高等学校教学参考书

群论与化学基础

QUNLUN YU HUAXUE JICHU

方
蒋栋成 郭用猷 编

吉林科学技术出版社

高等学校教学参考书

群论与化学基础

蒋栋成　郭用猷　编

吉林科学技术出版社

高等学校教学参考书

群论与化学基础

蒋栋成　郭用猷　编

*

吉林科学技术出版社出版　吉林省新华书店发行

长春市育才纸制品厂印刷

*

787×1092毫米32开本　8.25印张　179 000字

1987年11月第1版　1987年11月第1次印刷

印数：1—1 740册

统一书号：13376·65　定价：2.20元

ISBN　7-5384-0113-X/O·4

编 者 的 话

群论在化学中的应用越来越广泛，已经成为化学工作者所必须具备的基础知识之一。许多早年毕业而未学过这一课程的化学工作者也迫切希望知识更新。目前大多数综合大学化学系已将该课程列为固定的选修课，并有发展成为基础课的趋势。为此，我们编写这本书，供化学系教师、高年级学生、研究生和其他化学工作者学习参考。

对于一般化学工作者，都希望能在比较短的时间内，又不需要太多其他基础，特别是数学和量子力学基础的前提下，能对群论以及如何将群论应用于化学有个初步全面而又系统的了解。为此，我们注意了取材精炼，突出重点，介绍最基本的内容。对于某些定理则略去其证明而着重阐明其意义和如何应用。力争叙述简洁、流畅，以期便于自学。对概念的论述力求通俗而不损害其科学性，尽量作到严谨、准确。群论应用于化学，其主要依据是分子具有对称性。关于分子对称性的知识和空间立体构型的想像能力是学习群论的必备基础，所以我们写了分子的对称性一章。本书不要求读者具备系统的线性代数基础，而只要求有一定的矩阵知识就可以读懂。为方便读者，对矩阵作了简略介绍。对于读者在量子化学基础方面的要求，只要读过物质结构课程就可以。

本书共分八章，前四章是群论，扼要介绍分子的对称性、群的基础知识、群表示论以及群论和量子力学的关系。

后四章是群论在化学中的初步应用，主要是应用于量子化学，通过量子化学再应用于化学的其他领域。本书对应用的讨论大体局限于化学系物质结构课所涉及到的量子化学问题范围之内。

本书初稿作为讲义编者曾在南京、天津、北京、哈尔滨和石家庄等地向有关高等学校师生和其他化学工作者讲授过。书稿写成后，又在吉林大学研究生和学生中使用过，定稿前又作了进一步修改。

由于我们学术水平有限，如有不当之处，欢迎读者批评指正。

编　者

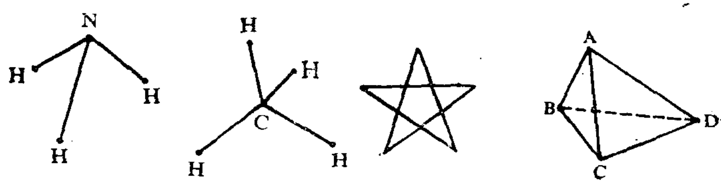
目　录

第一章　分子的对称性

群论之所以能够应用于化学，其重要的原因就是分子是具有对称性的，因此，在讨论群论以前，首先要对分子的对称性有所了解。这一章先来讨论分子的对称性，作为以后学习群论的准备。

§1-1　对称性

各种分子以及我们日常所遇到的其他物体，往往使人们感觉到它是对称的，如氨（NH_3）分子，甲烷（CH_4）分子，五角星等，而有一些则感觉到是不对称的，如一个不等棱的三棱锥。如图 1-1 所示。为方便起见，我们把这些东西统称为图



（*a*）NH_3 分子　（*b*）CH_4 分子　（*c*）五角星　（*d*）不等棱的三棱锥

图1-1一些对称和不对称图形

形。为什么有的图形给我们一种对称的感觉，而有的却给我们一种不对称的感觉呢？什么样的图形才是对称的呢？这是需要弄清楚的。

经过一番分析研究之后得出这样的结论，凡对称图形都能为不改变图形中任意两点间的距离的操作所复原。这里所谓操作是指按一定规则将图形中每一点从一位置移动到另一位置，例如将图形中的每一点绕某一固定轴旋转一定角度，也即将整个图形绕这一固定轴旋转一定角度，这就是一个操作。若操作经过实施以后改变了图形中某些点之间的距离。如图 1-2 所示的位于正方形四个顶点上的A、B、C、D四个点所构成的图形Ⅰ，若规定一操作是将A、B两点对换而C、D不动，用x表示这一操作，那么，图形Ⅰ在操作X作用下变换为图形Ⅱ可表示为：

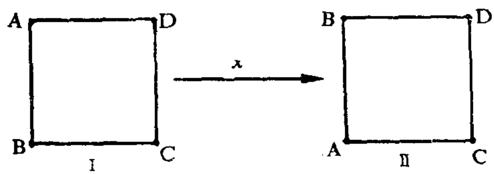


图1-2非对称操作

容易看出，这一操作改变了图形中 A、D 两点间的距离。再看另一操作 y，我们规定 y是这四个点均绕其中心O 逆时针旋转 90°，图形Ⅰ在操作y作用下变换为图形Ⅲ。不难看出，操作Y没有改变图形中任意两点之间的距离。像y这样不改变图形中任意两点之间距离的操作称为对称操作，而操作x则不是对称操作。所谓复原是指在实施操作前什么地方有些什么，操作后仍然有些什么，以致观察者无法分辨图形中各点的位置是否发生了变动，无法确定操作是否实施过。如图 1-3 所示，若将图形Ⅰ中各点均绕 O 逆时针旋转90°，观察者无法分辨图形中各点位置是否发生了变动，这称为复原，但若旋转45°，观察者立即便可发现实施过操作，这称为不复原。不改变图形中任意一点位置的操作，例

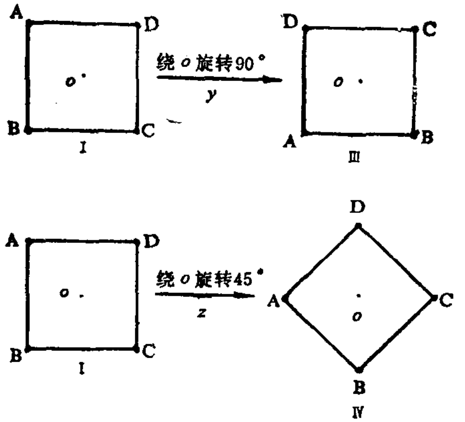


图1-3对称操作

如绕某一直线旋转360°的操作称为恒等操作，或称为不动。这里需要指出的是能为对称操作所复原的图形并不一定都使人们感到是对称的。例如任何图形都能为恒等操作所复原，但经验告诉我们仅能为恒等操作所复原的图形并不是对称的。因此我们将对称图形定义为一个能为一个以上对称操作所复原的图形。这一定义是从实践中概括出来的，是与我们在实践中所形成的概念相一致的。施行某一对称操作所凭借的点、线、面等几何元素称为对称要素，或对称元素。如上所述旋转操作所围绕的直线就是一个对称要素。若某一操作能使某一图形复原，就说该图形具有这个对称操作，并将其相应的对称要素称为该图形所具有的对称要素。

§1-2 对称操作和对称要素

一个有限图形，可能具有的对称操作和对称要素有下列

四种类型：

（一）旋转和对称轴

将图形中各点绕一共同的轴线旋转一定角度 α 的操作称为旋转，记为 $L(\alpha)$ 或 $L_{\frac{2\pi}{\alpha}}$，例如旋转 90°记为 $L(90)$ 或 L_4，旋转60°记为 $L(60)$ 或 L_6 等。施行旋转所凭借的几何元素为一直线，称为对称轴。若一个图形绕一对称轴旋转 α 角能复原，则旋转 $n\alpha$ 角也能复原，这里 n 是一整数。能使一图形绕某一对称轴旋转而复原的最小角度称为这一对称轴的基转角。绕基转角为 α 的对称轴连续旋转 $n(=\frac{2\pi}{\alpha})$ 次 α 角，则图形中每一点都旋转了 2π，回到了原先的位置，这等于一恒等操作。恒等操作记为 E。n 称为对称轴的轴次。轴次为 n 的对称轴称为 n 重轴或 n 次轴，记为 l_n。例如 NH_3 分子有一个三重轴，记为 l_3。这里要注意，对称操作和对称要素是密切相关又有区别的两个概念，不可混为一谈。对于初学者，将对称操作和对称要素用不同的符号表示是完全必要的，我们用大写字母 L 表示对称操作，用小写字母 l 表示对称要素。例如，L_3 表示的是一个旋转120°的对称操作，而 l_3 表示的是一个三重轴，两者意义是不同的。

连续施行两个操作可以写成这两个操作相乘的形式，并且规定先施行的操作写在右边，后施行的操作写在左边。例如先旋转 $\frac{2\pi}{3}$ 再旋转 $\frac{2\pi}{4}$ 可写成 L_4L_3，连续旋转两次 $\frac{2\pi}{6}$ 可写成 $L_6L_6=L_6^2$ 等。对于绕同一轴线的旋转显然有下列关系

$$L_6L_6=L_6^2=L_3 \qquad L_4^4=E \qquad L_4^2=L_2$$

$$L\left(\frac{3}{2}\pi\right)=L\left(\frac{\pi}{2}\right)L\left(\frac{\pi}{2}\right)L\left(\frac{\pi}{2}\right)=L^{3}\left(\frac{\pi}{2}\right)=L_{4}^{3}$$

等。读者可以按照这些符号的定义通过图形来检验上述关系。

（二）反映和对称面

将图形中的各点移动到某一平面相反方向等距离处的操作称为反映，记为 M。进行反映所凭借的平面称为对称面，用小写字母 m 表示。反映操作类似于照镜子，镜面就是对称面。具有对称面的图形是由互为镜象的两部分组成的。凭借同一对称面连续进行两次反映的操作记为 $MM=M^2$。显然，施行 M^2 的结果是使图形中各点均回到了原来的位置，其效果与不动相同，即 $M^2=E$。此外不难看出 $M^3=M$，$M^4=E$，进而可推广为 $M^{2K+1}=M$，$M^{2K}=E$，k 为自然数。

（三）反演和对称中心

将图形中各点移动到某一几何点的相反方向等距离处的操作称为反演，用大写字母 I 表示，进行反演所凭借的几何点称为对称中心，用小写字母 i 表示。同反映的情况相似，$I^2=E, I^3=I, I^{2k+1}=I, I^{2k}=E$。例如，苯分子具有对称中心而 CH_4 和 NH_3 都不具有对称中心。

（四）旋转反映和象转轴

先凭借某一轴线进行旋转操作 L_n，再凭借与此轴线垂直的某一平面进行反映操作 M 的操作称为旋转反映，记为 $\overline{L_n}$，施行旋转反映所凭借的轴线称为象转轴，记为 $\overline{l_n}$，n 称为此象转轴的轴次。

容易发现，先旋转后反映和先反映后旋转的效果是相同的，即 $ML_n=L_nM$。

甲烷便是具有象转轴的分子，它具有三个四重象转轴。图

(1-4)中 A、B、C、D 四个黑点表示四个氢原子，其碳原子位于立方体中心，图中没有画出，图 1-4 同时也说明 $ML_4 = L_4M$。

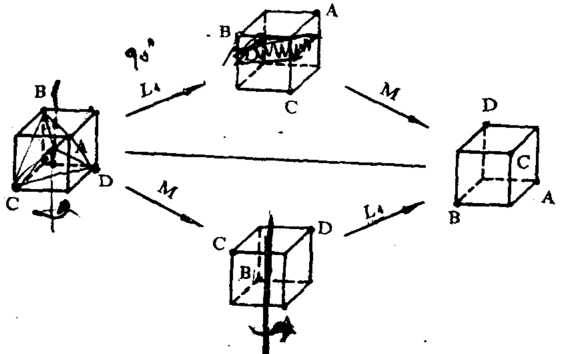


图 1-4对称操作L_4

这里要说明的是，我们这里所采用的对称操作和对称要素的符号与一般常见的群论书上不同。一般有关群论的书上，将 n 重轴和旋转$\frac{2\pi}{n}$的操作都用 C_n 表示，将对称面和反映操作都用σ表示，将象转轴和旋转反映都用 S_n表示。这不但未将对称要素和对称操作区分开，而且又跟下面将要讲到的点群符号相混，对初学者不方便，所以我们没有采用一般群论书上所采用的这些符号。

§1-3 对称操作的乘积

上一节我们曾经讲到，连续施行两个对称操作，可以写成这两个操作相乘的形式，例如L_6L_6表示旋转$\frac{\pi}{3}$后绕同一轴再旋转$\frac{\pi}{3}$，其结果等于绕同一轴旋转$\frac{2\pi}{3}$，即等于 L_3，这可以

表示为 $L_6L_6=L_3$。一般而言，先施行操作A后施行操作B的总效果C称为B与A的乘积，并记为 $BA=C$。在上列例子中，L_3就是L_6与L_6的乘积。

（一）两个旋转操作的乘积

绕相交两轴线的旋转的乘积仍为一旋转。设$L(A,\alpha)$是绕轴 A旋转α角的操作，$L(B,\beta)$是绕轴B旋转β角的操作，两轴相交于点O，两轴之间夹角为δ，则进行$L(A,\alpha)$后接着进行$L(B,\beta)$的效果等于绕通过点O的另一轴线C旋转γ角的操作$L(C,\gamma)$，即

$$L(C,\gamma)=L(B,\beta)L(A,\alpha)$$

轴C的方向可由轴C与A、B两轴间的夹角θ_1，θ_2来确定。γ，θ_1和θ_2可通过球面三角学求得，其结果为：

$$\cos\frac{\gamma}{2}=\cos\frac{\alpha}{2}\cos\frac{\beta}{2}-\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\beta}{2}\cos\delta \tag{1-1}$$

$$\cos\theta_1=\frac{\cos\frac{\beta}{2}-\cos\frac{\alpha}{2}\cos\frac{\gamma}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\gamma}{2}} \tag{1-2}$$

$$\cos\theta_2=\frac{\cos\frac{\alpha}{2}-\cos\frac{\beta}{2}\cos\frac{\gamma}{2}}{\sin\frac{\beta}{2}\sin\frac{\gamma}{2}} \tag{1-3}$$

应当注意，两个旋转的乘积一般是不服从交换律的，亦即

$$L(B,\beta)L(A,\alpha)\neq L(A,\alpha)L(B,\beta),$$

但是，绕同一旋转轴的旋转的乘积却是满足交换律的。

由上述公式不难求出，分别绕夹角为 α 的两个二重轴旋转 π 的操作 $L^{(1)}_{2}$ 和 $L^{(2)}_{2}$ 的乘积等于绕通过其交点且垂直于此两二重轴的轴线旋转 2α 的操作。若从对称要素的角度讨论，也可把上述内容说成是垂直于夹角为 α 的两个二重轴的交点的直线为一对称轴，其轴次为 $n=\dfrac{2\pi}{2\alpha}$。由此还可推得，一个图形若有一个二重轴与一 n 重轴垂直，则必然会有 n 个二重轴与此 n 重轴垂直。

（二）两个反映操作的乘积

上一节我们已经讨论了凭借同一平面的两个反映的乘积，得到了 $M^2=E$。一般来说，两个反映操作的乘积相当一个旋转。凭借夹角为 α 的两个平面 m_1 和 m_2 的反映 M_1 和 M_2 的乘积为绕 m_1 与 m_2 的交线 O 旋转 2α 的旋转操作 $L(O, 2\alpha)$，即

$$M_2M_1=L(O, 2\alpha)$$

这可证明如下：

如图1-5所示，m_1 和 m_2 为两平面，其交线为 O，m_1、m_2 和 O 均垂直于书面。取任意点 A 由 m_1 反映到 B，再由 m_2 反映到 C，总的效果是由 A 移动到了 C，这与绕 O 轴旋转 β 角的效果相同，从图 1-5 不难证明 $\beta=2\alpha$，故两个反映操作的乘积等于绕其交线的旋转。

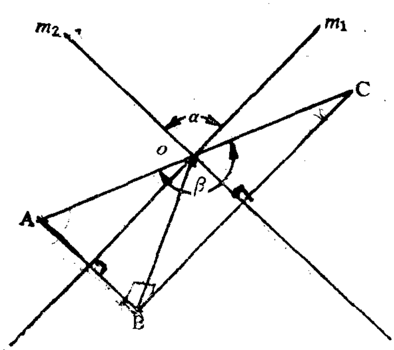


图 1－5 $M_2M_1=L(o, 2\alpha)$ 之证明

应当注意，两个反