分子对称性群

高松　陈志达　黎乐民　编著

FENZI DUICHENGXING QUN

北京大学出版社

分子对称性群

高 松　陈志达　黎乐民　编著

北京大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书系统地介绍了分子对称性群理论的基础知识及其在化学中的应用。全书共六章:第一章介绍群的基本概念与性质;第二章着重介绍分子对称性群的基本知识;第三章是矩阵和矩阵运算,作为下一章的预备知识;第四章讲解群的表示理论;第五、六章介绍群论在分子轨道理论、键价杂化理论和晶体场理论以及红外吸收光谱和拉曼散射光谱中的应用。书后附录包括化学上重要对称群的特征标表、不可约表示的乘法性质和群及其子群的相关表。

本书可作为高等学校无机化学专业、物理化学专业和材料化学专业研究生的群论基础知识课程的主要参考书,也可供化学系高年级学生和有关教师及科研人员参考。

书　　名:分子对称性群
著作责任者:高　松　陈志达　黎乐民
责 任 编 辑:段晓青
标 准 书 号:ISBN 7-301-03036-3/O・371
出　版　者:北京大学出版社
地　　　址:北京市海淀区中关村北京大学校内　100871
电　　　话:出版部 62752015　发行部 62559712　编辑部 62752032
排　印　者:中国科学院印刷厂
发　行　者:北京大学出版社
经　销　者:新华书店
787×1092 毫米　32 开本　10.5 印张　240 千字
1996 年 9 月第一版　1996 年 9 月第一次印刷
定　　　价:14.5 元

前　言

群论基础知识及其在化学中的应用是化学系学生很重要的基础知识。从 1983 年开始，我们在北京大学化学系为高年级本科生和研究生开设了《群论基础知识》这一门课程，本书是在原讲稿的基础上经过补充和修改而成的。

目前，国内外群论的书虽然不少，但是，对于化学系的学生来说，有的内容过深，很难入门；而有的在编写上偏浅，学生在进一步学习量子化学以及其他课程时感到基础欠缺。为了教学上的需要，我们编写了这本书。

群论作为代数学的一个分支，已有一百多年的历史。现在群论已经成为化学中一种必需的数学工具，特别是在现代物理化学、无机化学和材料化学中，用到群论的专业文献愈来愈多。在化学中，群论的应用则是与分子的对称性以及在晶体的三维空间中点阵结构的对称性相关联。前者属于点群对称性，后者用空间群描述。本书着重讲解分子的点群对称性知识。作为一本群论的基础教材，我们在第一章中详细介绍群的基本概念和主要性质。在第二章里集中讲解与分子对称性相关的各种点群。第三章有关矩阵的基本知识是作为讲解第四章的预备知识。第四章群表示理论对于化学家来说是群论的最重要部分。在第五、六章中结合比较多的实例详细介绍群论在量子化学和分子振动光谱中的应用。

在编写方面，我们力求在讲解群论中比较抽象的基本概念时做到深入浅出，使学生易于接受。对重要的定理我们都做了严格的数学推演，因而具有提高的性质。我们还结合具体实例，详细讲解应用群论解决化学问题的方法和技巧，有助于学

生学以致用。在每章的后面都安排了一些习题，全书的最后是附录。希望读者在学习本书的同时，在习题上多花一些时间，这对掌握群论的基本知识是有益的。由于我们的水平有限，本书中错误在所难免，请读者批评指正。

本书在编写过程中得到徐光宪教授的鼓励、关心和指导，北京大学出版社段晓青和赵学范为本书的出版付出了艰辛的劳动，特在此表示衷心的感谢。

编　者

1995 年 10 月于北京大学

目 录

第一章　群的概念、结构和性质

1.1 引　　言

群论(group theory)是代数学的一个分支,对它的研究已有一百多年的历史。现在,群的概念不仅是数学及其很多分支中最基本的概念,在物理学和化学中也已经成为一种不可缺少的重要数学工具。代数学上的群论研究的是有限或无限集合中定义的特定代数运算的性质。在物理学和化学中,群论的应用则是与对称性紧密联系起来的。这种应用主要有两个方面。

首先,通过群论这一桥梁,可以将研究对象中存在的这样或那样的对称性与其性质联系起来。只要知道研究体系具有哪些对称性质,可以不进行与体系的其他具体细节有关的计算,就能得出关于其性质的许多结论,而这些结论只与体系的对称性质有关,与体系的其他特殊性无关,因此具有普遍的意义。如下所示,由群论原理可得出研究体系中与对称性有关的性质:

对称性

几何性质:	物理性质:	化学性质:
230个空间群	能态分布	反应途径、方向
32个晶体点群	光谱选律	周期性
可能的分子点群	守恒定律	杂化轨道
偶极矩	J-T效应	
旋光性		

其次，群论的第二个主要应用是简化计算。运用群论这一工具，可将一些复杂的问题简单化，而且可以区分出哪些是只由对称性决定的性质，这有助于揭示问题的本质。

1.2 群的定义

考虑一个由一组元素组成的集合 $G\{a,b,c,\cdots\}$，其中定义称之为"乘法"的代数运算，给出任意两个元素，按一定次序结合（相乘）得到确定的一个元素（乘积）的规则，如果该集合满足以下条件，则组成数学意义上的群。

（1）具有封闭性。集合中任意两个或两个以上元素的结合（乘积）都是该集合中的一个元素。例如，

若 $a,b\in G$，则 $ab,ba\in G$；一般情况 $ab\neq ba$。

所以元素书写的顺序是有意义的，如果一个群中所有元素间的乘法都满足交换率（$ab=ba$），则称该群为互易群，又叫阿贝尔（Abel）群。

（2）满足结合律。虽然群元素不要求满足交换律，但要求满足结合律，即要求下式成立

$$(ab)c = a(bc) = abc$$

上式可推广到任何数目元素的结合。

（3）存在单位元素 e，它和群中任何一个元素相乘都得到该元素本身。可用下式表达

$$ea = ae = a \qquad (a \in G)$$

从上式还可看出，e 和群中其他元素的相乘要满足交换律。

（4）有逆元素。最后要满足的条件是集合中所有元素均存在逆元素。

若 $a\in G$，a 的逆元素为 a^{-1}，则 $a^{-1}\in G$，且

$$aa^{-1} = a^{-1}a = e$$

在群元素的运算中不定义除法，但可以将与逆元素相乘看成变相的除法，如

$$ax = b \qquad (a, x, b \in G)$$

$$a^{-1}ax = a^{-1}b$$

$$x = a^{-1}b$$

此外，对于乘积的逆，$(ab)^{-1}=b^{-1}a^{-1}$。证明如下：

$$\because \ (ab)^{-1}(ab)=e$$

用 b^{-1} 右乘　　$(ab)^{-1}a=b^{-1}$

用 a^{-1} 右乘　　$(ab)^{-1}=b^{-1}a^{-1}$

证毕。

元素的集合如果满足上述四个性质就可称为群。怎样区分一个群是有限的还是无限的，就看群元素的数目是有限的还是无限的。本书涉及的分子对称性群(对称操作群)，几乎都是有限的。对于一个有限群，群元素的数目称为群的阶。如果一个群含有 n 个元素，则称该群为 n 阶群。

1.3 群的例子

下面举出几个群的例子。

【例 1】 全体整数的集合对于数的加法构成群，因为整数对加法满足群的定义。① 有封闭性，任意两个整数相加还是整数；② 数的加法服从结合律；③ 可以进行逆运算，数的加法的逆运算就是减法，整数减整数还是整数。这个群叫做整数加法群。类似地可以论证：三维空间中全体矢量的集合对于矢量的加法构成群，称为矢量群。

【例 2】 四个操练动作：立正(↑)，向右转(↓)，向左转

(↖),向后转(↓),如果定义两个动作的“乘法”为进行一个动作之后接着进行另一个动作,就构成群,因为这样定义了乘法运算的集合满足群的定义:① 有封闭性,相继进行任意两个动作,其结果与进行其中的某一个动作等效,比如,向左转之后再向后转就等于向右转,↓ = ↘;② 乘法服从结合律,比如,↓ ↘ ↓ =(↓ ↘)↓ = ↓(↘ ↓)= ↘;③ 可以进行逆动作,向左转的逆动作就是向右转等等。

【例 3】 全体 n 阶非奇异方阵的集合对于矩阵的乘法构成群。因为:① 任意两个 n 阶方阵按矩阵的乘法相乘,得到的仍是 n 阶方阵;② 矩阵的乘法服从结合律;③ 存在单位 n 阶方阵;④ 非奇异方阵的逆矩阵存在。

容易看出,行列式绝对值等于 1 的 n 阶方阵集合也构成群,而行列式的值等于 +1 的 n 阶方阵集合则构成特殊么模群。

【例 4】 线性变换群

在 n 维空间中进行线性变换 $\mathscr{A}$,将点 $X(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 按以下关系映射到点 $X'(x_1',x_2',\cdots,x_n')$ 上去

$$x_j' = \sum_{i=1}^{n} a_{ji}x_i \qquad (j = 1,2,\cdots,n)$$

所有变换矩阵 $\mathbf{A} = |a_{ji}|$ 不是奇异矩阵的线性变换构成群——n 维空间线性变换群。因为:① 相继进行两次线性变换还是一个线性变换,其变换矩阵等于两次变换的矩阵的乘积;② 容易验证,线性变换的“乘法”服从结合律;③ 只要变换矩阵不是奇异矩阵,其逆矩阵存在并且是唯一的,所以逆线性变换总是可以进行的。

实际上线性变换可以用它的变换矩阵表示出来,线性变换群也就通过由它的变换矩阵构成的矩阵群表示出来。

【例5】 三维空间中的旋转群和全正交群

三维空间中所有旋转轴相交于一点的旋转的集合构成群，称为旋转群，有时也叫做完全旋转群。根据是：① 任意进行两次旋转，其结果可以通过一个旋转达到(Euler 定理，证明见下)；② 可以证明，旋转服从结合律。设空间中有一组点$(1,2,\cdots,n)$，旋转A把它们分别转到$(a_1,a_2,\cdots,a_n)$的位置，旋转B又把它们转到$(b_1,b_2,\cdots,b_n)$的位置，旋转C再把它们转到$(c_1,c_2,\cdots,c_n)$的位置。若先进行旋转(BA)，就把点从$(1,2,\cdots,n)$转到$(b_1,b_2,\cdots,b_n)$，再进行旋转C，就转到$(c_1,c_2,\cdots,c_n)$。若先进行旋转A，就把点从$(1,2,\cdots,n)$旋转到$(a_1,a_2,\cdots,a_n)$，而旋转(CB)把点从$(a_1,a_2,\cdots,a_n)$转到$(c_1,c_2,\cdots,c_n)$，所以$(CB)A$也把这一组点从$(1,2,\cdots,n)$旋转到$(c_1,c_2,\cdots,c_n)$，因此$C(BA)=(CB)A$；③可以进行逆旋转。绕固定轴的所有旋转的集合也构成群，叫做回转群，以区别于完全旋转群。

把径矢$\mathbf{r}$变为$-\mathbf{r}$的操作称为反演操作，原点称为反演中心。旋转和反演可以结合为旋转反演操作。旋转群中添加以旋转轴交点为反演中心的所有旋转反演操作的集合，就构成全正交群。

【例6】 对称操作群

不改变物体中任意两点之间的距离而能使物体完全复原的操作，叫做对称操作。有些物体只有恒等对称操作(等于不动)，有些物体则可能有两个以上的对称操作，不同形状的物体，其对称操作自然可能不同。对一个物体的所有对称操作的集合构成群。理由是：① 相继进行两次对称操作，结果一定还是一种对称操作，既然相继的两次对称操作分别都不改变物体中任意两点的距离而使物体完全复原，其总的后果也是这样，所以也一定是一个对称操作；② 容易证明，相继进行对称

操作是符合结合律的；③ 显然可以进行逆对称操作。这种群叫做对称操作群。

很多分子都具有不同程度的对称性，可以进行各种不同的对称操作，因此对称操作群对于理论化学，其关系最为直接和密切。

【例 7】 置换群（对称群）

设有 n 个物体按一定顺序排列起来。置换就是将物体的位置调换。比如，将第 1 个位置上的物体换到第 3 个位置，第 2 个位置上的物体换到第 5 个位置，…，第 i 个位置上的物体换到第 j 个位置，…，第 n 个位置上的物体换到第 m 个位置，数学上用以下符号来表示

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & i & \cdots & n \\ 3 & 5 & \cdots & j & \cdots & m \end{pmatrix}$$

上面一行数字不一定按自然顺序排列，例如，上式等效于

$$\begin{pmatrix} i & \cdots & n & \cdots & 1 & 2 \\ j & \cdots & m & \cdots & 3 & 5 \end{pmatrix}$$

因为两者说明同样的置换关系。这样的置换共有 $n!$ 个，因为 n 个物体的排列数共有 $n!$ 种，而经过任何一次置换都是将一种排列变为另一种排列，所以共有 $n!$ 种可能的置换。

进行一次置换之后再进行另一次置换，结果也还是一种置换，叫做两个置换的乘积。例如

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

（按习惯先进行右边的置换再进行左边的置换）。从这个例子就可以知道，置换的乘法不满足交换律。

置换可以写成“循环”的形式，例如

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 3 & 2 & 4 & 1 & 6 & 5 \end{pmatrix}$$

可以写成(1 3 4)(5 6)(2)。循环符号(1 3 4)表示 $1\to3,3\to4,4\to1$ 这样一种循环置换，简称循环。循环中包含的符号数目叫做循环的长度。循环中哪个符号开头没有关系，但符号次序不能颠倒，例如(1 3 4)=(4 1 3)=(3 4 1)≠(1 4 3)。显然任何置换都可以写成循环的乘积，乘积中没有相同符号的循环称为独立循环；独立循环的位置可以随意调换，习惯上由长到短排列；单符号循环常省略不写。长度为 l 的循环的 l 次幂一定是恒等置换。两个符号的循环特称为对换。容易证明，任何 n 个符号的循环都可以表成 $(n-1)$ 个对换的乘积，例如

$$\begin{aligned}(1,2,\cdots,r) &= (1,r)(1,r-1)\cdots(1,3)(1,2) \\ &= (1,2)(2,3)\cdots(r-2,r-1)(r-1,r)\end{aligned}$$

但要注意，乘积中两个对换如果含有相同的符号，位置不能互易。

n 个物体的 $n!$ 个置换构成群，叫做置换群，也叫做对称群，记作 S_n。因为：① 任意两个置换相乘还是一个置换；② 容易验证，置换的乘法服从结合律；③ 对于任何置换，可以进行逆置换，即

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ i_1 & i_2 & \cdots & i_n \end{pmatrix}$$

的逆置换就是

$$\begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \cdots & i_n \\ 1 & 2 & \cdots & n \end{pmatrix}$$

而置换与其逆置换的乘积显然是恒等置换。

如果把一个置换表示成对换的连乘积时对换的数目为偶

(奇)数,就说这一置换是偶(奇)置换。可以证明,n 个物体的偶置换的集合构成群,称为交错群,它有$\frac{n!}{2}$个元素。但奇置换的集合不能构成群,因为两个奇置换的乘积是一个偶置换。

置换群在多粒子体系的量子理论中有重要应用。

下面结合以上例子,对群的定义作一些补充说明。

(1)构成群的对象是很广泛的,群的"元素"可以是各种各样的数学对象或物理动作。例如,它可以是某种数,整数(例1)、实数、复数、矩阵(例3);可以是某种数学运算,线性变换(例4)、置换(例7);也可以是某种物理动作,旋转(例5)、对称操作(例6)等等。它们虽然性质很不相同,但服从共同的代数运算规则,从数学的角度来看是一样的,可以用一个抽象的概念"元素"代替。

群中包含的元素数目叫做群的阶,例如,例2是四阶群。群元素数目的多少没有限制,可以少到一个,例如,整数1对于数的乘法构成群——一阶群。-1 和 $+1$ 对于数的乘法也构成群。元素的数目有限的群叫做有限群。群元素的数目也可以是无限的,例如,例1的整数加法群,这种群叫做无限群。群元素可以是分立的、可数的,例如,例1的整数加法群,例7的置换群等;也可以是连续变化的,例如,三维空间中的旋转群,旋转轴的取向和旋转的角度都是可以连续变化的。

(2)"乘法"规定群中各元素之间的关系,可以是普通数或矩阵的乘法,也可以是数的加法,可以指相继的两次变换,也可以指相继的两个物理动作,还可以是某种相继的对应关系,总之,是明确规定的一种元素结合规则。强调"按一定次序",表明乘法不一定符合交换律。例如,数的加法服从交换律,矩阵的乘法则不服从交换律。绕同一个轴的两次旋转,次

序是可交换的，绕不同轴的两次旋转则一般是不可交换的。元素的乘法服从交换律的群叫做互换群，或称 Abel 群。一般的"乘法"都服从结合律，但也可以举出不服从结合律的例子，例如，三维空间中矢量的矢积就是。乘法服从结合律，就保证任意多个群元素的连乘积 $abcd\cdots$ 不加括号也有明确的含义

$$abcd\cdots = (ab)(cd)\cdots = a(bc)d\cdots$$

(3) 在判断一个集合能否构成群时，要注意它是否能进行逆运算。例如，全体整数的集合对加法构成群，但全体非负整数的集合对加法不能构成群，因为逆运算不能全都进行(会出现负整数)。全体 n 阶非奇异方阵的集合对矩阵的乘法构成群，但全体 n 阶方阵的集合对矩阵的乘法不能构成群，因为其中的奇异方阵不能求逆。

1.4 群的乘法表和重排定理

容易看出，"乘法"关系对于定义一个群的重要性。同一个集合，乘法的定义不同，就形成不同的群，或者对于一种乘法能构成群，对另一种乘法则不行。例如，全体有理数的集合，对加法构成群，但对乘法不构成群，因为对零不能进行逆运算。除零以外的全体有理数的集合对乘法构成群，但对加法不能构成群。四个元素的集合，根据乘法关系的定义不同，可以构成两个群。设有四个元素 e,a,b,c；e 是单位元素，若定义乘法关系为 $a^2=b, ab=c, ac=e$，得到四阶群 C_4；若定义乘法关系为 $a^2=b^2=c^2=e, ab=c$，就是另一个四阶群(V 群)。

对于有限群，常常把乘法关系以表格的形式列出来，叫做群的"乘法表"，或称为 Cayley 表，对于进行群的运算很方便。n 阶群的乘法表是 n 行 n 列的正方形表，各行和各列都分别