

$$D_c = j + \sum_{i=1}^j \frac{LE_i}{-LE_i + 1}, \quad (8)$$

式中  $j$  满足下列条件:

$$LE_1 \geq LE_2 \geq \dots \geq LE_j \geq 0 \\ \geq LE_{j+1} \geq \dots \geq LE_N. \quad (9)$$

如果上式包含等于零的  $LE$ , 则  $j$  中还应该加上这些等于零的  $LE$  的个数.

### 参 考 文 献

- [1] E. N. Lorenz, *J. Atmos. Sci.*, **20**(1963), 130.  
 [2] T. Kapitaniak, *Chaos in Systems with Noise*, World Scientific, Singapore, (1990).  
 [3] M. Marek, I. Schreiber, *Chaotic Behaviour of Deterministic Dissipative Systems*, Cambridge University Press, (1991).  
 [4] A. V. Holden (ed), *Chaos*, Manchester University Press, (1986).  
 [5] S. N. Rasband, *Chaotic Dynamics of Nonlinear Systems*, eds. John Wiley & Sons, New York, (1990).  
 [6] E. Infeld, G. Rowlands, *Nonlinear Waves, Solitons and Chaos*, Cambridge University Press, (1990).  
 [7] A. J. Lichtenberg, M. A. Lieberman, *Regular and Stochastic Motion*, Springer-Verlag, New York, (1983).  
 [8] R. Z. Sagdeev, D. A. Usikov, G. M. Zaslavsky, *Nonlinear Physics, From the Pendulum to Turbulence and Chaos*, Harwood Academic Publishers, (1988).  
 [9] L. Cesari, *Asymptotic Behaviour and Stability Problems in Ordinary Differential Equations*, Springer, (1959).  
 [10] V. L. Oseledec, *Trans. Moscow Soc.*, **19**(1968), 197.  
 [11] M. Henon and C. Heiles, *Astron. J.*, **69**(1964), 73.  
 [12] B. V. Chirikov, *Phys. Reports*, **52**(1979), 263.  
 [13] J. Ford, *The Statistical Mechanics of Classical Analytic Dynamics*, in *Fundamental Problems in Statistical Mechanics*, North-Holland, Amsterdam, (1985).  
 [14] A. Wolf, *Quantifying Chaos with Lyapunov Exponents*, in *Chaos*, ed. A. V. Holden, MUP, Manchester, (1986).

## $I_h$ 点群及其在分子振动谱分析中的应用\*

姜宗福 杨丽佳

(国防科技大学应用物理系, 长沙 410073)

**摘 要** 系统介绍了  $I_h$  点群的对称操作、类和不可约特征标表, 给出了  $I_h$  群及其主要子群的相  
关系表. 应用  $I_h$  群对  $H_{13}$ ,  $C_{20}H_{20}$  和  $C_{60}$  分子振动谱的红外活性和拉曼活性进行了分析.

**关键词**  $I_h$  群, 振动谱分析, 原子团簇

在三维欧拉空间的有限点群中,  $I_h$  群是具有最高对称性的群. 它有 120 个对称操作, 其中包含了 6 个五度轴. 由于在晶体点群中不存在五度轴, 所以它没有  $I_h$  群. 而在分子物理中除了极少数分子 ( $B_{12}H_{12}^{-2}$  和  $C_{20}H_{20}^{[1-2]}$ ) 之外, 一般分子都不具有  $I_h$  对称性. 所以在一般有关群论在物理化学中应用的著作中很少介绍到  $I_h$  群. 自从准晶被发现, 特别是近年来在团簇物理研究中发现许多原子团簇, 如其典型代表  $C_{60}^{[3]}$ , 具有  $I_h$  群对称性之后<sup>[4,5]</sup>, 人们开始越来越关注  $I_h$  群的应用<sup>[6]</sup>.

本文将对  $I_h$  群的操作元、类的构造及特征标表作系统的介绍. 应用  $I_h$  群对  $H_{13}$ ,  $C_{20}H_{20}$  和

$C_{60}$  等具有代表性的原子团簇的振动谱进行分析.

### 1 $I_h$ 点群

$I_h$  群可以是 1 个由正五边形构成的正十二面体群, 或是由正三角形构成的正二十面体群. 正二十面体有 12 个顶点, 20 个正三角面, 30 个棱. 每一对顶点的连线为 1 个五度轴  $C_5$ , 共有 6 个五度轴, 产生 24 个  $C_5^k$  ( $k=1, 2, 3, 4$ ) 操作元; 每一对三角形的中心连线为 1 个三度轴

\* 1995年1月23日收到初稿, 1995年5月2日收到修改稿.

$C_3$ , 共有10个三度轴, 产生20个  $C_3^k (k=1, 2)$  操作元, 每一对棱的中点的连线为1个二度轴  $C_2$ , 共有15个二度轴, 即有15个  $C_2$  操作元. 所有这些转动操作元加上恒等元  $E$ , 共60个元素构成正二十面体的纯转动群  $I$ .  $I$  群中的60个群元可分为如下五类:

$$I: E; 6(C_3^1, C_3^2); 6(C_3^2, C_3^3); 10(C_3^1, C_3^2); 15(C_2).$$

$I$  群有1个一维, 2个三维, 1个四维和1个五维共5个不可约表示.  $I_h$  群是群  $I$  与反演群  $C_i$  的直积, 它包含120个群元, 这些群元可分为10类, 如表1所示, 表中双线左侧是群  $I$  的元素和类. 表2给出了  $I_h$  群的不可约表示的特征标表, 表中左上角方框表示的是群  $I$  的特征标表.

表1  $I_h$  群的群元及其类别(表中  $C_R$  表示操作元  $C_3$  和  $C_3^2$  组成的类,  $C_{R^2}$  表示所有的  $C_3^2$  和  $C_3$  组成的类,  $C_r$  为所有  $C_3$  和  $C_3^2$  组成的类,  $C_i$  为所有的  $C_2$  组成的类).

$C_1$	$C_R$	$C_{R^2}$	$C_r$	$C_i$	$i$	$C_p$	$C_{p^2}$	$C_\gamma$	$C_\sigma$
$E$	$R_1 R_1^\dagger$	$R_2^\dagger R_2^\dagger$	$r_1 r_1^\dagger$	$i_1 i_{11}$	$i$	$iR_1 iR_1^\dagger$	$iR_2^\dagger iR_2^\dagger$	$ir_1 ir_1^\dagger$	$ii_1 = \sigma_1$
	$R_2 R_2^\dagger$	$R_3^\dagger R_3^\dagger$	$r_2 r_2^\dagger$	$i_2 i_{12}$		$iR_2 iR_2^\dagger$	$iR_3^\dagger iR_3^\dagger$	$ir_2 ir_2^\dagger$	$ii_2 = \sigma_2$
	$R_3 R_3^\dagger$	$R_4^\dagger R_4^\dagger$	$r_3 r_3^\dagger$	$i_3 i_{13}$		$iR_3 iR_3^\dagger$	$iR_4^\dagger iR_4^\dagger$	$ir_3 ir_3^\dagger$	$ii_3 = \sigma_3$
	$R_4 R_4^\dagger$	$R_5^\dagger R_5^\dagger$	$r_4 r_4^\dagger$	$i_4 i_{14}$		$iR_4 iR_4^\dagger$	$iR_5^\dagger iR_5^\dagger$	$ir_4 ir_4^\dagger$	$ii_4 = \sigma_4$
	$R_5 R_5^\dagger$	$R_6^\dagger R_6^\dagger$	$r_5 r_5^\dagger$	$i_5 i_{15}$		$iR_5 iR_5^\dagger$	$iR_6^\dagger iR_6^\dagger$	$ir_5 ir_5^\dagger$	$ii_5 = \sigma_5$
	$R_6 R_6^\dagger$	$R_7^\dagger R_7^\dagger$	$r_6 r_6^\dagger$	$i_6$		$iR_6 iR_6^\dagger$	$iR_7^\dagger iR_7^\dagger$	$ir_6 ir_6^\dagger$	$ii_6 = \sigma_6$
			$r_7 r_7^\dagger$	$i_7$				$ir_7 ir_7^\dagger$	$ii_7 = \sigma_7$
			$r_8 r_8^\dagger$	$i_8$				$ir_8 ir_8^\dagger$	$ii_8 = \sigma_8$
			$r_9 r_9^\dagger$	$i_9$				$ir_9 ir_9^\dagger$	$ii_9 = \sigma_9$
			$r_{10} r_{10}^\dagger$	$i_{10}$				$ir_{10} ir_{10}^\dagger$	$ii_{10} = \sigma_{10}$

表2  $I_h$  群的不可约表示的特征标表及  $H_{13}$ ,  $C_{20}H_{20}$  和  $C_{60}$  的特征标\*

	$C_1$	$C_R$	$C_{R^2}$	$C_r$	$C_i$	$i$	$C_p$	$C_{p^2}$	$C_\gamma$	$C_\sigma$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$	
$T_{1g}$	3	$G^+$	$G^-$	0	-1	3	$G^+$	$G^-$	0	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$
$T_{3g}$	3	$G^-$	$G^+$	0	-1	3	$G^-$	$G^+$	0	-1		
$G_g$	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0		
$H_g$	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		
$A_u$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$(x, y, z)$	
$T_{1u}$	3	$G^+$	$G^-$	0	-1	-3	$-G^+$	$-G^-$	0	1		
$T_{3u}$	3	$G^-$	$G^+$	0	-1	-3	$-G^-$	$-G^+$	0	1		
$G_u$	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0		
$H_u$	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1		
$\Gamma_{(H_{13})}$	39	$3(1-G^-)$	$3(1-G^+)$	0	-1	-3	$-1+G^-$	$-1+G^+$	0	5		
$\Gamma_{(C_{20}H_{20})}$	120	0	0	0	0	0	0	0	0	8		
$\Gamma_{(C_{60})}$	180	0	0	0	0	0	0	0	0	4		

\* 表中  $G^\pm = (1 \pm \sqrt{5})/2$ .

我们知道, 相适关系在分子晶体的基本晶格振动模的位置对称性分析中有着重要的应用. 相适关系就是母群的不可约表示能分解为其子群的哪些不可约表示. 利用特征标约化公

式, 可求出母群的第  $i$  个不可约表示在子群的第  $j$  个不可约表示中重复出现的次数:

$$b_{ij} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_m^{(i)} \chi_n^{(j)}$$

其中  $R$  为子群和母群共同具有的操作元,  $h$  为共同元素的个数,  $\chi_m^{(R)}$  和  $\chi_n^{(R)}$  分别为母群与子群的不可约表示的特征标. 由上式可以得出  $I_h$

与其主要子群  $C_{5v}, C_{2v}, C_v$  的相适关系表, 如表3所示.

表3  $I_h$  群及其主要子群的相适关系表

$I_h$	$C_{5v}$	$C_{3v}$	$C_{2v}$	$C_v$
$A_g$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_g$
$T_{1g}$	$A_2 + E_1$	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_g + 2A_u$
$T_{3g}$	$A_2 + E_2$	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$	$A_g + 2A_u$
$G_g$	$E_1 + E_2$	$A_1 + A_2 + E$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$2A_g + 2A_u$
$H_g$	$A_1 + E_1 + E_2$	$A_1 + 2E$	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$3A_g + 2A_u$
$A_u$	$A_2$	$A_2$	$B_2$	$A_u$
$T_{1u}$	$A_1 + E_1$	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$	$2A_g + A_u$
$T_{3u}$	$A_1 + E_2$	$A_1 + E$	$A_1 + A_2 + B_1$	$2A_g + 2A_u$
$G_u$	$E_1 + E_2$	$A_1 + A_2 + E$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$2A_g + 2A_u$
$H_u$	$A_2 + E_1 + E_2$	$A_2 + 2E$	$A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$	$2A_g + 3A_u$

## 2 $I_h$ 群的应用

下面我们应用  $I_h$  群将  $H_{13}, C_{20}H_{20}$  和  $C_{60}$  分子的振动谱进行对称性分类, 并分析振动谱的红外活性和拉曼活性.

稳定的  $H_{13}$  是 1 个具有  $I_h$  对称性的正二十面体结构的团簇分子, 如图 1(a) 所示<sup>[5]</sup>.  $H_{13}$  中的 1 个氢原子位于正二十面体的中心, 其余 12 个氢原子分别位于正二十面体的 12 个顶角上. 13 个氢原子共有 39 个振动自由度. 以这 39 个自由度作为  $I_h$  群的矩阵表示的基, 并利用  $\cos(2\pi/5) = -G^-/2$  和  $\cos(4\pi/5) = -G^+/2$ , 可得到  $H_{13}$  的特征标, 如表 2 倒数第 3 行所示. 应用特征标的约化公式, 最后可将  $H_{13}$  的表示约化为

$$\Gamma_{(H_{13})} = A_g \oplus T_{1g} \oplus G_g \oplus 2H_g \oplus 3T_{1u} \oplus T_{3u} \oplus G_u \oplus H_u.$$

由表 2 最后两列可知, 在上式的不可约表示中, 其中的 1 个  $T_{1u}$  和  $T_{1g}$  分别为分子整体的平动和转动模. 将  $T_{1u}$  和  $T_{1g}$  从  $\Gamma_{(H_{13})}$  中减去, 得到  $H_{13}$  的振动模为

$$\Gamma_{(H_{13})}^{vib} = A_g \oplus G_g \oplus 2H_g \oplus 2T_{1u} \oplus T_{3u} \oplus G_u \oplus H_u.$$

从表 2 的最后两列, 我们还可以判断出, 在  $H_{13}$  的振动模中只有  $2T_{1u}$  是红外活性的, 而  $A_g$  和  $2H_g$  3 种模是拉曼活性的.

$C_{20}H_{20}$  分子的几何结构如图 1(b) 所示, 它由 12 个正五边形构成 1 个正十二面体, 20 个碳原子分别位于正十二面体的 20 个顶角上, 20 个氢原子分别位于正十二面体中心与顶角连线的延长线上. 在  $C_{20}H_{20}$  分子中, 每 2 个对应的五边

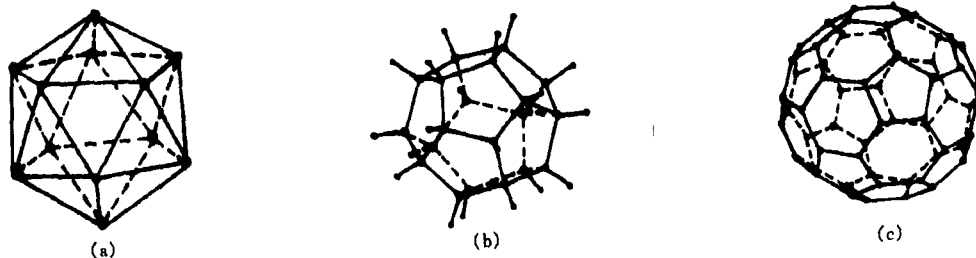


图1 (a), (b) 和 (c) 分别是  $H_{13}, C_{20}H_{20}$  和  $C_{60}$  的结构图

形的中心的连线为五度轴,每两个对应的顶角的连线为三度轴,每两个对应的棱的中点的连线为二度轴,分子的中心为反演中心,故该分子具有  $I_h$  群对称性.

$C_{20}H_{20}$  分子共有120个自由度.在以这120个自由度为基的矢量空间中,可以求得  $C_{20}H_{20}$  的特征标,如表2倒数第2行所示.该表示可约化为

$$\Gamma_{(C_{20}H_{20})} = 2A_g \oplus 2T_{1g} \oplus 2T_{3g} \oplus 4G_g \oplus 6H_g \\ \oplus 4T_{1u} \oplus 4T_{3u} \oplus 4G_u \oplus 4H_u,$$

上式包含了分子整体的平动和整体的转动模.由表2可知分子整体平动和转动模分别为  $T_{1u}$  和  $T_{1g}$ ,将其从  $\Gamma_{(C_{20}H_{20})}$  中减去,得到振动模为

$$\Gamma_{(C_{20}H_{20})}^{vib} = 2A_g \oplus T_{1g} \oplus 2T_{3g} \oplus 4G_g \oplus 6H_g \\ \oplus 3T_{1u} \oplus 4T_{3u} \oplus 4G_u \oplus 4H_u.$$

从表2和上式可看出,在这些振动模中只有3种振动模是红外活性的( $T_{1u}$ );有8种振动模是拉曼活性的(2种  $A_g$  和6种  $H_g$ ).

$C_{60}$  分子具有截正二十面体结构,如图1(c)所示.它有12个五边形,20个六边形和60个顶角,60个碳原子分别位于60个顶角上,它具有  $I_h$  对称性. $C_{60}$  分子共有180个自由度.由  $I_h$  的对称操作可以求得  $C_{60}$  的特征标,如表2的最后一行所示.其特征标可约化为

$$\Gamma_{(C_{60})} = 2A_g \oplus 4T_{1g} \oplus 4T_{3g} \oplus 6G_g \oplus 8H_g \\ \oplus A_u \oplus 5T_{1u} \oplus 5T_{3u} \oplus 6G_u \oplus 7H_u,$$

其中有1个  $T_{1u}$  和1个  $T_{1g}$  分别表示  $C_{60}$  分子的整体平动和转动模,减去这两种模,最后得到

$C_{60}$  的振动模为

$$\Gamma_{(C_{60})}^{vib} = 2A_g \oplus 3T_{1g} \oplus 4T_{3g} \oplus 6G_g \oplus 8H_g \\ \oplus A_u \oplus 4T_{1u} \oplus 5T_{3u} \oplus 6G_u \oplus 7H_u.$$

由  $I_h$  的不可约特征标表可知,在这些振动模中,有4种  $T_{1u}$  振动模是红外活性的,十种振动模是拉曼活性的(8种  $H_g$  和2种  $A_g$ ), $C_{60}$  的这4种红外活性谱和10种拉曼活性谱已由实验得到了证实<sup>[7]</sup>.

以上我们系统地将  $I_h$  群的对称操作元、类和不可约特征标表作了介绍.并以  $H_{13}$ ,  $C_{20}H_{20}$  和  $C_{60}$  这些具有一定代表性的分子为例子,介绍了  $I_h$  群在分子振动谱分析中的应用.随着有更多的大分子被证实具有  $I_h$  对称性,如  $C_{60}$  的衍生物  $C_{60}F_{60}$  等<sup>[8]</sup>,  $I_h$  群将会受到更多的关注和有越来越多的应用.

## 参 考 文 献

- [1] E. L. Muetterties et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**(1962), 2506.
- [2] L. A. Paquette et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(1983), 5446.
- [3] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
- [4] 王广厚,物理学进展, **13-1**(1993), 266; 物理, **24-1**(1995), 13.
- [5] 苟清泉、杨仕清,原子与分子物理学报, **11-1**(1994), 7; **10-2**(1993), 2676.
- [6] D. E. Weeks and W. G. Harter, *J. Chem. Phys.*, **90**(1989), 4744.
- [7] 张南、孔繁敦、朱道本,物理, **21-4**(1992), 193.
- [8] G. E. Scuseria and G. K. Odom, *Chem. Phys. Lett.*, **195**(1992), 531.

## 焓 与 节 能\*

陈 俊 衡

(华南师范大学物理系, 广州 510631)

**摘 要** 焓是在热力学和能源科学中出现的新概念,是评价能量价值的重要参数.它对能源的开发和合理利用具有重大的理论意义和实际意义.文章介绍了焓的概念、焓效率、焓分析法和焓的合理利用.

**关键词** 能量,焓,效率

\* 1995年3月28日收到初稿,1995年9月11日收到修改稿.