

〔印〕 P. G. 普拉尼克 著

赵择卿 译

群论对分子 振动的应用

高等教育出版社

群论对分子
振动的应用

P. G. 普拉尼克 著

高等教育出版社

015-2-2
12-8

群论对分子振动的应用

〔印〕 P. G. 普拉尼克 著

赵择卿 译

高等教育出版社

内 容 提 要

群论已成为物理学、化学研究中不可缺少的有力工具。本书特点是简明扼要,结合实例来介绍群论在分子、晶体振动中的应用,书中前半部分是介绍群的基本概念和群表示的理论,后半部分则为群论在分子振动及晶体点阵振动中的应用。本书对初学者来讲是有参考价值的。本书可供大专院校物理系化学系教师、研究生及高年级学生参考,亦可供有关科技人员参考。

Group Theory Applications To Molecular Vibrations

P. G. Puranik

S. Chand & Company Ltd. 1979

群论对分子振动的应用

[印] P. G. 普拉尼克 著

赵择卿 译

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北香河印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 3.5 字数 82,000

1982年6月第1版 1983年10月第1次印刷

印数 00,001— 8,000

书号 13010·0769 定价 0.55 元

译者的话

群论是一门较为抽象的数学，现在它已成为物理学和化学研究中一种不可缺少的重要工具。近年来，对称性原理、群论方法等已逐步为化学工作者所熟悉，并在化学领域的各个分支学科中得到广泛的应用。

P. G. 普拉尼克所著《群论对分子振动的应用》一书的特点是取材新颖，精简扼要，结合实例来介绍群论的基本内容，并能在叙述中提供详细的计算步骤；不少章、节后面均附有习题。这都有利于初学者的学习和掌握。

虽然本书侧重论述群论在分子振动中的应用，但它对群论有较为全面的论述，并在第十章中专门讨论了晶体的对称性和群论在晶体振动中的应用。所以本书对于从事无机化学、物理化学、结构化学等有关的科学工作者及有关专业的大学生、研究生来说，是一本有价值的参考书。限于水平，译文中缺点和错误在所难免，诚恳地希望读者批评指正。

译者于上海

1982.1

序 言

群论已经发展成为解决物理学中各个分支问题的一种强有力的工具。即使借助于高速计算机来计算高阶矩阵和求解微分方程,并且即使有可供使用的计算机及计算时间,也要化费繁重的劳动和时间。群论方法结合对称元素的操作,使得解决结构问题的途径变得比较容易,从而可以较为节省时间。

群论的主要定义及术语的含义将在第一章中论述。后继的三章将详细地讨论表示理论及特征标表的表述。对称元素是研究分子结构和研究晶体的关键。对称元素及其操作的运用方法,在本书的各章中均有较详细的描述。大体上保持这种方式,我考虑力图提供一些计算的细节,以便读者能针对自己的问题着手进行工作。

本书着重讨论群论在分子振动方面的应用,这将有助于在这方面的研究者能够设想出一个分子的构型。

感谢前联合煤气公司(U. G. C.)调度人员、奥斯梅涅(Osmania)大学的 T. Navaneet Rao 教授为本书的出版提供资金。并感谢新德里的 S. Chand & Company Ltd. 承担本书的出版工作。

在我写书的过程中,我的妻子莉拉(Leela)和我最小的儿子厄纳纳斯(Ananath)自始至终耐心地协助我工作,并不断地给我鼓励。

P. G. 普拉尼克

目 录

第一章 群的概念	1
1. 群的必要条件	1
2. 相似变换、共轭元素和类	2
3. 乘法表	2
4. 群的种类	4
第二章 分子的对称性和对称操作	8
1. 对称操作	8
2. 对称元素	8
3. 对称操作的各种类型	9
4. 对称点群	11
5. 线型分子和原子	14
6. 晶体的对称性	15
第三章 矩阵和表示	20
1. 对称操作的效应	20
2. 矩阵的积	26
第四章 广义表示和函数空间中的操作	29
1. 广义表示	30
2. 函数空间中的算符	33
第五章 等价表示和特征标	37
1. 等价表示	37
2. 表示的特征标	42
3. 可约表示	44
第六章 不可约表示和特征标表	46
1. 正交定理	46
2. 不可约表示及其特征标	46
3. 应用	48

4. 可约表示和不可约表示	51
5. 特征标表	52
第七章 分子振动及其表示	56
1. 引言	56
2. 分子的简正方式	57
3. 简正方式对称类型的确定	62
4. 内坐标和简正方式	66
第八章 对称坐标和选择定则	70
1. 对称坐标	70
2. 投影算符	71
3. 应用	73
4. 选择定则	77
第九章 振动频率和力常数	82
1. 久期方程	82
2. 举例说明	84
第十章 晶体的对称性、空间群和点阵振动	89
1. 引言	89
2. 空间群和平移子群	89
3. 晶胞	91
4. 布喇菲点阵	92
5. 晶体点群	95
6. 在晶体振动中的应用	95
参考书目	99
特征标表	100

第一章 群的概念

1.1 群的必要条件

群论的主要内容是对由 A 、 B 、 O 、 $\dots$ 等元素所构成的某集合 G ，制订出一个定律来进行研究。这样做的方便之处，在于通常是用一些符号和乘法运算的术语来描述一个群的结构及其元素。若任何两个元素 A 和 B 具有唯一的一个积 O ，即 $AB=O$ ，那末群的一个典型的性质是， O 是群 G 本身的一个元素。

必要条件：

对有限或无限个元素构成的集合 G ，定义一个组合律，并假若满足下列条件，则 G 就构成一个群。

(i) 封闭性。对于 G 中每一有序偶的元素 A 和 B 来说， G 中必有一个等于 A 和 B 乘积的元素 O ：

$$O=AB \quad (1.1)$$

(ii) 结合律。若 A 、 B 和 O 是 G 中三个任意的元素，则：

$$(AB)O=A(BO) \quad (1.2)$$

(iii) 恒等元素或单位元素。 G 中含有一个称之为恒等元素或单位元素 E ，此元素能使 G 中的每一个元素 A 都满足：

$$AE=EA=A \quad (1.3)$$

(iv) 逆元素或倒易元素。对应于 G 中的每一个元素 A ，必然还存在一个元素 A^{-1} ，称之为 A 的逆，它们之间的关系为：

$$AA^{-1}=A^{-1}A=E \quad (1.4)$$

群论将所涉及的抽象数学实体，用多种方式来形象化。群的性质是通过有关的特定物理系统所呈现出的各种性质来引入计算

的,如对称性。然而应该指出,群性质的这种形式在一般情况下同样是正确的。

群的阶 群中所包含元素的数目叫做群的阶。

子群 当群元素的任一子集本身也是一个群时,这种子集合就叫做子群。满足下列条件的一个集合 S , 就称 S 是 G 的一个子群: (i) S 中的全部元素也都存在于 G 中; (ii) S 中任意两个元素 A 和 B 的乘积 AB 也存在于 S 中; (iii) S 中的所有元素都满足上述群的四个必要条件。很明显,子群必须包括恒等元素。凡其阶低于群的阶的子群,都称为“真”子群。

1.2 相似变换、共轭元素和类

假若 A 和 X 是群的两个元素, 并且 $X^{-1}AX$ 等于群的某个元素 B , 那末我们就说 B 是 A 借助于 X 所得的相似变换。也称 A 和 B 是共轭的。下列共轭元素的性质是重要的。

(i) 每一个元素与其自身共轭。 $A = X^{-1}AX$ 。

(ii) 若 A 与 B 共轭, 则在群中必有某个元素 Y , 它能将 A 变换成 B 。用符号来表示就是若 $A = X^{-1}BX$, 那末 $B = Y^{-1}AY$ 。

(iii) 若 A 与 B 及 C 共轭, 则 B 与 C 互相共轭。

互为共轭元素的一个完整集合称为群的类。一个群中所有类的阶必定是这个群的阶的整数因子。任取群 G 的一个元素 A , 与群中另一任意元素 D 所产生的各种积 DAD^{-1} 的集合, 就可构成为一个类。由于 $EAE^{-1} = A$, 所以 A 本身自成为一类。

阿贝耳群 在一个群中, 若所有元素都是可交换的话, 就称为阿贝耳群。在阿贝耳群中, 每一个元素都自成为一类。

1.3 乘法表

在群的抽象理论中, 虽然元素的性质没有被指定, 但只要全部

可能的乘积 AB 是知道的, 或者是可确定的, 那末群也就被指定了。对于一个有限的 g 阶群来说, 它有 g^2 个乘积, 这些乘积可排列成 $g \times g$ 的乘法表。用 E, A, B, C, D, F (这里的 E 为恒等元素) 来表示一个六阶群的诸元素, 其乘法表列在表 1.1 中。

表 1.1

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	F	C	D
B	B	E	A	D	F	C
C	C	D	F	E	A	B
D	D	F	C	B	E	A
F	F	C	D	A	B	E

在标有 C 的行和标有 D 的列的交叉点上的元素就是乘积 CD 。即 $CD = A$ 。上表的组合法则可用服从前面所述的群的四个必要条件来验证。

因为任两个元素的乘积都是六个元素集合中的一个, 所以系统是封闭的(条件 i)。

结合律(条件 ii)可验证如下:

$$(AC)D = FD = B$$

$$A(CD) = AA = B$$

$$D(CB) = DF = A$$

$$(DC)B = BB = A$$

表 1.1 就对角线来说是不对称的, 这表明一般来说 $XY \neq YX$, 因此它是一个非阿贝耳群。

表中的行和列可以重排, 重排本身并不会影响乘法表的本质。有时这样做是方便的, 即在指定的列*中不用元素本身而用它们的

* 原书为行, 现改成列——译者注。

表 1.2

	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
<i>E</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
<i>A</i> ⁻¹	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>C</i>
<i>B</i> ⁻¹	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>C</i> ⁻¹	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
<i>D</i> ⁻¹	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
<i>F</i> ⁻¹	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>E</i>

逆元素来代替。这样,表 1.1 就变成表 1.2 的形式。

在上面这种类型的乘法表中, 对角线的位置全都被恒等元素所占据。

群乘法表的性质

(i) 一个给定的元素在指定的行或列中出现一次而且只能出现一次。

证明: 在 *A* 行中选出一些元素, 并令 B_1 和 B_2 是这样的元素, 即使 $AB_1 = F$ 和 $AB_2 = F$ 。在 $AB_1 = F$ 及 $AB_2 = F$ 式两边都用 A^{-1} 左乘。就可得到 $B_1 = A^{-1}F$ 及 $B_2 = A^{-1}F$ 。因此 B_1 和 B_2 不可能是两个不同的元素。由于在行或在列中与在 *G* 中有同样多的元素, 因此在行或列中所有元素只能出现一次, 而且必须出现一次。

(ii) 每一个行或列与所有其他的行或列是不相同的。这个结论可从(i)直接得出。

(iii) 对于一个阿贝耳群来说, 其乘法表穿过主对角线是对称的。

1.4 群的种类

循环群

若由一个元素能生出整个群的 n 个元素, 这种群就称为循环

群。用生成元素 A 可写成: $A, A^2, A^3, \dots, A^n$, 其中必有一个是恒等元素。 n 为群的阶。每一个循环群都是阿贝耳群, 但反之阿贝耳群不一定是循环群。

有限群

用有限个元素构成的群, 称为有限群。这类群特别重要。对于一个有限群来说, 其基本条件是与以下诸方面相关连的:

一个有限个元素集合的组合法, 若满足下列条件就定义为构成一个有限群。

(i) 就乘法来说集合是封闭的;

(ii) 结合律成立;

(iii) 可以进行右消和左消, 即 $AX = BX$ 及 $YA = YB$, 两式都意味着 $A = B$;

(iv) 每个群都有一个有限的阶 n , 而且 $A^n = E$ 。 E 是一个顺序为 1 的元素, 而其他元素的顺序高于一号元素。

(v) 用 G 中的任一个元素 B 遍乘 G 中的每一个元素 A_i , 即 $A_i B = A_i$, 这样再生出的 G 群, 通常有不同的排列顺序。这也称为“重排定理”, 它可用群的乘法表的性质来证明。

集合 $1, i, -1, -i$ 构成了一个有限的阿贝耳群。

同构群

若 $G(A, B, \dots)$ 和 $G'(A', B', \dots)$ 两个群的元素之间能建立 $(1, 1)$ 对应的关系, 例如 $AB = C$ 和 $A'B' = C'$, 或者用符号表示为 $(AB)' = A'B'$ 时, 这两个群就称为同构群。尽管同构群间的元素可以有不同的符号和性质, 但同构群仍有相同的结构。

下面两个四阶群是同构的, 其组合法表示在符号后面的括号内。

(i) 数: $1, i, -1, -i$ (一般乘法);

(ii) 矩阵;

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ (矩阵乘法)}。$$

若将上面两组元素都用 E, A, B, C 来表示, 则对两者都适用的乘法表为:

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

同构, 意味着两个群元素之间有一一对应的关系。若出现有一个元素对多个元素相对应的群, 就称为同态群。

不变子群

当 G 的一个子群 H 是完全由 G 的完整的类所构成时, 这 H 就称为“不变子群”。在一个不变子群 H 中的算符有这样的性质, 即对于 G 中的全部 S 来说, 若 A 是在 H 中, 则 $S^{-1}AS = B$ 也必在 H 中。

直积群

假若 G_1 和 G_2 是两个这样的群, 即 (i) 两者有相同的组合法则; (ii) G_1 中的元素可以与 G_2 中的元素相交换; (iii) 两个群间除恒等元素外, 不存在别的共同元素。那么, 当 $A_1A_2 = K$ 而构成一个群 G 时, 此 G 就称为 G_1 和 G_2 的“直积群”。用符号可写成:

$$G = G_1 \times G_2。$$

置换群

n 个不同物体之间的重排操作本身叫做置换群。物体可用字母来表示, 或者简单地用数目字 $1, 2, 3, \dots, n$ 来表示。若置换是用 a_1 替换 1 , 用 a_2 替换 $2 \dots$ 用 a_n 替换 n , 这里的 $a_1, a_2, \dots, a_n$ 有相同的顺序, 我们就可写成:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & \cdots & n \\ a_1 & a_2 & a_3 & \cdots & \cdots & a_n \end{pmatrix}$$

这表明，第一行中的每一个数目字都可用紧接在下面的第二行中与之相对应的符号来替换。

如上面所表示的这种类型的排列，对于 n 个物体来说就有 $n!$ 个不同的置换。 n 个物体全部置换的集合，构成一个 $n!$ 阶的 P_n 群。它也叫做 n 度的对称群。

练习

试证明矩阵 $\begin{pmatrix} x & p \\ p & y \end{pmatrix}$ 简化的对角化形式，可用 $R = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}$ 通过相似变换来得到。这里的 $\tan 2\phi = 2p/(x-y)$ 。

第二章 分子的对称性和对称操作

一些分子比另一些分子更为对称；或者说一些分子具有高的对称性，而另一些分子却具有低的对称性。为了把对称性概念应用来分析分子和晶体的结构，就必须制订出一些关于对称性概念的严格准则。分子的对称元素和由这些元素所产生的对称操作是制订这些准则的工具。对称元素及其操作是互相联系而不可分的。对元素和操作的含义的领会将对制订这些准则有所帮助。

2.1 对称操作

一个对称操作是物体的一种运动，按这种方式运动后，物体上的每一个点都与物体在它的新构型中的一个等价点（有时是相同点）相重合。在运动前后物体的位置和取向都是不可辨别的。对称操作的效应是把物体引入一个与原始构型不能辨别的等价构型中，但未必要求与原始构型完全恒等。

2.2 对称元素

对称元素是一个几何实体，如一条线、一个平面或一个点。与这些几何实体相关联，可以完成一个或几个对称操作。一个对称操作只有与对称元素相关联时才能被定义；而一个对称元素的存在只有通过它来实现适当对称操作的可能性来证实。

对称元素及其相应的对称操作列在表 2.1 上。

对称操作对分子的所有物理性质不会产生任何影响，分子和晶体对称性质的全部应用，正是以此事实及其推论为依据的。

表 2.1

对 称 元 素	对 称 操 作
1. 平面	平面上的反映。
2. 对称中心或反演中心	所有原子通过中心的反演。
3. 真轴	绕轴的一次或多次转动。
4. 非真轴	继转动之后,在垂直于转轴平面上的反映。

2.3 对称操作的各种类型

(1) 恒等操作— E 。

这个操作的变化为零,并使所有原子都留在原来的位置上。用 E 来表示恒等操作。

(2) 绕对称轴的转动— $C(\theta)$ 。

若将一个分子使其绕某轴转动 θ 角后,能使分子恰好重合,那么接着以相同的角度再转动 n 次(这里的 n 为整数),就一定能使分子与其原始构型完全重合。如果 θ 是一个转动的最小角度,即 $n\theta = 2\pi$ 。则用 C_n 来表示对称操作 $C(2\pi/n)$,并称此转轴为 n 重对称轴。

绕对称轴转动 k 次,可用 C_n^k 来表示所转过的角度为 $(2\pi/n)k$ 。显然 $C_n^k \cdot C_n^1 = C_n^{k+1}$ 。若将转动 C_n 运用 n 次,分子就回复到它的原始位置上。这与对称操作 E 的效应相等价。因此, $C_n^n = E$ 。

甲烷分子可提供作为说明转动这个对称操作的恰当例子。甲烷是四面体型分子。四个氢原子位于立方体的四个角上,而碳原子在立方体的中心。 X 、 Y 和 Z 轴分别垂直于立方体的表面,碳原子位于坐标系的原点上。

分别绕 X 、 Y 和 Z 轴的 C_2 转动,都能使全部氢原子运动到一个等价的位置上。这三个轴是用 C_2 来表示的二重对称轴。

(3) 在对称面上的反映— σ 。

分子在同一平面上反映两次的效果是使分子回复到它的原始位置上, 即 $\sigma^2 = E$ 。在甲烷分子中, 穿过一对氢原子和碳原子的任一平面, 都是一个对称面, 所以甲烷分子有六个 σ 型的对称操作。

(4) 转动反映或非真转动*— S_n 。

从图 2.1 可以看到, 无论是绕 z 轴转动 $2\pi/4$ 角, 还是在 XY

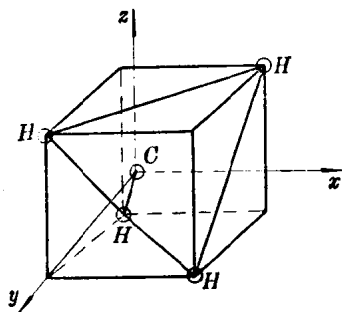


图 2.1 甲烷分子

平面上的反映, 这两个操作本身都不是四面体的对称操作。然而, 这两个操作组合在一起却产生一个对称操作, 而不管它们的先后顺序如何都得到相同的结果。这种类型的组合操作称为转动反映或非真转动, 用符号 S_n 来表示。此符号代表绕某轴转动 $2\pi/n$ 角后, 再在一个垂直于此轴

的平面上反映的组合。因此

$$S_n = \sigma_h \cdot C_n$$

将 S_n 运用两次, 也就是将 σ_h 反映两次和将 C_n 转动两次。因为连续重复两次反映, 只不过是恒等操作, 所以运用两次 S_n 的净结果仅是转过一个 $2(2\pi/n)$ 的角度。从而我们可以写成:

$$S_n^2 = C_n^2$$

总的来说, 将 S_n 运用 k 次, 若 k 为奇数, 则 $S_n^k = \sigma_h C_n^k$; 若 k 为偶数, 则 $S_n^k = C_n^k$ 。若 n 为奇数, 则

$$S_n^n = \sigma_h C_n^n = \sigma_h \quad \text{及} \quad S_n^{n+1} = \sigma_h C_n^{n+1} = C_n$$

(5) 对称中心上的反演— i 。

若 O 为对称中心, 反演 i 的效应是使分子中的任一点运动到 PO 线上的 P' 点上, 使 $PO = OP'$ 。由此可见, i 是非真转动转过

* 原书误为非真反映——译者注。