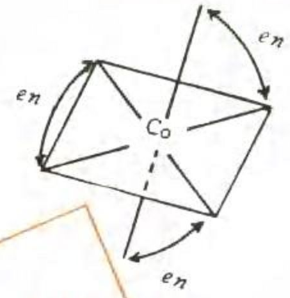
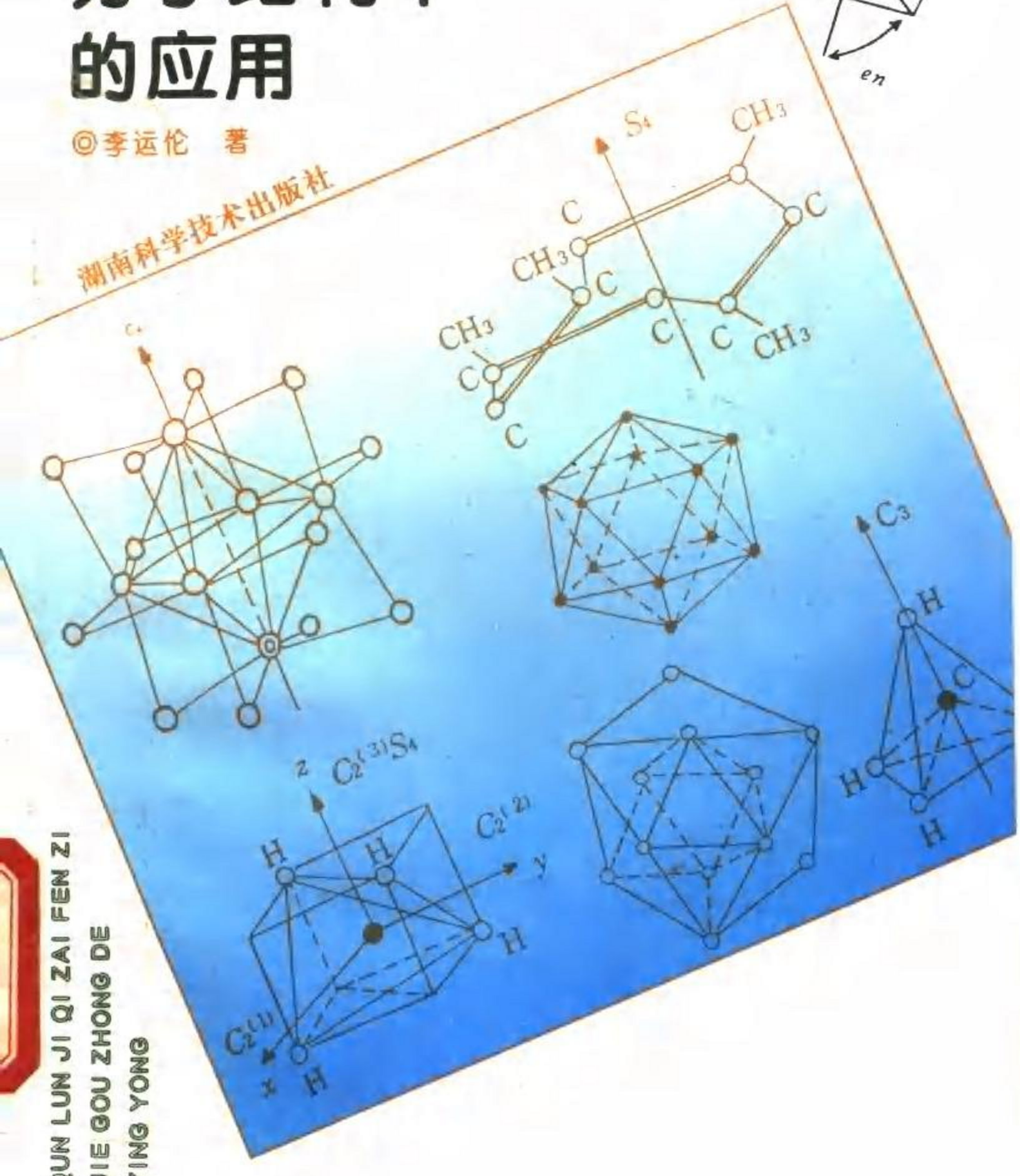
群论及其在分子结构中的应用

◎李运伦　著





湖南科学技术出版社

QUN LUN JI QI ZAI FEN ZI
JIE GOU ZHONG DE
YING YONG

群论及其在分子结构中的应用

李运伦　著

湖南科学技术出版社

群论及其在分子结构中的运用
李运伦　著
责任编辑：陈一心
*
湖南科学技术出版社出版发行
（长沙市展览馆路3号）
长沙铁道学院印刷厂印刷
（印装质量问题请直接与本厂联系）
*
1996年3月第1版第1次印刷
开本：850×1168毫米　1/32　印张：9　字数：23,4000
印数：1——2,000
ISBN 7—5357—2001—3
O·151　定价：12.80元

前　言

随着科学和社会的发展，化学将成为满足人类日益增长的物质需要的中心学科。这首先体现在它与数学、物理学、生物学等学科的结合越来越紧密，在应用方面已与人们的衣、食、住、行、生、老、病、医密切相关。不仅如此，它还在天体、海洋、人类的生态环境以及新材料的合成、新能源的寻找以及人体生命奥秘的研究等领域起着越来越重要的作用。而在化学本身的理论研究方面，正处在从宏观到微观，从定性到定量，从体相到表相，从静态到动态的急骤变革中。这就形成了现代化学领域中的应用开发与理论研究紧密配合和相互促进的发展趋势。

为了顺应和引导这种发展趋势，化学工作者掌握现代数学工具是很有必要的。本书是为使化学专业的学生通晓群论如何应用于化学问题而编写的，目的在于加强本专业学生的理论基础知识，以适应现代化学迅猛发展的需要。

本书介绍了群论的基本原理以及在分子结构中的一些应用。为了教学上的方便和减轻读者在学习上的困难。除将矩阵单独作为一章进行讲授外，并着重在数理的推导上尽量以实例引路，简明易懂，在文字叙述上，通俗好读。每章附有一定数量的习题，供读者消化和掌握书中内容使用。经过几年的教学实践，取得了良好的效果。

D. M. Bishop 说得好："与推导群论理论相反，实际中应用群论理论公式所涉及的数学是很平常的，几乎和加法乘法运算没有差别。甚至无需了解公式从何而来，按例行方法，填入必要的公式即可作这些应用，事实上这是可能的。虽然，我并不提倡这

样做。” 这对于害怕数理的人是个很好的鼓励。

本书错误是难免的，祈望读者不吝指正。

编　者

1995年6月23日

内容简介

本书介绍了群论基本原理及其在分子结构中的应用，全书共分八章，即群论的基本概念，点群，矩阵，群的表示，群的表示与量子力学，分子振动与光谱，群论在分子结构中的简单应用（包括杂化轨道，简单MO和HMO法），过渡金属化学。本书深入浅出，以实例引出理论，文字通俗易懂，可作为高等院校化学系高年级学生和研究生的教材，亦可供高等院校化学系教师和其他有关专业师生、研究人员学习参考。

目　　录

第一章　群论的基本概念 ………………………………… (1)

§1－1　群的定义和乘法表 ………………………………… (1)
§1－2　子群及其陪集 ………………………………… (7)
§1－3　群的同构与同态 ………………………………… (10)
§1－4　元素的类 ………………………………… (12)
§1－5　不变子群和商群 ………………………………… (15)
§1－6　直接乘积 ………………………………… (17)

第二章　点　群 ………………………………… (20)

§2－1　对称操作的乘积 ………………………………… (20)
§2－2　对称元素的组合定理 ………………………………… (24)
§2－3　各类点群 ………………………………… (25)
§2－4　确定分子点群的一般步骤 ………………………………… (38)
§2－5　分子的对称性与偶极矩和光学性质 ………………………………… (40)

第三章　矩　阵 ………………………………… (45)

§3－1　矩阵的定义及矩阵运算 ………………………………… (45)
§3－2　行列式 ………………………………… (55)
§3－3　逆矩阵 ………………………………… (59)
§3－4　线性变换与矩阵 ………………………………… (63)
§3－5　几类特殊矩阵 ………………………………… (68)
§3－6　向量空间 ………………………………… (73)
§3－7　方阵的本征值 ………………………………… (79)
§3－8　相似变换与方阵的对角化 ………………………………… (84)

第四章　群的表示 ………………………… (93)

§4－1　对称操作的矩阵表示 ………………………… (93)
§4－2　群的表示 ………………………… (96)
§4－3　群的表示理论 ………………………… (105)
§4－4　特征标表和它们的构造 ………………………… (110)
§4－5　循环群的表示 ………………………… (114)
§4－6　可约表示的约化 ………………………… (116)

第五章　群的表示与量子力学 ………………………… (124)

§5－1　波函数作为不可约表示的基 ………………………… (124)
§5－2　对称性匹配函数的线性组合——投影算符方法 ………… (135)
§5－3　原子轨道的分类 ………………………… (142)
§5－4　表示的直积 ………………………… (146)

第六章　分子振动与分子光谱 ………………………… (154)

§6－1　正则坐标 ………………………… (154)
§6－2　振动方程 ………………………… (159)
§6－3　Γ^0(或Γ^{3N})表示 ………………………… (162)
§6－4　Γ^0的约化 ………………………… (167)
§6－5　正则坐标的分类 ………………………… (169)
§6－6　振动能级分类 ………………………… (176)
§6－7　红外光谱 ………………………… (178)
§6－8　拉曼光谱 ………………………… (181)
§6－9　CH_4和CH_3D分子的红外光谱和拉曼光谱 ………… (182)
§6－10　组合能级、倍频能级和Fermi共振 ………………… (184)

第七章　群论在分子结构中的简单应用 ………………… (186)

§7－1　杂化轨道 ………………………… (186)
§7－2　简单分子轨道理论 ………………………… (195)
§7－3　休克尔(Hückel)分子轨道法 ………………………… (204)

第八章　过渡金属化学 ………………………………… (229)

§8－1　正八面体配合物的原子轨道线性组合分子轨道 ……… (230)
§8－2　正四面体配合物的原子轨道线性组合分子轨道 ……… (237)
§8－3　夹心化合物的原子轨道线性组合分子轨道 ………… (238)
§8－4　晶体场的能级分裂和晶体场理论中的轨道能级顺序 … (242)
§8－5　相关图 ………………………………… (246)
§8－6　光谱学性质 ……………………………… (253)
§8－7　磁学性质 ……………………………… (256)
§8－8　配位场理论 ……………………………… (258)

附录 1　广义正交定理的证明 …………………… (260)
附录 2　化学上重要点群的特征标表 ………………… (265)
主要参考文献 ………………………………… (278)

第一章　群论的基本概念

群论是纯数学的一个分支，是一门比较抽象的数学学科，因为它可应用于基本粒子、核结构、原子结构、分子结构和晶体结构等许多学科的各个方面，因此它已成为近代物理学和化学理论研究的重要工具，用量子力学处理原子和分子时，其体系的 Schrödinger 方程可以精确解出的却为数不多，一般都依靠近似方法求解，分子的量子力学处理是相当困难的，对于化学工作者最感兴趣的分子体系，如果利用分子的对称性，借助于群论，可以无需解 schrödinger 方程而得出波函数的一些定性知识，并且应用近似方法求解时，借助群论可大大简化计算程序。本章首先介绍群论的一些基本概念。

§1－1　群的定义和乘法表

一、群的定义

给定一个集合 G，含有元素 A, B, C, …（有限或无限个），在这些元素之间定义一种运算（通常称之为乘法），如果满足下列四个条件，则称集合 G 为群。

1. 具有封闭性

G 中任何两个元素相"乘"，其结果仍是 G 中的元素

如　　A 属于 G，　　$A \in G$

　　　B 属于 G，　　$B \in G$

则有　$AB \in G$

2. 结合律成立

集合 G 中元素相乘满足结合律，例如

$$ABC = A(BC) = (AB)C$$

3. 存在一个单位元素（或恒等元素）

G 中必有一个元素 E(或称恒等元素)存在，它同每一个元素相乘都等于该元素本身。即

$$EA = AE = A, \quad A \in G$$

称 E 为单位元素或恒等元素，在群中恒等元素是唯一的。

4. 每个元素必有一个逆元素

对于G中每一个元素A, 都可以在G中找到另一个元素B, 使

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

成立，即 A^{-1} 为 A 的逆元素。

必须注意的是定义中乘法是广义的，它可以是普通的乘法，也可以是普通数的加法，矩阵乘法、向量加法，或者是一个操作后进行另一个操作。

一个群所含的元素的数目可以是有限的，也可以是无限的，元素的数目有限的群称为有限群。群元素数目是无限的，称为无限群，在有限群中，群元素的个数称为群的阶。

在 G 中，若任意的 A、B 属于 G，都有 $AB=BA$，则称为交换群，或阿贝尔群。

若任意的 $A, B \in G$

$AB \neq BA$，则 G 称为非交换群

在这里我们特别提出群中的两个运算规则:

1. 若 $A \in G$ 则 A 自乘可表为 $A \cdot A = A^2$

A 与其逆元素相乘可表为 $A^{-1} \cdot A = A \cdot A^{-1} = E$

2. 若 A、B、C 属于 G

则 $(ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$

证明 $(ABC)^{-1}(ABC) = E$

$(ABC)^{-1}(ABC)C^{-1}B^{-1}A^{-1} = EC^{-1}B^{-1}A^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$

$(ABC)^{-1}ABC\,C^{-1}B^{-1}A^{-1} = (ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$

二、群的例子

例1 $G=\{0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \pm n\}$。

集合 G 包含0 和所有正负整数，对于加法而言，组成一个群。

$1+2=3$ 封闭性满足

$1+2+3=(1+2)+3=1+(2+3)=6$ 结合律满足

$0+3=3+0=3$ 0是单位元素

$n+(-n)=0$ n有逆元素$-n$

例1.2 所有大于0的实数，对普通乘法而言，组成一个群。

满足封闭性与结合律是显而易见的，1是单位元素，任一实数m的逆元素是$\frac{1}{m}$。

例1.3 $G=\{E, I\}$， 即C_i点群。

这个群称为C_i群，群里的两个元素是对称操作，E是不动，I是对原点的反演。这种群(组成元素是一些对称操作)称为点群。因为所有的对称元素(对称操作所依赖的几何要素)都通过一个公共点。

把E作用到函数$\varphi(x, y, z)$上，结果为:

$$E\varphi(x, y, z)=\varphi(x, y, z)$$

$$I\varphi(x, y, z)=\varphi(-x, -y, -z)$$

如果对于函数中$\varphi(x, y, z)$先用E作用，再用I作用

$$IE\varphi(x, y, z)=I\varphi(x, y, z)=\varphi(-x, -y, -z)$$

就可以说明 $IE=I$，可见在这里乘的意思是指连续作用，同理$EI=I$, $II=E$ 。可以把上述结果归纳为乘积表(或称乘法表1－1)

C_i	E	I
E	E	I
I	I	E

可见封闭性满足；

$$IEI=(IE)=II=E$$

$$IEI=I(EI)=II=E$$

结合律满足。

单位元素是E, E的逆元是E， I的逆元素是I。

下面我们来介绍群的乘法表和重排定理。

三、群的乘法表和重排定理

群的乘法表：给出一个乘法表，就给出了群元素的乘法关系，就给出了一个群。例如上面谈到的Ci群。怎样列出群的乘法表呢？我们先讲重排定理。

1. 重排定理(**定理**1.1)

表1－1定义了C_i这个群。这个表中的每一行是由两个元素

组成，同样每个元素只出现一次。因此乘法表中每一行或每一列，每个元素都出现一次，只是排列次序有所不同，这称为**重排定理**。

2．构造乘法表

例 1.4 $G_4=\{E, A, B, C\}$

设 A 的逆元素是 C，即 $A^{-1}=C$，则 $C^{-1}=A$，则必有 $B^{-1}=B$。其乘法表构造如下：　先写出第一行与第一列

G_4	E	A	B	C
E				
A				
B				
C				

分 析 →

G_4	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A		C	E
B	B	C	E	
C	C	E		

用重排定理 →

G_4	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

重排定理的用处：

(1) 检验乘法表是否正确，

(2) 当某一行或某一列缺少一个元素时，可以用重排定理把它添上。 对于一个有限群，常用乘法表来表明群定义中的四条性质。为此，我们利用乘法表来研究一下 H_2O 分子与 NH_3 分子的对称操作构成点群。

例 1.5 H_2O 分子（C_{2v}）

我们选取 z 轴通过氧分子并平分氢原子之间的连线。于是整个水分子在 yz 平面上，有一个对称面 σ_v 为 xz 平面，另一个对称面 σ_v' 为 yz 平面，有一个对称轴 c_2，就是 z 轴，即分子绕轴转动 180° 复原，还有一个对称操作是 E，恒等操作不动。因此，C_{2v} 点群包含四个对称操作。

$G=\{E, c_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$ 称为 C_{2v} 点群

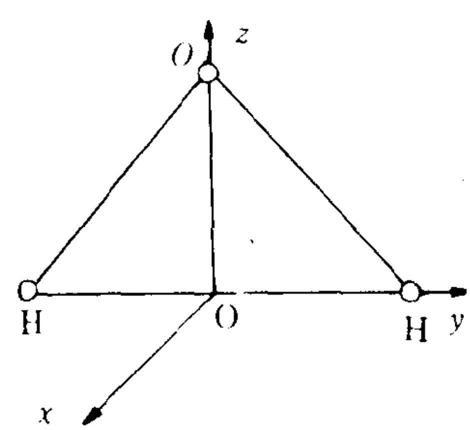


图 1－1　水分子

其乘法表为:

C_{2v}	E	c_2	σ_v	σ_v'
E	E	c_2	σ_v	σ_v'
c_2	c_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	c_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	c_2	E

从表中: $c_2 c_2 = E$, $c_2 \sigma_v = \sigma_v'$ 等可见满足封闭性;

$$c_2 \sigma_v \sigma_v' = (c_2 \sigma_v) \sigma_v' = \sigma_v' \sigma_v' = E$$

$$c_2 \sigma_v \sigma_v' = c_2 (\sigma_v \sigma_v') = c_2 c_2 = E$$

可见结合律满足;

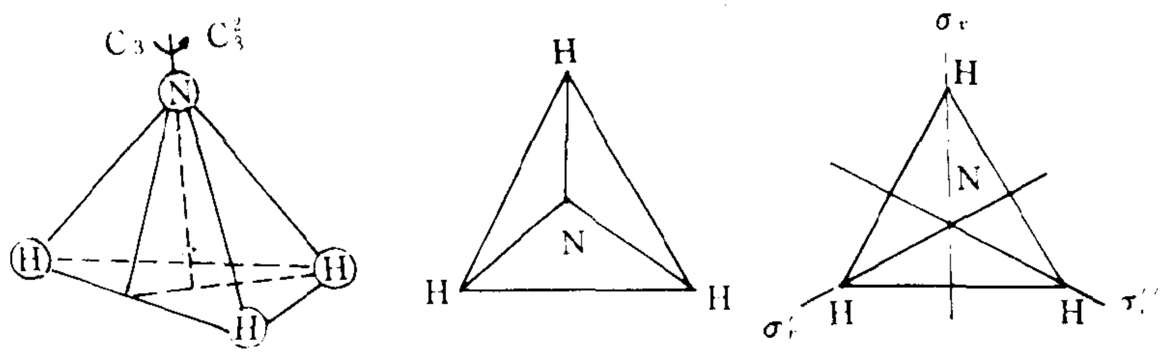
每个元素的逆元素可以从乘法表中得到: 如

$$c_2^{-1} = c_2 \qquad \sigma_v^{-1} = \sigma_v \qquad \sigma_v'^{-1} = \sigma_v'$$

单位元素是 E 。

NH_3 分子 (属C_{3v})

NH_3 分子的空间构型如图 1-2(i)。



(i) (ii) (iii)

图 1-2 NH_3 分子

三个 H 原子构成一个正三角形, 如果作俯视图(即从 N 原子往下看), 则如图 1-2 (ii)。

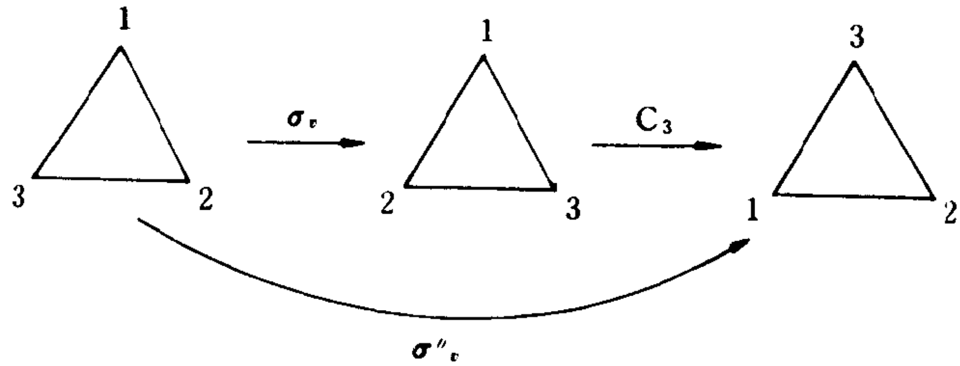
通过等边三角形的三个顶角的平分线, 垂直于等边三角形有三个面 (包含 N 原子) 是对称面, 称它们为 σ_v、σ_v'、σ_v'', 如图 1-2 (iii) 所示。

由 N 原子向 H 原子构成的三角形作垂线, 是一个三重轴, 用 c_3 表示, 相当于转 $\frac{360^\circ}{3} = 120^\circ$, 另外转 $120^\circ \times 2 = 240^\circ$ 也能使图形复原, 故还有对称操作 c_3^2, 加上不动操作 E, 一共有 6 个对称操作; E, c_3, c_3^2, σ_v, σ_v', σ_v''。

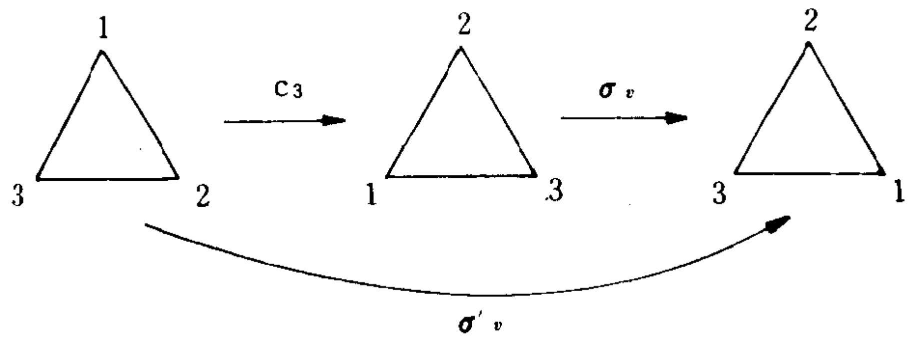
$G=\{E, c_3, c_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ 是一个 6 阶点群称为 C_{3v} 群，其乘法表如下:

C_{3v}	E	c_3	c_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	c_3	c_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
c_3	c_3	c_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
c_3^2	c_3^2	E	c_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	c_3	c_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	c_3^2	E	c_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	c_3	c_3^2	E

注意：方向规定为逆时针方向旋转！



所以 $c_3\sigma_v=\sigma_v''$（操作写在后面表示先作用）



故 $\sigma_v c_3=\sigma_v'$

由乘积表可见封闭性满足；

结合律满足，如：

$$\sigma_v c_3\sigma_v' = (\sigma_v c_3)\sigma_v' = \sigma_v'\ \sigma_v' = E$$
$$\sigma_v c_3\sigma_v' = \sigma_v(c_3\sigma_v') = \sigma_v\ \sigma_v = E$$

单位元素是 E，

$$\sigma_v^{-1}=\sigma_v,\quad \sigma_v'^{-1}=\sigma_v',\quad \sigma_v''^{-1}=\sigma_v''$$

$$c_3^{-1}=c_3^2, \qquad c_3^{-1}=c_3$$

故群的四个条件全部满足。

从乘法表我们还可以看出

(1) $\sigma_v c_3=\sigma_v'$, $\qquad c_3\sigma_v=\sigma_v''$,

故 $\sigma_v c_3 \neq c_3\sigma_v$ 是非对易群。

(2) 两个镜象反映相乘，结果是旋转动作。

$$\sigma_v\sigma_v'=c_3$$

(3) 一个镜象反映和一个旋转相乘，结果是镜象反映，

如 $$\sigma_v c_3=\sigma_v'$$

(4) 设 x, y, z 都是群中元素

$$z=x\cdot y$$

则 $$z^{-1}=y^{-1}x^{-1}$$

如 $$c_3\sigma_v=\sigma_v''$$

$$\sigma_v''^{-1}=\sigma_v''=\sigma_v^{-1}c_3^{-1}=\sigma_v c_3^2$$

§1－2　子群及其陪集

首先考虑 PCl_5 分子的对称性，如图 1－3 所示是一个三角双锥。三角双锥的顶点的连线是一个三重轴 c_3（主轴），垂直于 c_3 轴有一个对称面 σ_h，在这个平面上有三个垂直于 c_3 轴的 c_2 轴。还有三个包含 c_3 轴和 c_2 轴的对称面 σ_h，并有 $s_3=\sigma_h c_3$，$\sigma_h c_3^2=\sigma_h c_3^5=s_3^5=s_3^{-1}$，一共有 12 个对称操作，属于 D_{3h} 群。

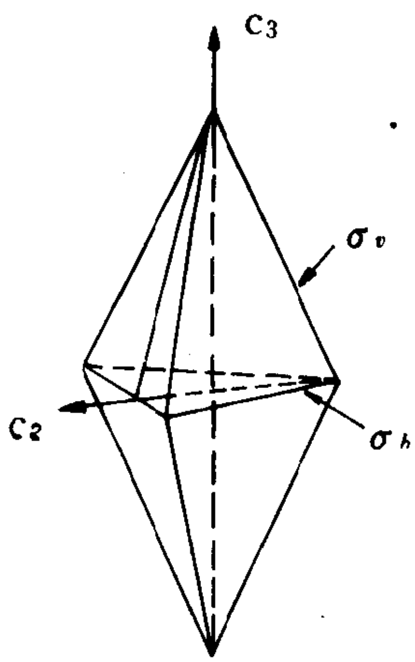


图 1－3　PCl_5 分子

$$G=\{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_h, s_3, s_3^{-1}, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}=D_{3h}$$

在这个群中可以找到一个较小的群如 C_{3v}

$C_{3v}=\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ 称 C_{3v} 为 D_{3h} 的**子群**。在 C_{3v} 里还能找到更小的群：C_3

$$C_3=\{E, C_3, C_3^2\} \text{ 是 3 阶群}$$

还有二阶群: $\{E, \sigma_v\}$， $\{E, \sigma_v'\}$， $\{E, \sigma_v''\}$

最后还有一个一阶群: $\{E\}$

这些都是 C_{3v} 的子群。

显而易见，在 D_{3h} 这个 12 阶群中的子群的阶是 6 和 1, 2, 3。12 都可以被子群的阶整除 。

可以证明，n 阶群的任意子群，若子群的阶为 m，则 $\frac{n}{m}=r$，r 为正整数，这称为拉格朗日定理，若要证明这个定理，必先介绍子群陪集的概念。

设 H 为群 G 的一个子群，A 为群 G 的一个固定元素，则定义 A 为 H 的一个**右陪集**(一般说来，子群的陪集不一定构成一个群)，如

$$H\{E, \sigma_v\}, \qquad H \in C_{3v}$$

H 的**左陪集**有

$$EH=H$$

$$c_3 H=\{c_3, \ \sigma_v''\}, \qquad c_3^2 H=\{c_3^2, \ \sigma_v'\}$$

$$\sigma_v H=\{\sigma_v, \ E\}=H, \qquad \sigma_v' H=\{\sigma_v', \ c_3^2\}$$

$$\sigma_v'' H=\{\sigma_v'', \ c_3\}$$

其中 $\quad EH=\sigma_v H, \qquad c_3 H=\sigma_v'' H, \qquad c_3^2 H=\sigma_v' H$

所以 $\quad c_{3v}=H+c_3 H+c_3^2 H=\sigma_v H+\sigma_v' H+\sigma_v'' H \qquad (1-2-1)$

上式可以一般地表示为: $G=A_1 H+A_2 H+\cdots+A_r H$

A_1 通常可以选为 E 。

一个群中有多少个任意元素，就有多少个陪集。(1−2−1)式通常称为群 G 按子群 H 的**左分解**。

同样，可作群 G 按子群 H 的**右分解**

$$G=HB_1+HB_2+\cdots+HB_r \qquad (1-2-2)$$

定理 1.2 在有限群 G 中，子群 H 的两个左(或右) 陪集或无公共元素，或为相等元素的集合，且 H 的每个陪集(左或右)所包含的元素数与 H 的阶数相同。

证明 $A_1 \in G$， $A_2 \in G$， 但 A_1 A_2 不属于 H

由 A_1 得陪集 $\qquad A_1 H=\{A_1 h_1, \ A_1 h_2, \cdots\}$