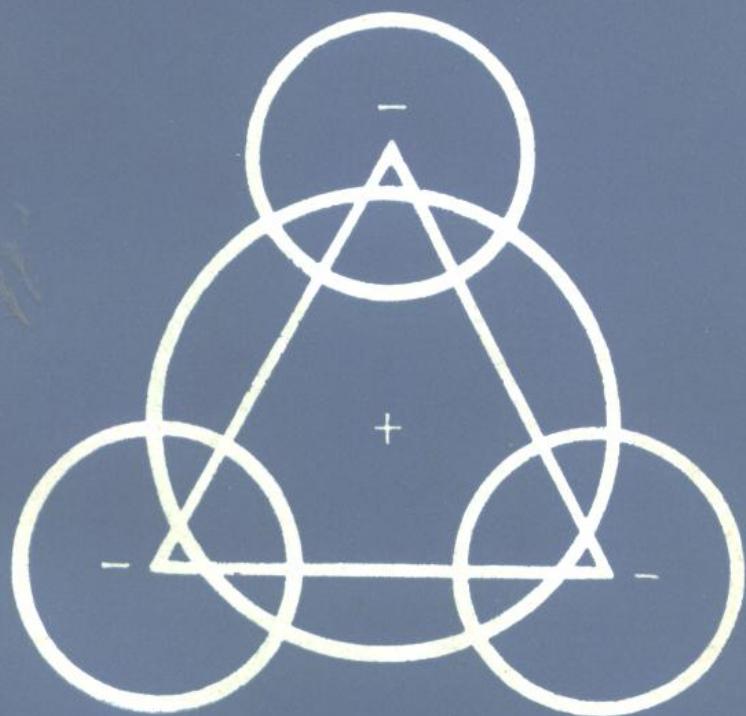


〔英〕C. D. H. 奇泽姆 著



量子化学中的 群论方法

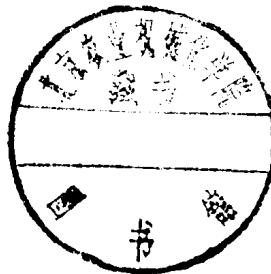
科学出版社

量子化学中的群论方法

〔英〕 C. D. H. 奇泽姆 著

汪汉卿 王银桂 译

张乾二 陈英武 校



科学出版社

1981

内 容 简 介

本书为 D. P. Craig 及 R. McWeeny 主编的《理论化学丛书》中的第五卷，主要介绍对称群和连续群在量子化学中的应用。全书共分十六章，先介绍线性代数的基本知识，然后重点介绍有限分子对称群的理论及其应用、置换对称性和对称群，并应用对称群扼要地讨论不考虑自旋的量子化学问题，详细介绍了连续群的理论及其表示、连续群在简单体系的量子力学研究中的应用。书后有附录。

本书可供量子化学研究生、大专院校高年级学生和理论化学工作者参考。

C. D. H. Chisholm

GROUP THEORETICAL TECHNIQUES IN QUANTUM CHEMISTRY

Academic Press, 1976

量子化学中的群论方法

〔英〕 C. D. H. 奇泽姆 著

汪汉卿 王银桂 译

张乾二 陈英武 校

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981年12月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1981年12月第一次印刷 印数：11

印数：0001—6,550 字数：248,000

统一书号：13031·1672

本社书号：2295·13—4

定 价： 1.70 元

序

本书原为学习量子化学的研究生撰写，然而，那些不太熟悉更高深群论方法全貌的一般理论化学研究人员对其部分内容也会感兴趣的。为此，假定读者通晓量子力学的基本概念及其结果；至于数学知识，则仅假定读者只掌握初等微积分和矩阵理论的知识。学习本书所需要的其它数学知识将以专门章节加以介绍或提出参考资料。线性代数是学习本书所需数学知识最重要的方面，鉴于许多读者对此陌生，乃以整章篇幅介绍其原理，列为第二章，放在简单介绍对称性的一章之后。

第三、四和五章以直截了当方式介绍有限分子对称群理论及其某些应用。目前已有许多介绍这方面知识的书籍，故不对此作详论。第六章介绍置换对称性和对称群。本章和全书都不对普适定理作证明，因本书旨在通过例题来介绍群论的结果，以达到使读者能了解并运用各种定理的目的，而不是介绍在其它书刊中能找到的对这些定理的详细证明。第七章应用对称群简要地讨论无自旋的量子化学问题。专为化学家们详细介绍重要的连续群而撰写的书籍是不多的，我希望这种情况会从本书获得改善。因此第八和第九章介绍连续群的理论及其表示，首先应用根据置换对称性的观念，其次应用无穷小变换的概念。然后第十章介绍连续群在研究简单体系的量子力学研究中的应用。

第十一章简明叙述群论系统内包括自旋的情况。第十二章介绍与直积概念有关的重要而有用的各种偶合系数和再偶合系数。第十三章介绍有用的分支理论的结果。第十四章介

绍应用群论概念对多电子体系的状态进行分类。第十五章介绍亲态比理论，而最后一章专门介绍张量算符及其某些重要应用。由于已有许多优秀的介绍张量算符的书籍，因此在这最后一章中就不作详细介绍。

此外，书末还有二附录。附录 1 介绍优美而却有点抽象的李群及李代数的一般理论。许多读者可能满足于仅简单接受第九章所介绍李群和李代数的结果而忽视钻研本附录。然而，会有一些象我这样的读者发现，努力攻读此附录是值得的。附录 2 则为一些基本表的汇编。若将这些表排在正文中，则将影响阅读的连续性。（以下从略）

C. D. H. 奇泽姆

谢菲尔特，1975 年 9 月



目 录

第一章 分子对称群	1
1.1 分子的对称元素和对称变换	1
1.2 有限群和分子对称群	2
1.3 分子对称群的分类	8
第二章 线性代数基础	11
2.1 引言	11
2.2 线性空间	11
2.3 线性子空间	13
2.4 线性算符	15
2.5 不变子空间	17
2.6 对偶空间	18
2.7 同步和逆步	19
2.8 向量空间	21
2.9 向量的反变和共变分量	24
2.10 复向量	26
2.11 张量空间	28
2.12 度量张量	30
2.13 Hilbert 空间.....	31
2.14 代数	32
2.15 Euclid 三维空间	33
参考文献	37
第三章 群表示	39
3.1 对称群和线性空间	39
3.2 特征标	43
3.3 不可约表示	44

3.4 有限群的表示理论	45
3.5 群表示和量子力学	49
参考文献	52
第四章 有限分子对称群的不可约表示.....	53
4.1 球谐函数	53
4.2 不可约表示的符号	57
4.3 S_n 群的不可约表示	57
4.4 \mathcal{D}_n 群的不可约表示	60
4.5 八面体群 \mathcal{O} 的不可约表示	63
参考文献	67
第五章 不可约表示的应用.....	68
5.1 投影算符和分子轨道	68
5.2 直积	78
5.3 选择定则	81
5.4 分支规则	86
参考文献	88
第六章 对称群.....	89
6.1 置换	89
6.2 分割和共轭类	91
6.3 Young 表	93
6.4 S_n 的标准不可约表示	100
6.5 标准 Young 算符	105
6.6 对偶表示	106
6.7 直积	107
6.8 外积表示	110
6.9 反对称化子	114
参考文献	117
第七章 无自旋量子化学.....	118
7.1 多电子体系的自旋值	118
7.2 自旋函数的置换对称性	120

7.3 无自旋 Hamilton	123
7.4 无自旋形式的应用例子	125
参考文献	127
第八章 连续群。不可约张量法	128
8.1 全线性群 $GL(M)$	128
8.2 特殊酉群 $SU(M)$	141
8.3 旋转群 $R(M)$	145
8.4 标量不变量	152
8.5 辛群 $Sp(M)$	154
8.6 直积	158
参考文献	159
第九章 连续群。李代数法	160
9.1 单参数的变换李群	160
9.2 分子对称群 \mathcal{C}_{∞} 和 \mathcal{D}_{∞}	167
9.3 不变积分	169
9.4 旋转群 $R(3)$	173
9.5 群 $SU(2)$	181
9.6 四维空间旋转群 $R(4)$	188
9.7 三维么模酉群 $SU(3)$	193
参考文献	196
第十章 简单体系的量子力学	198
10.1 谐振子	198
10.2 刚性转子	202
10.3 氢原子	202
参考文献	205
第十一章 旋量和双值群	206
11.1 旋量的概念	206
11.2 双值群 \mathcal{C}_s^*	207
11.3 双值群 \mathcal{D}_s^*	209
11.4 八面体双值群 \mathcal{O}^*	210

参考文献	213
第十二章 直积和偶合系数.....	214
12.1 引言	214
12.2 两个角动量的偶合	214
12.3 表示的偶合	219
12.4 角动量的再偶合	224
12.5 表示的再偶合	230
参考文献	233
第十三章 子群和分支规则.....	235
13.1 引言	235
13.2 约化 $R^+(3) \longrightarrow \mathcal{G}$ 的分支规则.....	235
13.3 约化 $SU(M) \longrightarrow R(M)$ 的分支规则.....	238
13.4 约化 $SU(M) \longrightarrow R(3)$ 的分支规则	240
13.5 约化 $R(M) \longrightarrow R(3)$ 的分支规则	245
参考文献	246
第十四章 多电子状态的分类.....	248
14.1 原子体系的偶合方案.....	248
14.2 LS 偶合中的项	249
14.3 高位数	252
14.4 包含不等价电子的组态所产生的谱项	254
14.5 多重态结构	256
14.6 jj 偶合	256
14.7 分子谱项	261
14.8 多重态结构和 rr 偶合	263
参考文献	264
第十五章 亲态比.....	265
15.1 引言	265
15.2 主亲态比系数	267
15.3 无自旋形式中的亲态比系数	273
15.4 亲态比系数的因子分解	276

15.5	主亲态比系数的显示式	277
15.6	亲态比和分子组态	281
15.7	附亲态比系数	283
	参考文献	288
第十六章	张量算符分析	289
16.1	引言	289
16.2	不可约张量算符	289
16.3	Wigner-Eckart 定理	290
16.4	张量算符的积	292
16.5	矩阵元的简化	294
16.6	Coulomb 相互作用	296
16.7	N 个电子的原子状态的一级能量	300
	参考文献	306
附录 1.	李群理论中的一般结果	307
A1.1	李群和李代数	307
A1.2	李代数作为向量空间	309
A1.3	单或半单李代数的分类	310
A1.4	特定李代数的若干详细例子	317
A1.5	正则参数	319
A1.6	线性群的共轭类	320
A1.7	李代数和李群的表示	322
A1.8	$R^*(4)$ 的不可约表示	325
A1.9	$SU(3)$ 的不可约表示	326
A1.10	Casimir 算符	327
	参考文献	330
附录 2.	与态的分类有关的几个基本表	332
索引	336

第一章 分子对称群

1.1 分子的对称元素和对称变换

我们从考虑 H_2O 分子开始,该分子在图 1 中是用一组坐标轴标明.显然,这个分子具有对称性.因此,如果我们以 0 为定点,沿顺时针方向绕 Z 轴旋转分子 180° ,我们无法区别原子始态和终态的构型,那么,我们就说 Z 轴是一个对称元素,并旋转 180° 是一个对称变换. H_2O 的其它对称变换显然是 YZ 面和 XZ 面的镜面反映.在每个原子保持不变的情况下,也存在着一般的对称变换,这叫做恒等变换,用 E 来标记.

上述的概念可以推广到任何分子体系.若把分子绕着给定的轴 ξ 顺时针旋转 $(2\pi/n)$ 角(此处 n 是正整数),使得组成分子的原子保持恒等的构型,于是,称 ξ 轴为 n 重旋转轴,并用 $C_n(\xi)$ 来标记其变换.当 $n = 1$ 时,即为恒等变换 E .如果进行连续两次 C_n 变换,显然,可以得到分子的另一个对称变换,这种变换用 $C_n \cdot C_n = C_n^2$ 来标记.这样的手续可以重复进行下去,产生 $C_n^3, C_n^4, \dots, C_n^n = E$ 的对称变换.我们注意旋转的最小角度是用来表征轴的特性.当多于一个旋转对称轴时,那么具有最大 n 值的轴,则称为主轴,当只有一个主轴时,习惯上选择 Z 轴为主轴.

假定分子中的那些原子由平面 Π 进行镜面反映能产生一个恒等构型.用 $\sigma(\Pi)$ 标记这个对称变换,显然

$$\sigma^2(\Pi) = E$$

垂直于主轴的平面上的镜面反映常用 σ_h 标记,而通过主轴的平面上的镜面反映则用 σ_v 来标记.如果存在着垂直于主轴的

二重轴，且平面 Π 包含主轴又平分两个二重轴之间的交角，那么，这个平面的镜面反映是用 σ_d 来标记。

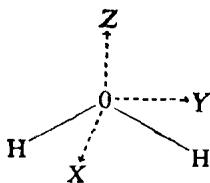


图1 水分子

有时存在着先作旋转 C_n 后作反映 σ_h 的联合操作所组成的对称变换，这种旋转-反映变换是用 $S_n = \sigma_h C_n$ 来标记的。其中特别重要的是对称变换 S_2 。明显地，它相当于对称中心的反射，写成 $I = S_2$ 。

正如我们立即要看到的，一个非线性分子的全部对称变换的集合组成一个有限数学群。因此，考虑在有限群理论中的某些结果是有用的。

1.2 有限群和分子对称群

设 $\mathcal{G} = \{A, B, \dots\}$ 为 g 个抽象元素的集合，在集合中定义了称为乘法的单结合律。因此， \mathcal{G} 中任意两个元素 A, B 具有唯一乘积 $C = AB$ ，如果下列条件是满足的话，集合 \mathcal{G} 称为 g 阶群。

I. 封闭性 对于 \mathcal{G} 中每一指定元素对 A, B 的结合都属于 \mathcal{G} 中的唯一元素 C

$$C = AB$$

II. 结合律 若 A, B, C 是 \mathcal{G} 的任意三个元素，则

$$(AB)C = A(BC) = ABC$$

III. 单位元素 \mathcal{G} 中含有一个称为单位元素或恒等元素的元素 E ，使得对于 \mathcal{G} 中的每一个元素 A 都有

$$AE = EA = A$$

IV. 逆元素 对应于 \mathcal{G} 的每一个元素 A ，都存在着 \mathcal{G} 的一个元素 B ，使得

$$AB = BA = E$$

常常用 A^{-1} 来标记 B

如果群中每两个元素满足

$$AB = BA$$

的附加性质，则这个群称为 Abel 群。

设 $\mathcal{G} = \{A, B, C, \dots\}$ 是一个分子全部对称变换的集合，我们定义一个结合律

$$C = AB \quad (1.2.1)$$

其意义是，运用变换 B 作用于分子，然后运用变换 A 作用的结果。注意到，虽然我们读 AB 是从左到右，我们运用变换的次序是颠倒的。显然，对于 \mathcal{G} 中的所有 A 和 B 来说，元素 C 是分子进一步对称变换，因而， C 是在 \mathcal{G} 中。显然这是满足结合律的。在 \mathcal{G} 中我们总可以找到恒等变换 E ，而它是单位元素。最后，在 \mathcal{G} 中有一个对称变换 A 必然存在另一个对称变换 A^{-1} ，它是 A 的逆作用，因此，每个对称变换有逆变换存在。因此一个分子的全部对称变换的集合就构成一个对称变换群，称为分子对称群。

当所有的可能乘积 AB 是已知或能够被确定时，那么，一个有限群就完全确定了。这些积通常排列在一个称为群表的乘法表里。积 AB 是在 A 行和 B 列的交点上的元素。

当我们希望用一个例子来说明分子对称群的一般结果时，常常用群 $\mathcal{G} = \{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2''\}$ ，此处 C_3, C_2, C_2' 和 C_2'' 在图 2 中表明。这个群是用 D_3 标记，它描述一个平面型 AB_3 分子的纯旋转对称变换。这样一个分子的完整对称群也必然包括镜面反映。用 (1.2.1) 型的关系式得到 D_3 的群表为

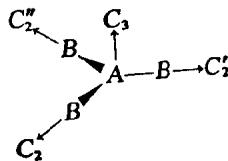


图 2 AB_3 的旋转对称性

\mathcal{D}_3	E	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''
E	E	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''
C_3	C_3	C_3^2	E	C_2''	C_2	C_2'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	C_2'	C_2''	C_2
C_2	C_2	C_2'	C_2''	E	C_3	C_3^2
C_2'	C_2'	C_2''	C_2	C_3^2	E	C_3
C_2''	C_2''	C_2	C_2'	C_3	C_3^2	E

常常是不必写出完整的群表。我们注意到群 \mathcal{D}_3 的全部元素可以用 C_3 和 C_2 的来表示。因此

$$\begin{aligned} C_3^2 &= C_3 \cdot C_3 & E &= C_3 \cdot C_3 \cdot C_3 \\ C_2' &= C_3 \cdot C_3 \cdot C_2 & C_2'' &= C_3 \cdot C_2 \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

在这种情况下,元素 C_3 和 C_2 是称为生成元,而方程 (1.2.2) 称为定义关系式。

通常假设一个有限群的每个元素都可以用该群的子集中元素的乘积来表示,我们说群这个子集构成该群的一组生成元。因此,可以借助于独立生成元的集合(其结合律假设是成立的)以及一组定义关系式就足够把完整的群表造出来,所以可以确定一个群。

其次,我们考虑一个 g 阶的抽象群 \mathcal{G} 和一个含有 h 元素群 \mathcal{G} 的子集合 \mathcal{H} 。如果 \mathcal{H} 本身是一个群,其元素的结合律和 \mathcal{G} 同样,那么,我们说 \mathcal{H} 是 \mathcal{G} 的一个 h 阶子群。一个真子群是除了整个群 \mathcal{G} 本身或仅有单位元素组成的群以外的任何子群。一个重要定理说,一个有限群的一个子群的阶是该有限群的阶的一个因子。 \mathcal{D}_3 的子群是容易从该群表中划出的。因此 $\mathcal{C}_3 = \{E, C_3, C_3^2\}$ 是 \mathcal{D}_3 的一个 3 阶子群,而 $\mathcal{C}_2 = \{E, C_2\}$ 是 \mathcal{D}_3 的一个 2 阶子群。

若有一个群 \mathcal{G} 的一个元素 s 存在,使得

$$B = SAS^{-1}$$

那就是说群 \mathcal{G} 的元素 B 与群 \mathcal{G} 的元素 A 共轭。一个群的所有那些互为共轭的元素构成所谓共轭元素的类。对于 D_3 群，我们十分直观地找到三个共轭元素的类，它们是

$$\mathcal{C}^{(1)} = \{E\} \quad \mathcal{C}^{(2)} = \{C_3, C_3^2\} \quad \mathcal{C}^{(3)} = \{C_2, C_2', C_2''\}$$

若 \mathcal{H} 是 \mathcal{G} 的一个子群，我们可以构成元素 AHA^{-1} 的集合，此处 A 是 \mathcal{G} 的一个固定元素，而 H 是 \mathcal{H} 的所有元素。可用 $A\mathcal{H}A^{-1}$ 来标记这个集合，它也是 \mathcal{G} 的一个子群。若对于 \mathcal{G} 群的所有元素 A ，我们有

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

于是 \mathcal{H} 称为 \mathcal{G} 群的不变子群，因此 C_3 是 D_3 的一个不变子群，但 C_2 则不是。不具备真不变子群的群称为单群，而不具备真 Abel 不变子群的群称为半单群，群 D_3 既不是单群也不是半单群。

接着我们考虑图 3 所表明的分子，这个分子的对称变换显然是 E, C_2, σ_h 和 I 。这个对称群用 \mathcal{C}_{2h} 来标记。注意子群 $\mathcal{C}_2 = \{E, C_2\}$ 和 $\mathcal{C}_i = \{E, I\}$ ，这些子群仅有恒等元素 E 是共同的，而 \mathcal{C}_2 的所有元素与 \mathcal{C}_i 的所有元素对易，并且因为 $\sigma_h = C_2I$ ， \mathcal{C}_{2h} 的任何元素都可以用 \mathcal{C}_2 与 \mathcal{C}_i 的元素的乘积来表示。通常我们说 \mathcal{G} 是子群 \mathcal{H}_1 和 \mathcal{H}_2 的直积，如果 \mathcal{H}_1 的所有元素与 \mathcal{H}_2 的所有元素对易， \mathcal{H}_1 和 \mathcal{H}_2 仅有恒等元素是共同的，且 \mathcal{G} 的每一个元素可以用 \mathcal{H}_1 的一个元素和 \mathcal{H}_2 的一个元素的乘积来表示。我们可写成 $\mathcal{G} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ ，因此 $\mathcal{C}_{2h} = \mathcal{C}_2 \otimes \mathcal{C}_i$ 。

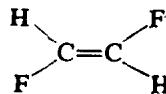


图 3 反式二氟乙烯

现在，我们考虑三个用数字 1, 2 和 3 来标记物体的全部置换的集合。置换(3 次)的意思就是三个不同物体 1, 2 和 3 重排的操作，恒等操作 $1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 3$ ，用 E 标

记；转置 $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 3$ ，用 (12) 标记；循环 $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1$ ，用 (123) 标记。这六个置换 $\{E, (12), (23), (13), (123), (132)\}$ 的集合组成一个群，叫做三个物体的对称群，并用 \mathcal{S}_3 标记，群表是容易得到的，它是

\mathcal{S}_3	E	(12)	(13)	(23)	(123)	(132)
E	E	(12)	(13)	(23)	(123)	(132)
(12)	(12)	E	(132)	(123)	(23)	(13)
(13)	(13)	(123)	E	(132)	(12)	(23)
(23)	(23)	(132)	(123)	E	(13)	(12)
(123)	(123)	(13)	(23)	(12)	(132)	E
(132)	(132)	(23)	(12)	(13)	E	(123)

如果我们把 \mathcal{S}_3 的元素作如下改名： $E \leftrightarrow E, C_1 \leftrightarrow (12), C_2'' \leftrightarrow (23), C_2' \leftrightarrow (13), C_3^2 \leftrightarrow (123), C_3 \leftrightarrow (132)$ ；于是我们就得到 \mathcal{D}_3 的群表。一般说来，设 $\mathcal{G} = \{A, B, \dots\}$ 和 $\mathcal{G}' = \{A', B', \dots\}$ 是两个 g 阶的群，如果在它们的元素之间能够建立起一一对应关系

$$A \leftrightarrow A', B \leftrightarrow B', \dots$$

这些群叫做同构的 ($\mathcal{G} \sim \mathcal{G}'$)，譬如象 $AB = C$ ，则 $A'B' = C'$ 。虽然同构群元素的本质可能有所差异，但它们的结构显然是相同的。任何与元素的特殊本质无关的关于 \mathcal{G}' 的性质对于 \mathcal{G} 也是同样成立的。因此， \mathcal{S}_3 和 \mathcal{D}_3 是同构群； $\mathcal{S}_3 \sim \mathcal{D}_3$ 。

若两个群 \mathcal{G} 和 \mathcal{G}' 的元素之间不是一一对应（因此 \mathcal{G} 的两个不同元素可能对应于 \mathcal{G}' 的同样元素），且若 $AB = C$ ，则 $A'B' = C'$ ，虽然反之不成立，那么，我们说这种对应关系是同态的。若一个群 \mathcal{G} 自身的元素存在一一对应关系，其 \mathcal{G} 的每一个元素 A 与 \mathcal{G} 的唯一元素 A ，联系，这样使得 $(AB)_t =$

A, B_t , 于是我们称这对应关系为自同构. 特别是, 若 X 是 \mathcal{G} 的固定元素, 对于 \mathcal{G} 中的所有 A , 有着 $A \leftrightarrow X^{-1}AX$ 对应, 称为内自同构.

最后我们探讨一个很重要的结果, 称为 lagrange 定理. 设 \mathcal{H} 是一个 g 阶有限群 \mathcal{G} 的一个 h 阶子群, 这个定理说, h 是 g 的一个因子, 即

$$g = nh$$

我们称整数 n 为 \mathcal{G} 中 \mathcal{H} 的指数. 并且, 在 \mathcal{G} 中存在 n 个元素 Q_1, Q_2, \dots, Q_n 的集合, 这样使得 \mathcal{G} 可写成如下形式:

$$\mathcal{G} = \{Q_1\mathcal{H}, Q_2\mathcal{H}, \dots, Q_n\mathcal{H}\} \quad (1.2.3)$$

相对于 \mathcal{H} 来说, 我们称集合 $\{Q_i\mathcal{H}\}$ 为 \mathcal{G} 的第 i 个陪集. 对于由 (1.2.3) 式给定的某些元素 Q_i 来说, \mathcal{G} 的任意元素 R 可表示为

$$R = Q_i s \quad (1.2.4)$$

此处 s 是 \mathcal{H} 的一个元素.

我们取群 $\mathcal{G} = \mathcal{D}_3$ 作为实例. 定理的第一部分证明, 可以找到 2 阶和 3 阶的子群, 我们已经看到 \mathcal{C}_2 和 \mathcal{C}_3 就是这样的子群. 对于子群 $\mathcal{H} = \mathcal{C}_3$, 可以取 $E\mathcal{C}_3$ 和 $C_2\mathcal{C}_3$ 作为两个陪集. 因此

$$\mathcal{D}_3 = \{E\mathcal{C}_3, C_2\mathcal{C}_3\}$$

且 $Q_1 = E, Q_2 = C_2$. \mathcal{D}_3 的元素可写成

$$E = Q_1 E \quad C_3 = Q_1 C_3 \quad C_3^2 = Q_1 C_3^2$$

$$C_2 = Q_2 E \quad C'_2 = Q_2 C_3 \quad C''_2 = Q_2 C_3^2$$

对于子群 $\mathcal{H} = \mathcal{C}_2$, 三个陪集可取 $E\mathcal{C}_2, C_3\mathcal{C}_2$ 和 $C_3^2\mathcal{C}_2$, 因此

$$\mathcal{D}_3 = \{E\mathcal{C}_2, C_3\mathcal{C}_2, C_3^2\mathcal{C}_2\}$$

并在这种情况下

$$Q_1 = E \quad Q_2 = C_3 \quad Q_3 = C_3^2$$