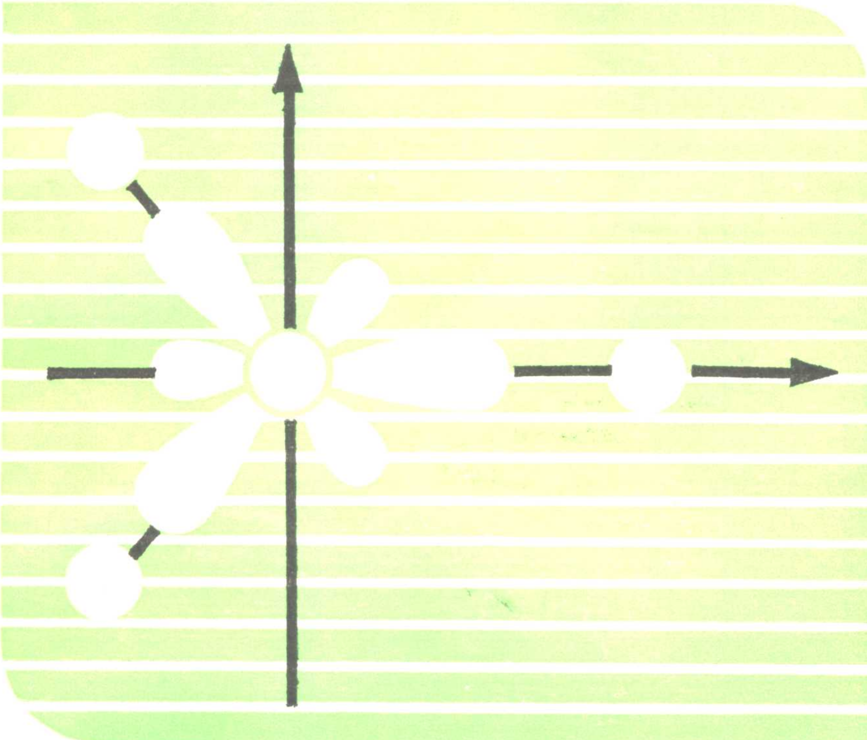
周宏立 编



群论与现代化学入门

化学工业出版社

QUNLUN YU XIANDAI HUAXUE RUMEN

群论与现代化学入门

周宏立　编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是一本为普及群论知识及其在化学中的应用而编写的科普读物。本书分为两部分，前一部分介绍了群论的基本知识；在此基础上，后一部分介绍了群论在化学中的应用。

群论与现代化学入门

周宏立　编

责任编辑：叶铁林

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168 1/32印张7插页1字数194千字印数1—3,400

1988年3月北京第1版1988年3月北京第1次印刷

ISBN　7-5025-0043-X/TQ·5定价1.80元

序　言

近二十年来，群论在化学中的应用已愈来愈多的引起人们的重视。在近代化学领域内，例如，研究分子结构、分子动力学以及各种波谱技术的应用等，群论的处理方法都占有重要地位。有关阐述群论和化学密切关系的书籍也不断问世，其中以当代世界卓越的化学大师，F·A科顿教授所著的《群论在化学中的应用》为代表，这是一部有关群论基础知识的优秀著作，自一九六三年出版以来，一直深受化学工作者的欢迎和好评。其它有关群论在化学中应用的书籍也给人们以新的启迪，从而促进了这门学科的发展。

本着普及群论知识及其在化学中应用的目的，编者参阅了有关书刊和资料，对教学中使用过的讲义进行了改写，并试图以群论入门及其在化学中应用的初步知识，做为主要内容进行介绍。

全书可分为两个部分；前一部分内容为群论入门知识，后一部分内容为群论在化学中应用的初步介绍。

本书在编写过程中，承蒙南开大学化学系申泮文教授和廖代正副教授的热情鼓励和指导，周永洽老师审校了全部书稿，并提出了许多宝贵意见，在此谨致谢忱。

编者

目　录

序　言

一、群和群论入门 …… 1

1. 群概念的产生和群论 …… 1
2. 集合 …… 2
3. 群 …… 3
4. 群的举例 …… 4
5. 群的乘法表 …… 6
6. 子群 …… 7
7. 类（共轭类） …… 8

二、分子对称性和点群 …… 11

1. 对称性 …… 11
2. 分子对称性 …… 12
3. 对称操作和对称元素 …… 13
4. 对称操作群和点群 …… 19

三、矩阵 …… 40

1. 矩阵的定义 …… 40
2. 矩阵的运算 …… 41
3. 几种特殊形式的矩阵 …… 44

四、群的表示 …… 47

1. 群表示的定义 …… 47
2. 群表示的基 …… 50
3. 对称操作的矩阵形式 …… 50
4. 群的可约表示 …… 56
5. 群的不可约表示 …… 57
6. 特征标 …… 59
7. 特征标表 …… 60
8. 约化公式 …… 63

9．直积定理 ……65
10．对称和反对称 ……68
11．平移和旋转运动的对称性质 ……70
五、原子轨道的变换性质和对称性 ……74
1．原子轨道变换的重要性 ……74
2．原子轨道函数的变换 ……74
3．原子轨道的对称性和分类 ……81
六、群论与杂化轨道 ……84
1．σ 杂化轨道 ……84
2．π 杂化轨道 ……88
3．分子的对称性和杂化作用 ……91
七、对称性与分子性质 ……95
1．分子的偶极矩 ……95
2．分子的旋光性 ……98
八、群论在晶体场理论中的应用 ……107
1．群论符号在晶体场理论中的涵义 ……107
2．解释单电子能级在O_h场中的分裂 ……108
3．多电子原子谱项在O_h场中的分裂 ……113
九、对称性和分子轨道 ……122
1．配体群轨道 ……122
2．分子轨道的构成 ……125
3．几种重要点群的分子轨道的组成 ……126
十、分子对称性和光谱 ……144
1．光波和光谱 ……144
2．红外光谱 ……148
3．群论和分子振动 ……155
4．群论对分子振动的应用实例 ……162
十一、分子对称性与化学反应 ……176
1．电环合反应的实验规律 ……176
2．前线轨道理论 ……177
3．分子轨道对称守恒原理 ……181
附录
Ⅰ．化学上某些重要对称群的特征标表 ……193

Ⅱ. 一些物理常数 …… 209
Ⅲ. O_h群及其若干子群不可约表示之间的关系 …… 210
Ⅳ. 直积公式 …… 210
参考文献 …… 212
内容索引 …… 213

一、群和群论入门

1. 群概念的产生和群论

学习化学的人都知道，数学在化学中的应用是极为广泛的，诸如气体分子运动论、配位化合物溶液中的平衡、热力学、动力学、电化学、波动力学、分子轨道理论、晶体场理论、配位场理论等，都要借助于数学才能充分表达和进行深入讨论。因此，可以毫不夸张地说，化学的进步离不开数学的发展。这种关系也可以体现于群论的应用，这就是本书要介绍的内容。

群的概念是由法国的数学家E·伽罗瓦（Evariste Galois 1811—1832）于十九世纪三十年代首先提出来的。这位数学奇才在其暂短的生命历程中，为近世数学的创立与发展做出了巨大的贡献。在他逝世后的几十年当中，经过许许多多数学家的辛勤劳动，“群论”得到了不断地发展和完善，从而成为数学领域中的一个重要的组成部分。

群论是近世代数学的一个分支，它是研究群的结构和表示及其应用的数学理论。量子力学理论几乎一开始就应用了群论。在化学中，群论的应用是与分子的对称性紧密相连的，由于我们讨论的化学对象具有某种对称性，则体系就必然具有相应的性质。化学中的群论方法，可以引导我们步入分子的内部，实现从直观到微观的探索，所以群论方法已日益成为具有特色的独立学科。

近年来，群论在化学领域中的应用正向着深广方向发展，已经渗透到化学领域的各个分支学科。对于可以把现代化学串连成为一整体的三个重要部份——对称性、分子轨道理论和吸收光谱，均可用群论方法加以处理。如果熟悉和掌握群论的知识就有助于对近代化学进行深入地研究，否则就会出现一定的障碍，甚至阅读化学文献也会成为难题，所以学习、掌握和运用群论，对于化学工作者来说是十分必要的。

群的种类有许多，化学中初步应用的是点群。本书主要介绍群的概念和点群理论以及在分子结构中的应用。

2．集合

这里主要是介绍群的概念及性质，但同时又会涉及到集合的概念，为此先对集合加以说明。

集合是什么？

数学是一门古老的科学。约在几千年以前，古代人在同自然斗争的实践中就学会了计数的方法，从那时起，便开始有了数学。过了若干世纪，由于人们生活的需要，不断地产生和发展了数学新概念，如度量衡的使用，对各种几何图形的了解、数的逻辑知识等。随着生产的发展和社会的进步，许多新的数学思想继续不断地丰富着数学的宝库。其中最新颖的，激动人心的概念之一，就是对于集合论的研究。

对于集合这个概念我们应当怎样理解呢？简单的说，一个集合就是一群（或一类）事物。由于事物本身总是有共同的特点，所以可以进行分类。例如，一套化学专业教科书、一套纪念邮票、一群人、一组不同型号的机器零件等。有些词汇也能表明集合的概念，如：群、队、部、类、班、组、族、套等等。这些都是具有集体含义的概念。数学家把这些集体称为集合，简称为集。所以集合可以是一类事物、一组数字、一群人、一些图形，或是一类概念。它是数学中最基本的概念之一，我们不能用其它更为基本的概念来给出集合的定义，而只能对它作出描述性的说明。例如：

（1）某班的全体学生组成一个集合；

（2）某系的全体共青团员组成一个集合；

（3）某球队的全体队员组成一个集合；

（4）十以内的自然数组成一个集合；

（5）所有自然数组成一个集合。

如此等等，都可构成一个集合。

构成一个集合的事物或数字，均属于这个集合。这些事物或数字都是我们所研究的对象，称为集合的元素，简称元。因此，具有某一共同特征的元素的全体叫做一个集合。

集合的数学理论是在19世纪末期才开始提出的。当时一位德国数学家格奥尔格·康托（Georg Cantor）试图解一个涉及到无限量的数学难题，由此导致“集合”的概念在数学中诞生。

康托最初提出集合概念时，由于难以为人们所接受，因此曾受到嘲笑。直到1920年，他的想法才得到一些数学家承认。现在，有关集合的理论已经应用于从代数到概率论的许多数学分支。

我们要讨论的群，可以看作是集合的一种群，既是集合又不是一般的集合。

3. 群

群是近世代数学的一个基本概念。首先我们按数学方法给群作出定义，然后以实例说明群的概念。

在数学中，按一定作用（称为乘法❶）联系起来的任何元素的集合，而且满足下述四个条件，则此集合称为群。

如果在元素A、B、C…（有限或无限个）的集合G上定义了一个结合法（称为乘法）而其中任意两个元素的乘积记作AB（也可以称为加法，记作A＋B）并且具备下列四个条件，则集合G称为一个群。

条件：

（1）封闭性。即G中任何两个（不同的或相同）元素A和B，它们的乘积AB必是G的元素；

（2）缔合性。即服从结合律。对于G中的任意三个元素A、B、C，下式成立，$A(BC)=(AB)C$；

（3）必存在一个恒等元E。G中存在一个恒等元E，当E与任何元素A相乘时，都给出$EA=AE=A$，E称为恒等元；

（4）每个元素必有一个逆元素（或称逆元）。G中的每一个元素A，都有一个对应的元素B（B也属于G），可使下式成立：

---

❶ 这里所说的“乘法”是指所规定的群中各元素之间的关系。它可以是普通代数或矩阵的乘法，也可以是数的加法；可以是相继的两次交换，也可以是相继的两个物体的动作；还可以是某种相继的对应关系。总之，这种“乘法”是明确规定的一种元素的结合规则。

$$AB=BA=E,$$

则B称为A的逆元素。

凡是同时满足上述四个条件的集合G，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的运算规则(或称满足上述条件)，这些运算规则反映了群G中各元素间的内在联系。由此，我们可以明确，群是一个集合，但集合却不一定都是群。必须是满足四个运算规则的集合才能称为群。

由群的定义可以推出两点结论：

① 群G的恒等元是唯一的；

② 设A为群G的任意元素，则A在G中的逆元素是唯一的，可记作A^{-1}，由群的定义（4）可以得知，$AA^{-1}=A^{-1}A=E$。

4．群的举例

群可以是有限的也可以是无限的，也就是说，群可以包含有限个元素（称为有限群）或包含无限个元素（称为无限群）。

有限群的元素个数称为群的阶，记作h。

（1）全体整数（包括正数、负数和零）对于数的加法构成一个群。所有整数都是这个群的元素。很明显，任何一个整数都可由其它两个整数相加而得到，符合群的封闭性；当然也符合缔合性；群的唯一的恒等元为零，因为$0+n=n+0=n$，符合群定义（3）；这个群中的任何一个元素n的逆元素是$-n$，因为$n+(-n)=0$，符合群定义（4）。

因此，全体整数对于数的加法构成一个群。

（2）全体非零的实数对于数的乘法构成一个群。封闭性、缔合性显然成立；恒等元是1；而任何一个非零实数N的逆元素是1/N。

（3）四个操练动作构成一个群。立正(↑)、向右转(↲)、向左转(↳)、向后转(↓)，它们每一个动作都是群元素。定义在进行一个动作之后接着进行另一个动作为两个动作的“乘法”，同相继进行这两个动作等效的一个单一动作为两个动作的“乘积”。依据这样的乘法运算规则，这四个操练动作的集合符合群的定义。具有封闭性，当相继进行任意两个动作之后，其结果与进行四个动作之一的某一个动

作等效，例如，向左转之后再向后转就等于向右转，↓↳=↲〔注意：“相乘”的次序是在等式左端先左转（↳）后再向后转（↓）。〕；动作服从结合律，具有缔合性，例如，↓↲↓=（↓↲）↓=↓（↲↓）；恒等元是立正（↑）；任何动作都有相应的逆动作，例如，向右转的逆动作就是向左转。由此可知，四个操练动构成一个群。

（4）设T(Δabc)是xy平面上的一个等边三角形，它的中心和坐标原点相重合（图1）则所有使其复原的操作❶构成一个群。

① 恒等操作E，可使图形T的每一点都不变；

② 操作A，是使图形T在yz平面上的反映（yz面垂直x轴）；

③ 操作B，是使T在通过b点并垂直于ac联线的平面上的反映；

④ 操作C，是使T在通过C点并垂直于ab联线的平面上的反映；

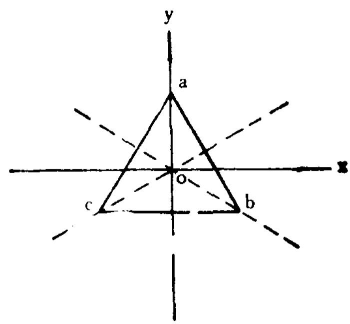


图 1 T为xy平面上的等边三角形

⑤ 操作D，是使T绕z轴顺时针旋转120°；

⑥ 操作F，是使T绕z轴逆时针旋转120°

除了以上各点操作外，也有许多操作可使图形T复原，例如，使图形T绕z轴旋转240°，则恒等于操作F；或使图形T绕y轴旋转180°，则恒等于操作A。这都与前面的操作相重复❷。

如果相继地施加上述六个操作中的任意两个操作就将恒等于另一个操作。如，首先进行操作A，再进行操作D，也就是说先使图形T在yz平面上反映，然后再绕z轴旋转120°，这就相当于操作C，可以表示为DA=C，这就是群的封闭性。同理可得DD=F。

---

❶ 操作：这里指对称操作，就是对一物体进行某一操作（动作），可以把物体引入一个与起始状态成为等价（或恒等）。此概念及有关问题，后面将详细讨论。

❷ 这里我们把等边三角形T的正反两面看作是没有任何区别的，因此使T复原的操作只有以上六个。如果不作这样的约定，则绕y旋转180°并不恒等于A，而且能使T复原的操作总共有十二个。

当按照先操作C，后操作(AB)与先操作(BC)后操作A时，则得等效结果，(AB)C＝A(BC)，即符合缔合性。

恒等元为操作E。每个操作都有其逆操作（逆元）：$E=E^{-1}$、$A=A^{-1}$、$B=B^{-1}$、$C=C^{-1}$、$D=F^{-1}$、$F=D^{-1}$。

由于符合群定义条件，所以构成一个群。因为有六个操作（即六个群元素）所以是一个6价的有限群，可以表示为G_T{E，A，B，C、D、F}，也可将此群记作G_T。

以上仅举几例，说明群的定义。实际上构成群的对象是很多的，群的元素可以是各种各样的数学对象或物理动作。其各种实例表现繁多，性质各异，但代数运算规则相同，可以从数学角度统一起来，并可用群元素的概念作为各种数学对象和物理动作的总称。

5．群的乘法表

对于有限群G和群G中的任意两个元素的乘积关系以表格形式来表示，称为乘法表。利用乘法表可以方便地进行群的运算。

〔乘法表的作法〕

（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。习惯上，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（阿贝尔群特殊，其乘法可以交换。），因此对于乘法的顺序作出了一致的规定，习惯上按（列元素）×（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的行与列的交叉点上。

（4）将所有的两两元素乘积都填在对应的位置上。

下面按前面所述的乘法表的作法，可以得出群G_T{E、A、B、C、DF}的乘法表。

〔乘法表的说明〕

（1）每一个有限群都可以给出一个乘法表。

（2）乘法表是群的四个性质的体现。

G	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

（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。例如，FD＝E。

（5）乘法表中任一行（或任一列），均不会同时出现两个相同的元素。

6．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。

或者说，群H的阶为h，群G的阶为g、且$h \leqslant g$、$H \subseteq G$，则群H称为群G的子群。

任何群至少有两个子群，一个是群G自己，另一个是恒等元素构成的一阶群，这两个子群称为群G的平凡子群。

前面的群实例（4）是一个六阶群，G_T除了平凡子群外，还有三个二阶子群：{E、A}、{E、B}、{E、C}和一个三阶子群：{E、D、F}。

所以子群就是较大群中的较小群。同时，群的阶与子群的阶还有一定关系：h阶群的任意子群、它的阶g必为h的整数因子。换言之，$h/g = k$，k必是某个整数。

子群概念的讨论对于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。分子在取代前和取代后的分子轨道的对称性，通常可由群及其子群的不可约表示之间的关系导出。有关子群概念的具体应用，将在后面的内容中介绍。

7．类（共轭类）

类（共轭类）是群的重要概念，在处理化学问题时，应用很广。为了说明这个问题，首先给出两个定义：

〔**定义1**〕 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。

群G的元素之间的这种共轭关系符合数学上等价关系的三个条件：

（1）反身性，每一个元素A与它自身共轭，即：$A=EAE^{-1}$。

（2）对称性，若元素B与A共轭，则元素A与B共轭。因为由$B=XAX^{-1}$，可得$A=X^{-1}BX$。

（3）传递性，若B与A共轭，C与B共轭，则C与A共轭。事实上，若$B=XAX^{-1}$，$C=yBy^{-1}$则$C=(yX)A(yX)^{-1}$。

利用共轭关系我们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。

〔**定义2**〕 群G中所有相互共轭元素的集合称为G的共轭类（简称为类）。

群G的恒等元E永远自成一个类。事实上，我们由恒等元的基本性质可以得出：

$$XEX^{-1}=E$$

其中X为G的任意元素。

附带指出，群G的任何一个共轭类中所含元素的个数必为G的阶的整数因子。

今以实例（4）中的群G_T为例，讨论一下共轭类的划分方法。

为了确定任意具体群中的类，可以从一个元素开始，作出群中所有元素对它的相似变换，然后取不与第一个元素共轭的另一个元素确定它的所有的相似变换，再取第三个元素如此进行，直到把群中的所有元素都列入一个类中或另一类中为止。

现在确定G_T\{E、A、B、C、D、F\}的共轭类：

群G_T是有限群，所以根据它的乘法表就可以把群元素分为各共轭

元素类。例如，若取群的一个元素A，令A借助于全部群元素进行相似变换，就可以得到与A同类的全部共轭元素。

首先从元素E开始：

$E^{-1}EE=EEE=E$

$A^{-1}EA=A^{-1}AE=E$

$B^{-1}EB=B^{-1}BE=E$

$C^{-1}EC=C^{-1}CE=E$

$D^{-1}ED=D^{-1}DE=E$

$F^{-1}EF=F^{-1}FE=E$

于是得出E本身必组成一类{E}。

对元素A进行相似变换，据乘法表可得：

$E^{-1}AE=A$

$A^{-1}AA=A$

$B^{-1}AB=C$

$C^{-1}AC=B$

$D^{-1}AD=B$

$F^{-1}AF=C$

根据〔定义1〕及等价关系的三个条件可知，元素A、B和C都是共轭的，故为同类。同理可证B和C经相似变换后都得A、B和C。

因此可知A、B和C组成一个三阶类{A，B，C}。

对元素D进行相似变换，据乘法表可得：

$E^{-1}DE=D$

$A^{-1}DA=F$

$B^{-1}DB=F$

$C^{-1}DC=F$

$D^{-1}DD=D$

$F^{-}DF=D$

同理对元素F进行相似变换，亦可得出D和F。

因此可得D和F组成一个二阶类{D，F}。

按照分类的结果，可以知道群G_T{E, A, B, C、D、F}分成了三个共轭类：{E}，{A, B, C}、{D, F}

从共轭类的表示形式可以看出：共轭类与子群不同，除{E}外所有共轭类都不含有恒等元，而任何子群都必须含有恒等元。