

吉林大学

学术文库

孙家钟 何福城

定性分子轨道理论

吉林大学出版社

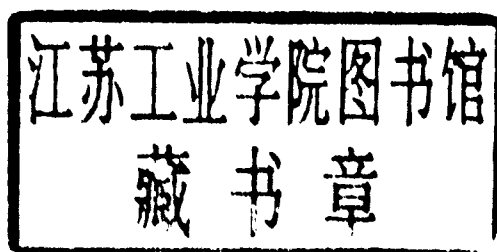
Jilin
University
Academic
Library

定性分子轨道理论

孙家钟 何福城

送我
校基
本館
收
示

何
福
城
字



吉林大学出版社

内容简介

本书介绍定性分子轨道理论的基本方法、主要应用和某些近期的进展。内容主要包括：对称性和分子轨道能级、轨道相关图和反应途径的选择性、芳香性和周环反应的普遍选择定则、广义微扰理论及反应活性、Hückel-Hubbard 方法及其应用等。

本书可供高等院校化学系和应用化学系作为选修课教材或教学参考书，也可供有关教师和科研人员参考。

定性分子轨道理论

孙家钟 何福城

责任编辑、责任校对：唐万新

封面设计：孙 群

吉林大学出版社出版
(长春市解放大路125号)

吉林大学出版社发行
长春市第四印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 1/16
印张：12.75 插页：4
字数：289千字

1999年6月第1版
1999年6月第1次印刷
印数：1—500册

ISBN 7-5601-2200-0/O·241

定价：19.00元

前 言

随着计算机功能的提高,至今量子化学计算方法和技术已发展到相当实用的程度。但是化学家却离不开定性的理论,因为他们在做较大规模的计算或实验之前,往往要借助定性的理论来进行某些推测,事后又要借助定性的理论来对所得的结果进行检验。所以,化学家需要足够简单的定性理论来协助工作。定性分子轨道理论正是具有这种性质的理论,因为它着重于分子轨道理论的定性方法,立足于不做或少做数值计算即能获得有价值的结果。

本书以五章的篇幅介绍定性分子轨道理论的基本方法、主要应用和某些近期的进展。第一章扼要介绍群的基本概念和表示方法,并说明分子体系的对称性如何影响到分子轨道和能级的属性,这属于预备知识。第二章讨论分子轨道对称守恒,由于采用化学图论方法求轨道能级,所以处理方法具有统一而简化的优点。此外,由于局部对称性和时空对称性的引入,使得同面-异面环加成和 σ 键迁移等反应的对称性分析完全规范化。第三章的讨论是围绕 Hückel-Mobius 结构概念而展开的,主要讨论芳香性和周环反应的普遍选择定则,其中有关奇偶定则及其分子轨道理论基础的讨论,对了解周环反应普遍选择定则的实质是很有帮助的。第四章介绍广义微扰理论与反应活性,其中包括前线轨道理论的基础及应用。第五章所讨论的属于多体问题,即在 Hückel-Hubbard 近似下的 π 电子组态相互作用理论,这可能是当前处理 π 电子组态相互作用的最简单方法,但由此能得到许多有意义的结果,例如 Hückel 理论与价键理论的结合,多烯的光谱特征和周环反应的势能面,以及光化周环反应中的非绝热跃迁几率,等等。利用附录中的 *abc* 表可以直接计算第五章中各个 CI 矩阵元。

本书可作为化学、化工类研究生和高年级大学生的选课教材,也可供从事结构化学和基础量子化学教学的教师和其他化学工作者参考。定性分子轨道理论的内容丰富,应用范围很广,书中不当之处,望读者指正。

本书的撰写和出版得到了吉林大学理论化学计算国家重点实验室和吉林大学出版社的大力支持,也得到了李象远教授的协助,特此致谢。

孙家钟 何福城

目 录

第一章 对称性、轨道和能级	(1)
§ 1-1 群的基本概念	(1)
§ 1-2 点群	(3)
§ 1-3 群的表示	(7)
§ 1-4 特征标表	(15)
§ 1-5 分子轨道	(17)
§ 1-6 轨道的对称性和能级	(21)
§ 1-7 轨道相互作用	(30)
§ 1-8 轨道相关图	(33)
参考文献	(36)
第二章 轨道对称守恒原理	(37)
§ 2-1 轨道对称守恒的概念和表述	(37)
§ 2-2 计算方法和图形规则	(39)
§ 2-3 电环化反应的 $4q$ 和 $4q+2$ 定则	(48)
§ 2-4 奇多烯离子的电环化反应	(59)
§ 2-5 同面-同面和异面-异面环加成	(66)
§ 2-6 同面-异面环加成和局部对称性	(73)
§ 2-7 σ 键迁移反应和时空对称性	(78)
§ 2-8 键对称定则	(85)
参考文献	(88)
第三章 芳香性和轨道拓扑	(89)
§ 3-1 Hückel 体系和 Möbius 体系	(89)
§ 3-2 单环平面共轭烯烃的 π 能级	(91)
§ 3-3 芳香性	(94)
§ 3-4 Möbius 分子	(104)
§ 3-5 周环反应的普遍选择定则	(110)
§ 3-6 奇偶定则的分子轨道理论基础	(115)
参考文献	(126)
第四章 广义微扰理论及反应活性	(128)
§ 4-1 引言	(128)
§ 4-2 广义微扰方程	(129)
§ 4-3 电子给予体-接受体相互作用	(131)
§ 4-4 前线轨道理论	(135)

§ 4-5 定向性	(139)
§ 4-6 次级效应和周边选择性	(143)
§ 4-7 轨道催化	(147)
参考文献	(149)
第五章 π 电子组态相互作用和 Hückel-Hubbard 方法	(151)
§ 5-1 组态相互作用	(151)
§ 5-2 轨道乘积空间	(155)
§ 5-3 置换群和 CI 矩阵的约化	(159)
§ 5-4 Hückel-Hubbard 近似	(172)
§ 5-5 电子结构图	(179)
§ 5-6 反应势能面及非绝热跃迁	(185)
参考文献	(190)
附录 I 丁二烯的 Gel'fand 态	(191)
附录 II E_{rs} 和 H 的表示矩阵	(193)
参考文献	(197)

第一章 对称性、轨道和能级

在 Webster 大辞典中, 对称性被解释为和谐形态所显示的美. 利用分子体系的对称性和群论的基本知识, 我们不仅可以使有关分子轨道的计算简化, 而且能够直接得到许多重要的结论, 从而领略到分子体系的“和谐形态”所显示的美.

§ 1-1 群的基本概念

群论是代数学的重要组成部分, 也是研究对称性的数学工具. 为了解群的基本概念, 我们先说明什么叫群.

1. 群的定义和简单例子

对元素 $A, B, C, \dots$ 组成的集合 G , 若能定义集合中任意两个元素间的一种结合法, 称为乘法, 记作“ $\cdot$ ”, 且具备以下的性质, 则称 G 是一个群. 这些性质是:

(1) 封闭性 若 $A \in G, B \in G$, 则乘积 $A \cdot B = C \in G$, 这里 A, B 是 G 中任意两个元素;

(2) 结合律 对 G 中任意的元素 A, B 和 C , 满足 $(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$;

(3) 单位元素存在 对 G 中任意元素 A , 存在元素 $E \in G$, 使 $E \cdot A = A \cdot E = A$, E 称为单位元素;

(4) 逆元素存在 对任意的 $A \in G$, 存在 A 的逆元素 $A^{-1} \in G$, 使 $A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$.

若群 G 的乘法运算还满足交换律, 即对 G 中任意两个元素 A 和 B , 都有 $A \cdot B = B \cdot A$, 则称 G 为可换群或 Abel 群. 若群 G 的元素个数有限, 则称 G 为有限群, 否则称 G 为无限群. 有限群 G 所含元素的个数称为群 G 的阶.

为简便起见, 通常将群中两个元素 A 和 B 的乘积 $A \cdot B$ 写成 AB , 即用 AB 表示 A 和 B 的乘积. 下面举几个群的简单例子.

例 1 全体正、负整数和零对于加法运算构成一个群, 即 $G = \{0, \pm 1, \pm 2, \dots\}$. 这时, 数的加法即是群 G 的乘法, 0 就是单位元素, $+1$ 的逆元素就是 -1 , 等等.

例 2 将所有正、负偶数和零组成的集合作为一个元素看待, 统称为偶数, 并记作 $\bar{0}$; 将所有正、负奇数组成的集合作为另一个元素看待, 统称为奇数, 并记作 $\bar{1}$. 按照偶数与偶数相加、奇数与奇数相加均为偶数, 偶数与奇数相加为奇数的加法运算规则(见表 1-1-1), $G = \{\bar{0}, \bar{1}\}$ 成为一个群, 其中 $\bar{0}$ 为单位元素, $\bar{1}$ 的逆元素也就是它自己.

表 1-1-1 $G = \{\bar{0}, \bar{1}\}$ 的结合法

	$\bar{0}$	$\bar{1}$
$\bar{0}$	$\bar{0}$	$\bar{1}$
$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{0}$

例 3 四个操练动作, 立正(E), 向后转(B), 向左转(L), 向右转(R), 构成一个群 $G = \{E, B, L, R\}$. G 中两个动作的“乘法”就是一个动作之后接着进行另一个动作, 而且其结果一定等于 G 中某一个动作. 例如 $LR = RL = E$, $BL = LB = R$, $L^2 = R^2 = B$, 等等. 群 G 的乘法表见表 1-1-2.

表 1-1-2 $G = \{E, B, L, R\}$ 的乘法表

	E	B	L	R
E	E	B	L	R
B	B	E	R	L
L	L	R	B	E
R	R	L	E	B

例 4 全体 n 阶非奇异方阵的集合对于矩阵的乘法构成群. 因为任意两个 n 阶非奇异方阵相乘, 所得到的仍然是 n 阶非奇异方阵, 矩阵乘法满足结合律, 而且存在 n 阶单位方阵, 非奇异方阵的逆矩阵存在, 而且逆矩阵也是非奇异的.

若群 G 的某些元素所构成的集合对群的结合律而言也是一个群, 则此集合称为 G 的子群. 每个群 G 都有两个平凡子群, 即单位元以及群 G 本身. 若除了这两个平凡子群以外, 群 G 还有其它子群 H , 则 H 称为 G 的真子群. 在例 3 中 $H = \{E, B\}$ 就是 G 的真子群.

2. 重排定理

群 G 的元素可用在一定范围内变化的实参量 α 进行标记, 即将 G 的元素记为 A_α , 当 α 取一定范围的实数值时, A_α 则给出 G 的所有元素, 且每个 α 只标记 G 中一个元素, 不同的 α 对应于 G 中不同的元素. 这种标记群元素的方法, 在群论中便于进行论证.

定理 1-1-1(重排定理) 设群 $G = \{A_\alpha\}$, 对任意给定的 $A_\gamma \in G$, 当 α 取遍所有的可能值时, 乘积 $A_\gamma A_\alpha$ (或 $A_\alpha A_\gamma$) 将给出 G 的所有元素, 且每个元素仅出现一次.

证明 先证 G 中任意元素 A_β 可以写成 $A_\gamma A_\alpha$ 的形式. 这是因为 $A_\gamma^{-1} \in G$, 从而 $A_\gamma^{-1} A_\beta \in G$, 令 $A_\alpha = A_\gamma^{-1} A_\beta$, 则得 $A_\gamma A_\alpha = A_\beta$.

再证当 α 不同时, $A_\gamma A_\alpha$ 给出 G 中不同的元素. 采用反证法, 若 $\alpha \neq \alpha'$ 时, 有 $A_\gamma A_\alpha = A_\gamma A_{\alpha'}$, 用 A_γ^{-1} 左乘此式, 则得 $A_\alpha = A_{\alpha'}$, 这与不同的 α 对应 G 中不同的元素矛盾. 所以当 $\alpha \neq \alpha'$ 时, 应有 $A_\gamma A_\alpha \neq A_\gamma A_{\alpha'}$.

将以上两项论证结合起来, 得知当 α 取遍所有不同的可能值时, $A_\gamma A_\alpha$ 将给出群 G 的所有元素, 且每个元素只出现一次. 同样可以证明, 乘积 $A_\alpha A_\gamma$ 也有这种性质.

重排定理是群的乘法所具有的一般规律, 它指出群的乘法表中每一行或每一列都是群元素的新排列, 任一元素都不可能在同一行或同一列中重复出现. 实例见表 1-1-1 和表 1-1-2.

3. 群的同构与同态

设有群 $G = \{A_\alpha\}$ 和群 $G' = \{A'_\alpha\}$, 若 G 和 G' 的元素之间能建立起一一对应关系: $A_\alpha \leftrightarrow A'_\alpha$, $A_\beta \leftrightarrow A'_\beta$, 且有 $A_\alpha A_\beta \leftrightarrow A'_\alpha A'_\beta$, 则称 G 与 G' 同构, 记作 $G \cong G'$. 显然, 群 G 与它自身同构, 因为只要将 G 的每个元素与该元素自身一一对应则满足同构的要求. 此外, 若群 G 与 G' 同构, 则 G' 也与 G 同构; 若群 G 与 G' 同构, 群 G' 与 G'' 同构, 则 G 与 G'' 也同构. 这就是说群的同构具有自反性、对称性和传递性. 事物之间有此三个性质的关系称为等价关系. 群的同构就是一种等价关系.

在抽象的群论中,同构的群常被视为一个群,因为它们有完全相同的代数结构,从而有相同形式的乘法表.二阶群只有一种乘法表,因而只有一个抽象的二阶群.按重排定理,三阶群也只有一种乘法表,因而也只有一个抽象的三阶群.

设 $G = \{A_\alpha\}$ 和 $G' = \{A'_\alpha\}$ 是两个群,若对 G 中任意两个元素 A_α, A_β , 都有对应关系: $A_\alpha \rightarrow A'_\alpha, A_\beta \rightarrow A'_\beta$, 且 $A_\alpha A_\beta \rightarrow A'_\alpha A'_\beta$, 同时对 G' 中任意两个元素都存在这种对应关系,则称 G 与 G' 同态,记作 $G \sim G'$. 注意,这里允许出现 G 中多个元素对应于 G' 中同一个元素.所以,同态的概念可视为同构的推广.

在例 1 中群 $G = \{0, \pm 1, \pm 2, \dots\}$, G 的乘法即是数的加法.此外, $G' = \{1, -1\}$ 是一个二阶群, G' 的乘法即是数的乘法.若将 G 中所有的正、负偶数和零对应于 1, G 中所有的正、负奇数对应于 -1 , 则有 G 与 G' 同态.因为所有的二阶群都相互同构,所以 G 与任何一个二阶群都同态.

4. 共轭类

设 A 和 B 是群 G 的两个元素,若 G 中有元素 R 使得

$$A = RBR^{-1}$$

则称元素 A 与 B 共轭,记作 $A \sim B$. 注意,符号“ $\sim$ ”用于同一个群的两个元素之间,则表示它们之间存在共轭关系;此符号用于两个群 G 和 G' 之间,例如 $G \sim G'$, 则表示 G 与 G' 同态.

群 G 中元素之间的共轭是一种等价关系.首先,共轭具有自反性,因为对 G 中任意的元素 A 都有 $A = EAE$, E 为 G 的单位元素.其次,共轭具有对称性,因为当 $A = RBR^{-1}$ 成立时,则有 $B = R^{-1}AR = R^{-1}A(R^{-1})^{-1}$. 最后,共轭具有传递性,因为当 $A = RBR^{-1}, B = SCS^{-1}$ 成立时,这里 A, B, C, R 和 S 都是群 G 的元素,则有

$$A = RSCS^{-1}R^{-1} = (RS)C(RS)^{-1}$$

群中各个元素可按共轭关系进行分类,即所有相互共轭的元素构成一类,称为共轭类或简称类.任何一个群的单位元素都自成一类,可换群的每个元素也都自成一类.在例 3 中 $G = \{E, B, L, R\}$, G 为可换群,其中每个元素都自成一类,共有四个类.

§ 1-2 点 群

1. 对称操作和对称元素

一个物体可能具有几何对称性.我们通常所说的对称性,就是指物体的几何对称性^①.对于具有对称性的物体可以施行对称操作,即施行不改变物体中任何两点间的距离而能使物体复原的操作.物体的对称操作有三种基本类型,即①绕某个轴旋转一定的角度,称为旋转;②对某个平面取镜象,称为反映;③沿某个方向移动一定的距离,称为

^① 对于分子体系,除了几何对称性以外,还有其它的对称性(详见 § 2-7).

平移. 物体的其它对称操作, 可由这三种基本的操作及其组合导出. 旋转与反映以及由它们的组合而产生的反演等操作, 至少保持物体中有一个点不动, 统称为点操作; 平移使物体中每个点都沿一定的方向移动了相同的距离, 含平移的操作称为空间操作. 此外, 物体不动的操作称为恒等操作. 恒等操作是一切物体都具有的对称操作, 也是所有的对称操作都共有的唯一操作. 例如绕轴旋转 360° , 对同一平面作两次反映, 沿正、反两个方向作相同距离的两次平移, 都与恒等操作等效.

对物体实施对称操作必须依赖一定的几何元素. 例如使物体旋转一定的角度, 须有一条通过物体的直线作为旋转轴; 使物体进行反映, 须有一个在物体内的平面作为对称面; 平移必须参考一定长度的矢量才能进行. 对称操作据以进行的几何元素(旋转轴、对称面、一定长度的矢量等), 称为对称元素.

2. 点群的元素

因为两个对称操作的相继施行, 即两个对称操作的乘积, 也是一个对称操作, 这种操作的乘法显然满足结合律, 而且恒等操作和每个对称操作的逆操作也都是对称操作, 所以一个物体的所有对称操作构成一个群, 称为该物体的对称操作群. 物体的对称性可用它的对称操作群来描述.

平移使物体中每个点的位置都发生平行的移动, 因而有限物体的对称操作只能是除平移以外的点操作. 有限物体或图形的点对称操作所构成的群称之为点群. 在有限物体中, 各个点对称操作所对应的对称元素至少要相交于一点, 否则将出现空间操作.

旋转和反映的组合, 可以产生新的点操作. 设 C_n 表示绕旋转轴旋转角度 $2\pi/n$ 的操作, σ_h 表示对垂直于旋转轴的对称面进行反映, 注意到 C_n 与 σ_h 可以交换, 故可将 C_n 与 σ_h 组合而成的复合操作 S_n 写成

$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h$$

S_n 称为旋转反映或象转, 相应的对称元素称为旋转反映轴或象转轴. 象转轴不同于一般的旋转轴, 它所关联的操作是绕轴旋转某个角度和对与轴垂直的对称面进行反映的组合. 值得注意的是, 当 S_n 是某物体的对称操作时, 单独的 C_n 和 σ_h 却不一定也是该物体的对称操作. 换言之, 某些象转轴可以独立存在.

为考察 S_n 的基本属性, 我们将它的 k 次幂写成

$$S_n^k = (\sigma_h C_n)^k = \sigma_h^k C_n^k$$

当 k 为偶数时, 因 $\sigma_h^k = E$ (恒等操作), 故有 $S_n^k = C_n^k$. 这说明当 k 为偶数时, 所有的 S_n^k 都还原为单纯的旋转操作 C_n^k . 当 $k=1$ 时, $S_2 = \sigma_h C_2 = I$, I 为反演, 且转轴与对称面相交的点就是反演中心或称对称中心. 当坐标原点与对称中心重合时, 反演使物体中各点的坐标都改变符号. 此外, 只有偶次象转轴 S_n (n 为偶数) 才可能是独立的对称元素. 当 n 为奇数时, $S_n^2 = \sigma_h$, $S_n^{n+1} = C_n$, 所以奇次象转轴 S_n 是两个属于基本类型的对称元素(旋转轴 C_n 和对称面 σ_h) 的组合, 因而不是独立的对称元素.

综上所述, 点群的元素都是点对称操作. 除恒等操作以外点对称操作分为四类, 即旋转、反映、反演和象转, 相应的对称元素分别为旋转轴、对称面、对称中心和象转轴. 当然, 恒等操作是每个点群不可缺少的元素. 以后, 在不致误会的情况下, 我们都用相

同的符号表示某种点对称操作及相应的对称元素。

3. 分子对称性群

分子是有限体系。能使某分子的构型完全复原的操作，即是该分子的对称操作。一个分子体系的所有对称操作所构成的群，称为该分子体系的对称性群。分子的对称性群常为点群，所以常称为分子点群。当分子的对称性群为点群 G 时，我们说该分子具有点群 G 的对称性，也可以说该分子属于点群 G 。下面将看到分子对称性群的几个例子。

我们以反式丁二烯分子为例来说明它的对称操作集合是群。如图 1-2-1 所示，反式丁二烯分子的原始构型是四个碳原子中心都在 xy 平面内，它的对称操作有绕 z 轴作 180° 的旋转 $C_2(z)$ ，以 xy 平面为对称面的反映 $\sigma(xy)$ ，以坐标原点为对称中心的反演 I ，还有恒等操作 E 。所以反式丁二烯分子的全部对称操作共有四个，相应的乘法表为表 1-2-1。不难验证，这四个对称操作 E ， $C_2(z)$ ， $\sigma(xy)$ 和 I 构成一个群，记作 C_{2h} ， C 表示旋转轴，下标的数字表示旋转轴的重数，下标 h 表示有垂直于旋转轴的对称面。

表 1-2-1 点群 C_{2h} 的乘法表

	E	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	I
E	E	$C_2(z)$	$\sigma(xy)$	I
$C_2(z)$	$C_2(z)$	E	I	$\sigma(xy)$
$\sigma(xy)$	$\sigma(xy)$	I	E	$C_2(z)$
I	I	$\sigma(xy)$	$C_2(z)$	E

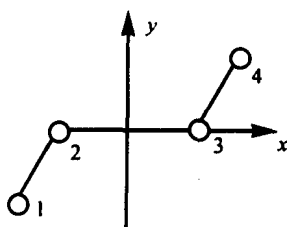


图 1-2-1 反式丁二烯分子

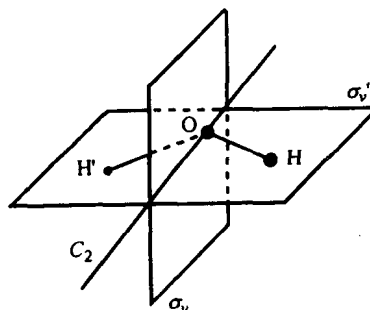


图 1-2-2 H_2O 分子的对称元素

H_2O 分子具有弯曲的几何构型，其对称操作有恒等操作 E ，绕二重旋转轴 C_2 旋转 180° 和按对称面 σ_v 与 σ_v' (图 1-2-2) 进行反映。这四个对称操作组成点群 C_{2v} ，这里 C 仍然表示旋转轴，下标 2 表示旋转轴的重数， v 表示对称面包含旋转轴。当分子体系含有多种旋转轴时，其中重数最高者称为主轴，这时 C_{nh} 或 C_{nv} 的下标 n 表示主轴的重数， h 表示对称面垂直于主轴， v 表示对称面包含主轴。表 1-2-2 是点群 C_{2v} 的乘法表。

从表 1-2-1 和 1-2-2 可以看出，点群 C_{2h} 和 C_{2v} 都是可换群，因而它们的每个元素都自成一类。此外，这两个群的元素之间可建立起一一对应关系： $E \leftrightarrow E$ ， $C_2(z) \leftrightarrow C_2$ ， $\sigma(xy) \leftrightarrow \sigma_v$ ， $I \leftrightarrow \sigma_v'$ ，若按此关系将表 1-2-1 和表 1-2-2 中的元素进行互换，则这两个表也随之互换。所以点群 C_{2h} 与 C_{2v} 同构，即它们具有相同的代数结构和性质。

表 1-2-2 点群 C_{2v} 的乘法表

	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

NH_3 分子的几何构型是氮原子位于顶点的正三角锥。它的对称操作共计六个，即恒等操作 E ，绕通过氮原子并垂直于三个氢原子所在平面的 120° 旋转 $C_3^{(1)}$ 和 240° 旋转 $C_3^{(2)}$ ，此外还有三个镜面反映 σ'_v 、 σ''_v 和 σ'''_v (见图 1-2-3)。由这六个对称操作构成的点群记作 C_{3v} ，相应的乘法表见表 1-2-3。点群 C_{3v} 的六个元素共分为三个共轭类，即 $\{E\}$ ， $\{C_3^{(1)}, C_3^{(2)}\}$ 和 $\{\sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v\}$ 。

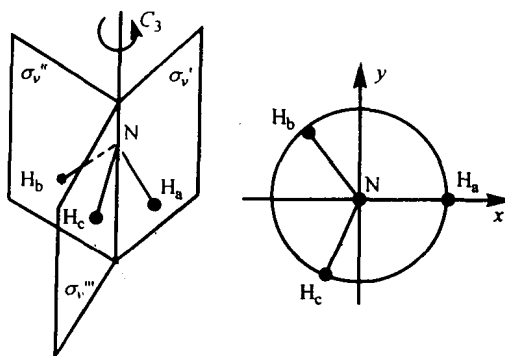


图 1-2-3 NH_3 分子的对称元素

表 1-2-3 点群 C_{3v} 的乘法表

	E	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	σ'_v	σ''_v	σ'''_v
E	E	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	σ'_v	σ''_v	σ'''_v
$C_3^{(1)}$	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	E	σ'''_v	σ'_v	σ''_v
$C_3^{(2)}$	$C_3^{(2)}$	E	$C_3^{(1)}$	σ''_v	σ'''_v	σ'_v
σ'_v	σ'_v	σ''_v	σ'''_v	E	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$
σ''_v	σ''_v	σ'''_v	σ'_v	$C_3^{(2)}$	E	$C_3^{(1)}$
σ'''_v	σ'''_v	σ'_v	σ''_v	$C_3^{(1)}$	$C_3^{(2)}$	E

乙烷分子的交错式如图 1-2-4 所示，它的对称元素有与 C—C 键轴重合的三重旋转轴 C_3 和六重象转轴 S_6 ，有位于 C—C 键中点的对称中心 I 和通过对称中心并与 C_3 轴垂直的三个二重旋转轴 C'_2 、 C''_2 和 C'''_2 ，还有含 C_3 轴和一对反式氢原子的三个对称面 σ'_d 、 σ''_d 和 σ'''_d 。因为

$$\begin{aligned} S_6 &= \sigma_h C_3, & S_6^2 &= \sigma_h^2 C_3^2 = C_3^{(1)}, \\ S_6^3 &= \sigma_h C_3^3 = \sigma_h C_2 = I, & S_6^4 &= C_3^4 = C_3^{(2)}, \\ S_6^5 &= \sigma_h C_3^5, & S_6^6 &= E. \end{aligned}$$

所以乙烷分子的交错式共有 12 个对称操作，它们构成的点群为

$$D_{3d} = \{E, C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C'_2, C''_2, C'''_2, I, S_6, S_6^5, \sigma'_d, \sigma''_d, \sigma'''_d\}$$

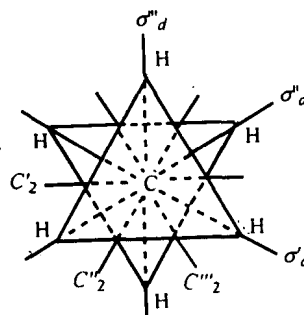


图 1-2-4 乙烷的交错式

这里符号 D_{3d} 表示的对称类型是：除了主轴为三重旋转轴以外，还有三个二重旋转轴（副轴）垂直于主轴（用符号 D_3 表示）；此外还有三个对称面包含主轴且等分两个相邻副轴所形成的夹角（在 D_3 中增加下标 d ）。

§ 1-3 群的表示

分子的对称性可用其对称性群来描述。欲考察分子的对称性如何在其物理和化学性质中反映出来，则须利用群的表示理论。

1. 群表示的定义

设有群 $G = \{E, A, B, \dots\}$ ，其中 E 为单位元素。若对于群 G 的每个元素 R ，都有惟一确定的 n 阶非奇异矩阵 $\Gamma(R)$ 与之对应，且对群 G 的任意两个元素 A, B 均有

$$\Gamma(A)\Gamma(B) = \Gamma(AB) \quad (1-3-1)$$

则称矩阵群 $\Gamma = \{\Gamma(E), \Gamma(A), \Gamma(B), \dots\}$ 是群 G 的一个 n 维表示。换言之，若群 G 与一个矩阵群 Γ 同态或同构，则矩阵群 Γ 就是群 G 的一个表示。

按照(1-3-1)式，并注意到 $EA = AE = A$ ， $A^{-1}A = AA^{-1} = E$ ，则有

$$\Gamma(E)\Gamma(A) = \Gamma(A)\Gamma(E) = \Gamma(A)$$

$$\Gamma(A^{-1})\Gamma(A) = \Gamma(A)\Gamma(A^{-1}) = \Gamma(E)$$

可见 $\Gamma(E)$ 是 n 阶单位矩阵， $\Gamma(A^{-1})$ 是 $\Gamma(A)$ 的逆矩阵。群 G 的每个元素都有逆元素，这对应于 G 的表示 Γ 中的每个矩阵都有逆矩阵。所以群表示中的每个矩阵都必需是非奇异的。

2. 表示空间

设 r 是三维空间中的位置矢量，对称操作 R 作用于 r 使之变为矢量 r' ，即

$$r' = Rr \quad (1-3-2)$$

取一个坐标系的三个基矢量为 e_1, e_2 和 e_3 ，则有

$$r' = x'_1 e_1 + x'_2 e_2 + x'_3 e_3$$

$$r = x_1 e_1 + x_2 e_2 + x_3 e_3$$

其中 x'_i 和 x_i ($i=1, 2, 3$) 分别是 r' 和 r 的分量。 x'_i 如何与 x_j ($j=1, 2, 3$) 发生联系，取决于对称操作 R 如何作用于基矢量 e_i 。设

$$Re_i = e_1 r_{1i} + e_2 r_{2i} + e_3 r_{3i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1-3-3)$$

则在所选定的坐标系中(1-3-2)式可写成

$$(e_1 \ e_2 \ e_3) \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = (e_1 \ e_2 \ e_3) \Gamma(R) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (1-3-4)$$

其中 $\Gamma(R)$ 是对称操作 R 在所选定坐标系中的表示矩阵，即

$$\Gamma(R) = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \quad (1-3-5)$$

在(1-3-4)式中去掉基矢量, 则得

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \Gamma(R) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (1-3-6)$$

因此, 除了考虑对称操作 R 作用于基矢量以外, 我们也可考虑对称操作 R 作用于分量为 x_1, x_2, x_3 的三维列矢量, 并从所得的结果求出 R 的表示矩阵 $\Gamma(R)$ 。

设 e_1, e_2, e_3 是三维矢量空间 L_3 的一组正交基(图 1-3-1), 点群 C_{2h} 的元素 $C_2(z)$ 作用于这些基矢量, 就是使它们绕着 z 轴旋转 180° , 故有

$$C_2 e_1 = -1 \cdot e_1 + 0 \cdot e_2 + 0 \cdot e_3$$

$$C_2 e_2 = 0 \cdot e_1 - 1 \cdot e_2 + 0 \cdot e_3$$

$$C_2 e_3 = 0 \cdot e_1 + 0 \cdot e_2 + 1 \cdot e_3$$

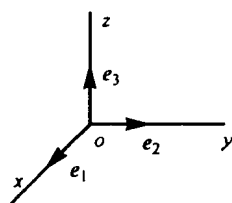


图 1-3-1 三维空间的正交基

所以 $C_2(z)$ 的表示矩阵 $\Gamma(C_2)$ 为对角形, 对角线上的元素依次为 $-1, -1$ 和 1 。用同样的办法可以求得点群 C_{2h} 的其它三个元素 $E, \sigma(xy)$ 和 I 的表示矩阵, 结果如下:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \Gamma(C_2) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \Gamma(\sigma) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \Gamma(I) &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

不难验证, 这四个矩阵 $\Gamma(E), \Gamma(C_2), \Gamma(\sigma)$ 和 $\Gamma(I)$ 构成点群 C_{2h} 的一个三维表示。

水分子具有点群 C_{2v} 的对称性。若在图 1-2-2 中安置一个右手坐标系(如图 1-3-1), 并令 x 轴与二重轴 C_2 重合, y 轴位于水分子平面(σ_v 平面)且通过氧原子, 则可根据点群 C_{2v} 的各个元素对基矢 e_1, e_2 和 e_3 的作用, 求得点群 C_{2v} 的一个三维表示, 即

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \Gamma(C_2) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \Gamma(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \Gamma(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

NH_3 分子的对称性群为 C_{3v} , 将 C_{3v} 的元素作用于基矢 e_1, e_2 和 e_3 , 同样可以得到该元素的表示矩阵。参考图 1-2-3 所示的坐标系, 将基矢量绕 z 轴逆时针转动 120° (图 1-3-2), 则有

$$C_3^{(1)} e_1 = -\frac{1}{2} e_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} e_2 + 0 e_3$$

$$C_3^{(1)} e_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} e_1 - \frac{1}{2} e_2 + 0 e_3$$

$$C_3^{(1)} e_3 = 0 e_1 + 0 e_2 + 1 e_3$$

所以按(1-3-3)式, 我们求得点群 C_{3v} 的元素 $C_3^{(1)}$ 的表示矩阵为

$$\Gamma(C_3^{(1)}) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1-3-7)$$

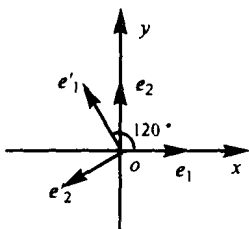


图 1-3-2 基矢量绕 z 轴逆时针旋转 120°

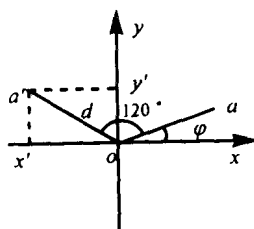


图 1-3-3 位置矢量绕 z 轴逆时针旋转 120°

我们也可以将 $C_3^{(1)}$ 作用于空间位置矢量 r , 使之绕 z 轴逆时针旋转 120° 而变为 r' , 并从 r' 的分量 x', y', z' 与 r 的分量 x, y, z 间的关系式求得 $C_3^{(1)}$ 的表示矩阵. 如图 1-3-3 所示, 设 oa 和 oa' 分别为 r 和 r' 在 xy 平面上的投影, oa 与 x 轴的夹角为 φ . 注意到 oa 与 oa' 间的夹角为 120° 同时二者的长度相等(记作 d), 则有

$$x' = d \cos(120^\circ + \varphi) = d(\cos\varphi \cos 120^\circ - \sin\varphi \sin 120^\circ)$$

$$= x \cos 120^\circ - y \sin 120^\circ = -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$$

$$y' = d \sin(120^\circ + \varphi) = d(\cos\varphi \sin 120^\circ + \sin\varphi \cos 120^\circ)$$

$$= x \sin 120^\circ + y \cos 120^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$$

$$z' = z$$

即

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \Gamma(C_3^{(1)}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

由此, 求得 $C_3^{(1)}$ 的表示矩阵 $\Gamma(C_3^{(1)})$ 与(1-3-7)式一致. 用类似的办法, 可以求出点群 C_{3v} 的其它元素, 即 $E, C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_v'''$ 的表示矩阵依次为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

这些矩阵构成点群 C_{3v} 的一个三维表示。

现在，我们用一般的 n 维矢量空间 L_n 来代替特殊的三维矢量空间。设 $\{\varphi_i\}$ 是 L_n 的一组基矢，群 G 的元素 R 和 S 对基矢的作用可表示为

$$R\varphi_i = \sum_{j=1}^n \varphi_j r_{ji} \quad (1-3-8)$$

$$S\varphi_j = \sum_{k=1}^n \varphi_k s_{kj} \quad (1-3-9)$$

因为 R 和 S 都是群 G 的元素，所以必有群 G 的元素 $T=SR$ ，而且

$$T\varphi_i = \sum_{k=1}^n \varphi_k t_{ki} \quad (1-3-10)$$

但按(1-3-8)和(1-3-9)式，我们有

$$SR\varphi_i = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n \varphi_k s_{kj} r_{ji} \quad (1-3-11)$$

比较(1-3-10)和(1-3-11)式，则得

$$t_{ki} = \sum_{j=1}^n s_{kj} r_{ji} \quad (1-3-12)$$

这说明 T 的矩阵 (t_{ki}) 正好等于 S 的矩阵 (s_{kj}) 与 R 的矩阵 (r_{ji}) 的乘积。所以我们从群 G 的元素作用于 n 维矢量空间 L_n 的基矢的表示式，即可求得群 G 的一个 n 维表示。能被群 G 的元素所作用的矢量空间，称为群 G 的表示空间，因为每有一个这样的矢量空间就可求得群 G 的一个表示。

两个群元素相乘也可看成是一个群元素作用于另一个群元素。因此若将群的 h 个元素看成为基矢，则 h 个群元素的任何线性组合即为 h 维矢量空间中的矢量，组合系数在一般情况下可取复数。所以也可以以群的 h 个元素所张成的矢量空间作为群的表示空间，而从群的乘法表直接得到群的一个 h 维表示，并称之为群的正则表示，记作 $\Gamma^{(\text{reg})}$ 。以点群 C_{2v} 为例，从乘法表 1-2-1 直接得到的正则表示为

$$\Gamma^{(\text{reg})}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma^{(\text{reg})}(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma^{(\text{reg})}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma^{(\text{reg})}(I) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

3. 可约表示和不可约表示

一个群的表示是很多的, 各种表示又很不相同. 然而, 群的表示只不过是它的表现形式, 其中还隐含着某些规律. 为揭示这些规律, 我们需要讨论群的可约表示和不可约表示.

设 $A, B, C, \dots$ 为群 G 的元素, G 的一个表示 Γ 由矩阵 $\Gamma(A), \Gamma(B), \Gamma(C), \dots$ 组成. 如果能够通过相似变换, 使 $\Gamma(A), \Gamma(B), \Gamma(C), \dots$ 同时化为统一形式的对角块形, 则表示 Γ 就是可约的, 否则表示 Γ 就是不可约的. 例如, 当 Γ 为可约表示时, Γ 所给出的群元素矩阵可以化为以下的形式:

$$\Gamma(A) = \begin{pmatrix} \boxed{\Gamma^{(1)}(A)} & & \\ & \boxed{\Gamma^{(2)}(A)} & \\ & & \boxed{\Gamma^{(3)}(A)} \end{pmatrix},$$

$$\Gamma(B) = \begin{pmatrix} \boxed{\Gamma^{(1)}(B)} & & \\ & \boxed{\Gamma^{(2)}(B)} & \\ & & \boxed{\Gamma^{(3)}(B)} \end{pmatrix}, \quad \dots$$

其中 $\Gamma^{(i)}(A), \Gamma^{(i)}(B), \dots (i=1,2,3)$, 当 i 取同一数字时, 是一些维数相同的小方块, 这些小方块以外的元素都是零. 若其中的一组小方块(例如 $\Gamma^{(1)}(A), \Gamma^{(1)}(B), \dots$)仍然是可约的, 则它们又可进一步同时化成统一形式的对角块形. 这样化为对角块形的过程