

罗会烈 刘宗贵 编著

$M_{60}(I_h)$

$$\Gamma_{d6} = A_g + A_u + 3T_{1g} + 3T_{1u} + 3T_{2g} + 3T_{2u} + 4G_g + 4G_u + 5H_g + 5H_u$$

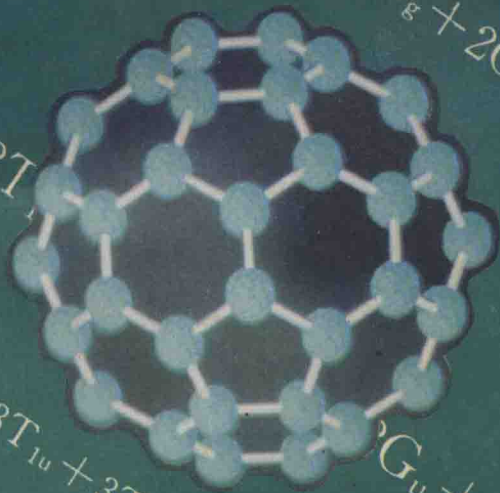
$$\Gamma_{P11} = A_g +$$

量子化学中的群论应用

$M_{60}(I_h)$

$$\Gamma_{P6} = A_g + T_{1g} + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u} + 2G_g + 2G_u + 3H_g + 2H_u$$

$$\Gamma_{P11} = A_g + A_u + 3T_{1g} + 3T_{1u} + 3T_{2g} + 3T_{2u} + 4G_g + 4G_u + 5H_g + 5H_u$$



$$\Gamma_{P11} = A_g + A_u + 3T_{1g} + 3T_{1u} + 3T_{2g} + 3T_{2u} + 4G_g + 4G_u + 5H_g + 5H_u$$

贵州教育出版社

量子化学中的群论应用

罗会烈 刘宗贵 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

贵州教育出版社

量子化学中的群论应用

著者 罗会烈 刘宗贵 编著

量子化学中的群论应用

罗会烈 刘宗贵 编著

贵州教育出版社出版发行

(贵阳市中华北路 289 号)

贵州省军区印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 16.12 印张 392 千字

印数 1—1000 册

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月 第 1 次印刷

ISBN 7-80583-368-0/G·367 定价:8.50 元

贵州教育出版社

目 录

前 言

在近代化学领域内,研究物质的微观粒子运动规律,诸如化学键理论、分子动力学、晶体结构以及波谱技术等各个方面,群论方法的应用,普遍受到重视。尤其是在量子化学中系统地探讨物质的对称性规律,剖析物质的微观结构及简化量子化学定量计算处理技巧等,群论已成为一种必不可少的优越工具。

本书从分析分子对称性出发,逐步系统地引入群论基本概念和基础理论,然后以群表示理论为核心,结合矩阵运用,对向量空间及函数空间的对称变换、不可约表示及可约表示约化、投影算符、群轨道建立等逐一予以综述。全书内容共分八章,其中第1~4章着重介绍分子对称性、点群、群表示理论几条重要定理、特征标意义、群论和量子力学关系;第5~8章着重群论方法在量子化学中应用,如:杂化轨道函数建立、分子轨道理论、拓扑图与特征多项式的内在关系、在过渡金属化学中的具体应用和光谱选律等。

虽然本书在编写上尽可能注意到如何引用群论方法来剖析量子化学一些基本原理及其应用,对基本概念深入阐述,方法上辅以适当举例说明,但量子化学涉及的内容范围广泛,非本书所能一一概括,更由于编者水平所限,不免存在谬误之处,希予以批评指正。

编 者

目 录

第一章 分子的对称性及点群	(1)
一、对称操作及对称元素	(1)
二、分子的对称性与旋光性	(5)
三、群的意义	(8)
四、点群	(11)
五、群的同态和同构	(13)
六、置换群	(16)
七、类	(17)
八、子群、陪集、共轭子群、商群	(21)
九、分子所属对称群的确定	(27)
第二章 矩阵	(39)
一、矩阵代数基础	(39)
二、矩阵的分块	(44)
三、直积	(46)
四、 U 方阵、正交方阵	(46)
五、 U 变换及正交变换	(47)
六、矩阵求逆	(49)
七、矩阵方程	(52)
八、相似变换	(54)
九、矩阵的对角化	(58)
第三章 对称群的矩阵表示	(61)
一、对称操作和坐标对称变换	(61)
二、对称操作和基向量的对称变换	(67)
三、函数空间及其对称变换	(71)
四、变换算符	(74)
五、函数的变换	(76)
六、群表示	(79)
七、等价表示	(84)
八、 U 表示	(88)
九、可约表示和不可约表示及不变子空间	(91)

第四章 群表示理论	(98)
一、不可约表示的正交定理	(98)
二、不可约表示的维数平方和定理	(103)
三、正交特征标系定理	(104)
四、投影算符	(113)
五、特征标表	(114)
六、某些常见的群的不可约表示及特征标	(118)
七、分子的对称群不可约表示举例	(120)
八、群表示和量子力学	(127)
第五章 原子杂化轨道函数	(134)
一、原子轨道函数的对称性变换	(134)
二、 σ 杂化原子轨道函数	(135)
三、 π 杂化原子轨道函数	(139)
四、原子杂化轨道函数的建造	(141)
第六章 分子轨道理论	(154)
一、分子轨道近似方法理论: Hartree—Fock—Roothaan 方程	(154)
二、波函数与不可约表示的关系	(157)
三、定域轨道和非定域轨道	(158)
四、共轭分子结构	(160)
五、碳 π 体系的 Hückel 分子轨道	(163)
六、Hückel 分子轨道对称性	(172)
七、分子图及拓扑学介绍	(178)
第七章 群论在过渡金属化学中的应用	(192)
一、在化学环境中 d 轨道能级分裂	(192)
二、晶体场中轨道能级次序	(195)
三、能级相关图	(197)
四、几种曲型构型络合物分子的 LCAO—MO 法	(202)
五、Sandwich 化合物的 LCAO—MO 法	(218)
第八章 分子的振动	(221)
一、简正振动	(221)
二、振动方程	(225)
三、简正振动方式的表示矩阵	(228)
四、简正运动的不可约表示 Γ° 约化的证明	(235)
五、简正振动的分类	(237)
六、光谱的选择定则	(241)
附录: 点群特征标表	(247)

第一章 分子的对称性及点群

一、对称操作及对称元素

对称操作是使物体运动的一种动作,当物体经过这种运动之后,物体各点的位置和取向,与该物体的各点原始位置和取向没有区别,换句话说,能使物体经过一种动作后又重新复原,这种动作,则称为对称动作。许多分子具有一定对称性,这种分子经过某些对称操作之后能够完全复原;如果将对称性分子的几何构型,看成是对称图形,例如:水分子、反式 1,2-二氯乙烯分子、氨分子,见图 1-1。

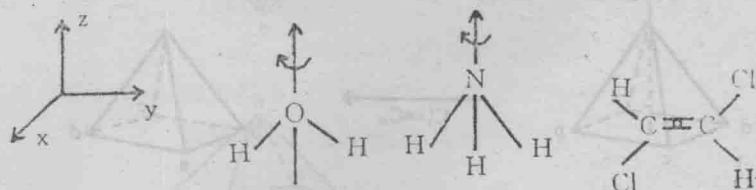


图 1-1 H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 分子图形对称操作示意

将水分子绕 Z 轴旋转 180° 后分子取向与原来的取向重合,即图形复原。对于氨分子绕 Z 轴旋转 120° 或 240° 整个图形能够复原,反式 1,2-二氯乙烯分子绕 X 轴(此轴与纸面垂直),旋转 180° 后,分子中的原子排列和取向与原来完全一致。对于上述三种分子的对称图形,按旋转轴转动一定角度后各自都能恢复原状,可以认为是完成了旋转对称操作。一个对称性分子,能够使其图形复原的对称操作可能不仅一种,上述三种分子,以水分子及反式 1,2-二氯乙烯为例,见图 1-2: A B 两种分子,水分子具对称面 σ 及 σ' ,以此对称面作为镜面进行反映操作,图形仍能复原,反式二氯乙烯分子存在对称中心 i ,按这个中心点进行倒反对称操作,图形中对称中心右侧一定距离的 H 原子及 Cl 原子必然与中心点左侧等距离的 H 原子及 Cl 原子重合,即图形复原。前述例子中的旋转、反映、是对称操作的基本操作,其他对称操作可以由基本操作组合。对称操作所依存的几何要素,即点、线、面称为对称元素。如旋转操作所依存的旋转轴,反映操作依存的镜面,倒反操作所依存的对称中心,兹将分子或有限图形对称操作评述如下:

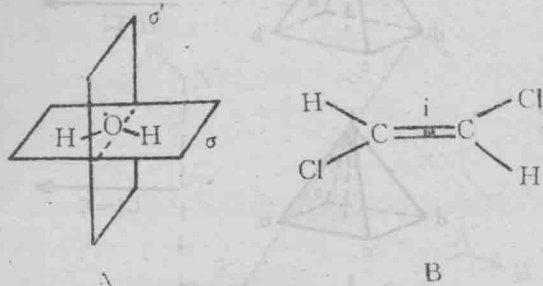


图 1-2 A、B 分子对称面 σ 及对称中心

1. 旋转:一个分子或对称图形绕某一轴转动角度 $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ ($n=1, 2, 3, 4 \dots$ 等整数) 后和原来完全一样(或者说图形完全复原),则称此分子具有 n 次对称轴或简称 n 重轴,并以符号 C_n 表示。能够使对称图形复原的最小旋转角 α 。称为旋转操作的基转角,当旋转角等于基转角整数

倍时,图形也能复原,因此相应于 n 次轴的旋转操作共有 k 个 ($k=1,2,3,\cdots n$),依次以符号 C_n^k 表示。即旋转 $\alpha_0=\frac{2\pi}{n}, 2\alpha_0, 3\alpha_0, 4\alpha_0, \cdots n\alpha_0$ 。如: $C_n, C_n^2, C_n^3, C_n^4, \cdots C_n^n$, 其中

$$C_n^n = N\alpha_0 = 2\pi$$

表示旋转 360° ,也就是图形等于不旋转,这个对称操作称为恒等操作,并以符号 E 表示,因此

$$C_n^n = E$$

旋转操作如果是进行逆时针方向旋转,则以符号 C_n^{-k} 表示,并且下述

$$C_n^k = C_n^{-(n-k)} \tag{1-1}$$

的关系必然成立,如图 1-3 为正方锥形,主轴(n 为最大值称为主轴)为四次(重)轴 C_4 ,锥底四角标明字母籍以识辨不同旋转操作,共有 $C_4, C_4^2=C_2, C_4^3, C_4^4=E$ 四种相应的独立对称操作。

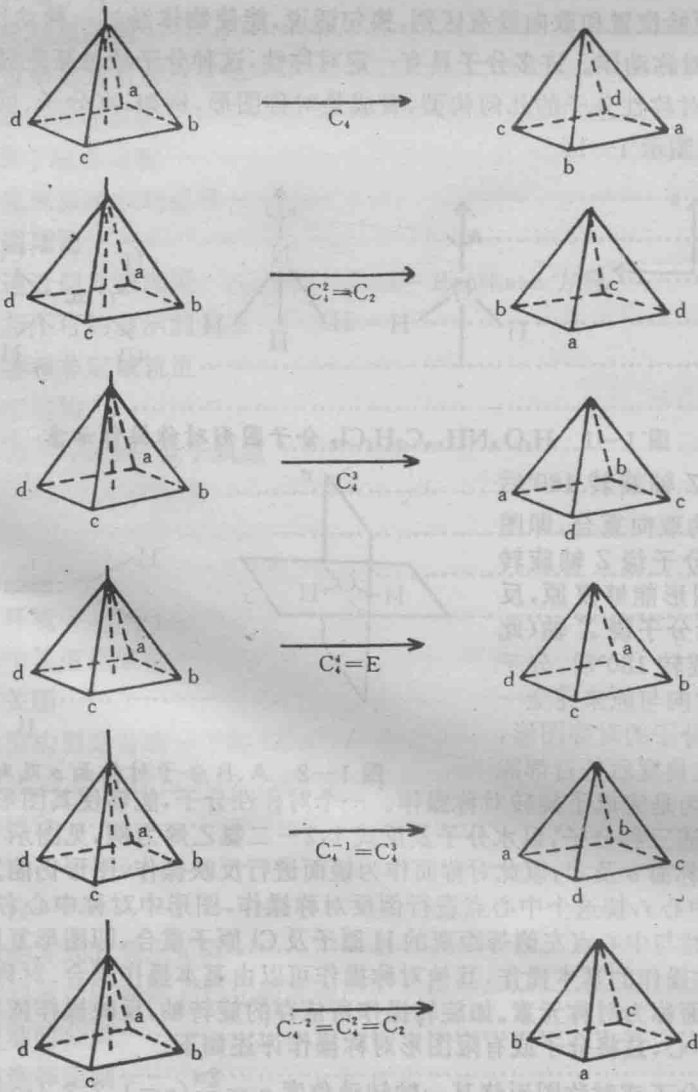


图 1-3 旋转

2. 反映:一个分子或对称图形以某一平面进行反映后能够复原,这种对称操作称为反映,

相应对称元素是镜面,以符号 σ 表示,凡镜面与主轴平行且通过主轴者为垂直镜面记作 σ_v ($V=Vertical$),而垂直于主轴的镜面为水平镜面记作 σ_h ($h=horizontal$),等分两个副旋转轴交角的镜面称等分镜面记作 σ_d ($d=diagonal$)。如图 1—4,对于一个分子或对称图形,如果以同一镜面进行偶数次反映,其效果等于是不动(或恒等)操作,如果进行奇数次反映其效果相当于一

$$\sigma^{2n}=E, \sigma^{2n+1}=\sigma \quad n \text{ 为正整数}$$

反映的乘积相继两次相交成 θ 角两个平面 σ_{vA}, σ_{vB} 进行反映,其乘积是绕两平面交线的 2θ 角旋转,见图 1—4', 矢量 AB 对平面 σ_{vA} 的镜象是 $A'B'$,而后者对平面 σ_{vB} 的镜象是 $A''B''$ 。两次反映结果,把 AB 移至 $A''B''$,这相当于绕通过 O 点垂直纸面的轴旋转 2θ 角, $\sigma_{vB}\sigma_{vA}=C(O, 2\theta)$ 。

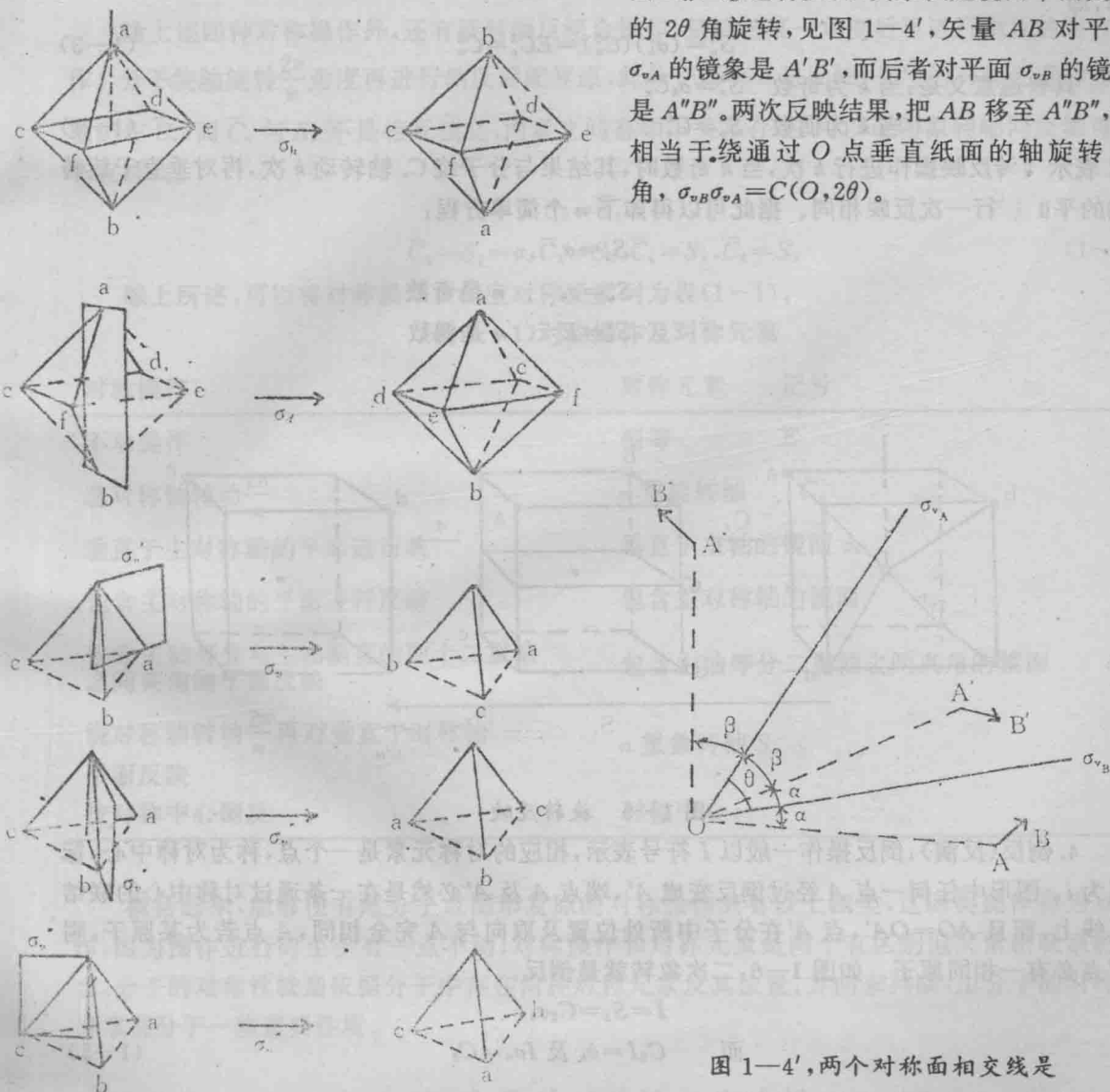


图 1—4 反映

图 1—4', 两个对称面相交线是一个旋转轴(过 O 点并垂直于纸面)

$$\alpha + \beta = \theta$$

3. 旋转反映:这是一个组合对称操作。分子或对称图形绕某一轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 角度然后对垂直于此轴的平面进行反映能够复原,则称此分子具有 n 重旋转反映轴(又称象转轴),通常将对称元素和旋转反映对称操作统一,以 S_n 表示。

$$S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n \tag{1-2}$$

此式意思是 $\sigma_h C_n$ 表示图形先旋转然后再反映,这一组操作与 $C_n \sigma_h$ 先反映而后再旋转,两者总效果完全相同,见图1-5所示。很显然如果一个分子具有 n 重旋转轴 C_n 同时有一对称面 σ_h 与此轴垂直,则 C_n 轴也就是象转轴 S_n 。连续进行两次旋转反映操作,结果与两次旋转操作一样,即

$$S_n^2 = (\sigma_h^2)(C_n^2) = EC_n^2 = C_n^2 \tag{1-3}$$

具普遍意义是:当 k 为奇数 $S_n^k = \sigma_h C_n^k$

当 k 为偶数 $S_n^k = C_n^k \tag{1-4}$

S_n^k 表示旋转反映操作进行 k 次,当 k 奇数时,其结果与分子绕 C_n 轴转动 k 次,再对垂直于旋转轴的平面进行一次反映相同。据此可以得如下 n 个简单方程:

$$\begin{aligned} S_1 &= \sigma \\ S_n^n &= \sigma_h \quad n \text{ 是奇数} \\ S_n^n &= E \quad n \text{ 是偶数} \end{aligned}$$

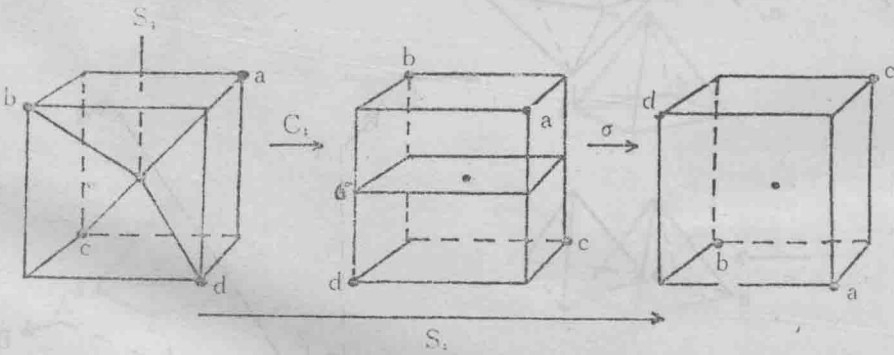


图1-5 旋转反映

4. 倒反(反演):倒反操作一般以 I 符号表示,相应的对称元素是一个点,称为对称中心,标记为 i 。图形中任何一点 A 经过倒反变成 A' ,端点 A 及 A' 必然是在一条通过对称中心的联结直线上,而且 $AO=OA'$,点 A' 在分子中所处位置及取向与 A 完全相同, A 点若为某原子,则 A' 点必有一相同原子。如图1-6:二次象转就是倒反。

$$\begin{aligned} I &= S_2 = C_2 \sigma_h \\ \text{而} \quad C_2 I &= \sigma_h \text{ 及 } I \sigma_h = C_2 \end{aligned} \tag{1-5}$$

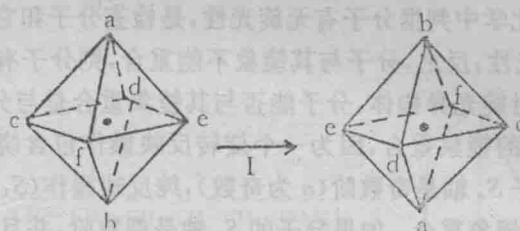


图 1—6 倒反

除上述四种对称操作外,还有旋转倒反组合操作,是旋转某一角度后再进行倒反的组合操作。分子绕轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 角度再进行倒反后能复原,此分子具有 n 重反轴,相应的对称元素称为反轴记作 $\bar{C}_n$,而 $\bar{C}_n$ 与 S_n 不是相互独立,两者之间有如下关系存在,可以证明象转轴同反轴可以相互替代。

$$S_2 = \bar{C}_1 = I$$

$$\bar{C}_2 = S_1 = \sigma, \bar{C}_3 = S_6, \bar{C}_4 = S_4, \bar{C}_6 = S_3 \quad (1-6)$$

综上所述,可以将对称操作及相应对称元素列为表(1-1)。

表(1-1)对称操作及对称元素

对称操作	对称元素	记号
不动操作	恒等	E
绕对称轴转动 $\frac{2\pi}{n}$	n 重旋转轴	C_n
垂直于主对称轴的平面进行映	垂直于主轴的镜面	σ_h
包含主对称轴的平面进行反映	包含主对称轴的镜面	σ_v
包含主轴等分与主轴垂直的两个二重轴之间夹角的平面反映	包含主轴等分二重轴之间夹角的镜面	σ_d
绕对称轴转动 $\frac{2\pi}{n}$ 再对垂直于对称轴平面反映	n 重象转轴 S_n	
按对称中心倒反	对称中心 i	

概括起来,能够使有限分子或图形复原的对称操作只有以上四类,这四类操作称为点操作,因为操作进行时至少有一点不动,对称操作和对称元素是两个有区别但又紧密联系的概念,分子的对称性就是依据分子中存在何种对称元素及其位置、方向来判断,由分子的对称性来掌握分子一些重要性质。

二、分子的对称性与旋光性

当偏振光作用于某种分子时,使分子中的电子受强迫振动产生周期变化的电场 $\vec{E}$,它的频

率和位相与入射偏振光相同,但是方向不同,因而使偏振光的偏振方向发生改变,这就是旋光现象的主要实质。在有机化学中判据分子有无旋光性,是检查分子和它的镜象是否重合,如果二者重合,则分子没有旋光性;反之,分子与其镜象不能重合,则分子有旋光性,这种有旋光性分子和其镜象分子构成一对旋光异构体,分子能否与其镜象重合是与分子对称性有关,具有 n 重象转轴 S_n 的分子能与它的镜象重合,因为一个旋转反映操作包含绕轴旋转及反映,而反映操作则产生镜象。如果分子 S_n 轴是奇数阶(n 为奇数),纯反映操作(S_1 或 S_n^1)实际上是一个对称操作,很显然分子和它的镜象重合。如果分子的 S_n 轴是偶数阶,并且 σ_h 不独立存在,反映给出一个与原始图形不重合的图像,如果将分子转动 $\frac{2\pi}{n}$,结果分子与镜象重合,由于 $S_1 = \sigma$, $S_2 = I$,因此,对于一个分子是否有旋光性也可以从分子是否具有对称面、对称中心或反轴(仅 $\bar{C}_4$ 可以独立存在)来判断,即具有对称面、对称中心或反轴分子,必能与其镜象重合,因而没有旋光性。例如:1956年由人工合成的螺形化合物,它的阳离子(3,4,3',4'-tetramethyl-spiro(1,1')-bipyrrolidinium ion)具有四重象转轴 S_4 ,图 1—7,此化合物经测定无旋光性。

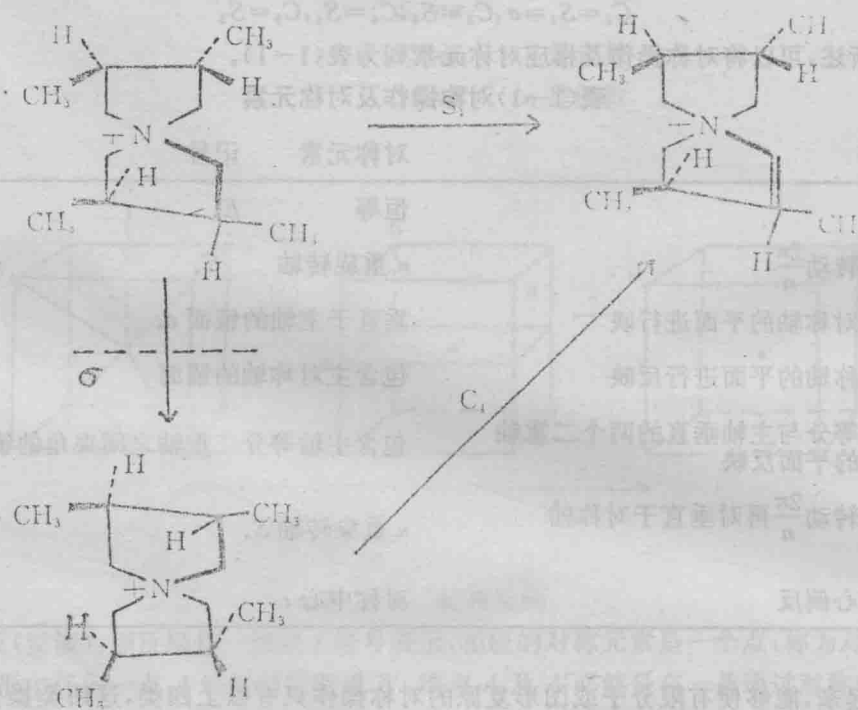


图 1—7 无旋光性化合物的离子

图 1—8 丙烯衍生物(a)、及 R 型或 S 型乳酸,因不存在象转轴 S_n ,具有旋光性。

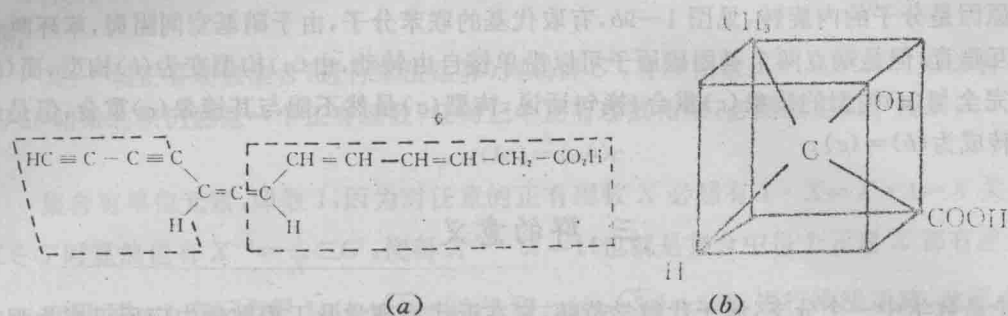


图 1—8 旋光性化合物

从不同来源所得的乳酸,虽然在化学上都符合结构式 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$,但就其对偏振光的作用,可分为右旋、左旋。事实上,在实验室中由乙醛与氰氢酸作用制备乳酸,便产生等量的成

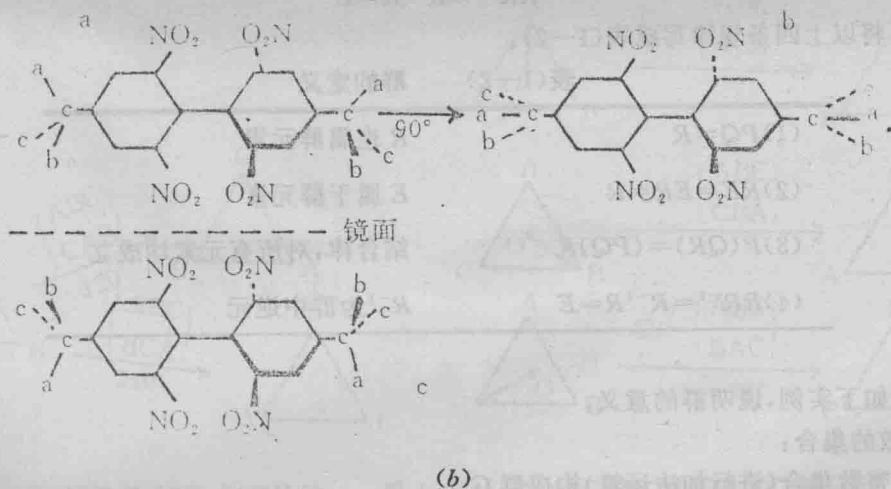
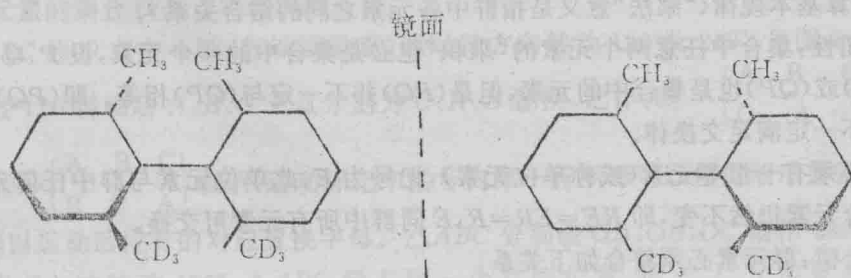


图 1—9 联苯衍生物旋光性剖析

对掌体关系的两个异构物。当把等量的右旋乳酸与左旋乳酸混合,便产生不旋光乳酸。有些旋光性化合物,在实际中难于检测,其中有两点,其一是分子的取代基因差别较小,见图 1—9a,另一个原因是分子的内旋转,见图 1—9b,有取代基的联苯分子,由于硝基空间阻碍,苯环两个平面相互垂直,但是端点两个基团碳原子可以沿单链自由转动,由(a)构型变为(b)构型,而(b)构可以完全与(a)构型的镜象(c)重合,换句话说,构型(a)虽然不能与其镜象(c)重合,但是通过内旋转成为(b)=(c)。

三、群的意义

群论是数学中一个分支,属于代数学范畴,它在近代物理学及工程数学中应用已成为强有力工具。量子化学在探讨物质内部结构与物质的物理及化学性质时,应用群论主要是将分子的几何构型与其性质结合起来,从而使量子化学一些复繁计算予以简化。

群的定义:群是某些“元素”的集合(注意:元素是一种泛称,不能与对称元素混淆)。此处所指元素,例如:数、矩阵、向量、方程的根、对称操作。元素集合构成群的条件必须是符合群的“乘法”代数运算基本规律(“乘法”意义是指群中各元素之间的结合关系)。

1. 封闭性:集合中任意两个元素的“乘积”也必是集合中的一个元素,设 P, Q 是集合中的元素, (PQ) 或 (QP) 也是集合中的元素,但是 (PQ) 并不一定与 (QP) 相等。即 $(PQ) \neq (QP)$, 意思是乘法不一定满足交换律。

2. 群必须有一恒等元素(或称单位元素),记号为 E ,此单位元素与群中任何元素组合,结果是被组合元素仍然不变,即 $RE=ER=R, E$ 同群中所有元素可交换。

3. 结合律:群元素必须符合如下关系

$$P(QR) = (PQ)R$$

意即 P 与 QR 积组合同 PQ 积与 R 组合结果是一致的。

4. 群中任何元素,必然有相应逆元素存在。如元素 R 的逆元素为 R^{-1} ,且

$$RR^{-1} = R^{-1}R = E$$

将以上四条规律写成表(1—2)。

表(1—2) 群的定义

表(1—2)	群的定义
(1) $PQ=R$	R 也属群元素
(2) $RE=ER=R$	E 属于群元素
(3) $P(QR)=(PQ)R$	结合律,对所有元素均成立
(4) $RR^{-1}=R^{-1}R=E$	R^{-1} 为群中逆元

现举如下实例,说明群的意义。

(1) 数的集合:

一切整数集合(进行加法运算)构成群 G 。

由 $a \in G, b \in G$ 则一定得到 $a+b \in G$; 并且有关系式 $(a+b)+c=a+(b+c)$ 恒成立, G 中元

素如数 O ,它具备如下性质:对任意整数 X 常有 $O+X=X+O=X$;而任意整数 X 存在有逆元 $-X$,使得 $X+(-X)=(-X)+X=O$ 。因为群元素是包括 O 在内的无限数,故称群 G 为无限群。

又:一切正有理数集合(进行乘法运算)构成群 G' ,有理整数 $a, b, a, b \in G'$,则必有 $ab \in G'$,即 ab 相乘之积仍然是一个正有理数;任何三个正有理数相乘,必然满足如下关系:

$$a(bc) = (ab)c$$

集合有单位元素,即数 1 ,因为对任意的正有理数 X 必然有 $1 \cdot X = X \cdot 1 = X$ 关系存在, $X \in G'$ 时显然也有 $X^{-1} = \frac{1}{X} \in G'$,使得 $X^{-1} \cdot X = 1$,也就是集合中每个元素 X 都有逆元素。

方程 $X^3=1$ 有三个根 $1, (i\sqrt{3}-1)/2$ 和 $-(i\sqrt{3})+1/2$,进行乘法运算,此三个元素符合群条件,其中单位元素为 $E=1$,而 1 的逆是 1 ,其他两个元素互逆,因此三个根构成群。

(2) 三维空间旋转群:

上述几例,集合中元素均为数,下面再例举集合里的元素不是数的实例。

设有一个正三角形 $\triangle ABC$,使它在空间运动前后仍占有同一空间位置,如果把各个运动当做元素,元素的集合 G 是否构成群的条件。

绕 $\triangle ABC$ 的 O 点中心轴(与纸面垂直)顺时针方向转动 120° 及 240° ,见图1—10。原始 $\triangle ABC$ 经过 120° 转动后 A, B, C 三点分别为 C, A, B 置换,记作: $C_1^A = \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & A & B \end{pmatrix}$,经 240°

转动后以 $C_2^A = \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix}$ 表示,运动标记中括号内第一行字母可以任何顺序排列,但下方的字母则必须以运动后应有的对应置换字母。 $\triangle ABC$ 分别绕 OA, OB, OC 轴作 180° 转动,见图1—11,如绕 OA 轴转动 180° , $\triangle ABC$ 仍占同一个空间位置,但 B, C 互相置换,以 $C_3^A = \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & C & B \end{pmatrix}$ 表示,同理绕 OB, OC 转动 180° ,结果为 $C_4^A = \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & B & A \end{pmatrix}, C_5^A = \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & A & C \end{pmatrix}$ 。

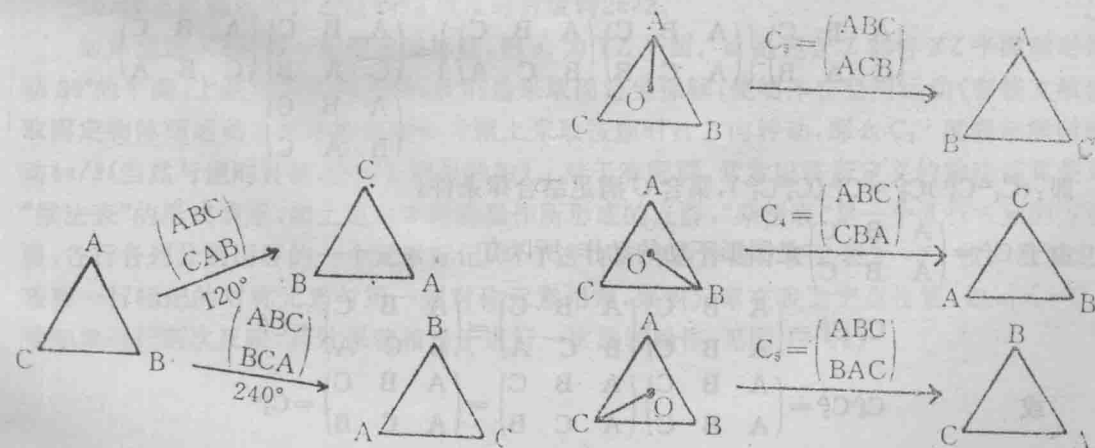


图 1—10 $\triangle ABC$ 经 $120^\circ, 240^\circ$ 转动

图 1—11 $\triangle ABC$ 绕 OA, OB, OC 轴转动 180°

使 $\triangle ABC$ 不动的运动(或绕各旋转轴 360°),以 $C_0^A \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & B & C \end{pmatrix}$ 表示。

结果图形共有 $C_0^A C_1^A C_2^A C_3^A C_4^A C_5^A$ 六个运动组成集合 G ,下面讨论集合所满足的条件。

首先,相继进行两个运动,图1—12 $\triangle ABC$ 先进行顺时针方向转动 120° ,

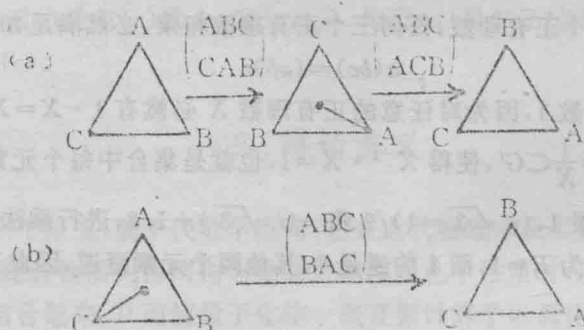


图 1—12

然后绕 OA 轴转动 180° 图(a),这两个转动操作的组合,与直接绕 OC 轴转动 180° 的结果是一致的,可表示为

$$\begin{pmatrix} A & B & C \\ A & C & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & A & B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & A & C \end{pmatrix}$$

即 $C_3^A C_1^A = C_2^A$ 一般规定连续两次操作,第一个操作记号写在乘法右侧,第二次操作写在左侧。结果说明集合中两元素之积仍为集合的元素,集合 G 满足封闭性条件。

其次,在集合 G 中取三个运动(元素)进行组合如:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & A & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & C & B \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & A & C \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & A & B \end{pmatrix} \left\{ \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & C & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix} \right\} &= \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & A & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & B & A \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & A & C \end{pmatrix} \end{aligned}$$

即: $(C_1^A C_3^A) C_2^A = C_1^A (C_3^A C_2^A)$,集合 G 满足结合律条件。

由于 $C_0^A = \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & B & C \end{pmatrix}$ 是图形不动的动作,所以有

$$C_0^A C_2^A = \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & B & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix} = C_2^A$$

或

$$C_0^A C_3^A = \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & B & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & C & B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & C & B \end{pmatrix} = C_3^A$$

集合 G 关于运动(元素)之积有单位元素 C_0^A 。

最后,对于 G 取任一元素如 $\begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix}$ 的逆元素 $\begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix}^{-1}$,而且

$\begin{pmatrix} A & B & C \\ B & C & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B & C \\ C & A & B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B & C \\ A & B & C \end{pmatrix} = C_3^0$, 集合 G 每元素有逆元素。结论是集合 G 六个元素, 经过乘法运算构成群。

四、点 群

化学中讨论最多的是对称操作群, 群的元素是对称操作, 元素的数目称为群的阶。所谓物体具有某种对称性, 是指对该物体进行对称操作, 能使物体各点在空间的位置变动, 但是任何一点都占有操作以前物体某点位置, 且任意两点间距离仍保持不变, 物体完全复原。对称操作又称对称变换。所有对称操作, 包含三种基本类型操作及其组合。

(1) 旋转: —— 绕某个轴以一定角度转动。

(2) 反映: —— 对某个平面进行反映。

(3) 平移: —— 沿某方向滑移一定距离。

三种操作中, 前两种叫点操作, 因为操作进行时至少保持物体有一点不动。后一种操作能使物体每点都动, 称为空间对称操作, 这种操作只有对无限伸延物体才能进行。因此, 对于有限物体(或分子)的对称性, 不考虑空间操作, 而只讨论点操作及其相应的所有对称元素至少相交于一公共点的情况。这一点在所有对称操作的作用下都是不变的, 这种通过一公共点的对称群称为点群。或者说只讨论点群及其代数运算。取 NH_3 分子对称三角锥体构型给以说明。见图 1—13 有如下六个对称操作。

(1) 不动操作(E)

(2) 对 σ_v 平面反应(σ_v)

(3) 对 σ_v 平面反应(σ_v)

(4) 对 σ_v 平面反应(σ_v)

(5) 绕三次轴顺时针方向旋转 $2\pi/3$ (C_3)

(6) 绕三次轴顺时针旋转 $4\pi/3$ 或反时针旋转 $2\pi/3$ 。

如果选定 XYZ 为一组固定坐标轴, 则 σ_v 为 YZ 平面。 σ_v 是包含 Z 轴将 XZ 平面顺时针转动 30° 的平面, 上述六个对称操作, 我们是采取固定坐标轴, 使物体在空间运动(有些文献也采取固定物体而运动坐标轴的方法), 习惯上采取按顺时针方向转动, 那么 C_3^{-1} 就表示顺时针转动 $4\pi/3$ (当然与逆时针转动 $2\pi/3$ 是等效的)。对于有限群, 常常以群所定义的乘法运算关系用“乘法表”的形式表示, 如上述六个对称操作所形成的点群, “乘法表”是一个 6 行 6 列的方形表格, 各行各列分别用群的一个元素标记, 对于进行群的运算很方便见表 1—3。按一般规定, 由表第一行标记的对称元素与第一列对称元素相乘, 乘积元素在表上交点位置, 如 $\sigma_v \sigma_v = C_3$, 表明相继进行两次反映, 其效果就相当于进行一次旋转操作, 见图 1—14。