

Group Theory and Chemistry

群论与化学

DAVID M. BISHOP 著

吴宣方 译
黎乐民 审校



辽宁人民出版社

Group Theory and Chemistry

群论与化学

DAVID M. BISHOP 著

吴宣方 译

黎乐民 审校

辽宁人民出版社

Group Theory and Chemistry

群论与化学

DAVID M. BISHOP 著

吴宣方 译

黎乐民 审校

群论与化学

Qunlun Yu Huaxue

[英] DAVID M. BISHOP 著

吴宣方 译

黎乐民 审校

辽宁人民出版社出版 东北工学院印刷厂印刷
(沈阳市南京街6段1里2号) (沈阳市和平区文化路1段1号)

字数: 283,000 开本: $1168 \times 850 \frac{1}{32}$ 印张: $10\frac{1}{4}$

印数: 1—4,000

1984年9月第1版

1984年9月第1次印刷

责任编辑: 邵连凯

封面设计: 赵多良

责任校对: 马 岭

统一书号: 7090·341 (委托出版) 定价: 1.80 元

序

现代化学的研究正在向宏观和微观的结合,合成和结构分析的结合,应用和机理研究的结合,定性描述和定量研究结合的方向发展,要适应这种发展趋势,量子化学和结构化学的普及与提高就显得十分重要。群论是学习量子化学和结构化学必需的数学工具之一,它是代数学的一门分支。利用这一数学工具,可以根据体系的对称性推断出它的许多重要性质,例如光谱选律等。所以群论已成为化学工作者必须掌握的基础知识之一。开设这门课程的高等院校和自学的读者正在日见增加,一本能适合广大读者需要的深入浅出的群论教本将会受到欢迎。

David M. Bishop 教授所著《群论与化学》一书是为化学系高年级大学生和低年级研究生开设的一门课的教材。他把各章内容清楚地分为正文和附录两部分,正文用于介绍群论的基本概念和说明应用群论解决化学问题的方法和技巧。这部分重点突出,但写得又很详细;起点很低,使数学基础薄弱的读者也容易接受;容易误解的概念还给予特别的提醒和说明。这些都有助于初学者特别是自学者正确掌握群论的基本内容,因而是一本很好的入门书。附录部分则为希望对群论的基础知识有深入了解的读者提供必要的严格的数学推演,因而具有提高的性质。所以本书的适用面较广,从自学者到大专院校有关专业的高年级学生、研究生、教师和专门科技研究人员都有学习和参考价值。

本书由东北工学院物理化学教研室吴宣方同志译成中文,译文流畅,容易阅读,科学内容,准确无误,看来本书能够满足当前要求学习一点群论的基础知识及其在化学中的应用的广大读者的需要。

徐 光 宪

1982 年 6 月 于北京

原 版 序

本书是为化学专业学生了解群论如何应用于化学问题而写的。对这个专题，化学工作者通常感到所涉及的数学是主要障碍；所以我尽力将有关的数学都较详细地写在各章的附录中。本书既是论述一般概念的入门书（忽略附录时），又是内容相当丰富的关于群论如何应用于化学的专著（包括附录时）。建议读者阅读本书时先不必看附录，当领会大概内容后，再和附录一起阅读。

本书可作为大学高年级学生和一年级研究生的教程；不包括附录十五讲可授完，或者包括附录二十一讲可授完。

关于如何阅读这类书最好的意见可能是乔治·科里斯特在其“代数学”一书的前言中所叙述的：每本值得一读的数学书必须反反复复地读。我愿将拉格兰吉的意见稍加修改地说：“坚持！但要经常回过头来增强你的信念。”遇到难懂处可先略过去，当了解了其重要性或后面需要它时再回来学习。

最后，给畏惧数学的人一句鼓励的话。本书所涉及的数学内容是很一般的，它实际是群论公式的应用而不是推导，只比加法和乘法多一点。事实上只须按一定程序填入必要的公式就可进行应用，甚至不必了解公式的出处，但我并不提倡这种做法。

D. M. B

1972.11. 于伦敦

目 录

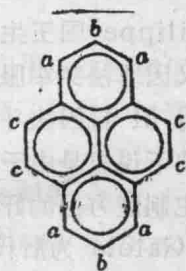
第 一 章	对称性.....	(1)
第 二 章	对称操作.....	(4)
第 三 章	点群.....	(23)
第 四 章	矩阵.....	(49)
第 五 章	矩阵表示.....	(78)
第 六 章	等价和可约表示.....	(114)
第 七 章	不可约表示和特征标表.....	(130)
第 八 章	表示和量子力学.....	(170)
第 九 章	分子振动.....	(184)
第 十 章	分子轨道理论.....	(219)
第十一章	杂化轨道.....	(245)
第十二章	过渡金属化学.....	(271)

第一章 对 称 性

1-1 对称性和化学

在化学中考虑对称性已有很长的历史了；公元前 540 年毕达哥拉斯学会认为：土是由规则的六面体或立方体产生的，火由规则的四面体，空气由规则的八面体，水由规则的二十面体，天体由十二面体产生的。在当代，每当化学家辨认分子中哪些原子等价的时候，都直观地应用对称性，例如在嵌二萘中很容易看出，有三组等价的氢原子。分子中等价原子数的鉴别导致确定能够存在的取代分子数的可能性，例如，只有三种可能的一取代嵌二萘。

对称性在确定分子结构中也起着重要作用。在这里，大量证据来自晶体结构，红外光谱，紫外光谱，偶极矩和旋光性的测量。所有这些性质都取决于分子的对称性。有关光谱的证据，有趣的是 Wigner 在其群论名著中的序言里曾写道：



我很喜欢回忆他的〔M. Von Laue's〕问题，我认为在本书中导出的该问题的结果是最重要的。对该问题我的回答是：Laporte 规则的解释（宇称的概念）和矢量加法模型的量子论据在我看来是最有意义的。从那时起，我同意他的如下答案，即，几乎光谱学的所有规则都是从问题的对称性得来的，这样的认识是最非凡的成果。

当然，我们了解（不只是测定）分子结构的基础是量子力学，因此，化学中对称作用的任何考虑基本上是它在量子力学中作用的考虑。对称性和量子力学间的联系由称为群论的数学分支提供。

1-2 历史概述

尽管书名为《群论与化学》，本书中出现的大部分数学事实上却是群论学科的一小部分。但我们现在将扼要地概述该理论的历史。

群概念不应归于哪一个人，但显得突出的人物是把其名字给予这个概念的人：Évariste Galois(1811—1832)。Galois 的一生是短暂的，但发挥了很大的作用。他可能是做过这样有意义发现的最年轻的数学家。他在 1811 年出生在巴黎附近的 Bourg-La-Rein。约十六岁时就已读懂该时代的大数学家的著作，尽管他有天才，但投考在当时为数学家圣地的工艺大学时，两次都未及格。最后，1830年，被录取到高等师范学校。就在同年，由于他的关于七月革命期间校长作用的报纸文章而被开除。Galois 一直坚信共和，强烈憎恨一切形式的暴政。所以在 1831 年，因他提出的祝酒词被解释为对 Louis Philippe 国王生命的威胁而被捕。起初，他被宣布无罪，但以后不久又因非法穿军服和带武器被逮捕，判处监禁六个月。他在 1832 年 5 月 31 日因决斗肠子受伤而死，年仅二十岁。这次决斗，在体面的法典下说成是由于“轻浮的女人”，但一些历史学家认为是由于拥护君主制度方面的奸细的唆使。在决斗前的头一天晚上，已有死亡预兆的 Galois 为后代写出了他的最重要发现的原稿，此稿当时未被发表。他的全部著作不到六十页。

群的概念是由 Galois 在他的方程论中提出来的，并且，被 Baron Augustin Louis Cauchy (1789—1857) 继承下来，他接着提出了置换群理论。在群论中另外的早期工作者有 Arthur Cayley (1821—1895)，他定义了一般的抽象群，这正如我们现在所知道的，*并且，他同时发展了矩阵理论；Camille Marie Ennemond Jordan(1838—1922)；Marius Sophus Lie(1842—1899)和 Lu-

* A. Cayley, *Phil. mag.*, 4th Series, 7, 40(1854).

dwig Sylow (1832—1918)。

但是，对化学家，群论的最重要部分是表示理论。在本世纪初，这个理论和群的特征标概念，几乎独力地被德国代数学家 George Ferdinand Frobenius (1849—1917) 所发展。整个十年间，差不多每一卷“柏林会议报告”都有他在这个问题上的优秀论文。

群论最早应用之一是在晶体结构的研究中，并且，由于以后 X-射线分析的发展，使这个应用改进了。‡ 但是，这纯粹是几何学分类的事情，虽然在晶体可能类型的编目中是有益的，可是没有深入的物理意义。更重要的是 Herman Weyl (1885—1955) 和 Eugene Paul Wigner (1902—) 的工作，在本世纪的近二十年中，发展了群论和量子力学间的联系。

很有趣的是 Weyl 深信自然的协调可表示为数学上的绝好的定律。他工作的显著特征是联系过去不相干的诸问题的能力，他提出了连续群的矩阵表示的一般理论，并发现了量子力学的许多规则能用群论很好地理解。

Wigner 的最大贡献是群论对原子和核问题的应用。在 1963 年，他和 J. H. D. Jensen 和 M. G. Mayer 分享了物理学的诺贝尔奖金。

最后，注意力被引到群论应用于关于晶体性质的早期文章上，此文章是另一位诺贝尔奖金获得者、德国物理学家 Hans Albrecht Bethe (1906—) 在 1929 年发表的。

我们将结束这一章，请注意，在科学中最非凡的事情之一是象群论那样单一而抽象的事物，在化学家的实践和日常问题中却是有用的。这里也许值得引用英国数学家和哲学家 A. N. Whitehead (1861—1947) 的话：理论性最强的方法，可以最接近于最实际的应用，这不是自相矛盾的。①

‡ Artur Schoenflies, *Theorie der Kristallstruktur*, Borntraeger, Berlin (1923)。

译注①本章略有删减。

第二章 对称操作

2-1 引言

本书的目的是说明，研究分子对称性如何能够大为减少用量子力学处理分子时的工作。当然，我们所涉及的全部问题是可以用力求解的，但利用对称性是会先进的、更高效的求解。例如，当对三乙烯甲基运用 Hückel 分子轨道理论时，我们将发现，如果我们考虑分子的对称性，则能够使解一个 7×7 阶行列式方程的问题简化为容易得多的解一个 3×3 和两个 2×2 阶行列式方程的问题。于是，只需求解一个三次和两个二次方程，而不是一个七次方程。对称性也使我们能够直接地获得有关分子性质的定性知识，由此可以预测分子的结构。例如：我们能预测甲烷和一氘甲烷的红外与莱曼光谱的不同，从而识别它们。

但是，分子的对称性究竟指的是什么？对此，我们必须建立清晰的概念。首先，它意味着考察原子（或更严格地说，核）在其平衡位置的排列。现在，当我们注视不同的核排列的时候，显然，需要一个严格的科学的对称性定义。因为很清楚，有很多不同类型的对称性，例如：苯的对称性明显与甲烷的不同，然而在某种意义上，二者都是对称的。只有我们把对称性概念建立在坚实的基础上，才能将分子分成各种对称类型（参阅下一章）。

我们使对称性的观念系统化的方法是引入对称操作的概念。它是移动核骨架到与原来不可区分的位置的动作。乍看起来，似乎有很多这样的操作。但是，我们将看到，它们分属五种类型，即：恒等、旋转、反映、旋转-反映、反演。

与对称操作相联系的是对称元素。这两个名词是不同的，提醒读者不要把它们混淆起来。对称操作是一个动作；对称元素是动作赖以进行的几何元素（点、线、面）。这里，值得强调，对称理论中问题之一是名词词义上的混淆。某些名词有日常生活中的一般含义，但是在本书的理论中有很严格的含义。混淆也来自使用的符号，在算术它有一种含义，而在群论中有另外的含义。建议读者仔细思索本书中的名词和符号实际上指的是什么，不要一下子就跳到结论。记住这点，在这一章我们开始讨论算符代数。算符是操作的符号（名词算符和操作常可互换使用；尽管它们在语义上是不同的，但这样做没有多大危害）。表面上这种代数好象和数的代数相同，但事实上并非如此。

本章末尾，我们将看到，对称性知识使我们能直接预测分子是否存在偶极矩和是否能表现出旋光性。

2-2 算符代数

算符是从一个函数产生另一个函数的运算符号。正象函数 f 给在某范围内的每一 x 指定一个数 $f(x)$ 一样，算符 O 给某类型的每一函数 f 指定一个以 Of 表示的新函数（为使算符区别于其它的代数符号，我们将以黑斜体字标记它们）。因此，算符是从一个函数得到另一函数的规则或手段。一开始就认清它们的很大的一般性是重要的；例如：它们能象以 2 乘那样简单，这里，按数学的术语，我们可以写：

$$O = 2 \text{ 乘}$$

如果算符 O 作用在函数 $f(x) = x^2$ 上，则新函数是

$$Of(x) = 2 \text{ 乘 } f(x) = 2x^2$$

另外的例子是：微分算符 $O = d/dx$ ；如果原函数是 $f(x) = x^2 + x$ ，则 O 产生新函数

$$Of(x) = d/dx(x^2 + x) = 2x + 1$$

平方算符 $O = ()^2$ ，如果原函数是 $f(x) = x^2 + x$ ，则 O 产生新函数

$$Of(x) = (x^2 + x)^2 = x^4 + 2x^3 + x^2$$

改变 x 和 y 的符号的算符 O ，如果原函数是 $f(x, y) = \exp(ax) \sin(by)$ ，则 O 产生新函数

$$Of(x, y) = \exp(-ax) \sin(-by)$$

对数算符 $O = \log()$ ，如果原函数是 $f(x) = \exp(ax)$ ，则新函数是

$$Of(x) = \log[\exp(ax)] = ax$$

显然，算符的例子不胜枚举。

一个特殊类型的算符是线性算符。如果

$$O(f_1 + f_2) = Of_1 + Of_2 \quad (2-2.1)$$

这里， f_1 和 f_2 是一个或多个变量的函数，和如果当 k 为常数时

$$O(kf) = kOf \quad (2-2.2)$$

则算符 O 是线性的。

从前面举的例子，很清楚， d/dx 是线性算符，因为

$$O(f_1 + f_2) = \frac{d}{dx} (f_1 + f_2) = \frac{df_1}{dx} + \frac{df_2}{dx} = Of_1 + Of_2$$

并且

$$O(kf) = \frac{d}{dx} (kf) = k \frac{df}{dx} = kOf$$

但 $O = \log()$ 不是线性的，因为

$$O(f_1 + f_2) = \log(f_1 + f_2) \neq \log f_1 + \log f_2 = Of_1 + Of_2$$

和

$$O(kf) = \log(kf) \neq k \log f = kOf$$

另一种特殊类型算符是酉算符，但我们把该类型的讨论留到后面

(§ 5—7)。

线性算符的代数学由 (1) 加和律, (2) 乘积律, (3) 结合律, (4) 分配律的定义组成。

(1) 加和律。两个线性算符 O_1 和 O_2 之和以方程

$$(O_1 + O_2)f = O_1f + O_2f \quad (2-2.3)$$

定义。例如

$$(d/dx + \log)x^2 = \frac{dx^2}{dx} + \log x^2$$

(2) 乘积律。两个线性算符 O_1 和 O_2 的乘积以方程

$$O_1O_2f = O_1(O_2f) \quad (2-2.4)$$

定义。也就是说, O_2 首先作用到函数 f 上, 产生一个新的函数, 然后 O_1 作用到这个新函数上, 产生最后的函数。必须注意: 在乘积中算符的次序是重要的(在这方面, 它们的代数学和数的代数学不同)。 O_1O_2 不一定与 O_2O_1 相同, 例如, 如果 $O_1 = d/dx$, $O_2 = x^2$ 倍, 则

$$O_1O_2f = d/dx(x^2f) = 2xf + x^2 \frac{df}{dx}$$

而

$$O_2O_1f = x^2 \left(\frac{df}{dx} \right) = x^2 \frac{df}{dx}$$

于是, 我们用符号写为:

$$O_1O_2 \neq O_2O_1 \quad (2-2.5)$$

我们说 O_1 和 O_2 不对易。特别是读者必须经常注意这样的事实: 当人们写两个算符乘积 O_1O_2 时, 它并不意味着以 O_2 乘 O_1 , 虽然在纸面上似乎是如此。

(3) 结合律。这可用下列方程式表示:

$$O_1(O_2O_3) = (O_1O_2)O_3 \quad (2-2.6)$$

这意味: 首先结合 O_2 和 O_3 (参阅方程 2—2.4), 然后这个乘积

同 O_1 结合等同于首先结合 O_1 和 O_2 然后这个乘积与 O_3 结合，例如：如果 $O_1 = x^2$ 乘， $O_2 = d/dx$ ， $O_3 = d^2/dx^2$ ，则

$$O_1(O_2 O_3)f = x^2(d^3/dx^3)f = x^2 \frac{d^3 f}{dx^3}$$

和

$$(O_1 O_2) O_3 f = \left(x^2 \frac{d}{dx} \right) \frac{d^2 f}{dx^2} = x^2 \frac{d^3 f}{dx^3}$$

满足方程 (2-2.6)

(4) 分配律。此定律用下列方程给出：

$$O_1(O_2 + O_3) = O_1 O_2 + O_1 O_3$$

和

$$(O_2 + O_3) O_1 = O_2 O_1 + O_3 O_1 \quad (2-2.7)$$

2-3 对称操作

对称操作是这样一种操作，当它应用于分子（指核骨架）上时，使分子发生最后位置与原来位置物理上不可区分的运动。必须指出：这样一种操作对分子的任何物理性质不可能有影响。同时，在本书中，我们约定，操作应用于分子本身，而不是某组空间坐标轴。这种操作的符号称为对称算符（用黑斜体字表示）。对每一对称操作有相应的赖以进行操作的对称元素（点、线、面）。对称操作有五种不同类型。

恒等操作

这是什么也没做的操作（使分子不变）。乍看起来似乎不必要，但是，包括它对以后要讲的群论是必需的。相应的对称元素叫做恒等元素，且有符号 E （来自含义为“单位”的德文单词 *Einheit*）。

旋转操作

这是绕轴顺时针旋转分子的操作。如果旋转 $2\pi/n$ 使核骨架与本身重合，则说该分子有作为对称元素的 n 重对称轴（或 n 重真轴和 n 重旋转轴）。 n 一定是整数。此元素的符号是 C_n ，算符是 C_n 。如果旋转 $2\pi/n$ 产生重合，显然，旋转 k 倍 $2\pi/n$ （这里 k 是整数）将会同样。这样的与 C_n 重合的轴以符号 C_n^k 表示。相应的算符 C_n^k 可以有两种解释：旋转 $k2\pi/n$ 或 C_n 进行 k 次。很明显， $C_n^n = E$ ，因为旋转 $n2\pi/n = 2\pi$ 等效于什么也没做，所以 n 一定是整数。对含对称元素 C_n 的分子，反时针旋转 $k2\pi/n$ 显然也一定是对称操作，以 C_n^{-k} 表示之。由此我们看出： $C_n^k = C_n^{-(n-k)}$ 。有最大 n 值的轴称为主轴。

在图 2-3.1 中，我们用标示底部四个角的方底棱锥体为例说明这些定义。这种标记只是让我们知道已发生操作。它并没有物理意义。对称操作的根本点是最后取向与原来的取向不可区分。在图 2-3.1 所示的操作中，仅有三个（除 E 之外）是不同的： C_4, C_2, C_4^3 。当选择旋转操作符号时，如下做法是方便的，即 n 要尽可能小，例如用 C_2 而不用 C_4^2 。很明显，对称元素常常重合；在这种情况下，我们将把这些对称元素连在一起。例如：图 2-3.1 中的 C_4, C_2 和 C_4^3 轴，将写为 $C_4-C_2-C_4^3$ 。

反映操作

这是对平面反映的操作。如果反映使核骨架与自身重合，则说该分子有作为对称元素的对称面。这个元素的符号是 σ （根据德文名词‘镜’ *Spiegel*）。如果这样的平面垂直于主轴，用 σ_h （ h =水平的）标记；如果它包含主轴，则为 σ_v （ v =垂直的）；如果该平面包含主轴且平分两个垂直于主轴的二重对称轴间的夹角，则标记为 σ_d （ d =对角的或二面的），这种平面恰是一种特殊类型的 σ_v 。我们要注意：两次对相同的平面反映一个分子使该分子回到它原来的位置，于是，我们可写： $\sigma^2 = E$ 。在图 2-3.2 中，我们以八面体和对称的三脚架为例说明这些平面。

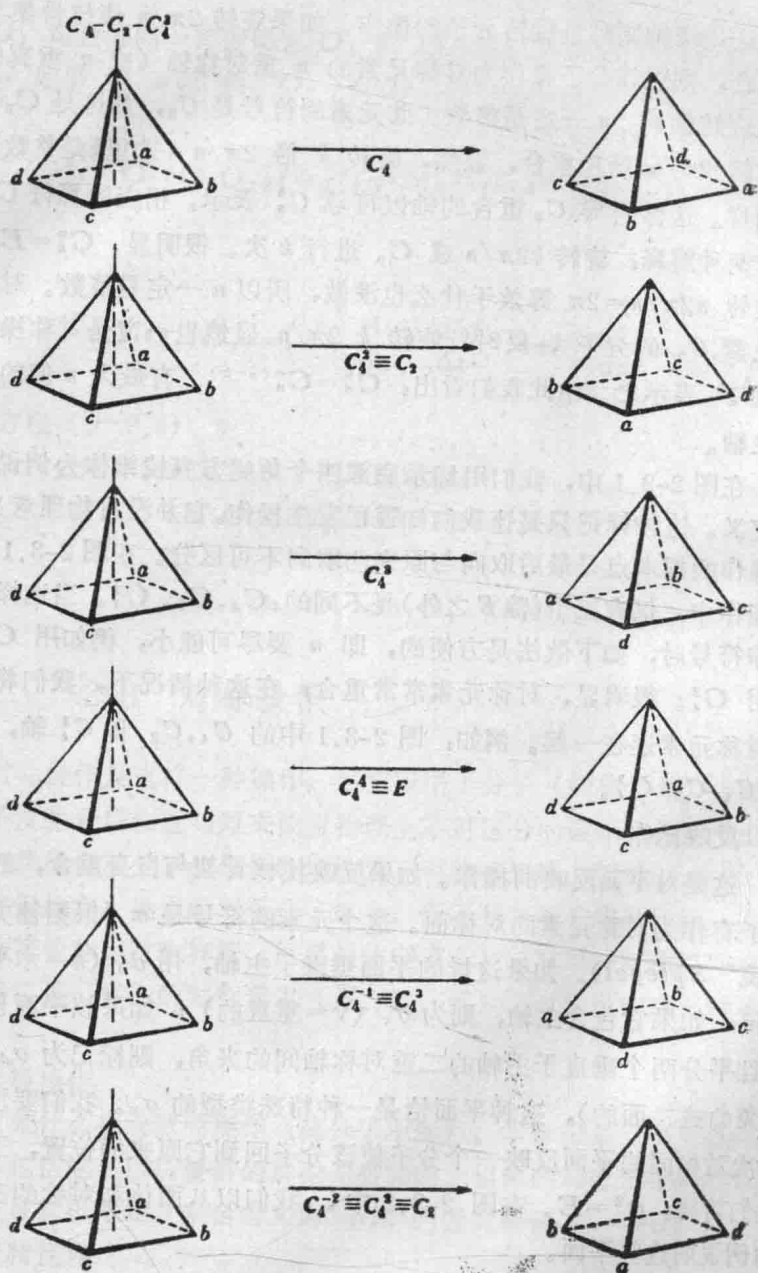


图 2-3.1 旋转

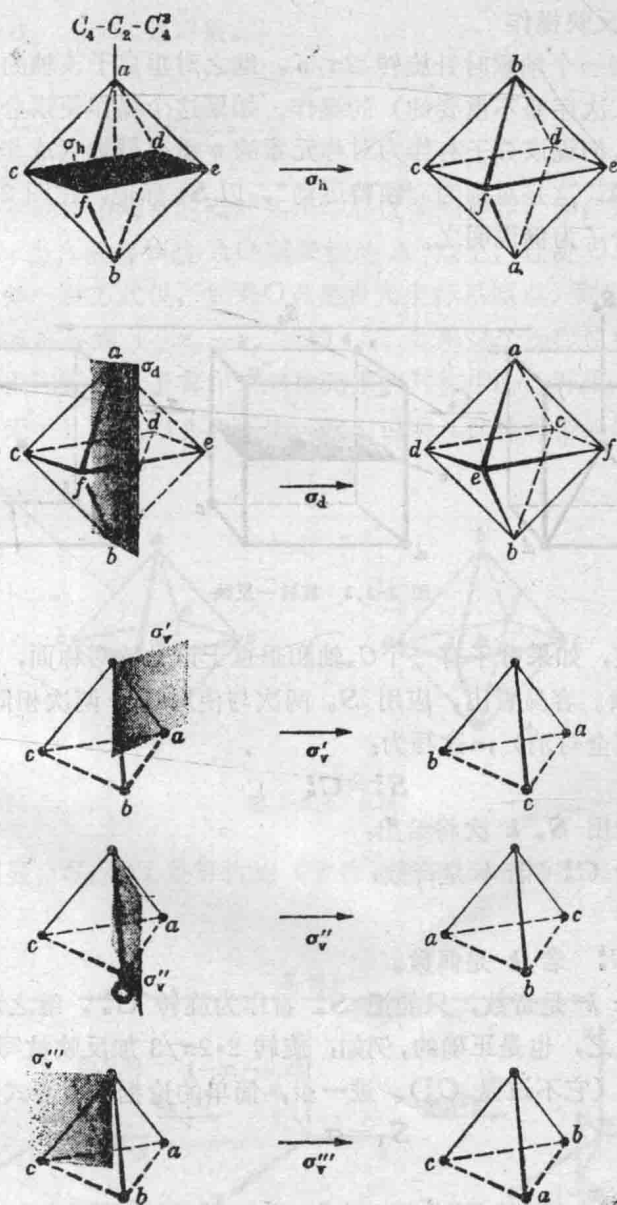


图 2-3.2 反映