

[美] F. A. 科顿 著

群论在化学中的应用

科学出版社

群论在化学中的应用

〔美〕F. A. 科顿 著

刘春万 游效曾 赖伍江 译

刘若庄 江元生 等校

科学出版社

1975

内 容 简 介

本书较全面地介绍了群论在化学中的应用。作者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,力图使抽象的对称性概念能较易地为化学工作者所掌握。由于近年来,量子化学理论在各实验化学领域中得到了广泛的应用,本书为化学工作者提供了一本自学和入门的参考书。

全书分为三部分,第一部分讲群论的基本原理,重点介绍了群的基本概念,群表示理论和投影算符方法。第二部分讲应用,介绍了群论在分子结构主要领域——分子轨道理论、杂化理论、配位场理论和分子振动光谱理论中的应用。取材比较新颖且实用。第三部分是附录。

本书对象是大学化学系高年级学生以及从事化学教学和科研的工作人员。

F. Albert Cotton

CHEMICAL APPLICATIONS OF GROUP THEORY

Wiley, 1971

群论在化学中的应用

[美] F. A. 科顿 著

刘春万 游效曾 赖伍江 译

刘若庄, 江元生 等校

*

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

*

1975 年 9 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1975 年 9 月第一次印刷 印张: 12 1/2

印数: 0001—10,660 字数: 328,000

统一书号: 13031·302

本社书号: 469·13—4

定价: 1.55 元

译 者 的 话

群论是从实践中发展起来的一门比较抽象的数学，但把它的基本理论与物质结构的具体对称性相结合之后，群论就成为研究物质微粒运动规律的一种有力工具。在有关基本粒子、核结构、原子结构、分子结构以及晶体结构等问题的理论研究和计算中经常用到群论方法。由于自然科学各学科彼此间的交叉、渗透，在近代化学领域内，研究化学键理论和分子动力学，应用各种波谱技术等方面，群论已成为重要的工具。

本书译自原著者在 1963 年第一版的基础上修改、充实后的第二版，主要讲述群论在化学中的应用。全书分为原理、应用和附录三大部分。作为一本入门书，其特点是通俗易懂，避免了不必要的烦琐的数学推导，并结合实例进行讨论，对问题的叙述比较具体。每章后面附有习题，便于初学者学习和掌握。显然，本书内容不可能面面俱到，在叙述方面只是初步的和概括性的。

我们遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导，将本书译出，供有关化学工作者和工农兵学员参考。由于译者思想水平和理论水平所限，我们诚恳地希望读者对译文错误和不妥之处提出批评和指正。

1101013

目 录

第一部分 原 理

第一章 绪论	1
第二章 群论的定义和定理	4
2.1 群的定义	4
2.2 群的几个例子	6
2.3 子群	10
2.4 类	11
习题	13
第三章 分子对称性和对称群	15
3.1 通论	15
3.2 对称元素和对称操作	15
3.3 对称面和反映	17
3.4 反演中心	20
3.5 真轴和真转动	21
3.6 非真轴和非真转动	25
3.7 对称操作的乘积	28
3.8 等价对称元素和等价原子	31
3.9 对称元素和对称操作之间的一般关系	32
3.10 对称元素和旋光异构	34
3.11 对称点群	35
3.12 多重高阶轴的对称性	40
3.13 分子对称性的系统分类法	47
3.14 实例	49
3.15 对称操作的类	54
习题	58

第四章 群的表示	62
4.1 矩阵和向量的一些性质	62
4.2 群的表示	75
4.3 “广义正交定理”及其推论	78
4.4 特征标表	86
4.5 循环群的表示	89
习题	93
第五章 群论和量子力学	94
5.1 波函数作为不可约表示的基	94
5.2 直积	99
5.3 非零矩阵元的检验	102
习题	105
第六章 对称性匹配的线性组合	106
6.1 引言	106
6.2 投影算符	106
6.3 一些实例	113
习题	121

第二部分 应 用

第七章 分子轨道理论的对称性课题	122
7.1 一般原理	122
7.2 对称性分解久期方程	129
7.3 碳环体系	132
7.4 更普遍的 LCAO-MO π 成键情况	148
7.5 一个实例: 萘	161
7.6 萘的电子激发作用: 选择定则和组态相互作用	167
7.7 三中心成键	171
7.8 环合反应的对称性“选择定则”	179
习题	193

第八章 AB_n 型分子的杂化轨道和分子轨道195

8.1 引言.....	195
8.2 原子轨道的变换性质.....	195
8.3 σ 轨道的杂化方案	200
8.4 π 成键的杂化方案	206
8.5 杂化轨道作为原子轨道的线性组合.....	214
8.6 AB_n 型分子的分子轨道理论	219
8.7 分子轨道和杂化处理的关系.....	224
8.8 正八面体和四面体分子的分子轨道.....	226
8.9 金属夹心化合物的分子轨道.....	230
习题	242

第九章 配位场理论244

9.1 引言.....	244
9.2 自由原子和离子的电子结构.....	245
9.3 在化学环境中能级和谱项的分裂.....	251
9.4 能级图的构造.....	257
9.5 轨道能级的估计.....	275
9.6 选择定则和偏振作用.....	283
9.7 双值群.....	292
习题	298

第十章 分子振动299

10.1 引言.....	299
10.2 正则振动的对称性.....	299
10.3 确定正则方式的对称类型.....	304
10.4 特定的内坐标对正则方式的贡献.....	311
10.5 如何计算力常数: F 和 G 矩阵法.....	314
10.6 关于基频振动跃迁的选择定则.....	322
10.7 实例.....	325
10.8 几个重要的特殊效应.....	335
习题	344

第三部分 附录

附录 I	晶体点群、极射赤面投影和国际符号(赫尔曼-马琴符号).....	346
附录 II	行列式的展开和逆矩阵	351
附录 III	A. 化学上重要对称群的特征标表.....	355
	B. O_h 群的相关表	371
附录 IV	关于 β 积分的说明	371
附录 V	f 轨道的形状	373
附录 VI	半经验分子轨道的实例计算:用推广的休克尔法计算 BF_3	375
附录 VII	一些双值群的特征标表	380
附录 VIII	g 矩阵元	381
附录 IX	参考文献	384
	英中文人名对照表	387
	内容索引	388

第一部分 原 理

第一章 绪 论

实验化学工作者在日常工作和思考中要进行观察，并且还要尽可能广泛地从化合物本质上来理解和说明所观察的一切。今天，化学已成为一个巨大的课题。为了进行缜密和有成效的实验，就必须懂得如此大量的描述性化学知识以及有关实验技术的知识，以致没有时间再去精通化学理论了。有深远意义和创造性的理论工作要求在数学和物理方面有广泛的训练，这已经是属于专门人材的范畴了。然而，如果人们要作的不仅是进行实验了事，那么他就必须有一种理论根据以便进行思考。为了能富有创造性地把实验结果归纳起来并正确地进行解释，了解象有关分子行为和原子排列状况的理论所提供的概念就十分重要了。

如何训练化学专业学生以及我们自己的问题，就是在于确定需要哪种理论和需要多少理论。换句话说，实验工作者在理论研究上能用多少时间，到什么程度时他会说：“超过了这个限度我没有时间或兴趣去搞了”呢？这个问题的答案当然与实验工作的领域有关而且是因人而异的。在一些领域中比较高级的理论是必要的。在另一些领域中则真正用到的理论比较少。然而，就大多数领域来说，分子量子力学，即化学键理论和分子动力学理论具有普遍的重要性。

如象我们在第五章中要看到的一样，分子的对称性或原子周围环境的对称性严格而精确地决定了一个原子或分子可能具有的能级数目和类型。因此，只要单独从对称性考虑，我们总可以说出问题的定性特征是什么。不需要任何定量的计算我们就知道有多少能态，而且在它们之间可能发生哪种相互作用和跃迁。按另一

种方式来说,仅从对称性考虑就可以使我们对“什么是可能的和什么是完全不可能的?”这个问题给出一个完全而严格的回答。然而,只由对称性考虑不能告诉我们这种可能的事情在实际上发生的可能性有多大。原则上,对称性可以告诉我们体系的两个状态的能量必然不同,但是只有经过计算或测量我们才能决定能量的差别有多大。还有,对称性只能告诉我们在分子的电子光谱或振动光谱中某些吸收谱带可以发生,但是要知道它们在什么部位发生、强度有多大则需要作计算。

对上面这些说法举一些例子可能是有帮助的。让我们从本书第二部分中应用的四个主要领域各选择一个例子。第七章讨论了分子轨道的对称性,其中着重讨论了不饱和碳氢化合物的 π 分子轨道,但也处理了其他体系。在那里说明了从对称性考虑可以使包含大量轨道的问题,亦即高级久期方程得到最大程度的简化。还说明了,从对称性考虑得到了关于某些协同反应的非常简明而又普遍的规律(所谓伍德瓦德-霍夫曼定则)。在第八章中解释了构成杂化轨道的方法,概述了适用于 AB_n 型分子的分子轨道法,并探讨了这两种处理方法之间的关系。

在第九章中,从对称性角度讨论了用以处理络合物内部轨道的晶体场和配位场理论的主要方面。最后,在第十章中还说明了,对任何具有一定对称性的分子,只要利用对称性我们就可以预言其振动基频的数目,振动基频在红外光谱和喇曼光谱中的活性,以及各种键和键角对振动基频的贡献方式。频率的实际大小和分子中原子间的作用力有关系,不能由对称性预测。然而,本书详细地介绍了一种办法,即利用对称性的一些限制以确立计算中所要求的方程(按最可解的 FG 矩阵法形式)。

本书的主要目的是讲述一些只由对称性就可提供知识的方法。要了解这方面的内容只需要一点粗浅的量子力学知识。然而,在对称性方法的某些应用中,如果严格地排斥一切定量考虑,对讨论加以人为的限制也是不合适的。因此,在讨论分子轨道这一章中,自然稍许超出了确定可能的分子轨道对称性步骤这个论

题之外,即还解释了怎样写出所要求的原子轨道的线性组合,以及如何估计它们的能量等。引入一些定量的概念到配位场理论中去看来也是有好处的。

必需假定读者预先对量子理论的基本概念有一定程度的了解。希望读者一般地知道什么是波动力学、哈密顿算符的意义、波函数的物理意义等等,但是没有假定读者具有详尽的数学知识,即使一本象柯耳逊的《原子价》这种比较定性的书的内容就够了,当然,更多的基本知识会更好些。

下面关于本书结构的介绍对于读者可能是有用的。本书分为两部分,第一部分包含第一章至第六章,概括了以后各种应用的基本原理。第二部分包括第七章至第十章,叙述了应用。第一部分的材料是按连续阅读的形式写的,即每一章是有意地建立在前面的各章所讲的材料之上的。而第二部分虽然每一章都和第一部分中所有材料有关,但是和第二部分中其他各章是尽可能独立而没有过多的重复。这种安排对于只研究某一个特殊领域中应用的读者是很方便的,因为无论哪一部分他都可以直接阅读;这种安排也可使教师在课程时间不够时自由选用教材,在他的课程不能包括所有应用部分时,他可以选择其中的某些应用部分;或者虽然都选用它们,但和本书所选用的次序可以有所不同。

为了不致离主题太远或使篇幅太长,某些专题放在附录中,某些有用的表格也作为附录列出。最后,附录 IX 为第二部分中四章提供了一份参考目录,由此可以得到对各种应用进行深入讨论和研究的例子。

[游效曾译 刘若庄校]

第二章 群论的定义和定理

2.1 群 的 定 义

群是按照某种规律相互联系着的一些元素的集合。为了讨论群,不必逐一指明构成它的元素是什么,或赋于这些元素以任何物理意义。当然,在本书中我们将完整地涉及由一系列可作用于分子的对称操作所组成的群,但群论的基本定义和定理则是更加一般性的。

为了使任意一组元素组成数学群,下列条件或法则必须得到满足。

1. 群中任意两个元素的乘积和任意一个元素的平方必为群中的一个元素。为了使这个条件有意义,当然,必须对术语“乘”和“乘积”的意义有一致的意见。这些术语不一定具有它们在初等代数或算术中所表示的那种意义。也许我们用“组合”来代替“乘”以及用“组合积”来代替“乘积”借以避免不必要的甚或是不正确的含义。我们暂且不局限于任何具体的组合律,而只是说,若 A 和 B 是群的两个元素,就用简写 AB 或 BA 表示把它们组合起来。现在立刻发生了一个问题, AB 或 BA 是否有区别。在初等代数中是没有这种问题的,我们说乘法是可以交换的,即 $xy = yx$, 或 $3 \times 6 = 6 \times 3$ 。在群论中,交换律不是普遍成立的。如 AB 可以给出 C 而 BA 又可以给出 D , 此处 C 和 D 是群中两个另外的元素。然而,有些群中的组合是可交换的,这种群称为阿贝耳群。基于乘积一般不是可交换的事实,确立一种方法,说明在积 AB 或 BA 意义下元素 B 怎样被 A 乘,往往是方便的。在第一种情况下,我们可以说 B 被 A 左乘,在第二种情况下,则说 B 被 A 右乘。

2. 群中必有一个元素可与所有其他元素交换,并使它们不变。

习惯上用字母 E 来表示这个元素,并且通常称之为恒等元素.我们用符号的写法来定义它: $EX = XE = X$.

3. 乘法的结合律必须成立.表为如下等式:

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

说得明确些,我们可以把 B 和 C 按 BC 的次序组合,然后再把这个乘积 S 与 A 按 AS 的次序组合,或者可以把 A 和 B 按 AB 的次序组合,得到一个乘积 R ,然后再把它与 C 按 RC 的次序组合,任一方法均得到相同的最后结果.当然,一般说来,对于任意个元素的连乘积,结合性也必须成立,即

$$\begin{aligned}(AB)(CD)(EF)(GH) &= A(BC)(DE)(FG)H \\ &= (AB)C(DE)(FG)H \cdots\end{aligned}$$

4. 每个元素必有一个逆元素,它也是群的元素.元素 R 是元素 S 的逆元素,若 $RS = SR = E$,此处 E 是恒等元素.显然,若 R 是 S 的逆元素,则 S 也是 R 的逆元素.此外 E 是它自己的逆元素.

这里要证明一个以后将用到的有关逆元素的小定理.这一法则是:

两个或多个元素乘积的逆元素等于各逆元素按相反次序的乘积.这意味着

$$(ABC \cdots XY)^{-1} = Y^{-1}X^{-1} \cdots C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

证明:为了简单起见,我们对一个三重积来证明这个定理,但显然它是普遍正确的.若 A, B 和 C 是群元素,它们的乘积 D 必定也是一个群元素,即

$$ABC = D$$

若现在用 $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ 右乘这一等式的每一边,得

$$ABCC^{-1}B^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

$$ABEB^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

$$\vdots$$

$$E = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

因为 D 乘 $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ 等于 E , $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ 是 D 的逆元素,并且因为

D 等于 ABC , 我们得到

$$D^{-1} = (ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

这证明了上述法则。

2.2 群的几个例子

群可以是有限的或无限的, 即它们可以包含有限或无限个数的元素. 我们所要研究的对称群绝大部分是有限的, 只有两个是无限的, 这就是线型分子所可能属于的群. 有限群中元素的数目称为群的阶, 阶的惯用符号为 h . 为了阐明上述作为定义的各法则, 可以考虑一个无限群, 然后考虑几个有限群.

我们可以取所有整数, 包括正的、负的和零作为一个无限群. 若把初等代数的相加过程作为组合律, 则法则 1 是满足的. 显然, 任一整数可由其他两个整数相加而得. 注意得到的是阿贝耳群, 因为相加的次序是无关紧要的. 这个群的恒等元素是零, 因为 $0 + n = n + 0 = n$. 此外, 组合的结合律也是成立的, 例如, $[(+3) + (-7)] + (+1043) = (+3) + [(-7) + (1043)]$. 任一元素 n 的逆元素是 $(-n)$, 因为 $(+n) + (-n) = 0$.

群的乘法表

假若我们有一个有限群的 h 个元素的完全而不重复的名单, 并且知道所有可能的乘积(有 h^2 个)是什么, 那么这个群就完全而唯一地被定义了——至少在抽象的意义上是如此. 上述概念可以更方便地呈现在群的乘法表的形式中. 该表由 h 行和 h 列所组成. 每一列用一个群元素标明, 每一行也是这样. 表中给定的列下面并沿着给定的行, 所记入的是该列和该行领头的元素的乘积. 因为乘法一般是不可交换的, 我们对于乘法的次序必须有一个一致的并且始终如一的规则. 习惯上, 按照(列元素) $\times$ (行元素)的次序取这些因子. 如此, 在标有 X 的列和标有 Y 的行的交叉点上, 找到的元素是 XY 的乘积.

现在证明一个关于群的乘法表的重要定理, 这个定理称为重

排定理。

在群的乘法表中，每一个群元素在每一行和每一列中被列入一次而且只被列入一次。由此可见，不可能有两个行是全同的，也不可能有任何两个列是全同的。因此每一个行和每一个列都是群元素的重新排列的表。

证明：令群由 h 个元素 $E, A_2, A_3, \dots, A_h$ 所组成。例如在给定的第 n 行中的元素为

$$EA_n, A_2A_n, \dots, A_nA_n, \dots, A_hA_n$$

因为没有两个群元素 A_i 和 A_j 是相同的，所以不会有二个乘积 A_iA_n 和 A_jA_n 是相同的。记入第 n 行的 h 个元素都是不同的。因为只有 h 个群元素，其中每个元素必须出现一次且仅出现一次。这种论证显然可以适用于列。

现在让我们系统地研究可能的低阶抽象群，用这些群的乘法表来定义它们。当然，形式地有一个一阶群，它仅仅由恒等元素所组成。只有一个可能的二阶群，它具有下列乘法表，这个群用符号 G_2 表示。

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

对于三阶群，乘法表的一部分必须如下：

	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

于是，只有一种方法来完成这个表。不是 $AA=B$ 就是 $AA=E$ 。假若 $AA=E$ ，则 $BB=E$ ，我们可以把表增加为

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	
B	B		E

但以后我们不能进一步做下去，因为为了完成最后一列和最后一行，我们必须分别地承认 $BA = A$ 和 $AB = A$ ，这样一来在第二列和第二行中都重复了 A 。另一个可以选择的， $AA = B$ ，明确地导致下表：

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

循环群

G_3 是重要的一种群——循环群的最简单而非平庸的一个成员。注意 $AA = B$ ，而 $AB (= AAA) = E$ 。如此可以认为取元素 A 及其幂 $A^2 (= B)$ 和 $A^3 (= E)$ 将组成完整的群。一般情况下， h 阶的循环群定义为一个元素 X 及其全部 h 个幂，一直到 $X^h = E$ 。我们现在就来研究几个另外的循环群。循环群的一个重要性质是，它们是阿贝尔群，即所有的乘法都是可交换的。这是理所当然的，因为不同的群元素都具有 X^n, X^m ，等等的形式，显然对于所有的 m 和 n ， $X^n X^m = X^m X^n$ 。

接下去我们问：可以有几个四阶群，它们的乘法表（一个或几个）将是怎样的。显然，将有一个四阶循环群。让我们运用关系式

$$\begin{aligned} X &= A & X^3 &= C \\ X^2 &= B & X^4 &= E \end{aligned}$$

由此可见，按一般格式乘法表如下：

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

存在第二种 G_4 群, 即 $G_4^{(2)}$ 是很明显的. 注意, 对于 $G_4^{(1)}$ 只有一个元素, 即 B 是它自身的逆元素. 假设代之以取两个元素 A 和 B , 每一个都是它们自身的逆元素. 那么我们将无可选择, 除非也令 C 是它自身的逆元素, 因为四个 E 之中的每一个在表中必须位于不同的行和列. 如此, 将得到

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E		
B	B		E	
C	C			E

考虑片刻即可看出只有一种方式来完成这个表

$G_4^{(2)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

而且显然没有其他可能性¹⁾. 因此有两个四阶群, 即 $G_4^{(1)}$ 和 $G_4^{(2)}$, 可以认为它们是由自己的乘法表所定义.

把证明只存在一个五阶群留作一个习题. 同样, 系统地研究

1) 若我们造一个表, 其中只有一个元素 (除 E 外) 是它自身的逆元素, 并令这一元素是 A 或 C 来代替 $G_4^{(1)}$ 表中的 B , 如此我们并未创造出不同的 G_4 . 我们只不过是交换了相应的一些群元素的符号.