

化 学 群 论

邵 德 亮 编著

辽 宁 教 育 出 版 社

化 学 群 论

邵德亮 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

辽宁教育出版社

1988年·沈阳

化学群论

邵德亮 编著

辽宁教育出版社出版 辽宁省新华书店发行
(沈阳市南京街6段1里2号) 锦州印刷厂印刷

字数: 245,000 开本: $787 \times 1092^{1/32}$ 印张: 11.75

印数: 1—1,600

1988年2月第1版 1988年2月第1次印刷

责任编辑: 王一心 责任校对: 周广东

封面设计: 刘敬敏 绘图: 华丽

统一书号: 7371·519 定价: 2.50元

ISBN 7-5382-0234-X

前言

群论本来是从实践中发展起来的一门比较抽象的数学，可近年来它在化学学科中却获得了广泛的应用。例如，无机化学中：过渡金属化学中的能级分裂，配合物的电子光谱；分析化学中：光谱的选则定则；结构化学中：原子轨道的对称性匹配，分子体系偶极矩的判定，晶体结构点阵的分类等等。应用群论的方法研究化学键理论和分子动力学理论，可以严格地简化计算程序并给出满意的结果。当前，有一些高等院校开设了这方面内容的选修课，有的院校已开过多次。因此，“群论”已成为现代化学所不可缺少的一种化学工具。

本书可作为高等师范院校高年级学生选修课教材。亦可供高等师范院校化学系教师、研究生和高年级学生进行选修学习时的教学参考书。

笔者在编写过程中，采用深入浅出的处理方法，较多地使用直观模型，避免数学推导，运用以群论为基础的对称性原理，通俗的阐述了群论在化学中的应用。特别是对初学者这是一本比较好的入门书。

全书共分八章，第一章介绍了对称性原理；第二章讨论了点群；第三章叙述了与化学和群论相关的几个典型矩阵表

示；第四章较详细地阐明了群表示理论；第五章是群论和量子力学；第六章是群论在杂化轨道理论中的应用；第七章是分子轨道理论；第八章是光谱项与分子振动。后三章属于群论在化学中的应用部分。为了加深学过的“化学群论”的基础知识，基本上每章后面都附有习题。最后一部分是附录、习题的参考答案及本书的主要参考资料，供学习时参考。

在编写此书过程中，曾得到校内外一些老师的大力帮助，特别是辽宁师范大学的赵宏刚和 杨开海 副教授，他们对书稿进行了精心的审阅，并对书的内容与体例提出许多宝贵的建议，在此深表谢意。

编著者

1987年6月

目 录

前 言

第一章 对称性	1
第一节 日常生活中的对称性	1
第二节 分子的对称性	2
一、分子的对称性	3
二、对称元素和对称操作的各种类型	8
第三节 对称元素组合三原理	22
第四节 对称性原理的应用	23
一、分子的偶极矩	23
二、分子的旋光性	24
习 题	25
第二章 点 群	27
第一节 群的定义和性质	27
一、群的定义	27
二、群的性质	27
第二节 群的重排定理	40
第三节 子群	41
第四节 同构群与同态群	43
第五节 点群的共轭元素类	46
第六节 群的直接乘积	49
第七节 分子点群的确定	50

一、 C_n 群	51
二、 C_{nv} 群	52
三、 C_{nh} 群	53
四、 D_n 群	55
五、 D_{nh} 群	56
六、 D_{nd} 群	59
七、 S_n 群	60
八、 T_d 群	62
九、 O_h 群	63
习 题	69
第三章 矩 阵	72
第一节 矩阵的定义	72
第二节 矩阵代数	74
一、矩阵的相等	74
二、行矩阵与列矩阵	75
三、矩阵的运算	75
四、矩阵的分块	80
第三节 几种特殊形式的矩阵	82
一、对角矩阵与方块因子矩阵	82
二、纯量矩阵与单位矩阵	84
三、逆矩阵	84
四、转置矩阵	91
五、转置共轭矩阵	92
六、对称矩阵与斜对称矩阵	93
七、厄尔米特矩阵	94
八、酉矩阵和正交矩阵	94
习 题	97

第四章 群表示理论	99
第一节 对称操作的矩阵表示	99
一、 $C_2(\phi)$ 的表示	100
二、 C_{3v} 点群的矩阵表示	104
第二节 可约表示与不可约表示	115
一、等价表示	115
二、可约表示	119
三、波函数(原子轨道)的对称性	125
第三节 特征标表	129
第四节 不可约表示的性质	131
一、广义正交定理	131
二、有关不可约表示的几个重要规则	135
第五节 循环群的表示	145
习 题	151
第五章 群论与量子力学	155
第一节 波函数作为不可约表示的基	155
第二节 直积	163
第三节 非零矩阵元的检验	169
第六章 群论在杂化轨道理论中的应用	171
第一节 原子轨道的变换性质	172
第二节 群论在杂化轨道理论中的应用	176
一、 σ 键合体系的杂化轨道	176
二、 π 键合体系的杂化轨道	186
三、杂化轨道的数学表达式	191
习 题	204

第七章 分子轨道理论与过渡金属配合物 205

第一节 苯分子的Hückel分子轨道法 208

一、苯分子的Hückel分子轨道法 209

二、LCAO近似法与休克尔近似法 217

三、用休克尔近似法计算苯分子轨道的能量 221

第二节 过渡金属配合物 229

一、晶体场中 d 轨道的能级分裂 231

二、八面体配合物的分子轨道 239

习 题 258

第八章 光谱项与分子振动 260

第一节 自由离子(或原子)的光谱项 261

一、自由离子(或原子)的电子组态和它的微观状态 261

二、自由离子(或原子)的光谱项和光谱支项 263

第二节 配合物的电子光谱 279

一、配合物电子光谱的产生 279

二、能级图 285

三、对 d-d 光谱的解释 288

第三节 分子振动 292

习 题 295

附录 298

1. 化学上重要对称群的特征标表 298

2. 原子的电子组态和基谱项 314

3. $ML_6(Oh)$ 的 Tanabe—Sugano 图 316

习题参考答案 318

主要参考书目 367

叶都存在着对称面。冰的晶体含有一根六重对称轴：每转过 $\frac{2\pi}{6}$ 角度，与原来所在位置无法区分，好象未动过一样。

由于对称性有着基本的艺术感染力（规律性，让人喜欢的匀称，周期性，和谐的排列），从古至今，对称性在艺术中得到广泛的应用。如人们用彩纸剪成囍字、各种花样与动物，扎制成风筝等等。我们从日常生活的实例中，观察到这样一个重要事实：所有这些例子中，无不包含一个对称面或一个对称轴，或一个对称中心，它们依次确定物体与之对称的平面、直线和点。

第二节 分子的对称性

我们知道，原子轨道、分子轨道和分子的几何构型都具有对称性，这些对称性是电子的运动状态和分子结构特点的内在反映，也是研究分子结构的可靠依据。我们通过分子对称性的研究，既可以把握分子结构的特点及说明分子的有关性质；亦可以借助于分子的对称性，使得求解薛定谔方程的过程大为简化，甚至可以不必求解方程，仅经过简单的处理手续就能够得到分子结构的某些可靠结果。因此，在理论化学的研究中，讨论对称性的数学规律——群论具有重要意义。目前，群论已广泛地应用于化学键理论、晶体结构、光谱和化学反应等方面。

一、分子的对称性

分子对称性是指分子变成等同构型的性质。在化学中，基本的对称性有两类：晶体对称性和分子对称性。除了单原子分子（稀有气体）外，在分子组成中总有若干个相同的原子。这些原子在分子中各有自己的相对平衡位置，它们的原子核组成该分子的平衡核骨架。我们所说的分子对称性，就是指的这个平衡核骨架的对称性。

例如， NH_3 分子的几何构型是一个底面为正三角形的三角锥体，其中N原子位于锥顶，三个H原子位于底三角形的顶点〔见图1—1〕。

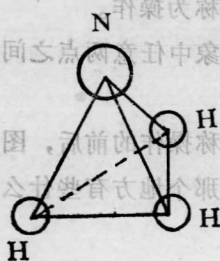


图1—1 NH_3 分子的三角锥体构型

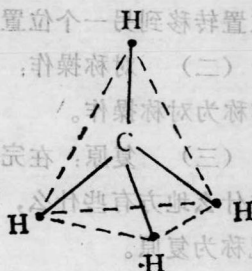


图1—2 CH_4 分子的正四面体构型

CH_4 分子的几何构型是正四面体，其中C原子占据这个正四面体的中心，四个H原子在该四面体的四个顶点上〔如图1—2〕。它们都具有一定的对称性。

若将 CH_4 分子中的三个H原子换成F、Cl、Br原子（见

图 1—3)，则这个分子就失去了对称性。

我们在这里把分子结构看成原子在分子中的分布，并把它们抽象成对称图象。对称图象是由若干个相等的部分或单元按着一定的方式组成的。 CH_4 分子与 NH_3 分子具有对称图象。为了掌握和应用群论中的概念和方法来图 1—3 CHFClBr 分子的分析对称图象，并揭示其中的规律性，首先必须了解操作、对称操作、复原、非对称操作、恒等操作等概念。



图 1—3 CHFClBr 分子的正四面体构型

(一) 操作：将图象中每一点按着一定的规则，从一个位置转移到另一个位置上的动作称为操作。

(二) 对称操作：不改变图象中任意两点之间距离的操作称为对称操作。

(三) 复原：在完成一个对称操作的前后，图象中原来在什么地方有些什么，现在还在那个地方有些什么，这种情况称为复原。

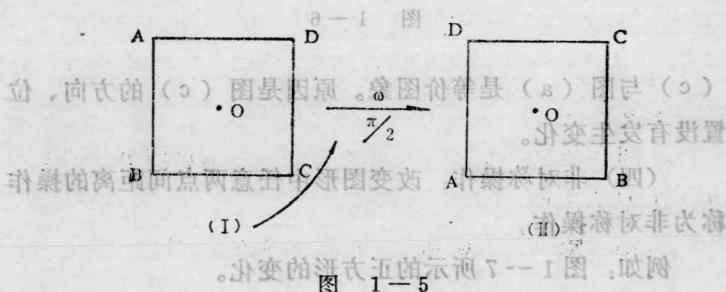
例 1 我们把 NH_3 分子三角锥体中的 N 原子投影到三角形的中心位置，如图 1—4 所示。由图看出，等边三角形的三个顶点是 H 原子，中心是 N 原子。画在纸面上是个平面，其实，中心原子 N 是在以三角形中



图 1—4

心作垂直于其平面轴线上的某一点上。假如按此轴线逆时针旋转 120° 角,那么这个图象又复原了。因为三个H原子都是等同的,根本看不出来旋转 120° 角后这个图象和原来有什么区别。沿轴线转 120° 角使图象复原这个动作就称为一个对称操作。

例2 正方形ABCD逆时针绕通过O点,垂直于该平面的轴旋转 90° ,如图1—5所示。经过旋转后,正方形每两



点之间的距离没有发生改变,仍然相等。旋转进行与否,如不看符号,是无法分辨的,这个操作就是对称操作。

由上例可以看出,对称操作的效果是把物体引入等价构型。等价构型指的是与原始情况不可区分,但不一定是和它恒等的构型。

我们这里的构型指的是图象,因而常称等价构型为等价图象。等价图象:图象的方向、位置相同,但不是原来的图象。例如:图1—6(a)绕轴旋转 45° 角变到图1—6(b),在图1—6中的(a)与(b)就不是等价图象;图1—6(a)旋转 90° 角后变成图1—6(c),图

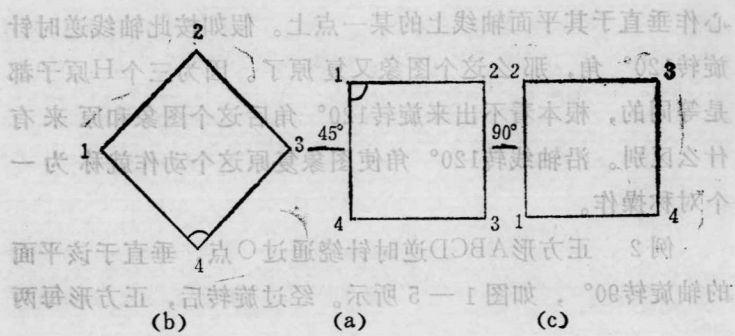


图 1-6

(c) 与图 (a) 是等价图象。原因是图 (c) 的方向、位置没有发生变化。

(四) 非对称操作：改变图形中任意两点间距离的操作称为非对称操作，

例如：图 1-7 所示的正方形的变化。

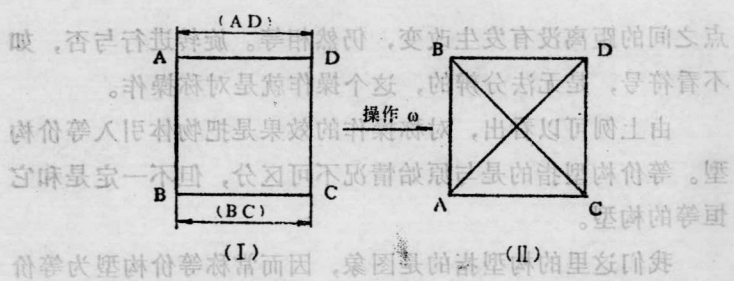


图 1-7

AB调换而CD不动，操作用符号 ω 表示，正方形ABCD经操作 ω 变为ACDB。正方形ABCD中，AD是正方形的一边，BC也是如此，但是通过操作 ω 后，由图象 (I) 变为图

象 (I)，AD和BC由原来正方形的边变为正方形的对角线了。这时：

$$AD(I) \neq AD(II), \quad AD(II) > AD(I) \quad (一)$$

$$BC(I) \neq BC(II), \quad BC(II) > BC(I)$$

也就是说，正方形ABCD经操作后，两点间的距离发生了变化。其结果是：正方形ABCD中，AB调换、CD不动所得到的图象与原来的图象不同了，这样的操作称为非对称操作。

(五) 恒等操作：不改变图形中任意一点位置的操作，称为恒等操作。恒等操作即为不动的操作，用符号“E”表示。

例如：在图1—8中，由正方形(1)逆时针连续旋转90°，得到图(1)恒等于图(5)。每一次对称操作都产

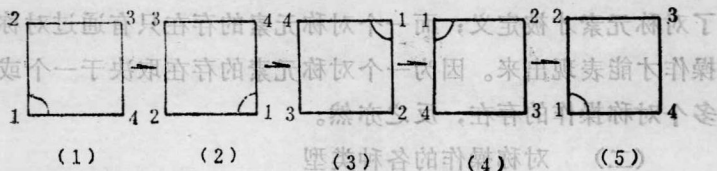


图 1—8

生一个和原来图象等价的构型，经过四次操作使图象完全复原。

所以(1)、(2)、(3)、(4)具有对称性。而前面讲的CHFCIBr图象只能进行一次对称操作即转360°角后才能复原，因而该图象是不对称的。

二、对称元素和对称操作的各种类型

(一) 对称元素

任何分子都具有一定的空间构型，可以用包含着分子中心的点、线、面等几何实体来描述其对称性质，这些几何实体点、线、面及其组合称为对称元素。

例如：图1—9中正方形ABCD中，

点：正方形ABCD的中心O点；

线：通过中心O点垂直于纸面的直线；

面：ABCD平面。等等这些几何实体均属于对称元素。

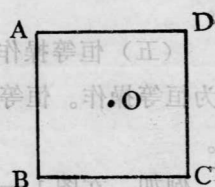


图 1—9

对称元素和对称操作是不可分割而又相互联系着的。对称操作因为有了对称元素才被定义；而一个对称元素的存在只有通过对称操作才能表现出来。因为一个对称元素的存在取决于一个或多个对称操作的存在，反之亦然。

(二) 对称操作的各种类型

描述分子对称性所需要的对称元素及其所生成的对称操作主要有四种，其中镜面又分为垂直面 σ_v ，包括主轴 C_n (n 最大)的镜面；水平面 σ_h 垂直于主轴 C_n 的镜面，和等分镜面 σ_d ，包含主轴 C_n ，并平分二垂直面 σ_v 的夹角或平分垂直于 C_n 轴的两个 C_2 轴的夹角。相应的操作称为垂直面反映 σ_v ，水平面反映 σ_h 和二面平面反映 σ_d 。还有真轴、非真轴、倒反中心及其相应的对称操作等。