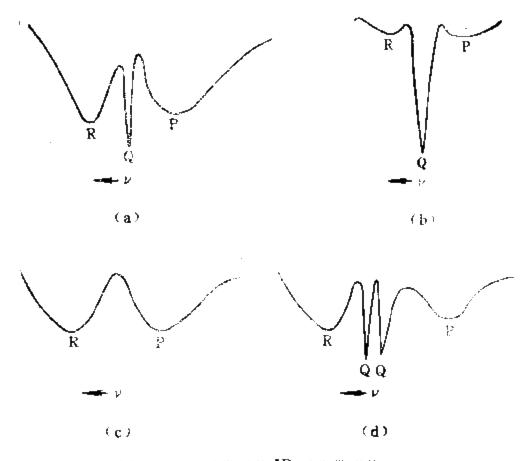


图 1.18 四秒类型的 IR 吸收带形状

- (a) PQR
- (b) P**Q**R
- (c) PR
- (d) PQQR

SF₄结构

• SF₄分子的气相 IR 图中,主要的吸收带之一 (v_8 728cm⁻¹) 具有 PQQR 的形状. 该形状的吸收带只有 C_{2v} 对称性的结构才有可能. 从而可判断: SF₄分于属于 C_{2v} 点群,具有马鞍形的几何构型.

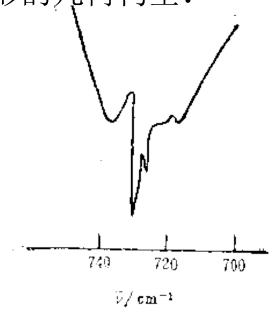


图1.19 SF₄(g)的局部 IR 谱图