

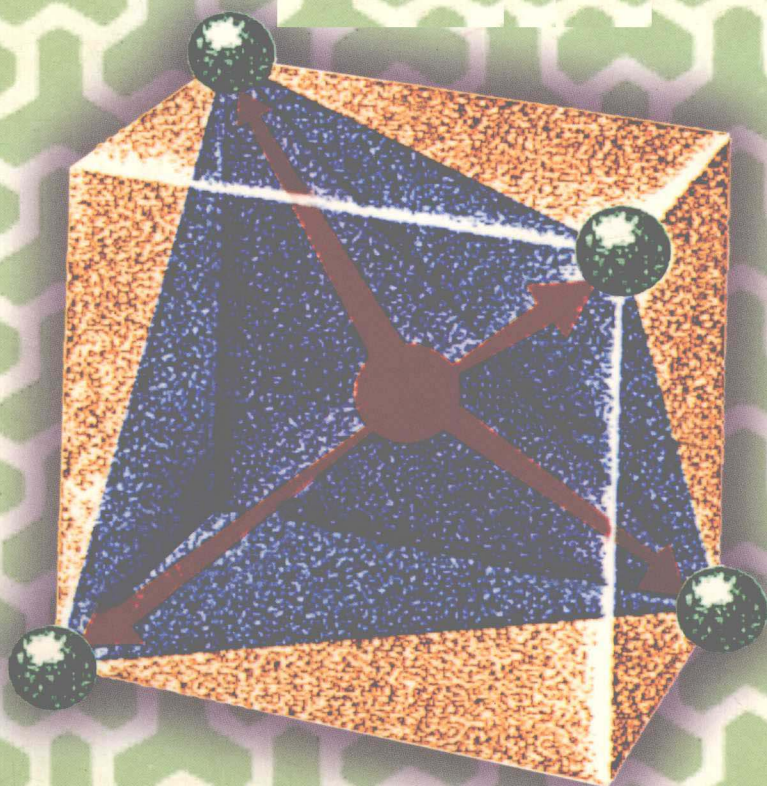
第三版

群论在 化学中的应用

[美] F.A.科顿 著

刘春万 游效曾 赖伍江 译

福建科学技术出版社





803472

群论在 化学中的应用

第三版

[美] F.A. 科顿 著
刘春万 游效曾 赖伍江 译

福建科学技术出版社

(闽)新登字 03 号

图书在版编目(CIP)数据

群论在化学中的应用/(美)科顿著;刘春万等译.

3 版.—福州:福建科学技术出版社,1999.10

ISBN 7-5335-1553-6

I. 群… II. ①科…②刘… III. 群论-应用-化学

IV. 06-051

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 48160 号

福建科学技术出版社出版、发行

(福州市东水路 76 号)

各地新华书店经销

福建省科发电脑排版服务公司排版

福建地质印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/16 25.75 印张 2 插页 606 千字

1999 年 10 月第 1 版

1999 年 10 月第 1 次印刷

印数:1—3 000

ISBN 7-5335-1553-6/O · 26

定价:35.00 元

127-209
书中如有印装质量问题,可直接向承印厂调换

译者前言

自 1832 年伽罗华 (E. Galois) 初步描述了群的数学概念后, 经过很多数学家的补充、完善, 至今群论已发展成为数学的一个分支。尽管群论是一门抽象的数学, 但其基本理论与物质结构的具体对称性结合之后就成为研究和认识物质微观运动规律的一种有力工具。在有关基本粒子、核结构、原子结构、分子结构以及晶体结构等问题的理论研究和计算中经常用到群论方法, 同时也促进了群论的发展。由于自然科学各学科间的交叉、渗透, 在近代化学领域内研究化学键理论、晶体学、分子动力学以及各种波谱学等都离不开群论知识。

美国著名无机化学家科顿 (F. A. Cotton) 教授在多年教学基础上为初学群论的化学工作者撰写的入门书——《群论在化学中的应用》(“Chemical Applications of Group Theory”) 被译成多国文字。其第二版 (1991, John Wiley) 已在 20 多年前由我们译成中文。其特点是通俗易懂, 避免了不必要的繁琐的数学推导, 并结合实例进行讨论, 对问题的叙述比较具体。该中译本于 1975 年出版后立即被大学化学系和有关科研院所列为大学生和研究生学习群论的基本参考书或教材。

1990 年该书第三版问世, 在内容上较第二版有重要修改和补充。此后不久, 科顿教授访华, 译者有幸与他会晤, 获允翻译其第三版。随后, 科顿教授寄来习题解答和他应邀为第三版中译本撰写的序言。多年来科顿教授为中国培养了不少高级科研人材, 此次放弃版税无疑是对中国科教事业的又一贡献。我们谨代表中国的广大读者向科顿教授致以诚挚的谢意。

译者也愿借此新译本出版之际, 对第二版中译本校对者刘若庄、江元生等教授表示感谢。

译者谨对福建科学技术出版社大力支持本书的出版表示衷心的感谢。

中文版序

对于作者而言，他的书被译成当今世界上读者最多的国家的语言是十分惬意的。毕竟，如果不能让尽可能多的人去阅读和评价，又何必写书呢？尤其是写教科书。

1962年我写这本书的第一版时，大部分的化学工作者尚未认识到分子对称性是化学家们必须了解的，我想关于这个问题现在已经达成了共识。我希望通过首次为化学工作者提供一本易读的入门书来促进这种认识过程。现在已经普遍认为，不了解分子对称性的作用就不能真正了解分子的电子结构和分子的大部分基本性质。为了便于用母语来理解书的内容，翻译这本书是十分必要的。本书从前已被译成法文、意大利文、波兰文、西班牙文和日文，其第二版也曾被译成中文，我相信第三版的中译本对中国大学生将非常有帮助。

科学创造了一个志同道合的国际大家庭，她以探索大自然的奥秘为宗旨，更以其知识造福人类为己任。在中国我愉快地访问了一些出色的科研和教育中心，参加了很多杰出学者们的聚会。应该特别提到的是一位中国最优秀的科学家和科学政治家，我的挚友——卢嘉锡教授，我和他以及许多其他中国化学家的接触使我确信，中国是一个具有无限潜力的国家。附带说一句，自1982年以来在我的实验室里与我愉快共事的至少有13名来自中国作Ph.D研究的青年以及8名博士后同事，我知道这些青年人只是成千上万优秀人才中的顶尖部分。

数千年前中国曾在科技方面领先世界，如今中国正在再次成为科技界的主要竞争者的道路上前进。如果我的书对这一进程能有所贡献，我将感到欣慰。谨向所有中国化学界的大学生致敬并祝他们成功。

F. A. 科顿

1997年9月于Texas College Station

(刘春万 译)

PREFACE TO THE CHINESE EDITION

For an author to have his book translated into the language that is read by more people than any other in the world today is a major satisfaction. After all, why does one write a book, especially a textbook, if not to have it read and appreciated by as many people as possible?

When I wrote the first edition of this book, in 1962, most chemists did not yet realize that molecular symmetry is something that chemists have to understand. I think that this realization has now taken place widely and I hope that by providing chemists, for the first time, with a readable introduction to the subject, I helped to promote the process. Today it is universally recognized that no true understanding of molecular electronic structure and most of the fundamental properties of molecules is attainable without an understanding of the role of molecular symmetry. To be able to acquire that understanding in one's native language is a great advantage and thus translations of this book are highly desirable. There have previously been translations into French, Italian, Polish, Spanish and Japanese. The second edition was also translated into Chinese. A Chinese translation of the third edition will, I am sure, be very useful to Chinese students.

Science creates a world community of kindred spirits, united by the common purpose of finding out how Nature works, and, more often than not, using this knowledge for the benefit of humanity. It has been my pleasure to visit several of the outstanding centers of research and teaching in China where I have enjoyed the company of many distinguished scholars. I would be remiss if I did not specifically mention my good friend Professor Jia-Xi Lu, one of China's finest scientists and statesmen of science. My contacts with him and many other Chinese chemists leave no doubt that China is a country with an unbounded potential. I might also add that since 1982 in my own laboratory I have enjoyed collaboration with no less than 13 young men and women from China carrying out research for the Ph.D. as well as 8 postdoctoral coworkers. I know that these young people are but the tip of an iceberg of human capital.

Several thousand years ago China led to world in science and technology and it is now on the way to being once again a major player in these arenas. If my book can contribute in a modest way to this process, I shall be gratified. I salute all Chinese students of chemistry and wish them well.

F. A. Cotton
Texas College Station
September, 1997

序

本版的目的、宗旨和方法与前两版相同，而且很多内容保持不变，但所作的修改和增补表明出版新的版本是有充分根据的。

最明显的改变是增加了第十一章，它涉及延续点阵——即晶体的对称性质。我的写法可能使对于晶体学有修辞癖好的人不高兴（或高兴），我在写这章时并没有考虑到他们，我所考虑的是我教过的把晶体学用作化学工作者的一种工具的几代大学生。我把注意力集中到我经常提到的，甚至连已经学过“解晶体结构”的大学生都不懂的最基础的内容。

第一部分的几章中我改写了多处并增加了一些新的习题和实例。我尤其想使读者对投影算符更加容易接受。

第二部分除增加第十一章外，对第八章做了重大改动，更加强调了LCAO分子轨道而较少强调杂化。此外，还增加了一节原子簇电子计数规则的基础知识。

最后应很多读者的要求，对所有习题写了一本习题解，它实际上不仅给出了每种情况的“底线”，而且说明了在多种情况下如何得到它们。习题解答可以从作者处以极低价购得^①。

谨对 Bruce Bursten, Richard Adams 和 Larry Falvello 所提的宝贵意见以及 Irene Casimiro 在准备书稿中的大力协助表示谢意。

F. A. 科顿

1989年12月于

Texas, College Station

(刘春万 译)

① 习题解答已编入本书附录 X——译者注

第一版序

本书是几年来我在麻省理工学院为化学专业高年级学生和研究生讲授一学期课程的自然产物。在内容的叙述上是深入浅出的，即采取了简单明了的数学表达，偶尔有些不够严格或多啰嗦了几句，我觉得这种作法有助于一般水平的大学生理解并使他们对本书的内容更加感兴趣。所谓一般水平的大学生，我理解为他们并不想成为理论家，但想具有理论家在处理重要的对称性问题时所用的对策，并且具有更为普遍而且非常确实的技巧。我觉得鉴于对称性方法的巨大功效和无比美妙，更不必说在所有化学领域中它们给出的结果的重要性，很值得所有化学工作者去熟悉群论方法的基本原理和主要应用。

尽管化学工作者中似乎普遍存在日益增长的学习这种知识的要求，但除了专业理论工作者外只有极少数人做到了这一点，其原因不难发现。据我所知，迄今还没有一本群论的书不使人们望而生畏（生来就爱好深奥理论者除外）。我以为本书所介绍的概念广大化学工作者不太容易接受，应当向他们提供尽可能容易理解和切切实实的方法，而这些正是本书中我所力求做到的。我曾经试图把这本书写成“不用铅笔躺在床上就能读”的书，像我的同事 John Waugh 对一本教科书所描绘的那样，那本书的脚踏实地的特点^①得到了广泛的赞扬。

本书也许还能成为打算作理论工作的大学生的入门书，给他们提供在深入钻研之前的一个概括的展望。

我非常感谢在写书过程中得到的各方面的帮助。几年来在授课中同学们给我提了很多宝贵的批评和意见。在校对书稿和校样中得到了 A. B. Blake 博士和 R. C. Elder, T. E. Haas, J. T. Mague 等先生们的珍贵而得力的协助。当然，我个人要对书中尚存的所有错误负责。最后我想感谢 Nancy Blake 女士的熟练的秘书工作。

F. A. 科顿

1963 年 7 月于

Massachusetts, Cambridge

(刘春万 译)

^① 这种叙述方法实际上（而且是有意的）在第三章中没有采用，在这些部分中我对于拒绝观察与学习课文有关的立体模型的读者没有让步。

第二版序

在写了《群论在化学中的应用》之后的七年中，每隔一年我都继续按这本书的范围讲课。对课程不断改进的结果使这本书的内容和课程本身的联系不再像它们应有的那样紧密，因此我修改并扩充了这本书。

新书没有失去老书的特点和风格——至少我希望如此。本书的目的在于讲授对称性理论对典型实验化学工作者的用处，使之能发现其意义和用途。同时我力求避免过分而不必要的肤浅（在很多有关“为化学工作者的理论”的书或论文中，为了使数学基础差的化学工作者避开数学的严格性所作的明显误导的不幸后果），因为它最终只能导致无法使用而失败。在讲授对称性理论的应用时过分的简明或过分的肤浅注定要浪费时间。我想本书的内容需要而且值得大学生学习一个学期。完全掌握本书的大学生将会知道他在做什么，为什么他要这样做以及怎样做。据我看来，本书主要内容的范围是大多数无机、有机和物理化学工作者在每天的研究活动中都会遇到的。

本书在以下三方面区别于第一版：

首先，实例和习题的总量增加了很多，因为这一领域中教学用的教科书的要求远远超过我以前所设想的，我现在要用适当的教学内容来装备新版本以满足这方面的需要。

其次，某些内容的论述有所改进，但愿它是我多年教学实践的结果。这些改进在表现形式上既不是范围的扩大，也不是严格化，而只是基本内容的更好的表达。特别是在第二章和第三章中可以发现这种改进，这些章节中讨论了抽象群理论和最高对称群的概念。

最后，在一些地方介绍了新的内容和较为严格的方法。主要的例子有：(1) 投影算符的明确表达方式；(2) 分子振动的 F 和 G 矩阵的概论。虽然一开始可能把投影算符看成是令人生畏的繁琐的东西，但它们的效能和方便之处以及基函数的对称性匹配的线性组合 (SALC) 的普适性等都说明有理由花功夫去学习它。学了投影算符法的大学生可以把自己从“直觉”和“凭经验办事”的方法的折磨和不确定性中永远地解放出来。因此，增加一章来介绍投影算符，并以实例加以说明，对随后的解释也作了许多必要的改动。

因为化学工作者为了获得有关化学键强度的信息，对于定量或至少半定量地使用振动光谱似乎变得越来越感兴趣，所以必须增加对分子振动的预先论述，即叙述了能有效处理振动分析的 F 和 G 矩阵法。此外还介绍了便于建立对称性坐标

的投影算符法，由此说明把这些内容包含在本书中实际上不仅可行而且必需。

考虑到近年来涉及协同加成和环合反应的对称性定则 (Woodward-Hoffmann 定则) 的巨大影响，增加了对这些内容的详细介绍。

最后，我应当感谢新一代大学生的协助。他们提出的问题和批评曾多次激励我探求本书内容的更好的表达方式。我特别要感谢 David L. Weaver 教授，Marie D. LaPrade 博士，Barry G. DeBoer 博士和 James Smith 博士以及 J. G. Bullitt, J. R. Pipal, C. M. Lukehart 和 J. G. Norman, Jr 等先生在修改校样中的慷慨协助。最后，要感谢 Marilyn Milan 女士，她的优质和高速的打字工作大大减轻了新书稿的准备工作。

F. A. 科顿

1970 年 5 月于

Massachusetts, Cambridge

(刘春万 译)

目 录

第一部分 原 理

第一章 绪论	(3)
第二章 群论的定义和定理	(5)
2.1 群的定义	(5)
2.2 群的几个例子	(6)
2.3 子群	(9)
2.4 类	(10)
习题	(12)
第三章 分子对称性和对称群	(13)
3.1 通论	(13)
3.2 对称元素和对称操作	(13)
3.3 对称面和反映	(14)
3.4 反演中心	(16)
3.5 真轴和真转动	(16)
3.6 非真轴和非真转动	(19)
3.7 对称操作的乘积	(20)
3.8 等价对称元素和等价原子	(22)
3.9 对称元素和对称操作之间的一般关系	(23)
3.10 对称元素和旋光异构	(24)
3.11 对称点群	(27)
3.12 多重高阶轴的对称性	(31)
3.13 对称操作的类	(35)
3.14 分子对称性的系统分类法	(38)
3.15 实例	(39)
习题	(42)

第四章 群的表示	(47)
4.1 矩阵和向量的引言	(47)
4.2 群的表示	(54)
4.3 “广义正交定理”及其推论	(56)
4.4 特征标表	(63)
4.5 循环群的表示	(67)
习题	(70)
第五章 群论和量子力学	(71)
5.1 波函数作为不可约表示的基	(71)
5.2 直积	(74)
5.3 非零矩阵元的检验	(77)
习题	(80)
第六章 对称性匹配的线性组合	(81)
6.1 引言	(81)
6.2 投影算符的导出	(81)
6.3 利用投影算符构造 SALC	(85)
习题	(92)

第二部分 应用

第七章 分子轨道理论及其在有机化学中的应用	(97)
7.1 一般原理	(97)
7.2 对称性分解久期方程	(102)
7.3 碳环体系	(104)
7.4 更普遍的 LCAO—MO π 成键情况	(115)
7.5 一个实例：萘	(124)
7.6 萘的电子激发作用：选择定则和组态相互作用	(127)
7.7 三中心成键	(130)
7.8 环合反应的对称性“选择定则”	(135)
习题	(145)
第八章 无机和金属有机化合物的分子轨道理论	(147)
8.1 引言	(147)
8.2 原子轨道的变换性质	(147)
8.3 AB_n 型分子的 σ 成键分子轨道：四面体分子 AB_4 的情况	(151)

8.4	其他 AB_n 型分子的 σ 成键分子轨道	(154)
8.5	杂化轨道	(161)
8.6	AB_n 型分子中的 π 成键分子轨道	(165)
8.7	笼状化合物及簇合物	(169)
8.8	金属夹心化合物的分子轨道	(175)
	习题	(183)
第九章	配位场理论	(184)
9.1	引言	(184)
9.2	自由原子和离子的电子结构	(185)
9.3	在化学环境中能级和谱项的分裂	(189)
9.4	能级图的构造	(193)
9.5	轨道能量的估计	(206)
9.6	选择定则和偏振作用	(211)
9.7	双值群	(218)
	习题	(222)
第十章	分子振动	(223)
10.1	引言	(223)
10.2	正则振动的对称性	(223)
10.3	确定正则方式的对称类型	(227)
10.4	特定的内坐标对正则方式的贡献	(231)
10.5	如何计算力常数: F 和 G 矩阵法	(233)
10.6	关于基频振动跃迁的选择定则	(239)
10.7	实例	(242)
10.8	几个重要的特殊效应	(248)
	习题	(254)
第十一章	晶体学对称性	(256)
11.1	引言	(256)
11.2	二维晶格概念	(257)
11.3	二维空间对称性	(263)
11.4	三维晶格及其对称性	(271)
11.5	晶体对称性: 32 个晶体学点群	(276)
11.6	相互联系的晶格对称性, 晶体对称性和衍射对称性	(280)
11.7	附加的对称元素和对称操作: 滑移面和螺旋轴	(282)
11.8	230 个三维空间群	(285)
11.9	空间群和 X 射线晶体学	(294)
	习题	(302)

第三部分 附录

附录 I	矩阵代数	(307)
附录 IA	化学上重要对称群的特征标表	(314)
附录 IB	O_h 群的相关表	(325)
附录 II	关于共振积分 β 的说明	(326)
附录 IV	f 轨道的形状	(328)
附录 V	一些双值群的特征标表	(330)
附录 VI	g 矩阵元	(331)
附录 VI	32 个晶体学点群的极射赤面投影图	(334)
附录 VII	230 个空间群	(336)
附录 IX	参考文献	(338)
附录 X	习题解答	(342)
英中文人名对照表		(381)
内容索引		(382)

第一部分 原 理

第一章 绪 论

实验化学工作者在日常工作和思考中要进行观察,并且还要尽可能广泛地从化合物本质上来理解和说明所观察的事实。今天,化学已成为一个巨大的课题。为了进行慎密和有效的实验工作,就必须懂得如此大量的描述性化学知识以及有关的实验技术知识,以致没有时间去精通化学理论了。有深远意义和创造性的理论工作要求在数学和物理方面有广泛的训练,这已经是属于专家的范畴了。然而如果人们要作的不仅是进行实验了事,那么他就必须有一种理论根据以便进行思考。为了能富有创造性地把实验结果归纳起来并正确地进行解释,了解像有关分子行为和原子排列状况的理论所提供的概念就十分重要了。

如何训练化学专业的学生以及我们自己的问题,就在于确定需要哪种理论和需要多少理论。换句话说,实验工作者在理论研究上能用多少时间、到什么程度时,他会说:“超过了这个限度我就没有时间或兴趣搞了”呢?这个问题的答案当然与实验工作的领域有关而且因人而异。在一些领域中比较高级的理论是必要的。在另一些领域中则真正用到的理论比较少。然而,就大多数领域来说,分子量子力学,即化学键理论和分子动力学理论具有普遍的重要性。

如像我们在第五章中要看到的一样,分子的对称性或原子周围环境的对称性严格而精确地决定了一个原子或分子可能具有的能级数目和类型。因此,只要单独从对称性考虑,我们总可以说出问题的定性特征是什么。不需要任何定量的计算我们就知道有多少能态,而且在它们之间可能发生哪种相互作用和跃迁。按另一种方式来说,仅从对称性考虑就可以使我们对“什么是可能的和什么是完全不可能的?”这个问题给出一个完全而严格的答案。然而,只从对称性考虑不能告诉我们这种可能的事情在实际上发生的可能性有多大。原则上,对称性可以告诉我们体系的两个状态的能量必然不同,但是只有经过计算和测量我们才能决定能量的差别有多大。再者,对称性只能告诉我们在分子的电子光谱或振动光谱中某些吸收谱带可以发生,但是要想知道它们在什么部位发生,强度有多大,则需要作计算。

对上面这些说法举一些例子可能是有帮助的。让我们从本书第二部分五个主要应用的领域各选出一个例子。第七章讨论了分子轨道的对称性,其中,除了处理其他体系外,着重讨论了不饱和碳氢化合物的 π 分子轨道。在那里,说明了从对称性考虑可以使包含大量轨道的问题,亦即高级久期方程得到最大程度的简化;还说明了,从对称性考虑得到了关于某些协同反应的非常简明而又普遍的规律(所谓伍德瓦德-霍夫曼定则)。在第八章中讨论了 AB_n 类分子的分子轨道方法。在第九章中,从对称性角度讨论了用以处理配合物内部轨道的晶体场和配位场理论的主要方面。

在第十章中说明了,对任何具有一定对称性的分子,只要利用对称性我们就可以预言其振动基频的数目,振动基频在红外光谱和喇曼光谱中的活性,以及各种键和键角对振动基频的贡献方式。频率的实际大小和分子中原子间的作用力有关,不能由对称性预测。然而,本书详细地介绍了利用对称性限制技巧以建立计算中所要求的方程(按最可解的 $F-G$ 矩阵法形式)。