

群论在电子光谱与 振动光谱中的应用

董慧茹 著



石油工业出版社

群论在电子光谱与 振动光谱中的应用

董慧茹 著

石油工业出版社

内 容 提 要

全书共分三章,分别介绍群的基本概念、分子对称性、点群及群的表示理论;电子光谱,包括用群论方法推求分子轨道、分子谱项和选择定则,以及用群论来解析双原子分子、络合物和有机化合物的电子光谱;振动光谱,包括分子简正振动的对称性分析、简正振动的频率计算及群论在振动光谱中的应用等内容。

本书可作为分析专业硕士研究生的教材,也可供大专院校有关专业教师和从事化学工作的广大科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

群论在电子光谱与振动光谱中的应用/董慧茹著.

北京:石油工业出版社,1998.12

ISBN 7-5021-2333-4

I. 群…

II. 董…

III. ①群论-应用-电子光谱

②群论-应用-振动光谱

IV. 0433

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 16577 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京市双马有限责任公司排版

北京巨龙印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 11 印张 250 千字 印数 1—1500

1999 年 1 月北京第 1 版 1999 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2333-4/TE·1946

定价: 12 元

前 言

群论是从实践中发展起来的一门比较抽象的数学。随着计算机的发展和普及,近年来,它已成为研究各种波谱技术不可缺少的重要工具,并逐渐为较多的化学工作者所熟悉。

目前,有关群论及其在化学和波谱学中应用的专著不断问世,它们给人们以新的启迪,并促进了这门学科的迅速发展。

本书是作者在近几年来对北京化工大学分析专业研究生开设的《波谱分析理论基础》课程的基础上,参阅了有关书籍和资料,结合多年的教学实践和面向教学对象的自身基础编写而成。本着从群论的基本原理入手,按照解决实际问题的原则进行编写,避免了过于繁复的数学推导,尽量做到深入浅出。对读者来说,既容易接受也易于入门,并可为今后进一步深入研究打下基础。

本书从分子结构的几何对称性入手,较系统地介绍了群论在电子光谱和振动光谱中的应用。本书力图从大量典型实例的介绍中使读者领会和掌握群论方法的要领,并使读者能将书中介绍的处理方法应用于实际问题的研究。

本书的编写目的在于,为渴望了解群论及其在电子光谱和振动光谱中的应用,而苦于多数专著偏难的读者,提供一本较为适用的自学和入门用书,也为大专院校教师和广大化学工作者提供一本简明的参考书。

本书在编写过程中,得到了柯以侃教授的热情帮助和指导,并在百忙中审阅了全部书稿,提出了许多宝贵意见,在此

谨向他致以最诚挚的感谢。

由于作者水平所限，错误和不当之处在所难免，希望读者提出批评指正。

董慧茹

1998年1月

目 录

第一章 群论基础

第一节 群的基本概念	(1)
一、群的定义	(1)
二、群的乘法表	(5)
三、子群	(7)
四、类	(8)
五、群的同构	(10)
第二节 分子对称性和点群	(11)
一、分子对称性	(11)
二、对称元素和对称操作	(12)
三、点群	(15)
第三节 群的表示	(23)
一、对称操作的矩阵表示	(23)
二、群的可约表示与不可约表示	(30)
三、特征标与特征标表	(33)
四、群表示的重要定理	(36)

第二章 电子光谱 (43)

第一节 理论基础	(43)
一、 $0 \rightarrow 0$ 跃迁和电振子跃迁	(43)
二、Franck - Condon 原理	(45)
三、分子轨道和分子谱项	(47)
第二节 选择定则	(64)

一、电子吸收光谱的强度	(64)
二、吸收强度的理论处理	(65)
三、选择定则	(67)
第三节 双原子分子的电子光谱	(72)
一、 H_2 分子的电子光谱	(73)
二、 N_2 分子的电子光谱	(76)
三、 O_2 分子的电子光谱	(79)
第四节 络合物的电子光谱	(82)
一、弱场法	(83)
二、强场法	(94)
三、相关图	(96)
四、络合物的电子光谱	(99)
1. 配位场光谱	(99)
2. 荷移光谱	(117)
第五节 有机化合物的电子光谱	(122)
一、概述	(122)
二、主要有机化合物的电子光谱	(122)
1. 烷烃	(123)
2. 烯烃	(125)
3. 醛和酮	(127)
4. 芳香化合物	(131)
第三章 振动光谱	(136)
第一节 分子简正振动的对称性	(136)
一、分子移动和分子转动的对称性	(136)
二、分子简正振动的性质	(137)
三、分子简正振动的对称性分析	(139)
四、分子简正振动对称性分析的简便方法	(146)

第二节 振动光谱选律	(153)
一、分子振动能级	(153)
二、分子振动能级的跃迁	(155)
三、振动光谱选律	(156)
第三节 内坐标和对称坐标	(170)
一、内坐标	(170)
二、对称坐标	(174)
第四节 简正振动的频率计算	(190)
一、直角位移坐标与总动能	(190)
二、以内坐标表示的动能	(192)
三、建造 G 矩阵	(194)
四、力场和 F 矩阵	(206)
五、以内坐标表示的振动久期方程	(210)
六、对称坐标和振动久期方程的因式分解	(214)
七、简正振动频率的计算实例	(218)
第五节 群论在振动光谱中的应用	(230)
一、已知分子结构, 预测振动光谱	(230)
二、已知振动光谱, 预测分子结构	(250)
三、利用红外光谱分析固溶体中离子对的 相对排布	(256)
附录 I G 矩阵元	(262)
附录 II 特征标表	(266)
附录 III 直积表	(309)
附录 IV 相关表	(323)
参考文献	(340)

第一章 群论基础

第一节 群的基本概念

群论是一门抽象的数学，有关群的概念和定理较多，一般波谱分析工作者只希望以群论为工具，解决波谱分析中所遇到的一些理论和实际问题，故本节仅介绍本书所涉及的一些基本概念。

一、群的定义

群是近代数学的一个基本概念，它是按照某种规律相互联系着的一些元素的集合，组成群的元素必须满足下述4个条件：

(1) 封闭性。群中任意两个元素的乘积或任意一个元素的二次方，必为群中的一个元素。即

$$A \in G, B \in G$$

则

$$AB \in G, A^2 \in G, B^2 \in G$$

这里所说的乘不一定具有在初等代数中所表示的那种意义，在群中乘法一般不满足交换律。即

$$AB \neq BA$$

(2) 群中元素的乘法满足结合律。如

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

一般说来,对于任意个元素的连乘,结合律也必须成立,即

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

(3) 群中必存在一个单位元素 E ,它与任何元素 X 相乘,都得到该元素本身。

即

$$EX = XE = X$$

单位元素又叫做恒等元素。

(4) 群中每个元素必有一个逆元素,逆元素也是群的元素。

即

$$X \in G, \text{必有 } X^{-1} \in G$$

则

$$XX^{-1} = X^{-1}X = E$$

这里 X^{-1} 是 X 的逆元素, X 也是 X^{-1} 的逆元素,其积等于单位元素 E 。

凡是同时满足上述 4 个条件的集合,就称为群。也就是说,群的特征不在于构成群的是何种元素,而在于它必须服从上述运算规则,这些规则反映了群中各元素间的内在联系。

群可以是有限的也可以是无限的,包含有限个元素的群称为有限群,包含无限个元素的群称为无限群。有限群的元素个

数称为群的阶,记作 h 。

若群中元素的所有乘积均满足交换律,即

$$AB = BA$$

则称此群为阿贝尔群,也称为对易群。

下面举几个例子来说明群的定义。

例 1-1 全体整数(包括正数、负数和零)的集合,对于普通加法来说构成一个群。因为:

(1) 满足封闭性,即任何一个整数都可由其它两个整数相加而得到。

(2) 满足结合律,如

$$(5 + 7) + (8 + 10) = 5 + (7 + 8) + 10 = 30$$

(3) 单位元素是 0, 如

$$(-5) + 0 = 0 + (-5) = -5$$

(4) 任一整数 n 总有它的逆元素 $(-n)$ 存在,

$$n + (-n) = (-n) + n = 0$$

因此,全体整数对于普通加法构成一个群,这个群包含无限个元素,是一个无限群。

例 1-2 图 1-1 是一个对称的三辐轮,沿逆时针方向绕轴转动的对称操作(即转动后,轮子的状态和原来的状态没有区别)构成一个群。

将沿逆时针转 $2\pi/3$ 的对称操作记为 A , 转 $4\pi/3$ 的记为 B , 转 2π 的记为 E , 显然 A, B, E 3 个对称操作构成一个群。因为:

(1) $AB = E$, 此式表示先完成操作 B , 再完成操作 A 和完

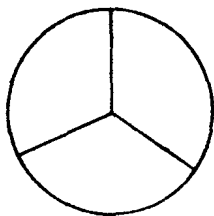


图 1—1 三辐轮

成操作 E 具有相同的净效应,这就是群的封闭性。

(2) $(AB)E = A(BE)$, 此式表示先操作 E , 后操作 (AB) 与先操作 (BE) , 后操作 A , 具有等效结果, 即满足结合律。

(3) E 是单位元素, $AE = EA = A, BE = EB = B$ 。

(4) 每个操作都有其逆操作, 即 $A^{-1} = B, B^{-1} = A, E^{-1} = E$ 。

由于符合群定义条件, 所以构成一个群。因为有 3 个对称操作(即 3 个群元素), 所以是一个三阶的有限群。

例 1-3 矩阵

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

对矩阵乘法构成一个群。因为:

(1) 上述 4 个矩阵任意两个相乘仍然是这 4 个矩阵中的 1 个, 如

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(2) 乘法满足结合律, 如

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \\ & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \\ & \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

(3) 群中的单位元素

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(4) 存在逆元素, 如 $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ 的逆元素是其自身。因为:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

从上面的一些例子可以看到, 这里所指的乘的含义可以是普通的乘法、普通的加法, 或者是矩阵的乘法, 也可以表示为连续的两个操作; 而组成群的元素可以是数、矩阵或对称操作等等。虽然它们的性质互不相同, 但都服从共同的运算规则, 从数学的角度来看是一样的, 都可以用一个抽象的概念“元素”代替。以后所讨论的群主要是由对称操作或由表示对称操作的矩阵所构成, 这种群叫作对称操作群。

二、群的乘法表

对于有限群, 常常把乘法关系以表格的形式列出, 叫作群的乘法表。利用乘法表可以方便地进行群的运算。

1. 乘法表的制作

(1) 乘法表由 h 行和 h 列所组成。首先画出互相垂直的两条线,横向为行,纵向为列,并用群元素标明。

(2) 横向元素称为第一次作用元素,纵向元素称为第二次作用元素。

(3) 由于乘法一般是不可交换的(阿贝尔群除外),因此对于乘法次序必须有一个规定。习惯上,按照(列元素) $\times$ (行元素)的次序。行元素称为右乘因子,先作用;列元素称为左乘因子,后作用,而将两个元素的乘积写在右乘因子与左乘因子行与列的交叉点上。

(4) 将所有的两两元素乘积都填在对应的位置上。

2. 乘法表的说明

(1) 每一个有限群都可以给出一个乘法表。

(2) 乘法表是群的 4 个性质的体现。

(3) 一个操作可以产生其它两个操作连续作用的等效结果。

(4) 每一个操作都存在着一个能够准确地消除该操作作用的操作。

(5) 群中的每个元素在乘法表中的任一行或任一列出现,而且只能出现一次,称此为重排定理。

根据上述原则,可以得出二阶群 G_2 的乘法表为

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

三阶群 G_3 的乘法表的一部分必须如下:

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

要继续完成这个表,则 $AA = E$ 或 $AA = B$ 。若 $AA = E$,根据重排定理可知 $AB = B$,则在第三列中出现重复,所以 $AA = B$, $AB = E$,由此导致 $BA = E$, $BB = A$,于是,三阶群的乘法表必为

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

用同样方法可以制作四阶群、五阶群和六阶群等的乘法表。例如,六阶群中的一个群的乘法表如表 1—1 所示。

表 1—1 六阶群的乘法表

G_6	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

三、子 群

仔细观察表 1—1 所示的六阶群可以发现,在这个较大的群

中还包含一些较小的群:单位元素 E 本身是 1 个一阶群;有 3 个二阶群,即 E, A 和 E, B 及 E, C ;1 个三阶群 E, D, F 。这些在较大的群中找到的较小的群称为子群。

子群可定义如下:若一个群 H 的元素皆包含于另一个群 G 之中,则群 H 称为群 G 的子群。同时,群的阶与子群的阶还必须满足下述关系: h 阶的任意子群,它的阶 g 必为 h 的整数因子,即 $h/g = k$, k 必是某个整数。

例如,上面六阶群的阶是 6,它只能被 2,3,1 整除,所以子群的阶只能是 2,3,1。

子群概念的讨论对处理化学问题是有用的。例如,在分子结构理论中,分子中基团的取代通常导致对称性的降低。没有取代的分子属于高对称性的群,而取代的分子则属于它的子群。分子在取代前后的分子轨道对称性,通常可由群及其子群的不不可约表示之间的关系导出。

四、类

类和子群一样,都是群中部分元素的集合。但子群是大群中的小群,满足作为群的 4 个条件;而类一般不包含恒等元素,所以类本身不是群。

类是群中相互共轭的元素的一个完整集合。

设 A 与 B 是群 G 的两个元素,如果 G 中有一个元素 X ,使 $XAX^{-1} = B$,则称 B 与 A 共轭,把上式称为用 X 对 A 进行相似变换。

利用共轭关系可以将群中的元素分成一些类,每一类由所有相互共轭的元素所组成,而且两个不同类没有公共元素。

现以表 1—1 所示六阶群的乘法表为例,说明如何将群元素分为各共轭类。具体做法是:取群的某一元素 X ,令 X 借助于

全部群元素进行相似变换,就可以得到与 X 同类的全部共轭元素。

首先从元素 E 开始:

$$\begin{aligned}E^{-1}EE &= EEE = E \\A^{-1}EA &= A^{-1}AE = E \\B^{-1}EB &= B^{-1}BE = E \\C^{-1}EC &= C^{-1}CE = E \\D^{-1}ED &= FED = FD = E \\F^{-1}EF &= DEF = DF = E\end{aligned}$$

于是得出 E 本身必组成一阶的类,因为它不与任何其它元素共轭,这在任何群中都是正确的。

对元素 A 进行相似变换,据乘法表可得

$$\begin{aligned}E^{-1}AE &= E^{-1}A = EA = A \\A^{-1}AA &= A^{-1}E = AE = A \\B^{-1}AB &= B^{-1}D = BD = C \\C^{-1}AC &= C^{-1}F = CF = B \\D^{-1}AD &= D^{-1}B = FB = C \\F^{-1}AF &= F^{-1}C = DC = B\end{aligned}$$

同理可证 B 和 C 经相似变换后都得 A, B 和 C 。

由此可知, A, B 和 C 都是共轭的,它们组成一个三阶类 $\{A, B, C\}$ 。

用同样的方法还可以证明, D 和 F 组成一个二阶类 $\{D, F\}$ 。

按照分类的结果,可以知道六阶群 $G_6\{E, A, B, C, D, F\}$ 可以分成 3 个共轭类,即一阶类 $\{E\}$ 、二阶类 $\{D, F\}$ 和三阶类 $\{A, B, C\}$ 。