有限群理论基础及其在物理与化学中的应用

Essentials of Finite Group Theory and Their Applications for Physics and Chemistry

张乾二 曹泽星 吴 玮 林梦海 编著

科学出版社

有限群理论基础
及其在物理与化学中的应用

Essentials of Finite Group Theory and Their Applications for Physics and Chemistry

张乾二　曹泽星　吴　玮　林梦海　编著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书根据张乾二院士长期为厦门大学化学系研究生开设的群论课程讲义整理而成。本书主要介绍有限群的基础知识，特别是群的表示理论、分子对称群、置换群的不可约表示等，还介绍群论在分子轨道理论、晶体结构、分子光谱及基本粒子中的应用。各章均附有习题供读者参考使用。

本书适合高等院校化学、物理及材料物理化学专业研究生及高年级本科生阅读参考，并可作为上述专业研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

有限群理论基础及其在物理与化学中的应用/张乾二等编著. —北京：科学出版社，2018. 5

ISBN 978-7-03-057173-1

Ⅰ. ①有…　Ⅱ. ①张…　Ⅲ. ①有限群-应用-物理学-研究②有限群-应用-化学-研究　Ⅳ. ①O152.1②O4③O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2018）第 077068 号

责任编辑：牛宇锋／责任校对：何艳萍
责任印制：张　伟／封面设计：陈　敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行　各地新华书店经销

*

2018 年 5 月第　一　版　开本：720 × 1000　B5
2018 年 5 月第一次印刷　印张：14 1/2
字数：278 000

定价：80.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换）

前　　言

《有限群理论基础及其在物理与化学中的应用》一书是根据张乾二教授为厦门大学化学系理论化学方向研究生开设的群论课程讲义整理而成的。

早在 20 世纪 80 年代，张乾二教授为量子化学方向研究生制订培养计划时，就确定学生除了学习量子化学基本原理外，还要学习群论和角动量理论等专业课程。他制订教学大纲、编写教案，并率先为研究生开设这两门专业课。当时他担任厦门大学化学系系主任，后又兼任中国科学院福建物质结构研究所所长，多年往返厦门、福州、北京三地，只好把角动量理论课程交给助手承担，自己还坚持承担群论课程的讲授工作。

在群论课程讲授过程中，张乾二教授借鉴了几乎所有的群论经典名著，并根据国内学生的特点，编写出自己的讲义。讲义首先从抽象群介绍群的基础知识，然后重点阐述群的表示理论、对称点群的不可约表示、置换群的不可约表示。课程后半部分，张乾二教授结合自己的科研工作，介绍群论在分子轨道理论、价键理论、分子光谱、晶体结构等方面的应用。课程内容独具特色，在全国化学系研究生教学中独树一帜。

张乾二教授一直希望将群论讲义整理成书，但他除了承担教学和科研工作外，还承担着大量的行政工作，导致此事一拖再拖，未能如愿。后来他两次意外受重伤，加上年近九旬，已经无法承担这样的工作。现在由他的学生将讲义整理成书。其中，曹泽星承担第 1、3、7 章的编写，吴玮承担第 4 章的编写，林梦海承担第 2、5、6 章的编写，林梦海负责全书的统稿工作。

虽然执笔者努力编写，但由于能力有限，无法完全再现张乾二教授授课的精彩内容，实属遗憾。书中难免有不足之处，敬请读者批评指正。

编写组

2017 年 12 月

目　　录

第1章　群论基础

对称是自然界与人类社会常见的一种现象。新春五瓣红梅开满枝头、六瓣水仙发出阵阵幽香，使人觉得生活美好；北京紫禁城的建筑沿着中轴线排列，显得庄重雄伟，天坛的回音壁圆形建筑产生奇妙的回音效果。这都是对称的魅力。

对称性包括两个方面，一是变换，二是不变性。例如，北京天安门城楼，中间存在一个对称面，经过反映变换，城楼建筑还是保持不变。又如祈年殿中心一个对称轴，转动任意角度，圆形建筑图形保持不变。物理现象的许多规律或守恒定律常常和一些对称性质相关，如从体系的转动对称性可以推导出角动量守恒定律。

数学中有一门学科——群论，是专门研究对称性问题的，也是一门庞大的学科。研究对象可大至时间空间的对称性，小至原子分子的结构。涉及学科从经典物理到量子物理，从基本粒子的发现到原子中电子运动及各种分子的转动、振动。群论能简化分子轨道和相关物理量矩阵元的计算，讨论络合物的能级分裂，确定化学反应的始态与终态的关联，得到光谱的选择定则。特别是近几十年，群论在亚核物理学的发展中发挥了巨大的作用，也建立了 SU_n 群，预测了重子、轻子、胶子等的发现。

群包括有限群和无限群。常见的群有分子对称点群、置换群、晶体的空间群。此外，还有旋转群、李群。本书主要介绍有限群的基本原理、点群不可约表示及其在物理与化学的应用。

本章我们先介绍群的基本概念，包括群的定义、陪集、子群和同构、同态的概念。从抽象群出发，介绍一般群的结构和乘法表。对有限群来说，群的全部性质体现在群的乘法表中。

1.1　基本概念

1.1.1　群的定义

设 G 是一些元素的集合，$G=\{e,\ a,\ b,\ c,\cdots\}=\{g\}$，在 G 中定义了一种代数运算，称为乘法，记作“·”。如果 G 对这种运算满足下面四个条件：

(1) 完备集合。$a\cdot b\in c$(一般 $a\cdot b\neq b\cdot a$)。

(2) 满足乘法结合律。$a\cdot b\cdot c=(a\cdot b)\cdot c=a\cdot(b\cdot c)$。

(3) 存在唯一的单位元。群中任意的一个元素 a，有 $e\cdot a=a\cdot e=a$。

(4) 群中每个元素具有逆元素。对任意 $a \in G$，都可以找到一个元素 $a^{-1} \in G$，使

$$a \cdot a^{-1} = a^{-1} \cdot a = e,$$

则称 G 为一个群。群元素的个数称为群的阶，记为 g。g 为有限数，称为有限群；g 为无限，称为无限群。无限群分为离散的无限群和连续的无限群。为了简便起见，我们常用 ab 表示 a 与 b 的乘积。如果群 G 中任意两个元素的乘积满足交换律，即 $ab = ba$，那么称 G 为交换群或阿贝尔群。

由群的定义，可以得到群的几个基本性质。

(1) 逆元素是唯一的。假设存在另一个逆元素 a'，按定义，有

$$a' = a'\left(aa^{-1}\right) = (a'a)a^{-1} = a^{-1}.$$

则 a'、a^{-1} 必为同一个群元素。

(2) 逆元素的逆就是群元素本身。因为

$$\left(a^{-1}\right)^{-1} = \left(a^{-1}\right)^{-1}\left(a^{-1}a\right) = \left[\left(a^{-1}\right)^{-1}\left(a^{-1}\right)\right]a = a.$$

(3) 两元素乘积的逆为交换顺序后逆的乘积

$$(ab)^{-1} = b^{-1}a^{-1}. \tag{1-1-1}$$

同样可以证明：

$$(ab\cdots hk)^{-1} = k^{-1}h^{-1}\cdots b^{-1}a^{-1}. \tag{1-1-2}$$

因为

$$(ab\cdots hk)^{-1}(ab\cdots hk) = k^{-1}h^{-1}\cdots b^{-1}a^{-1}(ab\cdots hk),$$
$$e = \left(k^{-1}h^{-1}\cdots b^{-1}\right)\left(a^{-1}a\right)(b\cdots hk) = \left(k^{-1}h^{-1}\cdots\right)\left(b^{-1}b\right)(\cdots hk) = \cdots = e.$$

1.1.2　同构关系

群中定义的“乘法”是广义的，可以是不同的代数运算，也可以是对称点群中的连续对称操作。例如，对于 C_n 旋转轴 (n=1，2，3，$\cdots$，N)，C_n^1 定义绕 z 轴旋转 $2\pi/n$ 角度；σ 为对称面，对应的操作是将物体从平面的一边反映到另一边，对称面分为水平对称面 σ_{h}、垂直对称面 σ_{v}、平分相邻 C_2 轴夹角的对称面 σ_{d}；还有反演操作对应的对称中心 i, 将每个向量变换到反方向。C_2 和 σ_{h} 的“乘积”为其连续的对称操作，即 $C_2 \cdot \sigma_{\mathrm{h}} = i$。

群的例子　对称操作的集合 $\{e,\sigma\}$、$\{e,i\}$、$\{e,C_2\}$ 分别构成 2 阶群，集合 $\{1,i,-1,-i\}$ 对数乘运算构成一个 4 阶群。类似地，对称操作集合 $\{e,C_4,C_4^2,C_4^3\}$

也构成一个 4 阶群。如表 1-1 和表 1-2 所示，这些不同形式的 2 阶、4 阶群可以分别由抽象群 $\{e, a|a^2 = e\}$ 和 $\{e, a, a^2, a^3|a^4 = e\}$ 表示。

表 1-1　2 阶群

e	a	$a^2 = e$
e	σ	$a = \sigma$
e	i	$a = i$
e	C_2	$a = C_2$

表 1-2　4 阶群

e	a	a^2	a^3	$a^4 = e$
1	i	-1	$-i$	$a = i$
e	C_4	C_4^2	C_4^3	$a = C_4$

对于更高阶的群，群的具体形式会进一步增加。例如，6 阶群常见的例子有：

(1) $C_{3\mathrm{v}}$ 点群。三角锥形的分子 NH_3、PCl_3、CH_3Cl、$SPCl_3$ 等均属于 $C_{3\mathrm{v}}$ 点群的对称性 (图 1-1)。如果约定转动为逆时针方向，有

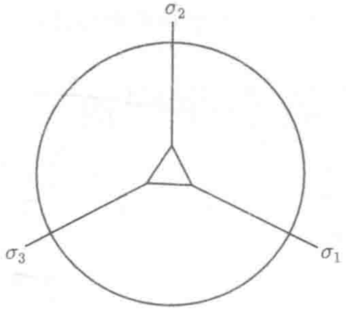

图 1-1　$C_{3\mathrm{v}}$ 点群的对称性

$$
\begin{aligned}
C_{3\mathrm{v}}: \{e, C_3, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}&, \\
\sigma_1\sigma_2 = C_3, \quad \sigma_2\sigma_1 = C_3^2&, \\
C_3\sigma_1 = \sigma_3, \quad \sigma_1 C_3 = \sigma_2&, \\
\sigma_1^{-1} = \sigma_1, \quad (C_3)^{-1} = C_3^2&.
\end{aligned}
$$

(2) D_3 点群。如果分子除了一个 C_3 对称主轴外，还有三个垂直于该轴的二次轴 C_2，该类分子结构则具有 D_3 点群对称性，如卤代乙烷分子 C_2Cl_6 既不交叉也不重叠的构象属于 D_3 点群。D_3 点群元素集合为 $\left\{e, C_3, C_3^2, C_2', C_2'', C_2'''\right\}$。

(3) S_3 置换群。三个数字的所有置换构成一个 6 阶群 (图 1-2)。

以上三个 6 阶群的群元素及其对应的乘法运算具有如下的对应关系：

$$
\begin{array}{lcccccc}
S_3 & \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 1\,2\,3 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 2\,3\,1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 3\,1\,2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 1\,3\,2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 2\,1\,3 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 3\,2\,1 \end{pmatrix}, \\
D_3 & E & C_3 & C_3^2 & C_2' & C_2'' & C_2''', \\
C_{3\mathrm{v}} & E & C_3 & C_3^2 & \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_1.
\end{array}
$$

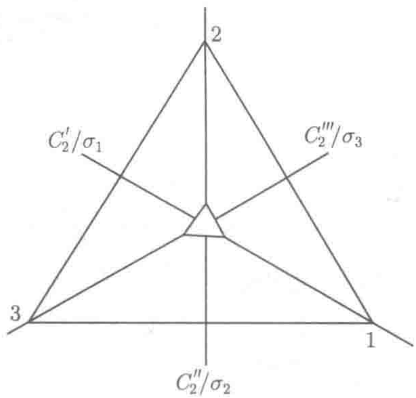

图 1-2　6 阶群的对称元素

$$
\sigma_2\sigma_1 = C_3^2,\ C_2''C_2''' = C_3^2,
$$

$$
\begin{aligned}
\begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 3\,2\,1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 1\,3\,2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 1\,3\,2 \\ 3\,1\,2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 1\,3\,2 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 1\,2\,3 \\ 3\,1\,2 \end{pmatrix} = C_3^2.
\end{aligned}
$$

根据这些 6 阶群及前面 4 阶群、2 阶群的对应关系，如果对 n 阶群 G 和群 F 有一一对应的关系 (图 1-3)：

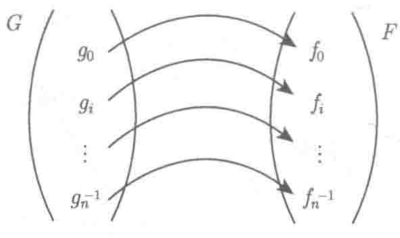

图 1-3　群 G 和群 F 的对应关系

$$
\begin{aligned}
g_i \leftrightarrow f_i,\ g_j \leftrightarrow f_j \\
g_i g_j \leftrightarrow f_i f_j, \cdots
\end{aligned}
$$

称群 G 和群 F 同构。

表 1-3 给出 6 阶同构群及其抽象群的形式。显然，同构群具有相同的性质，对 6 阶抽象群的研究便可以获得其他不同形式 6 阶群的性质。

表 1-3　6 阶群

	e	a	a^2	b	ab	a^2b	
C_{3v}	e	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3	$a^3=e,b^2=e$
D_3	e	C_3	C_3^2	C_2'	C_2''	C_2'''	$ab=ba^2$
S_3	$\begin{pmatrix}1\,2\,3\\1\,2\,3\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1\,2\,3\\2\,3\,1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1\,2\,3\\3\,1\,2\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1\,2\,3\\1\,3\,2\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1\,2\,3\\3\,2\,1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1\,2\,3\\2\,1\,3\end{pmatrix}$	

1.1.3　子群

定义　如果群 G 的一个子集 H 的运算构成一个群，则称 H 是 G 的一个子群，记为 $H\subset G$。任意一个群 G，其单位元 $\{e\}$ 和 G 本身 $\{g\}$ 都是 G 的子群，这两种子群称为平凡子群，其余的子群称为真子群，即

$$G=\{g_0,g_1,\cdots,g_{n-1}\},\ g=n.$$

子集 $H=\{h_0,h_1,\cdots,h_{k-1}\}$，$h=k$，$H\subset G$，且 $\{h\}$ 子集元素满足 G 的结合律等群的条件。

子群例子　对于 6 阶群 C_{3v}：$\{E,\ C_3,\ C_3^2,\ \sigma_1,\ \sigma_2,\ \sigma_3\}$，其子集合 $\{E,\ C_3,\ C_3^2\}$ 构成一个 3 阶真子群，子集合 $\{E,\sigma_i\}$ 构成一个 2 阶真子群。

判别方法　容易证明，群 G 的一个非空子集 H 是群 G 的子群，需要满足下面一些条件。

(1) 判别方法 1。

充分必要条件：

① 如果 a，$b\in H$，则 $ab\in H$；

② 如果 $a\in H$，则 $a^{-1}\in H$。

证明　上述条件显然是必要的。为证明充分条件，只需证明单位元素 $e\in H$ 就行了。取 $a\in H$，由条件②有 $a^{-1}\in H$，由条件①有 $aa^{-1}=e\in H$。

(2) 判别方法 2。

充分必要条件：如果 a，$b\in H$，则 $ab^{-1}\in H$。

证明　条件的必要性是显然的，现在证明条件的充分性。取 $a\in H$，则 $aa^{-1}=e\in H$。由此又有 $ea^{-1}=a^{-1}\in H$，亦即 $b^{-1}\in H$，$a(b^{-1})^{-1}=ab\in H$，故 H 是 G 的子群。

1.1.4　循环子群

如果群 G 中有

$$\begin{cases} a^l = a^m,\ a^{l-m} = e,\ l - m = k, \\ a^k = e. \end{cases}$$

把元素 a 所有幂组合起来，构成一个循环子群，即

$$\{e, a, a^2, \cdots, a^{k-1} | a^k = e\}, \quad k\text{阶循环子群}.$$

k 称为 a 的阶，a 称为循环子群的生成元。

循环子群例子　对于 6 阶群 D_3：$\{E,\ C_3,\ C_3^2,\ C_2',\ C_2'',\ C_2'''\}$，其子集合 $\{E,\ C_3,\ C_3^2\}$ 构成一个 3 阶循环子群，子集合 $\{E,\ C_2\}$ 构成一个 2 阶循环子群。每一个 n 阶群一定存在一个 n 阶循环子群。

1.2　抽象群的结构

1.2.1　群的乘法表

群的概念和性质可以方便地呈现在群的乘法表的形式中。表 1-4 为 n 阶群 $G = \{g\}$ 的乘法表。由于群的乘法一般不满足交换律，习惯上，表中乘积的次序为列元素 $\times$ 行元素。

表 1-4　n 阶群 G 的乘法表

G	g_0	g_1	$\cdots$	g_i	$\cdots$	g_{n-1}
g_0	g_0	g_1	$\cdots$	g_i	$\cdots$	g_{n-1}
g_1	g_1g_0	g_1g_1	$\cdots$	g_1g_i	$\cdots$	g_1g_{n-1}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
g_j	g_jg_0	g_jg_1	$\cdots$	g_jg_i	$\cdots$	g_jg_{n-1}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
g_{n-1}	$g_{n-1}g_0$	$g_{n-1}g_1$	$\cdots$	$g_{n-1}g_i$	$\cdots$	$g_{n-1}g_{n-1}$

重排定理　乘法表中任意一行或任意一列元素不存在相同元素，只是所有群元素的重新排列。

证明　假设在 k 行中存在两个相同的元素，即

$$\begin{gathered} g_kg_i = g_kg_j, \\ g_k^{-1}(g_kg_i) = g_k^{-1}(g_kg_j), \\ eg_i = eg_j \Rightarrow g_i = g_j. \end{gathered}$$

所以

$$g_i\{g_0, g_1, \cdots, g_{n-1}\} = \{g_0, g_1, \cdots, g_{n-1}\}g_i = G.$$

1.2.2　拉格朗日定理

为了讨论群的陪集，先介绍拉格朗日定理：有限群子群的阶等于有限群阶的整数因子，即

如果

$$G = \{g_0, g_1, \cdots, g_{n-1}\}, \quad g = n.$$
$$H \subset G, H = \{h_0, h_1, \cdots, h_{k-1}\}, \quad h = k.$$

有

$$g = n = mk, \quad m\text{为整数}. \tag{1-2-1}$$

例子

3 阶群 g=3=3×1，子群的阶 h =1 或 3，只有平凡子群。类似地：

4 阶群 g=4=2×2，真子群的阶为 2。

5 阶群 g=5=5×1，无真子群。

6 阶群 g=6=2×3，真子群的阶为 2 或 3。

1.2.3　群的陪集分解

设 H 是群 G 的子群，$H = \{e, h_1, h_2, \cdots, h_{k-1}\}$，$g_i \notin H, g_i \in G$，$g_i$ 左乘、右乘子群 H 中的一切元素所得的集合

$$g_iH = \{g_ih_\mathrm{a} \,|h_\mathrm{a} \in H|\},$$
$$Hg_i = \{h_\mathrm{a}g_i \,|h_\mathrm{a} \in H|\},$$

分别称为左陪集、右陪集。

陪集定理　所有的左陪集 (或右陪集) 中没有完全相同的元素 (要么两个陪集的元素完全相同)，即 $aH = bH$ 或 $aH \cap bH = \varnothing$。

证明　假设陪集 aH 和 bH 含有公共元素 c，有

$$c \in aH,\ c \in bH,$$
$$c = ah_i,\ c = bh_j,$$
$$cH = ah_iH = bh_jH \Rightarrow aH = bH.$$

即只要存在公共元素，两个陪集就完全相等。

因此有限群 G 可对子群 H 的陪集分解为

$$\begin{aligned} G &= \{g_iH \,|i = 0,\ 1, \cdots, m-1|\} \\ &= \{Hg_i \,|i = 0,\ 1, \cdots, m-1|\}, \end{aligned}$$