

# 前 言

本书是我们在中国科学技术大学讲授“物质结构”课程所编的讲义的基础上多次补充、修改而成的。

目前，用量子理论处理原子、分子和固体的结果已能根据微观粒子的相互作用来解释和预言很多宏观上所能观察到的规律。因此，这门课的目的旨在使化学、材料科学、生物等专业的学生能在量子理论的基础上了解化学和化学物理的有关现象与物质的微观结构的本质联系，以及掌握有关揭示物质微观结构的理论和实验方法。本书从量子理论的建立和发展讲起，并在了解原子的电子结构的基础上，进而讨论原子的集合体——分子和固体的结构。本书主要由四部分组成：(1)非相对论量子力学的基本原理；(2)原子的电子结构和原子光谱；(3)分子结构和分子光谱；(4)固体结构。

本书在选材上尽量用较新的科研成果和量子观点(分子轨道理论，能带论等)来阐明物质的微观结构，比一般的物质结构教科书增加了算符理论、微扰理论、群表示理论、多原子分子光谱、固体的电子结构和能带理论等内容。这样，本书就包括了量子力学、量子化学、分子光谱学和固体物理学中的基本内容，使学生打下更为坚实的理论基础。

考虑到化学系的学生往往不习惯于将其所学到的数理知识应用于具体科研问题的理论分析和处理，因此本书在写法上有意加强了这方面的训练：对于重要的结果，或用较少的数学运算就能得到的结果，并不回避用高等数学进行严格推导，且对其物理意义作理论分析。对于那些需用冗长的数学运算而又易弄混其物理轮廓的问题，本文直接给出结果并分析其物理意义。

书中的第四章是相对独立部分，亦可作为量子化学课群论部分的教材。

限于作者的学术和教学水平，书中的不妥之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

本书在编写过程中得到辛厚文、俞书勤教授的帮助与支持，在此顺致谢意。

编 者

1990年1月

于中国科学技术大学近代化学系

第四章 分子的对称性与群论基础 .....	90
4.1 对称元素和对称操作 .....	90
4.1.1 对称元素和对称操作的定义 .....	90
4.1.2 对称元素和对称操作的类型 .....	90
4.2 对称操作的乘积、乘法表 .....	92
4.2.1 对称操作的乘积 .....	92
4.2.2 对称元素和对称操作之间的一般关系 .....	93
4.2.3 分子全部对称操作集合的性质 乘法表 .....	94
4.3 群的基本概念 .....	95
4.3.1 群的定义 .....	95
4.3.2 群的几个例子 .....	95
4.3.3 子群, 类和群的同构 .....	96
4.4 对称点群 .....	97
4.4.1 对称点群 .....	97
4.4.2 分子对称性的系统分类法 .....	99
4.4.3 实例 .....	100
4.5 群的表示 .....	102
4.5.1 对称操作的矩阵形式 .....	102
4.5.2 群的表示 .....	105
4.6 群的不可约表示的性质 .....	107
4.6.1 “广义正交定理”及其推论 .....	107
4.6.2 群的特征标表 .....	109
4.6.3 可约表示的分解 .....	111
4.7 基函数 .....	112
4.7.1 基函数 .....	112
4.7.2 对称性匹配的线性组合(SALC)投影算子法 .....	113
4.8 群论和量子力学 .....	115
4.8.1 本征函数是不可约表示的基 .....	115
4.8.2 能级的简并度等于不可约表示的维数 .....	115
4.9 群论在化学键和分子力学中的应用 .....	116
4.9.1 亲化轨道( $D_{3h}$ 对称性) .....	116
4.9.2 休克尔(Huckel)分子轨道(HMO)理论 苯分子 .....	117
4.9.3 分子振动 $H_2O$ 分子 .....	118
4.10 直乘积表示、分支规则 .....	119
4.10.1 直积表示 .....	119
4.10.2 对称直积和反称直积 .....	120
4.10.3 选择定则 .....	121
4.10.4 分支规则 .....	121
习题 .....	123

## 第四章 分子的对称性与群论基础

分子的量子力学处理是困难的；我们常常可以从分子的对称性得到有关分子的能级、波函数和分子性质的定性知识。如象我们在第六章中要看到的一样，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，在它们之间可能发生哪种相互作用和跃迁。用另一种方式来说，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回答。然而，只由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，只有经过计算或测量我们才能决定能量的差别有多大，还有，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，但是要知道它们在什么部位发生，强度有多大则需要作计算。

所谓分子的对称性，我们将指核保持固定于其平衡位置所形成的骨架对称性。（对于分子量子力学，我们的起点将是 Born-Oppenheimer 近似，它认为当求解分子的电子波函数时，核是看作固定的，见第七章）。应当注意，一个分子的对称性在不同的电子状态时可能不同，例如 HCN 在其电子基态时是直线形的，但在某些激发态时是非直线形的，除非另外指明，我们将只考虑电子基态的对称性，本章由三部分内容组成，第一部分，4.1-4.4 节，是分子的几何对称性和点群，第二部分，4.5-4.7 节，介绍了群的表示理论；第三部分，4.8-4.10 节，简述了群论在化学键，分子力学，光谱理论方面的应用。

### 4.1 对称元素和对称操作

为了建立尽可能有用的分子对称性概念，必须制定一些关于对称性的严格数学标准，为此，首先研究分子可以具有的对称元素的种类，和由这些对称元素所生成的对称操作，下一节将证明，一个分子的全部对称操作的集合组成一个数学群。

#### 4.1.1 对称元素和对称操作的定义

对于对称操作，我们意指一个物体这样的变换，其最后位置与最初位置是物理上不可分辨的，同时物体中各对点的距离保持不变。例如，考虑平面三角形分子  $\text{BF}_3$  图 4.1(a)，为了方便，我们把其中的氟核标上

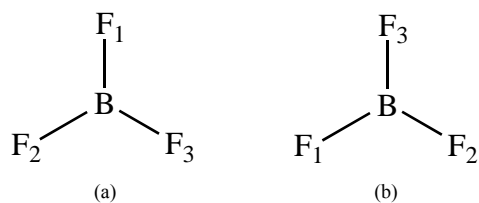


图 4.1 (a)  $\text{BF}_3$  分子 (b) 转动  $120^\circ$  后的  $\text{BF}_3$

号。若我们将分子绕通过硼核并垂直于分子平面的轴逆时针方向转动  $120^\circ$ ，新的位置将如图 4.1(b) 所示。由于事实上氟核彼此在物理上是不可分辨的，因此我们进行了一个对称操作，转动所绕之轴是对称元素之一例。对称元素和对称操作是相关的但不相同的概念，它们常被混淆，一个对称元素是一个几何上存在物（点，线或面），相对于它的变换是进行一个对称操作。

#### 4.1.2 对称元素和对称操作的类型

##### 1) 真轴和真转动

我们说一物体有一个  $n$  重对称轴（也叫做  $n$  重真轴或  $n$  重转轴），如果绕此轴转动  $\frac{2\pi}{n}$  弧度（其中  $n$  是整数）给出与原来位置在物理上不可分辨的构型， $n$  叫做这个轴的阶，例如， $\text{BF}_3$  有一个垂直于分子平面的三重对称轴。 $n$  重转轴的符号是  $C_n$ 。 $\text{BF}_3$  中的三重轴是  $C_3$  轴。我们用符号  $\hat{C}_n$  表示逆时针方向转动  $\frac{2\pi}{n}$  弧度的操作。“帽号^”用来将对称操作与对称元素区别开。 $\text{BF}_3$  还有三个转轴：每个 B-F 键是一个二重对称轴（图 4.2）。

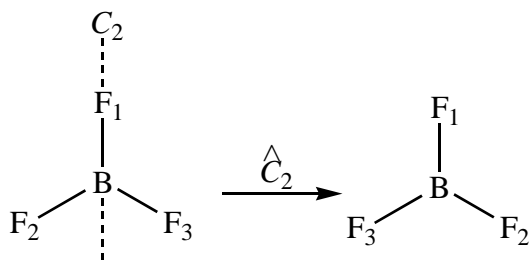


图 4.2  $\text{BF}_3$  中的一个  $C_2$  轴

## 2) 对称面和反映

第二种对称元素是对称面。一个分子有一对称面，如果所有的核通过此平面的反映给出与原来分子在物理上不可分辨的构型，对称面的符号是  $\sigma$  (镜面在德文单词中是 Spiegel)。反映操作的符号是  $\hat{\sigma}$ 。 $\text{BF}_3$  有四个对称面。分子平面是一个对称面，因为位于反映面的核在反映进行时没有位置的变化，通过 B 和  $F_1$  核并垂直于分子平面的平面是一个对称面，对这个面的反映只使  $F_2$  与  $F_3$  交换，也许会觉得，这个反映面是如同绕通过 B 和  $F_1$  的  $C_2$  轴转动  $180^\circ$  一样的对称操作，后者也使  $F_2$  与  $F_3$  互换，不是这样的，反映把位于分子平面上面的点移到仍然是位于分子平面上面的点，而  $C_2$  转动把位于分子平面上面的点移到是分子平面下面的点。两个对称操作只当他们在三维空间中表示同样的变换时才相等。 $\text{BF}_3$  中其余两个对称面分别通过 B- $F_2$  和 B- $F_3$  并垂直于分子平面。

同样的对称操作，后者也使  $F_2$  与  $F_3$  互换，不是这样的，反映把位于分子平面上面的点移到仍然是位于分子平面上面的点，而  $C_2$  转动把位于分子平面上面的点移到是分子平面下面的点。两个对称操作只当他们在三维空间中表示同样的变换时才相等。 $\text{BF}_3$  中其余两个对称面分别通过 B- $F_2$  和 B- $F_3$  并垂直于分子平面。

## 3) 对称中心

第三种对称元素是对称中心，符号为  $i$  (与  $\sqrt{-1}$  无关)。一个分子有一对称中心，如果所有的核通过中心的反演操作给出与原来分子不可分辨的构型。如果我们建立一个笛卡尔坐标系，通过原点的反演操作（符号为  $\hat{i}$ ）把一原来在  $(x, y, z)$  的核移到  $(-x, -y, -z)$ 。 $\text{BF}_3$  有对称中心吗？若原点在硼核处，反演给出的结果示于图 4.3。由于得到一个与原来分子是物理上可分辨的构型，所以  $\text{BF}_3$  不具有对称中心。对于  $\text{SF}_6$  通过硫核的反演示于图 4.4，很清楚  $\text{SF}_6$  有一个对称中心。（一个操作诸如  $\hat{i}$ ,  $\hat{C}_n$  等等，可以是或不是，一个对称操作， $\hat{i}$  在  $\text{SF}_6$  中是一个对称操作，而在  $\text{BF}_3$  中则不是。）

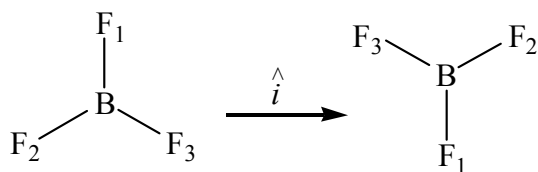


图 4.3 在  $\text{BF}_3$  中反演的结果

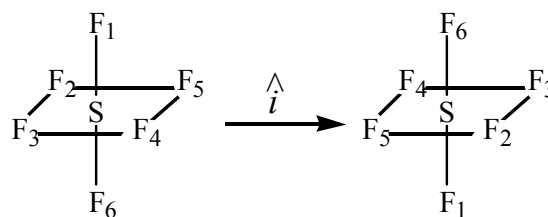


图 4.4 在  $\text{SF}_6$  中反演的效果

## 4) 非真轴和非真转动

第四种也是最后一种对称元素是  $n$  重象转轴（也叫做非真轴或转动-反映轴），符号为  $S_n$ 。物体有一个  $S_n$  轴，如果绕此轴转动  $\frac{2\pi}{n}$  弧度（ $n$  为整数），随之对垂直于此轴的一个平面进行反映，把物体移到与原来在物理上不可分辨的位置，很清楚，如果一物体有一  $C_n$  轴，并且有一对称面垂直于此轴，则此  $C_n$  轴也是一个  $S_n$  轴。所以在  $\text{BF}_3$  中的  $C_3$  轴也是一个  $S_3$  轴，可能的  $S_n$  轴不是  $C_n$  轴。一个例子是  $\text{CH}_4$ 。在图 4.5 中，我们先绕断定是一个  $S_4$  轴的轴进行  $90^\circ$  的真转动 ( $\hat{C}_4$ )。如所看到的，此操作不产生一等价构型。当我们随  $\hat{C}_4$  操作后在垂直于此轴并通过碳原子的平面进行反映时，我们确实得到一个构型等价于在我们实行转动与反映之前存在的那个构型，于是有一  $S_4$  轴。 $S_4$  轴不是  $C_4$  轴；虽然它是个  $C_2$  轴，甲烷中还有另外两个  $S_4$  轴，每个垂直于内接着四面体分子的立方体的一对相对着的面。

绕一轴转动  $\frac{2\pi}{n}$  弧度，继而对垂直于此轴的平面进行反映的操作以  $\hat{S}_n$  表示之。  $\hat{S}_1$  操作是绕一轴转  $360^\circ$ ，继而对垂直于此轴的平面反映。由于转  $360^\circ$  物体恢复到其原处，所以  $\hat{S}_1$  操作与平面的反映是一样的， $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$ ；任何对称面都有一个垂直于它的  $S_1$  轴。

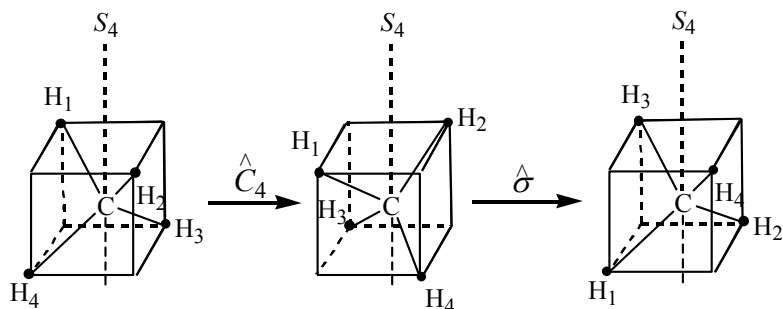


图 4.5  $\text{CH}_4$  中的一个  $S_4$  轴

现在考虑  $\hat{S}_2$  操作。选取坐标系使  $S_2$  轴为  $z$  轴(图 4.6)。绕一  $S_2$  轴转  $180^\circ$  将一点的  $x$  和  $y$  坐标分别变到  $-x$  和  $-y$ ，而对  $z$  坐标无影响。接着在  $xy$  平面的反映将  $z$  坐标变为  $-z$  坐标。 $\hat{S}_2$  操作的净效果是将原来在  $(x, y, z)$  的一点移到  $(-x, -y, -z)$ ，它等于通过原点的反演； $\hat{S}_2 = \hat{i}$ 。任何通过对称中心的轴是一个  $S_2$  轴。平面的反映与反演是  $\hat{S}_n$  操作的特殊情况。

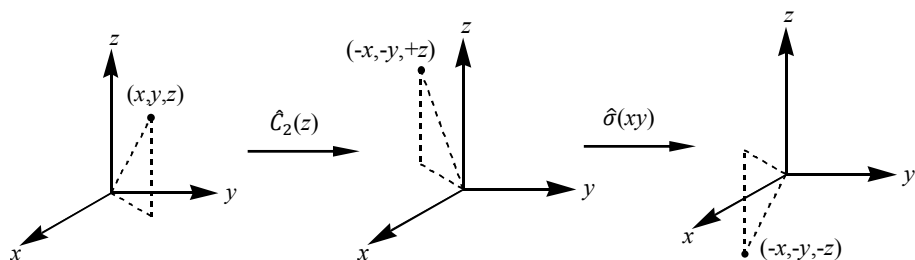


图 4.6  $\hat{S}_2$  操作

$\hat{S}_n$  操作好像是一种任意的操作，但它必须作为对称操作的一种面包括进来，在图 4.5 中。 $\text{CH}_4$  的第一个构型变换到第三个构型肯定是满足某一定义的对称操作，但它既不是真转动，也不是反映，也不是反演。

在分子上实行对称操作，给出核的构型与原来分子在物理上不可分辨，则质量中心必须在对称操作进行前和后在空间中有同样的位置，对于  $\hat{C}_n$  操作，不动点只是那些在  $C_n$  轴上的点，所以  $C_n$  对称轴必须通过分子的质量中心，类似，对称中心必须与质量中心重合；对称面和对称象转轴必须通过质量中心。质量中心是分子的所有对称元素的公共交点。

在讨论分子的对称性时，我们常把它放在笛卡尔坐标系中，分子的质量中心位于原点上，我们取最高阶的转轴为  $z$  轴。包含此轴的对称面以符号  $\sigma_v$  表示( $v$  指 vertical, 竖直的)；垂直于此轴的对称面以符号  $\sigma_h$  表示( $h$  指 horizontal, 水平的)。

## 4.2 对称操作的乘积、乘法表

### 4.2.1 对称操作的乘积

对称操作是引起三维空间变换的算符，如同对任何算符一样，我们定义两个这样的算符的乘积是逐次运用这些算符，乘积右边的算符先用。很明显，一个分子的两个对称操作的乘积必定也是一个对称操作。

作为一例，考虑  $\text{BF}_3$ 。  $\hat{C}_3$  算符与其自身的乘积， $\hat{C}_3 \hat{C}_3 = \hat{C}_3^2$ ，是使分子逆时针转动  $240^\circ$ 。如果取  $\hat{C}_3 \hat{C}_3 \hat{C}_3 = \hat{C}_3^3$ ，则有  $360^\circ$  转动，分子恢复到它原来的位置：我们定义恒定操作  $\hat{E}$  为一个不对物体作什么的操作。我们有

$\hat{C}_3^3 = \hat{E}$ . (符号来自德文单词 Einheit, 意为 1. 有些书用符号  $\hat{1}$ , 代替  $\hat{E}$ ).

现在考虑一个有六重对称轴的分子, 例如,  $C_6H_6$ .  $\hat{C}_6$  操作是转动  $60^\circ$ ,  $\hat{C}_6^2$  是转动  $120^\circ$ , 于是  $\hat{C}_6^2 = \hat{C}_3^1$ . 并且  $\hat{C}_6^3 = \hat{C}_2^1$ . 我们断定  $C_6$  对称轴也是  $C_2$  轴和  $C_3$  轴, 一般地说, 一个  $C_n$  轴也是一个  $C_m$  轴, 如果  $n/m$  是整数的话.

由于对一个平面的两个相继的反映将所有的核移回原位, 所以有  $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$ . 并且  $i^2 = \hat{E}$ . 更一般地说, 对于偶数  $n$ ,  $\hat{\sigma}^n = \hat{E}$ ,  $i^n = \hat{E}$ , 而对于奇数  $n$ ,  $\hat{\sigma}^n = \hat{\sigma}$ ,  $i^n = i$ .

对称操作算符总是可以对易的吗? 考虑  $SF_6$ . 我们来检验绕  $z$  轴的  $\hat{C}_4$  转动和绕  $x$  轴的  $\hat{C}_2$  转动的乘积, 图 4.7 指出,  $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x) \neq \hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$ . 所以对称操作不总是可以对易的. [注意: 我们对于一个固定的坐标系来描述对称操作; 我们的规定是, 当我们实行一对称操作时, 对称元素不随分子而动, 而是在空间保持固定. 例如, 当我们实行  $\hat{C}_4(z)$  操作时,  $\hat{C}_2(x)$  轴不动.]

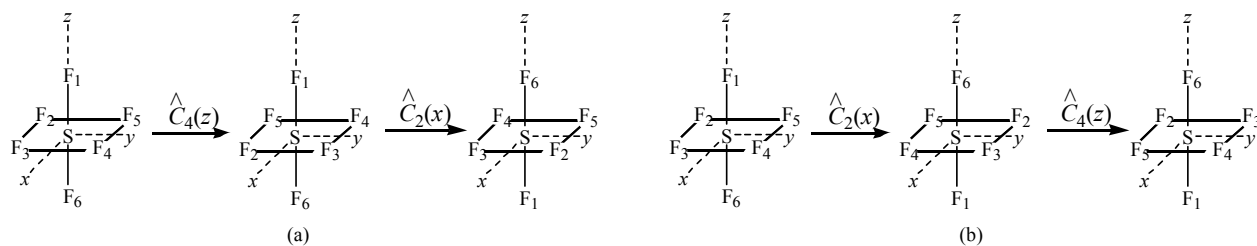


图 4.7 (a)  $\hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$  (b)  $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x)$

#### 4.2.2 对称元素和对称操作之间的一般关系

这里我们介绍关于不同种类的对称元素和操作如何相互关联的一些有用的规则, 处理方法是, 某两个对称元素的存在要求其它元素存在, 以及对称操作间的交换关系. 这些叙述不给证明; 做出努力去证明它们对读者是有裨益的.

##### 乘积关系

(1) 两个真转动的乘积必定是一个真转动. 因此, 虽然转动可由一些平面的联合反映所产生 (见规则 2), 但是, 反过来却是不可能的.

(2) 在相交成  $\phi_{AB}$  角的平面  $A$  和  $B$  内的两个反映, 其乘积是绕交线所定义的轴的  $2\phi_{AB}$  转动. 最简单的证明是几何方法, 如图 4.8 所示, 显然, 这一规则具有某种深刻的推论, 若两个平面分开成  $\phi_{AB}$  角, 则要求存在一个  $C_n$  轴,  $n=2\pi/2\phi_{AB}$ . 这里  $n$  必须是一个整数, 而且  $C_n$  轴将保证总共存在  $n$  个这样的平面. 因此两个平面意味着构成  $C_{2n}$  群 (参看下文) 的操作的完整集合存在.

(3) 若存在一个转动轴  $C_n$  和一个包含它的平面, 则必存在  $n$  个被分开成  $2\pi/2n$  角的平面. 这是从规则 2 得出的推论.

(4) 绕相交成  $\theta$  角的轴的两个  $\hat{C}_2$  转动的乘积, 是一个绕垂直于  $C_2$  轴平面的另一轴的  $2\theta$  转动. 这可以用类似于图 4.8 的图解方式从几何上予以证明, 它还意味着一个  $C_n$  轴和一个垂直的  $C_2$  轴, 要求存在一组  $n$  个  $C_2$  轴, 并由此生成我们即将见到的  $D_n$  群.

(5) 一个偶数阶的真转动轴和一个垂直的反映面生成一个反演中心, 即  $\hat{C}_{2n}^n \hat{\sigma} = \hat{\sigma} \hat{C}_{2n}^n = \hat{C}_2 \hat{\sigma} = \hat{\sigma} \hat{C}_2 = i$ . 类似地,  $\hat{C}_{2n}^n i = i \hat{C}_{2n}^n = \hat{C}_2 i = i \hat{C}_2 = \hat{\sigma}$ .

##### 交换关系

下列对称操作永远是可交换的:

- ① 两个绕同一个轴的转动.
- ② 通过相互垂直的平面的反映,
- ③ 反演和任一反映或转动.

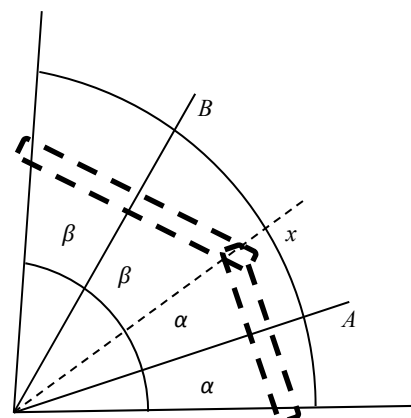


图 4.8 几何证明两个反映面  $A$  和  $B$  要求沿它们的交线存在一个  $C_n$  轴,  
 $n=2\pi/2\phi_{AB}$ ,  $\phi_{AB} = \alpha + \beta$ ,  $x=2(\alpha + \beta)$ ,  
 $\therefore x=2\phi_{AB}$

- ④绕相互垂直的轴的两个 $\hat{C}_2$ 转动.
- ⑤转动和垂直于转动轴的平面反映.

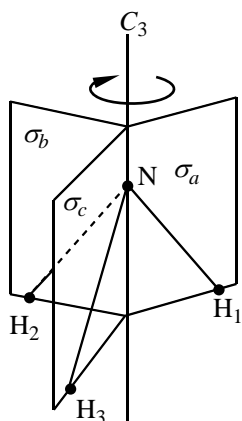


图 4.9 NH<sub>3</sub> 的对称操作

### 4.2.3 分子全部对称操作集合的性质 乘法表

一个分子所具有的全部不重复的对称操作，可构成一个集合，在这个集合中的所有对称操作之间，有着非常密切的关系，试考虑由等三角锥四个顶点所形成的对称图形（如 NH<sub>3</sub>）图 4.9，此图形具有的对称操作如下；它有一个  $C_3$  真轴和三个对称面  $\sigma_a$ 、 $\sigma_b$  和  $\sigma_c$ ，这四个对称元素所生成的全部不重复的对称操作有  $\hat{E}$ 、 $\hat{C}_3$ 、 $\hat{C}_3^2$ 、 $\hat{\sigma}_a$ 、 $\hat{\sigma}_b$  和  $\hat{\sigma}_c$  共计六个。这六个对称操作的集合中，任意两个对称操作的乘积，仍是这六个对称操作中的一个，例如， $\hat{\sigma}_a \hat{C}_3 = \hat{\sigma}_b$ 。（如图 4.10 所示）。任意两个对称操作的乘积，可列表 4-1，这种类型的表叫做群（定义见下文）的乘法表，群的全部重要性质都包含在它的乘法表中。注意，在形成每一个乘积时，习惯上把乘法表侧面的元素写在左边，把顶端的元素写在右边。

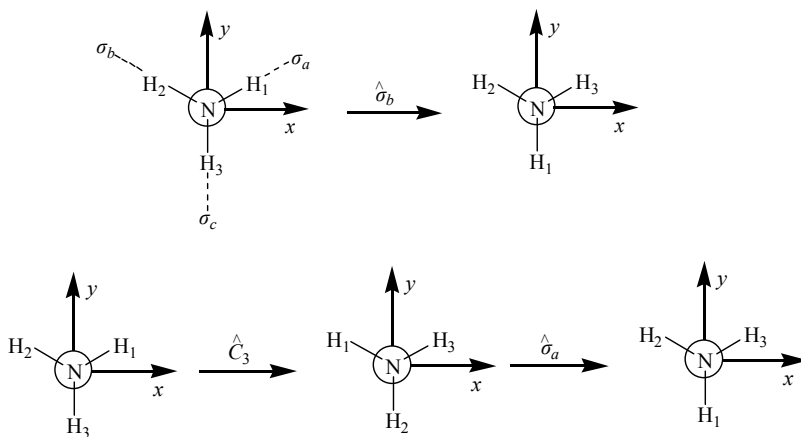


图 4.10 NH<sub>3</sub> 的对称操作  $\hat{\sigma}_b$  和  $\hat{\sigma}_a \hat{C}_3$ ，N 原子在  $xy$  平面上

从表 4-1 可以看出，分子全部对称操作集合有如下性质：

表 4-1  $C_{3v}$  群的乘法表

	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$
$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$
$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_a$
$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$
$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$
$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_c$	$\hat{\sigma}_a$	$\hat{\sigma}_b$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$

#### 1) 封闭性

在分子全部对称操作的集合中，任意两个对称操作的“乘积”仍然是属于这个集合中的一个对称操作，这种性质叫做封闭性。

#### 2) 结合性

乘法的结合律成立，即  $\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C}$ 。例如，由表 4-1 可以得到，

$$\begin{aligned}
 (\hat{C}_3 \hat{\sigma}_a) \hat{C}_3^2 &= \hat{\sigma}_c \hat{C}_3^2 = \hat{\sigma}_b & \hat{C}_3 (\hat{\sigma}_a \hat{C}_3^2) &= \hat{C}_3 \hat{\sigma}_c = \hat{\sigma}_b \\
 \therefore (\hat{C}_3 \hat{\sigma}_a) \hat{C}_3^2 &= \hat{C}_3 (\hat{\sigma}_a \hat{C}_3^2)
 \end{aligned}$$

### 3)恒等元

集合中含有一个恒等操作 $\hat{E}$ ,它同集合中的任一对称操作 $\hat{A}$ 的乘积都有 $\hat{A}\hat{E}=\hat{E}\hat{A}=\hat{A}$ ,即任一对称操作乘以恒等元保持不变。

### 4)逆元

集合中每一个对称操作 $\hat{A}$ 一定有一个逆元 $\hat{A}^{-1}$ ,也是集合中的一个对称操作,使得 $\hat{A}\hat{A}^{-1}=\hat{A}^{-1}\hat{A}=\hat{E}$ ,例如 $\hat{C}_3\hat{C}_3^2=\hat{E}$ ,则 $\hat{C}_3^{-1}=\hat{C}_3^2$ 。

由于分子全部对称操作的集合满足如上四条性质,构成一个对称群。

## 4.3 群的基本概念

我们要用对称性讨论分子的电子结构以及分子的振动和转动,就要用到称为群论的数学分支,群论是在18世纪的后期开始发展起来的,数学家伽略华(Evariste Galois)(1832年,死于决斗,年仅二十一岁)和阿贝尔(Niels Abel)(1829年,死于肺结核,年方二十六岁)对群论的发展作了重大的贡献,凯雷(Arthur Cayley)对群给了完整的定义。

### 4.3.1 群的定义

群的概念是抽象的,考虑元素 $A, B, C, \dots$ 的一个集合,其中任何两个元素都不相同.这些元素可以是数,但并不需要它们一定是数,假设我们定义一个结合规则(称为“乘法”)用符号 $*$ 表示,则任意两个元素 $A$ 和 $B$ 按给定次序的“乘积”唯一地被确定.例如用 $P$ 表示此乘积, $A*B=P$ (按相反顺序的“乘积” $B*A$ 不一定等于 $A*B$ ).在此讲的“结合规则”不一定是算术中的乘法,它可以是任何经适当定义的规则. $A, B, C, \dots$ 等元素的集合,满足以下四个条件时就称这个集合在指定的结合规则下形成一个群:

#### 1)封闭性

如 $A$ 和 $B$ 是群的任意两个元素,则它们的积 $A*B$ 也一定是该群的元素。

#### 2)结合性

结合规则(“乘法”)一定要满足结合律:如果 $A, B$ 和 $C$ 是群的任意三个元素,则 $(A*B)*C=A*(B*C)$ 。

#### 3)恒等元

群必须含有一个单独的元素 $E$ ,对于群中的任何元素 $A$ ,都有 $A*E=E*A=A$ .我们称 $E$ 为恒等元.群的元素乘以恒等元保持不变。

#### 4)逆元

群的每一个元素 $A$ 一定有一个逆元素 $A^{-1}$ ,它也是该群的一个元素.术语逆元意味着 $A*A^{-1}=A^{-1}*A=E$ , $E$ 是恒等元。

只要提到元素 $A, B, C, \dots$ 的集合形成一个群,总是假定所有的群元素都不相同,群中元素的数目叫做群的阶.因封闭性的要求,当我们考虑 $A$ 和 $B$ 相乘时,不能排除 $A$ 和 $B$ 是相同元素的可能性,即要求 $A*A$ 仍为群的一个元素.注意群的元素不按特定的次序排列。

### 4.3.2 群的几个例子

让我们看几个例子,考虑从1到10的整数集合,并设结合规则是加法,我们能否得到一个群呢?回答是不能.因为它不满足封闭性.例如 $8+7=15$ ,而15不是元素1,2, ..., 10集合的成员。

再考虑所有正整数1, 2, 3, ...的集合,结合规则是普通的乘法.封闭性是满足的,因为任意两个正整数的乘积仍为一个正整数.一般乘法是可以结合的,所以满足结合性条件.(不要认为结合性是理所当然的,它并不是在任何情况下都是正确的.指数就不能结合运算,如 $(2^3)^2=64$ ,而 $2^{(3^2)}=512$ )恒等元是1,因而满足条



件(3). 可是集合中只有 1 有逆元素 (1 的逆元素还是 1), 所以不满足条件(4), 不能够构成一个群.

下面考虑零以外的全部实数集合, 结合规则是普通乘法, 两个非零实数的乘积仍是一个实数, 因此满足封闭性. 满足结合性. 恒等元是 1. 最后, 每个元素都有一个逆元, 即该数的倒数, 所以全部非零实数的集合在一般乘法的结合规则下形成一个群, 该群的阶是无穷大. (如果零包括在集合中, 就不能够成一个群, 因为零没有逆元.)

全部正、负整数及零的集合是一个群. 在这里结合规则不是算术乘法, 而是一般加法. 封闭性是满足的, 加法是可以结合的, 恒等元是零:  $A+0=A=0+A$ . 每个元素的逆元是它的负数:  $A+(-A)=A+(-A)=0$

从上节的讨论可知, 分子的全部对称操作的集合, 满足群定义四个条件, 构成一个群.

### 4.3.3 子群, 类和群的同构

群论的威力来自它的抽象性, 无须对群元素的性质或结合规则作具体规定, 只需群定义四个条件, 群的数学定理都可以证明. 群的本质不在于构成群的元素是什么, 而在于它们必须服从上述的四项运算规则. 这些运算规则反映了群中各元素之间的内在联系.

若一个群的子集按照与原来群相同的结合规则 (乘法) 构成一个群, 则称元素的子集形成原来群的子群, 例如,  $\text{NH}_3$  分子全部对称操作构成的对称群是一个 6 阶群, 它的乘法表由表 4-1 给出, 在这个 6 阶群中, 可以验证, 由  $(\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2)$  三个对称操作所构成的集合, 也是一个群, 这个群的阶数是 3, 因此, 它是上述 6 阶群的一个子群. 除此之外, 在这个 6 阶群中, 还包含有三个二阶子群, 它们分别由二个对称操作  $(\hat{E}, \hat{\sigma}_a)$ ,  $(\hat{E}, \hat{\sigma}_b)$ ,  $(\hat{E}, \hat{\sigma}_c)$  所构成.

如果同一个群中的元素  $P$  和  $Q$  满足关系  $P=X^{-1}QX$ , 其中  $X$  也是此群的元素 ( $X$  不必与  $P$  或  $Q$  不同), 则我们称  $P$  和  $Q$  共轭. 注意若  $P=X^{-1}QX$ , 则左乘以  $X$ , 接着右乘以  $X^{-1}$ , 就得到:  $Q=XPX^{-1}$ ;  $X^{-1}$  也是该群的某个元素, 把它叫做  $Y$ , 即  $Q=Y^{-1}PY$ . 因此, 若  $P$  与  $Q$  共轭, 则  $Q$  亦跟  $P$  共轭, 而且, 容易证明: 若  $P$  跟  $Q$  共轭,  $R$  也跟  $Q$  共轭, 则  $P$  和  $R$  互为共轭. 从而我们可以把一个群的元素分为若干个由彼此共轭的元素组成的子集合, 称每一个这样的子集合为类.

作为一个例子, 我们寻找  $C_{3v}$  群 ( $\text{NH}_3$  分子全部对称操作的集合) 的类. 为了找出与  $\hat{E}$  属于同一类的元素, 我们要写出所有可能的形如  $X^{-1}\hat{E}X$  的乘积, 因为  $X^{-1}\hat{E}X=\hat{E}X^{-1}X=\hat{E}$ , 所以元素  $\hat{E}$  自成一类, 再看  $\hat{\sigma}_a$ , 利用群的乘法表 4-1, 可以求出

$$\hat{E}^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{E}=\hat{\sigma}_a; \hat{C}_3^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{C}_3=\hat{\sigma}_c; (\hat{C}_3^2)^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{C}_3^2=\hat{\sigma}_b; \hat{\sigma}_a^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{\sigma}_a=\hat{\sigma}_a; \hat{\sigma}_b^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{\sigma}_b=\hat{\sigma}_c; \hat{\sigma}_c^{-1}\hat{\sigma}_a\hat{\sigma}_c=\hat{\sigma}_b$$

因此  $\hat{\sigma}_a$ ,  $\hat{\sigma}_b$  和  $\hat{\sigma}_c$  形成  $C_{3v}$  群的一个类. (为了进行检验, 我们可以写出如  $\hat{X}^{-1}\hat{\sigma}_b\hat{X}$ , 或  $\hat{X}^{-1}\hat{\sigma}_c\hat{X}$  的所有乘积.) 最后,

$$\hat{E}^{-1}\hat{C}_3\hat{E}=\hat{C}_3; \hat{C}_3^{-1}\hat{C}_3\hat{C}_3=\hat{C}_3; (\hat{C}_3^2)^{-1}\hat{C}_3\hat{C}_3^2=\hat{C}_3; \hat{\sigma}_a^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_a=\hat{C}_3^2; \hat{\sigma}_b^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_b=\hat{C}_3^2; \hat{\sigma}_c^{-1}\hat{C}_3\hat{\sigma}_c=\hat{C}_3^2$$

所以,  $\hat{C}_3$  和  $\hat{C}_3^2$  形成一类.  $C_{3v}$  有三个类. ①  $\hat{E}$ ; ②  $\hat{\sigma}_a, \hat{\sigma}_b, \hat{\sigma}_c$ ; ③  $\hat{C}_3, \hat{C}_3^2$

注意, 每一类的成员是密切相关的对称操作.

如果所有的群元素全都对易 (即  $AB=BA$ ), 这样的群叫做阿贝尔群 (Abelian) 或交换群. 交换群的一个特例是循环群. 例如  $C_3$  群 ( $\hat{E}=\hat{C}_3^3, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2=\hat{C}_3^2$ ) 就是一个循环群, 对于阿贝尔群, 每个元素都自成一类, 因为  $X^{-1}AX=AX^{-1}X=A$ .

因为反演与任何别的对称操作对易, 故具有对称中心的分子点群其  $i$  自成一类.

最后来介绍群的同构概念. 两个同阶的群  $A(a, a', a'', \dots)$  和  $B(b, b', b'', \dots)$ , 如果在双方的元素间可以建立起某种一一对应关系, 使得元素  $a$  对应于元素  $b$  以及元素  $a'$  对应于元素  $b'$  时, 就有元素  $a''=aa'$  对应于元素  $b''=bb'$ , 则这两个群就称为同构的. 这样的两个群从抽象观点看来显然具有相同的性质, 尽管它们的元素具有不同的实际含义.

## 4.4 对称点群

一个分子的全部对称操作的集合形成一个数学群。对于分子的任一个对称操作，质量中心是保持固定的，于是一个孤立分子的对称群叫做点群。对于无限伸展的晶体，可以有对称操作（例如，平移）使得没有一个点是固定不动的，这给出空间群。我们略去空间群的讨论。

### 4.4.1 对称点群

任一分子可归为我们所列举的对称点群之一。为方便计，我们将点群分为四部分。

1) 无  $C_n$  轴的群:  $C_1, C_s, C_i$

(1)  $C_1$  如果一个分子全无对称元素，它属于此群，仅有的对称操作是  $\hat{E}$ （是一个  $\hat{C}_1$  转动）。CHFCIBr 属于点群  $C_1$ 。

(2)  $C_s$  一个分子其仅有的对称元素是一个对称面者属于此群。对称操作是  $\hat{E}$  和  $\hat{\sigma}$ 。一个例子是 HOCl（图 4.11）。

(3)  $C_i$  一个分子其仅有的对称元素是对称中心者属于此群。对称操作是  $\hat{E}$  和  $\hat{i}$ 。一个例子见图 4.11。

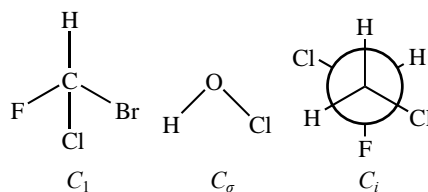


图 4.11 无  $C_n$  轴分子

2) 有一个  $C_n$  轴的群:  $C_n, C_{nh}, C_{nv}, S_{2n}$

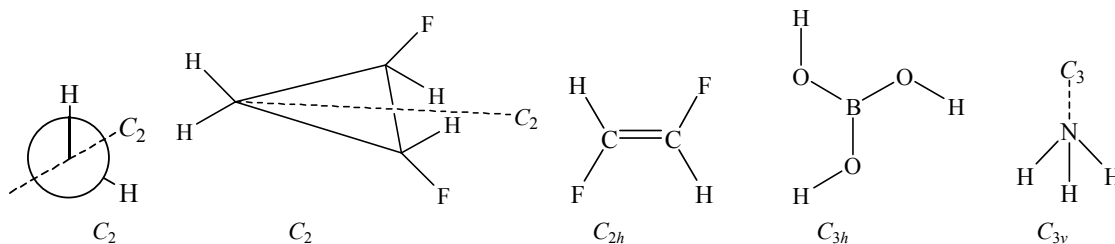
(1)  $C_n, n=2, 3, 4, \dots$  一个分子仅有的对称元素是一个  $C_n$  轴者属于此群，对称操作是  $\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{E}$ ，属于  $C_2$  分子的例子示于图 4.12。

(2)  $C_{nh}, n=2, 3, 4, \dots$  如果垂直于  $C_n$  轴增加一个对称面，则分子属于这种群。因为  $\hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{S}_n$ ，所以  $C_n$  轴也是  $S_n$  轴。若  $n$  为偶数， $C_n$  轴也是  $C_2$  轴而有对称操作

$$\hat{\sigma}_h \hat{C}_2 = \hat{S}_2 = \hat{i}$$

于是对于偶数  $n$ ，属于  $C_{nh}$  的分子有对称中心。（ $C_{1h}$  群是前面已讨论过的  $C_1$  群。）属于  $C_{2h}$  和  $C_{3h}$  群的分子例子示于图 4.12。

(3)  $C_{nv}, n=2, 3, 4, \dots$  属于这种群的分子有一个  $C_n$  轴和  $n$  个竖直对称面（通过  $C_n$  轴）。 $H_2O$  分子有一个  $C_2$  轴和二个竖直对称面，属于  $C_{2v}$ 。 $NH_3$  分子属于  $C_{3v}$ （见图 4.12）。



$H_2O_2$  (O-O 键垂直于纸面)

图 4.12 只有一个  $C_n$  轴分子

(4)  $S_n, n=4, 6, 8, \dots$   $S_n$  是联系着  $S_n$  轴的对称操作群，先考虑  $n$  为奇数的情况。我们有  $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n$ 。操作  $\hat{C}_n$  只影响  $x$  和  $y$  坐标；而操作  $\hat{\sigma}_h$  只影响  $z$  坐标，于是这些操作可以对易，而有

$$\hat{S}_n^n = (\hat{\sigma}_h \hat{C}_n)^n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \dots \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{\sigma}_h^n \hat{C}_n^n$$

现在  $\hat{C}_n^n = \hat{E}$ ，且对于奇数  $n$ ， $\hat{\sigma}_h^n = \hat{\sigma}_h$ 。于是对于奇数  $n$ ， $\hat{S}_n^n$  等于  $\hat{\sigma}_h$ ，而群  $S_n$  有一水平对称平面。以及

$$\hat{S}_n^{n+1} = \hat{S}_n^n \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n, n \text{ 为奇数}$$

所以  $n$  为奇数时有一  $C_n$  轴。我们断定，若  $n$  为奇数， $S_n$  群等于  $C_{nh}$  群。

现在考虑  $n$  为偶数。目为  $\hat{S}_2 = \hat{i}$ ，群  $S_2$  等于  $C_i$ ，于是只有  $n=4, 6, 8, \dots$  时才得到

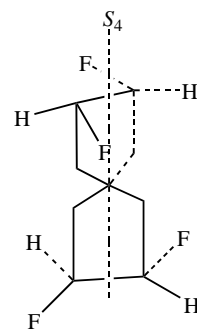


图 4.13

新的群.  $S_{2n}$  轴也是一个  $C_n$  轴:

$$\hat{S}_{2n}^2 = \hat{\sigma}_h^2 \hat{C}_{2n}^2 = \hat{E} \hat{C}_n = \hat{C}_n$$

图 4.13 中螺旋体属于  $S_4$  群.

3) 有一个  $C_n$  轴和  $n$  个  $C_2$  轴的群:  $D_n, D_{nh}, D_{nd}$

(1)  $D_n, n=2, 3, 4, \dots$  一个分子有一个  $C_n$  轴和  $n$  个垂直于  $C_n$  轴的

$C_2$  轴 (而无对称面) 者属于  $D_n$  群, 相邻的  $C_2$  轴的夹角是  $\frac{\pi}{n}$  弧度, 对

于  $D_2$  群, 有三个互相垂直的  $C_2$  轴, 对称操作是  $\hat{E}, \hat{C}_2(x), \hat{C}_2(y), \hat{C}_2(z)$ .

(2)  $D_{nh}, n=2, 3, 4, \dots$  属于这种群的分子有一  $C_n$  轴,  $n$  个  $C_2$  轴, 以及一个垂直于  $C_n$  轴的  $\sigma_h$  对称面, 如同  $C_{nh}$  中那样,  $C_n$  轴也是  $S_n$  轴. 若  $n$  为偶数,  $C_n$  轴是一个  $C_2$  轴也是一个  $S_2$  轴, 所以有一个对称中心.  $D_{nh}$  分子中还有  $n$  个竖直的对称面, 每个这样的面通过  $C_n$  轴和一个  $C_2$  轴, 我们现在证明这个论断. 建立一个坐标系使  $C_n$  轴为  $z$  轴, 令  $C_2$  轴之一为  $x$  轴 (图 4.14). 这使得  $xy$  平面是  $\sigma_h$  对称面. 观察乘积  $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x)$  对于一个原来在  $(x, y, z)$  的点的效果. 有因为  $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x)$  与  $\hat{\sigma}(xz)$  两者均将原来在  $(x, y, z)$  的点移到最后的位置  $(x, -y, z)$ , 它们是相等的:

$$\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x) = \hat{\sigma}(xz)$$

$\hat{C}_2(x)$  和  $\hat{\sigma}(xy)$  是对称操作, 它们的乘积必定是对称操作; 所以,  $z$  平面是一个对称面. 同样的论证适于任意  $C_2$  轴, 所以有  $n$  个  $\sigma_v$  面.  $\text{BF}_3$  属于  $D_{3h}$ ;  $\text{PtCl}_4^{2-}$  属于  $D_{4h}$ , 苯属于  $D_{6h}$  (图 4.15).

$$(x, y, z) \xrightarrow{\hat{C}_2(x)} (x, -y, -z) \xrightarrow{\hat{\sigma}(xy)} (x, -y, z) \quad \text{也有} \quad (x, y, z) \xrightarrow{\hat{\sigma}(xz)} (x, -y, z)$$

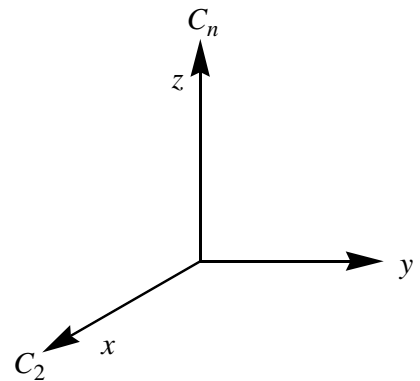


图 4.14 在  $D_{nh}$  分子中的二个对称轴

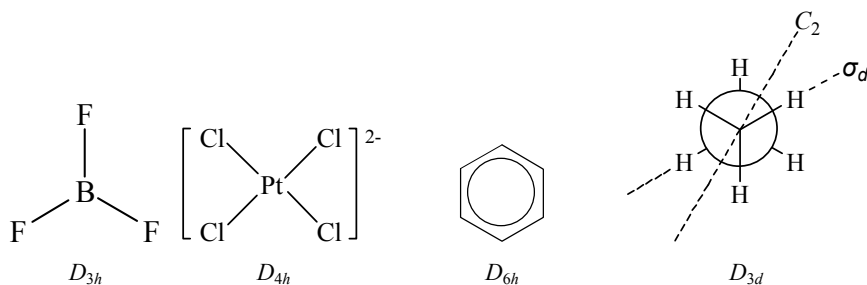


图 4.15 有一个  $C_n$  轴和  $n$  个  $C_2$  轴分子

因为  $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x)$  与  $\hat{\sigma}(xz)$  两者均将原来在  $(x, y, z)$  的点移到最后的位置  $(x, -y, z)$ , 它们是相等的:

$$\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x) = \hat{\sigma}(xz)$$

$\hat{C}_2(x)$  和  $\hat{\sigma}(xy)$  是对称操作, 它们的乘积必定是对称操作; 所以,  $z$  平面是一个对称面. 同样的论证适于任意  $C_2$  轴, 所以有  $n$  个  $\sigma_v$  面.  $\text{BF}_3$  属于  $D_{3h}$ ;  $\text{PtCl}_4^{2-}$  属于  $D_{4h}$ , 苯属于  $D_{6h}$  (图 4.15).

(3)  $D_{nd}, n=2, 3, 4, \dots$  分子有一个  $C_n$  轴,  $n$  个  $C_2$  轴和  $n$  个竖直的对称面通过  $C_n$  轴并平分两相邻的  $C_2$  轴的夹角, 属于这种群,  $n$  个竖直的平面叫做等分面, 以符号  $\sigma_d$  表之. 可以证明,  $C_n$  轴是一个  $S_{2n}$  轴. 乙烷的参差式构象是  $D_{3d}$  群的一例 (图 4.15). [有内旋转的分子的对称性 (例如, 乙烷) 实际上需要特别的讨论, 我们略去.]

4) 有多于一个  $C_n$  轴 ( $n > 2$ ) 的群:  $T_d, T, T_h, O, O_h, I_h, I, K_h$

这些群与柏拉图体的对称性有关, 柏拉图体被全等的正多边形所包围并有全等多面角. 有五种这样的柏拉图体: 有四个三角形的四面体, 有六个四方的立方体, 有八个三角形的八面体, 有十二个五边形的五边形十二面体, 有二十个三角形的二十面体. (五边形十二面体勿与三角形十二面体相混淆: 后者有十二个三角面但不是柏拉图体.)

(1)  $T_d$  一个正四面体的对称操作组成此群. 最好的例子是  $\text{CH}_4$ .  $\text{CH}_4$  的对称元素是四个  $C_3$  轴 (每个 C-H 键), 三个  $S_6$  轴它们也是  $C_2$  轴 (图 4.16), 六个对称面, 每个这样的面包含两个 C-H 键. (四件事每次取两件的组合数为  $4!/2!2!=6$ ).

(2) $O_h$  一个立方体或一个正八面体的对称操作组成此群，立方体与八面体称作互为对偶——如果将立方体的相邻面的中点相联，则得到一个八面体，反之亦然。于是立方体和八面体有相同的对称元素和对称操作，一个立方体有六个面，八个角，十二个边。它的对称元素是：一个对称中心，三个 $C_4$ 轴通过相对着的平面的中心（这些也是 $S_4$ 轴和 $C_2$ 轴），四个 $C_3$ 轴通过立方体的对角（这些也是 $S_6$ 轴），六个 $C_2$ 轴联结着各对相对着边的中点，三个对称面平行于各对相对着的平面，六个对称面通过各对相对着的边。八面体分子，例如 $SF_6$ ，属于 $O_h$ 。

(3) $I_h$  一个正五边形十二面体或正三角形二十面体（它们两者互为对偶）的对称操作组成此群。 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子属于 $I_h$ ，12个硼原子位于正二十面体的顶点（图4.16）。

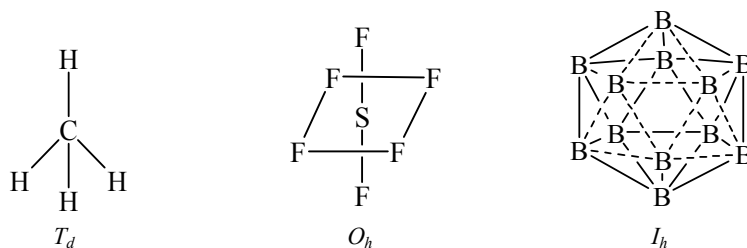


图4.16 分子有多于一个的 $C_n$ 轴， $n>2$ 。（对于 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子，氢原子被略去）

(4) $K_h$  这是球的对称操作群。（kugel 是德文单词球。）一个原子属于此群，

为完全起见，我们指出属于柏拉图体的其余的群，这些群在化学上是不重要的。群 $T$ 、 $O$ 和 $I$ 分别为四面体、立方体和二十面体的真转动对称群。这些群不具有反映对称和非真转动对称，在立方体 $O$ 和二十面体 $I$ 中不具有反演对称操作，群 $T_h$ 包括四面体的转动对称，反演操作，以及某些反映和非真转动。

直线形分子属于什么群？直线形分子绕其核间轴转动任何角度皆是一个对称操作。一个正 $n$ 多边形有一个 $C_n$ 轴，取 $n \rightarrow \infty$ 的极限情况可得一圆，它有一个 $C_\infty$ 轴。直线形分子的核间轴是一个 $C_\infty$ 轴，任何包含此轴的平面是一个对称面，如果一个直线形分子没有对称中心（例如 $CO$ ， $HCN$ ），它属于 $C_{\infty v}$ 群，如果直线形分子有一对称中心（例如 $H_2$ ， $C_2H_2$ ），则它还有一个 $\sigma_h$ 对称面和无穷数的 $C_2$ 轴垂直于分子轴，于是它属于 $D_{\infty h}$ 群。

#### 4.4.2 分子对称性的系统分类法

我们如何找出一分子属于什么点群？一个方法是找出所有的对称元素，然后与上面列举的群相比较。一个更系统的步骤，将在本节中予以叙述。实际上这是一种告诉我们“怎样去做”的方法，这种方法和推导各种群所作论证之间的密切关系应是明了的。下列诸步骤将系统地导致正确的分类。

(1)我们确定分子是否属于“特殊”群，即 $C_{\infty v}$ 、 $D_{\infty h}$ 或属于具有多重高阶轴的那些群，只有线型分子可以属于 $C_{\infty v}$ 或 $D_{\infty h}$ ，因此它们不可能含有任何不明之处，其他一些分子的特别高的对称性通常是明显的，所有的立方群 $T_d$ 、 $T$ 、 $T_h$ 、 $O_h$ 和 $O$ 要求四个 $C_3$ 轴， $I$ 和 $I_h$ 则要求十个 $C_3$ 轴和六个 $C_5$ 轴，这些多重的 $C_3$ 和 $C_5$ 是寻找的关键，实际上只有建立在中心四面体，八面体，立方体或二十面体上的分子才合乎条件，而且它们的图象通常是很显著的。

(2)若分子不属于特殊群中的任何一个，我们去寻找真转动轴或非真转动轴，若任一类型的轴都不能找到，我们寻找对称面或对称中心。若只能找到对称面，群就是 $C_s$ 。若只能找到对称中心（这是非常罕见的），群就是 $C_i$ 。若完全不存在对称元素，该群是只包含恒等操作的平庸群，并用 $C_1$ 表示。

(3)若找到一个偶数阶非真轴（实际上只有 $S_4$ 、 $S_6$ 和 $S_8$ 是常见的），但找不到对称面，或除了被非真轴自动要求而存在的一个或几个共线的真轴以外找不到任何真轴，群是 $S_4$ 、 $S_6$ 、 $S_8$ 、...，一个 $S_4$ 轴要求一个 $C_2$ 轴；一个 $S_6$ 轴要求 $C_3$ 轴；一个 $S_8$ 轴要求 $C_4$ 和 $C_2$ 轴。这里的要点在于 $S_n$ （ $n$ 为偶数）群唯一地由 $S_n$ 轴生成的操作组成，若存在其他附加的操作，我们就要和 $D_n$ 、 $D_{nd}$ 、 $D_{nh}$ 类型的群打交道。属于这些 $S_n$ 群的分子较少，分子属于这些群之一的结论被接受之前应进行彻底核对。

(4)一旦确认分子不属于迄今曾讨论过的群，我们寻找最高阶的真轴。可能没有一个单一的高阶轴而代

替的是三个  $C_2$  轴. 在这种情况下, 我们注意观察其中是否有一个在某种意义上是几何唯一的, 例如和唯一的分子轴共线. 这种情况发生在丙二烯分子, 它是往后要搞清楚的例子之一. 若所有轴彼此显得十分相似, 那么可以随便选一个轴作为垂直或水平面特征的参考轴. 假设  $C_n$  是我们的参考轴或主轴. 现在决定性的问题是, 是否存在一组  $n$  个垂直于  $C_n$  轴的  $C_2$  轴, 若不存在这  $n$  个  $C_2$  轴, 则分子属于  $C_n$ ,  $C_{nv}$ , 和  $C_{nh}$  之一, 若除  $C_n$  轴以外, 没有其他对称元素, 群是  $C_n$ . 若存在  $n$  个垂直于主轴的  $C_2$  轴, 我们进行步骤 5.

(5) 若在主轴  $C_n$  上附加有  $n$  个  $C_2$  轴, 它们位于垂直于  $C_n$  轴的平面上, 分子属于  $D_n, D_{nh}$  和  $D_{nd}$  群之一. 若除了  $C_n$  和  $n$  个  $C_2$  轴之外没有对称元素, 群是  $D_n$ . 若还有一个水平的对称面, 群是  $D_{nh}$ .  $D_{nh}$  群还必须包括  $n$  个垂直面; 这些平面包含  $C_2$  轴, 若没有  $\sigma_h$ , 但有一组  $n$  个垂直面, 它们在  $C_2$  轴之间穿过, 群是  $D_{nd}$ .

方才解释的五步法归纳在图 4.17

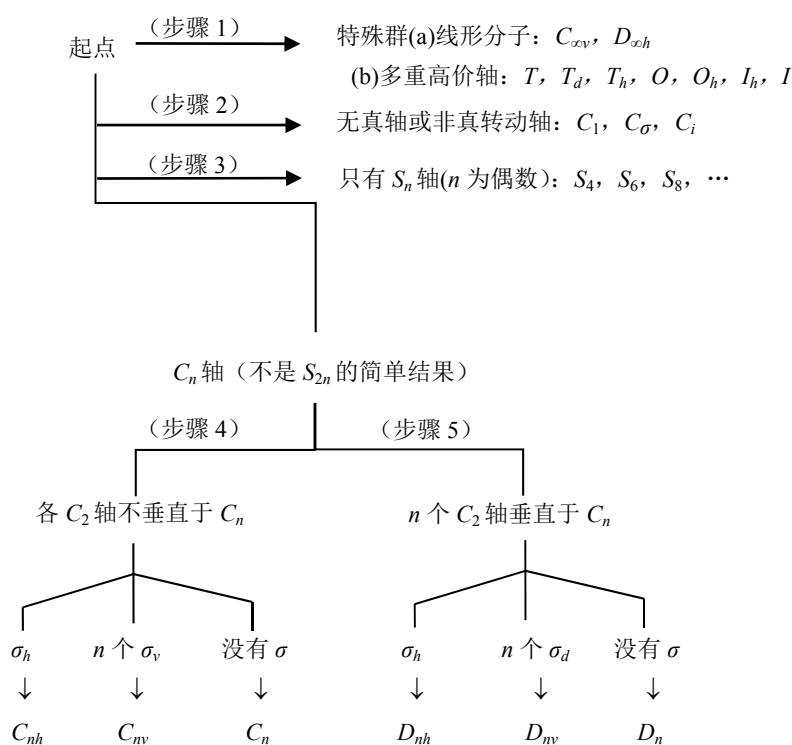


图 4.17 分子对称分类的五步法

#### 4.4.3 实例

现在来说明方才略述过的把分子按所属点群分类的图表, 我们将完全不涉及属于任何特殊群的分子, 同时也略去属于  $C_1$ ,  $C_\sigma$  和  $C_i$  的分子, 因此每个实例将从步骤 3 探求偶数阶的  $S_n$  轴开始.

##### 例 1 $H_2O$

步骤 3  $H_2O$  不具有非真轴.

步骤 4 最高阶真轴是通过氧原子并平分氢原子间连线的  $C_2$  轴, 没有其他  $C_2$  轴, 因此  $H_2O$  必定属于  $C_2$ ,  $C_{2v}$  或  $C_{2h}$ . 因为有两个垂直面, 其中之一是分子平面, 所以它属于  $C_{2v}$  群.

##### 例 2 $NH_3$

步骤 3 没有非真轴.

步骤 4 唯一的真轴是  $C_3$  轴, 完全没有  $C_2$  轴, 所以点群必定是  $C_3$ ,  $C_{3v}$ , 或  $C_{3h}$ , 有三个垂直面, 每个通过一个氢原子, 因此属于  $C_{3v}$  群.

##### 例 3 丙二烯

步骤 3 有一个包含分子主轴 ( $C=C=C$  的  $S_4$  轴, 但除了是  $S_4$  必然结果的  $C_2$  轴之外, 还有其他对称元

素.最明显的是穿过  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$  和  $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  两组原子的对称面. 因此, 虽然存在  $S_4$  轴, 附加的对称性不允许是点群  $S_4$ .

步骤 4 如所指出的, 有一个位于沿  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  轴方向的  $C_2$  轴, 没有高阶真轴, 还有两个垂直于这个轴的  $C_2$  轴, 如图 4.18 所示, 因此群必然是  $D$  类型, 我们继续进行步骤 5.

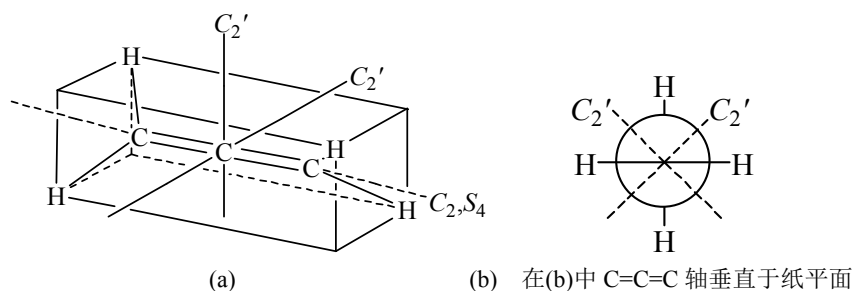


图 4.18 丙二烯

步骤 5 取位于沿分子的  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  轴方向的  $C_2$  轴为参考轴, 我们来找  $\sigma_h$ . 没有  $\sigma_h$ , 所以  $D_{2h}$  群被排除. 但有两个垂直面 (它们位于  $C_2'$  轴之间). 因而群是  $D_{2d}$ .

#### 例 4 $\text{H}_2\text{O}_2$

##### A. 非平面平衡构型

步骤 3 没有非真轴.

步骤 4 如图 4.19 所表示的, 有一个  $C_2$  轴, 但没有其他真轴. 没有对称面, 因而群是  $C_2$ .  $C_2$  对称性无论如何与  $\theta$  角的值无关, 除了当  $\theta$  等于  $0^\circ$  或  $90^\circ$ , 此时对称性较高, 下面我们要研究分子的这两种非平衡构型.

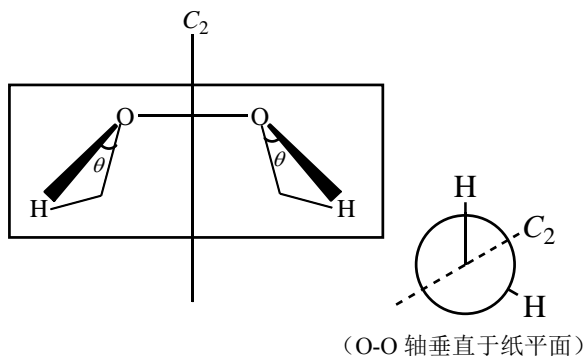


图 4.19  $\text{H}_2\text{O}_2$

##### B. 顺式平面构型 ( $\theta=0^\circ$ )

步骤 3 仍旧没有偶数阶  $S_n$  轴,

步骤 4  $C_2$  轴当然保留, 仍然没有其他真轴, 现在分子位于一平面中, 它是一个对称面, 还有一个沿  $C_2$  轴与分子平面相交的对称面, 群是  $C_{2v}$ .

##### C. 反式平面构型 ( $\theta=90^\circ$ )

步骤 3 仍旧没有偶数阶  $S_n$  轴 (除去  $S_2=i$ )

步骤 4  $C_2$  轴仍然存在, 而且没有其他真轴, 有一个  $\sigma_h$ , 它是分子平面. 群是  $C_{2h}$ ,

#### 例 5 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯

步骤 3 有一个  $S_4$  轴. 没有附加的独立对称元素; 一组甲基基团破坏了所有的垂直面和存在于  $\text{C}_8\text{H}_8$  本身之内的水平  $C_2$  轴. 因而群是  $S_4$ .

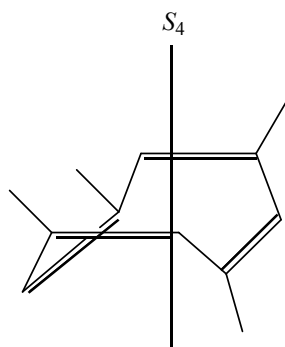


图 4.20 1,3,5,7-四甲基环辛四烯

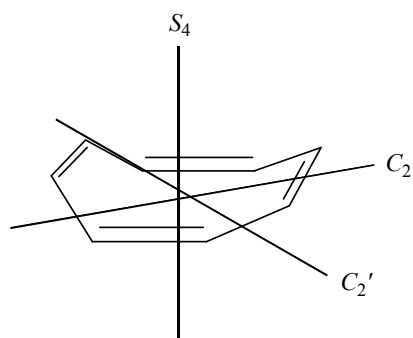


图 4.21 环辛四烯

#### 例 6 环辛四烯

步骤3 有一个  $S_4$  轴, 但还有许多其他对称元素, 它们与  $S_4$  轴无关, 因此我们进行步骤4.

步骤4 与  $S_4$  轴重合的有(按需要)一个  $C_2$  轴. 找不到更高阶的真轴, 但是在垂直于  $S_4-C_2$  轴的平面中还有两个等价的  $C_2'$  轴, 因此我们现在遇到的是  $D_2$  型群,

步骤5 没有  $\sigma_h$ , 因此排除了  $D_{2h}$ , 但是有一些平分相对的双键的垂直对称平面. 它们在  $C_2$  轴之间穿过, 因而点群是  $D_{2d}$ .

#### 例7 苯

步骤3 有一个垂直于环平面的  $S_6$  轴. 但还有另外一些与  $S_6$  轴无关的对称元素.

步骤4 有一个垂直于环平面的  $C_6$  轴和位于环平面内的  $C_2$  轴. 因此群是  $D_6$  型的.

步骤5 因为有一个  $\sigma_h$ , 所以群是  $D_{6h}$ , 注意到有一些垂直的对称面, 它们包含  $C_2$  轴.

#### 例8 $PF_5$ (三角双锥)

步骤3 没有偶数阶  $S_n$  轴.

步骤4 有一个唯一的  $C_3$  轴, 并有三个垂直于它的  $C_2$  轴

步骤5 有一个  $\sigma_h$ ; 群是  $D_{3h}$ .

#### 例9 二茂铁

##### A. 交错构型

步骤3 有一个偶数阶非真轴, 如图4.22所示, 但还有其他无关的对称元素, 因此群不是  $S_{10}$ .

步骤4 唯一的高阶真轴是一个  $C_5$  轴, 如图所示, 有五个  $C_2$  轴与它垂直.

步骤5 由于两环之间的交错关系, 没有  $\sigma_h$ , 但有五个垂直的对称平面, 它们在  $C_2$  轴之间穿过. 因此群是  $D_{5d}$ .

##### B. 重叠构型

步骤3 没有偶数阶  $S_n$  轴,

步骤4 有一个  $C_5$  轴, 有五个垂直于  $C_5$  轴的  $C_2$  轴.

步骤5 有一个  $\sigma_h$ , 因此群是  $D_{5h}$ .

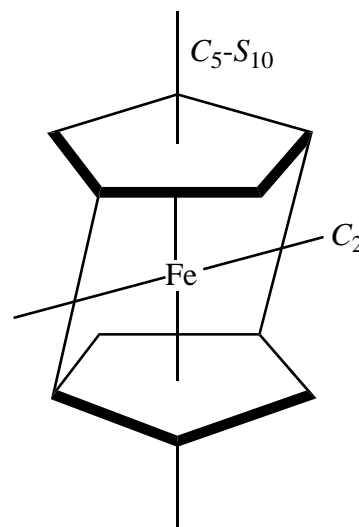


图4.22 二茂铁

## 4.5 群的表示

在前几节中我们用几何操作研究分子的对称性质, 在以下几节中我们给对称操作以代数意义, 借助矩阵和向量的某些性质可以方便地把群表示的某些性质用公式表达出来. 所需要的数学工具是线性代数.

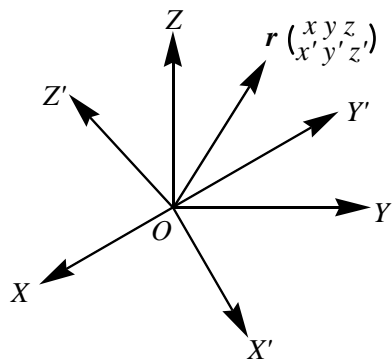


图4.23 坐标变换

### 4.5.1 对称操作的矩阵形式

以前我们在描述分子或其他物体的对称性时, 已经使用了五种类型的操作:  $\hat{E}$ ,  $\hat{\sigma}$ ,  $\hat{i}$ ,  $\hat{C}_n$ ,  $\hat{S}_n$ . 每一种操作都可以用一个矩阵来描述.

#### 1) 坐标变换和矩阵

设变换以将一组坐标系  $(x, y, z)$  变换到另一组坐标系  $(x', y', z')$ , 而固定于物体上的向量  $r$  保持不变, 如图4.23所示. 在原有坐标系  $(x, y, z)$  中, 向量  $r$  可以表示为:

$$r = xi + yj + zk \quad (4-1)$$

式中  $i, j, k$  分别为坐标轴  $X, Y, Z$  方向上的单位向量. 同样, 在新坐标系  $(x', y', z')$  中, 向量  $r$  可以表示为

$$r = x'i' + y'j' + z'k' \quad (4-2)$$

其中  $i', j', k'$  分别为坐标系  $(x', y', z')$  中  $X'$  轴,  $Y'$  轴和  $Z'$  轴方向的单位向量.

向量  $r$  在  $(x, y, z)$  坐标系中的坐标为  $(x, y, z)$ , 而在  $(x', y', z')$  坐标系中的坐标为  $(x', y', z')$ , 两者之间的关系可以从式(4-1)和(4-2)导出:

$$x' = r \cdot i' = (xi + yj + zk) \cdot i' = x(i' \cdot i) + y(i' \cdot j) + z(i' \cdot k) \quad (4-3)$$

$$y' = r \cdot j' = (xi + yj + zk) \cdot j' = x(j' \cdot i) + y(j' \cdot j) + z(j' \cdot k) \quad (4-4)$$

$$z' = r \cdot k' = (xi + yj + zk) \cdot k' = x(k' \cdot i) + y(k' \cdot j) + z(k' \cdot k) \quad (4-5)$$

用矩阵表示

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i' \cdot i & i' \cdot j & i' \cdot k \\ j' \cdot i & j' \cdot j & j' \cdot k \\ k' \cdot i & k' \cdot j & k' \cdot k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4-6)$$

因此坐标变换算符  $\hat{A}$  的矩阵表示为  $A$

$$A \equiv \begin{pmatrix} i' \cdot i & i' \cdot j & i' \cdot k \\ j' \cdot i & j' \cdot j & j' \cdot k \\ k' \cdot i & k' \cdot j & k' \cdot k \end{pmatrix} \quad (4-7)$$

(4-6)式变为  $X' = AX$

$$X' \equiv \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad X \equiv \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4-6')$$

## 2) 对称操作的矩阵表示

在本章前几节中, 我们曾约定对称操作  $\hat{R}$  改变空间各点的位置而坐标轴保持不变, 与此相反, 在本节中我们考虑坐标轴变动 (真轴的或非真轴的转动), 而空间点保持不动. 现考虑两者之间的关系, 设对称操作  $\hat{R}$  将坐标为  $(x, y, z)$  的一点  $p$  离开固定的  $xyz$  坐标系移至一点  $(x_R, y_R, z_R)$ . 我们要把  $(x_R, y_R, z_R)$  与  $(x, y, z)$  联系起来. 为此, 我们按两步进行对称操作  $\hat{R}$ : (a) 首先将真轴的或非真轴的转动  $\hat{R}$  作用在空间的所有点上和坐标轴上. (b) 然后把坐标轴转回到它们的起始位置, 而使点固定在空间不动. 图 4-24 说明了  $\hat{C}_8(z)$  操作的两个步骤, 显然, 步骤(a)是不改变  $p$  点的坐标, 步骤(b)是坐标轴的转动 (真轴的或非真轴的), 因而可用(4-6')式描述. 可是步骤(b)中的旋转是  $\hat{R}$  的逆操作, 所以(4-6')式变为

$$X_R = A(\hat{R}^{-1})X \quad (4-8)$$

其中  $A(\hat{R}^{-1})$  是  $\hat{R}^{-1}$  作用在  $xyz$  轴上得到的坐标变换矩阵, 而

$$X_R \equiv \begin{pmatrix} x_R \\ y_R \\ z_R \end{pmatrix}$$

称坐标变换矩阵  $A(\hat{R}^{-1})$  为对称操作  $\hat{R}$  的矩阵.

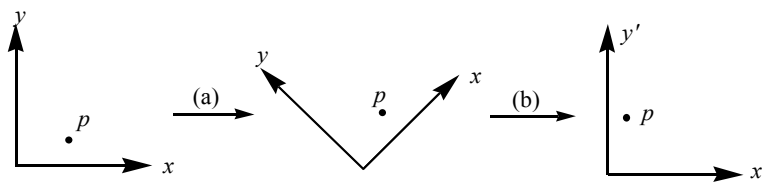


图 4.24  $\hat{C}_8(z)$  分两步进行

现在求各个对称操作的矩阵

**恒等操作  $\hat{E}$**  因为  $\hat{E}^{-1} = \hat{E}$ , 所以恒等操作  $\hat{E}$  的矩阵等于坐标变换矩阵  $A(\hat{E})$ . 当坐标  $xyz$  被恒等操作作用时, 坐标系保持不动, 即  $i = i', j = j', k = k'$ , 由(4-7)式, 可得到与  $\hat{E}$  对应的矩阵  $A(\hat{E})$  为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-9)$$

**反演操作  $\hat{i}$**  因为  $\hat{i}^{-1} = \hat{i}$ , 所以  $A(\hat{i}^{-1}) = A(\hat{i})$ . 当坐标系  $xyz$  被反演操作主作用时, 所有坐标变号,  $i = -i', j = -j', k = -k'$ , 由(4-7)式可以得到  $\hat{i}$  的矩阵表示  $A(\hat{i})$ :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-10)$$



这个矩阵很简单,就是单位矩阵乘以 $-1$ ;因此矩阵(4-10)可以与任何一个三阶方阵对易.我们将在以后证明:与各种对称操作相应的矩阵,按所对应的对称操作完全相同的方式相乘.所以对称操作 $\hat{i}$ 可以和其它对称操作对易.

**真转动** 我们研究一个绕 $Z$ 轴接反时针方向转 $\alpha$ 角的真轴转动, $\hat{R}^{-1}$ 是绕 $Z$ 轴顺时针方向转 $\alpha$ 角的转动. $\hat{R}^{-1}$ 作用于 $Z$ 轴以后, $X'$ 轴与 $X$ 轴夹角为 $\alpha$ ,与 $Y$ 轴夹角为 $\alpha+90^\circ$ ,与 $Z$ 轴夹角为 $90^\circ$ (图 4.25)由图可见, $i' \cdot i = \cos\alpha$ ,  $i' \cdot j = \cos(\alpha+90^\circ) = -\sin\alpha$ ,  $i' \cdot k = \cos 90^\circ = 0$ ,这就是矩阵  $A(\hat{R}^{-1}) \equiv R$  的最上面一行的元素, $\hat{R}^{-1}$ 作用之后, $Y'$ 轴与 $X, Y, Z$ 轴的夹角分别为 $90^\circ - \alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha+90^\circ$ .  $j' \cdot i = \cos(90^\circ - \alpha) = \sin\alpha$ ,  $j' \cdot j = \cos\alpha$ ,  $j' \cdot k = \cos 90^\circ = 0$ ,这是矩阵  $R$  的第二行元素. $Z'$ 轴同 $Z$ 轴重合,  $k' \cdot i = 0$ ,  $k' \cdot j = 0$ ,  $k' \cdot k = 1$ ,这是矩阵  $R$  的第三行元素.因此,矩阵  $R$  为

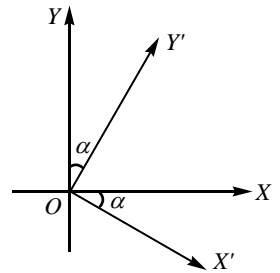


图 4.25 绕 $Z$ 轴的旋转

$$R = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-11)$$

对于 $\hat{C}_n(z)$ 旋转,  $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ ,因此矩阵  $R(\hat{C}_n(z))$  是

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-12)$$

对于 $[\hat{C}_n(z)]^m$ , 转角 $\alpha$ 是 $\frac{2\pi m}{n}$ ,与此操作对应的矩阵是

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi m}{n} & -\sin \frac{2\pi m}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi m}{n} & \cos \frac{2\pi m}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-13)$$

**非真转动** 因为绕 $z$ 轴转 $\alpha$ 角的非真转动产生 $x$ 和 $y$ 坐标的变换和真转动相同,但附加 $z$ 坐标的符号改变,我们可以从方才推导的顺时针转动矩阵,直接推得

$$S_n(z) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-14)$$

$\hat{S}_n(z)$ 操作对 $x$ 和 $y$ 坐标的影响与 $\hat{C}_n(z)$ 一样,但 $z$ 被 $-z$ 所代替.因此与 $\hat{S}_n(z)$ 对应的矩阵是

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-15)$$

与 $[\hat{S}_n(z)]^m$ 对应的矩阵是

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi m}{n} & -\sin \frac{2\pi m}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi m}{n} & \cos \frac{2\pi m}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-16)$$

**反映** 与通过 $XY$ 平面的反映对应的矩阵是

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-17)$$

现在考虑通过 $Z$ 轴并与 $X$ 轴成 $\beta$ 角的垂直平面的反映 $\hat{\sigma}_v$ ,这个操作是它自身的逆.由图 4.26 可知: $i' \cdot i = \cos 2\beta$ ,

$i \cdot j = \cos(90^\circ - 2\beta) = \sin 2\beta$ ,  $i \cdot k = \cos 90^\circ = 0$ ; 而  $j \cdot i = \cos(90^\circ - 2\beta) = \sin 2\beta$ ,  $j \cdot j = \cos(180^\circ - 2\beta) = -\cos 2\beta$ ,  $j \cdot k = 0$ , 于是含  $\hat{\sigma}_v$  的矩阵是 
$$\begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4-18)$$

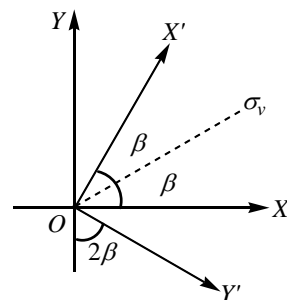


图 4.26  $\hat{\sigma}_v$  对坐标轴的影响

#### 4.5.2 群的表示

##### 1) 群的表示定义

上节示出如何求作用在具有元素为  $x, y, z$  之列矢量, 使之进行坐标变换之矩阵, 而这种变换与一点群中对称操作是对应的. 本节考虑群的表示, 以  $C_{3v}$  点群为例, 由图 4.10 和式(4-9)、(4-12)、(4-18)可知, 与六个对称操作对应的矩阵是  $\frac{1}{2}$

$$\begin{aligned} \hat{E}: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = I \quad \hat{C}_3: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = A \left(\alpha = \frac{2\pi}{3}\right) \quad \hat{C}_3^2: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = B \left(\alpha = 2 \times \frac{2\pi}{3}\right) \\ \hat{\sigma}_a: \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C \left(\beta = \frac{\pi}{6}\right) \quad \hat{\sigma}_b: \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = D \left(\beta = \frac{5\pi}{6}\right) \quad \hat{\sigma}_c: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = F \left(\beta = \frac{11\pi}{6}\right) \end{aligned} \quad (4-19)$$

我们可以直接验证这些矩阵和相应的对称操作按同样的方式相乘. 由矩阵相乘可得到表 4-2, 它和表 4-1 的结构完全相同.

表 4-2 形成  $C_{3v}$  的一个表示的矩阵的乘法表

	$I$	$A$	$B$	$C$	$D$	$F$
$I$	$I$	$A$	$B$	$C$	$D$	$F$
$A$	$A$	$B$	$I$	$F$	$C$	$D$
$B$	$B$	$I$	$A$	$D$	$F$	$C$
$C$	$C$	$D$	$F$	$I$	$A$	$B$
$D$	$D$	$F$	$C$	$B$	$I$	$A$
$F$	$F$	$C$	$D$	$A$	$B$	$I$

正如即将看到的, (4-19)的矩阵不是唯一的与  $C_{3v}$  群对称操作相应的矩阵. 如果任何非零方阵的集合的乘法关系和给定群的乘法关系相同, 则说这个矩阵的集合形成此群的一个表示, 称矩阵的阶为表示的维数. 为形成一个表示, 矩阵和群元素之间不必是一一对应, 一个给定的矩阵可和一个以上的群元素相对应. 如果是一一对应的, 则这些矩阵即形成与点群同构的群, 从而也形成点群的一个表示.

##### 2) 等价表示与不等价表示

我们会看到  $C_{3v}$ , 不是只有一个表示. 从(4-19)的六个矩阵出发, 我们可以得到无限多个三维表示. 其办法如下; 我们建造矩阵 
$$P^{-1}IP, P^{-1}AP, P^{-1}BP, P^{-1}CP, P^{-1}DP, P^{-1}FP \quad (4-20)$$
 其中  $P$  是任意非奇异三阶方阵, 很容易证明, (4-20)的矩阵也是  $C_{3v}$  的一个表示. 例如, 我们已知  $AC=F$  (表 4-2), 对(4-20)的对应矩阵乘积, 我们有

$$(P^{-1}AP)(P^{-1}CP) = P^{-1}A(PP^{-1})CP = P^{-1}ACP = P^{-1}FP$$

对其它矩阵乘积可同样论证. 刚才证明(4-20)的矩阵乘法和(4-19)的相应矩阵乘法一样, 从而证明了(4-20)也是  $C_{3v}$  群的一个表示. 如果两个表示的矩阵以同一相似变换关联, 就称这两个表示是等价的. 表示(4-19)和(4-20)就是等价的, 显然. 等价表示的维数相同.

### 3) 可约表示与不可约表示

除了与(4-19)等价的无限多个表示而外,  $C_{3v}$  还有另一些表示. 为此我们引入子矩阵的概念, 矩阵能被分解为子矩阵, 在求一矩阵乘积时可将子矩阵视为矩阵元处理. 例如  $S$  和  $T$  都是三阶阵, 我们可以把它们分割如下

$$S = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & \vdots & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & \vdots & s_{23} \\ \cdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ s_{31} & s_{32} & \vdots & s_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad T = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & \vdots & t_{13} \\ t_{21} & t_{22} & \vdots & t_{23} \\ \cdots & \cdots & \vdots & \cdots \\ t_{31} & t_{32} & \vdots & t_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \quad (4-21)$$

其中子矩阵是  $S_{11} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix}$   $S_{21} = \begin{pmatrix} s_{31} & s_{32} \end{pmatrix}$   $S_{12} = \begin{pmatrix} s_{13} \\ s_{23} \end{pmatrix}$   $S_{22} = (s_{33})$

对  $T$  的子矩阵有相似的定义. (当然, 还有分解这些矩阵的其它方法). 为了形成乘积  $ST$ , 可写为

$$ST = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}T_{11} + S_{12}T_{21} & S_{11}T_{12} + S_{12}T_{22} \\ S_{21}T_{11} + S_{22}T_{21} & S_{21}T_{12} + S_{22}T_{22} \end{pmatrix} \quad (4-22)$$

将子矩阵明显地乘出并与用  $S$  和  $T$  直接相乘所得的结果进行比较即可证明(4-21); 留给读者作练习.

(4-19)的矩阵都是对角块形的, 如果把它们分解为形式如(4-21)那样的子矩阵, 则子矩阵  $S_{12}$  和  $S_{21}$  将是矩阵元为零的列矩阵和行矩阵, 这些块矩阵的任何两个的乘积将具有如下形式

$$ST = \begin{pmatrix} S_{11}T_{11} & 0 \\ 0 & S_{22}T_{22} \end{pmatrix} \quad (4-23)$$

就乘积  $AC=F$  而言, 我们有  $AC = \begin{pmatrix} A_{11}C_{11} & 0 \\ 0 & A_{22}C_{22} \end{pmatrix} = F = \begin{pmatrix} F_{11} & 0 \\ 0 & F_{22} \end{pmatrix}$

$$A_{11} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad C_{11} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad F_{11} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A_{22} = (1) \quad C_{22} = (1) \quad F_{22} = (1)$$

由于矩阵相等意味着对应的矩阵元相等, 相等矩阵必然意味着它们对应子矩阵相等, 由上式

$$A_{11}C_{11} = F_{11} \quad A_{22}C_{22} = F_{22}$$

同样的道理对于(4-19)任意两个矩阵的乘积也成立. 因此, (4-19)矩阵的对应块状于矩阵相乘以原来矩阵同样的方式. 于是, 我们找到  $C_{3v}$  两个新表示, 一个是二维的,

$$I_{11} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad A_{11} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad B_{11} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ C_{11} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad D_{11} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad F_{11} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-24)$$

另一个是一维表示,  $I_{22} = (1), A_{22} = (1), B_{22} = (1), C_{22} = (1), D_{22} = (1), F_{22} = (1)$  (4-25)

任何维数大于 1 的表示的所有矩阵都可以用相同的相似变换 (即用  $P^{-1}$  左乘和用  $P$  右乘,  $P$  为某一非奇异方阵) 转换为同样的对角块形式, 我们称这样的表示为可约表示, 所以, (4-19)表示是可约的, 与(4-19)等价的表示都是可约表示, 表示(4-25)是不可约的, 可以证明(4-24)也是不可约的.

很明显, 每一个群都有一个象(4-25)那样的不可约表示, 其中每一个群元素都对应一个一维单位矩阵; 这个不可约表示叫做全对称不可约表示.

在可约表示中, 某一个不可约表示可以出现几次, 例如, 在可约的四维表示中, 其中矩阵

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4-26)$$

与群中每一个元素都对应，不可约的全对称表示出现 4 次。由形成对角块状矩阵的办法，我们可以将可约表示变成不可约表示出现一定次数的形式，不可约表示的矩阵作为子矩阵被包括在可约表示的对角方块矩阵之中，一个可约表示可以写成组成它的不可约表示的**直接和**，在点群的不可约表示的标准符号中  $C_{3v}$  之表示(4-25)叫  $A_1$ ，而表示(4-24)叫  $E$ 。如用  $\Gamma$  表示可约表示，则

$$\Gamma = A_1 \oplus E$$

其中符号  $\oplus$  表示直接和。令  $\Delta$  代表(4-26)可约表示，则  $\Delta = A_1 \oplus A_1 \oplus A_1 \oplus A_1$ ，或更紧凑地写为

$$\Delta = 4A_1$$

#### 4) 特征标

在许多问题中，用矩阵的**迹**（迹是矩阵的对角元素之和）所提供的信息就足够了，无须对表示的矩阵进行处理，如在某个表示中矩阵  $D(\hat{R})$  对应于对称操作  $\hat{R}$ ，则称  $D(\hat{R})$  的迹为该表示的  $\hat{R}$  的特征标。例如，在全对称表示(4-20)中， $C_{3v}$  的六个对称操作中的每一个操作的特征标都是 1。对于表示(4-19)中， $\hat{E}$  的特征标是 3， $\hat{C}_3$  和  $\hat{C}_3^{-1}$  的特征标是零，而三个反映的特征标都是 1。因为恒等操作  $\hat{E}$  总是以单位矩阵表示的，所以  $\hat{E}$  的特征标等于表示的维数。

## 4.6 群的不可约表示的性质

### 4.6.1 “广义正交定理”及其推论

在处理价键理论、分子光谱和分子力学问题时，群表示及其特征标的所有性质是重要的。这些性质可以从一个有关群的不可约表示矩阵元的基本定理得出。为了不加证明地叙述这个定理，必须引入某些符号。和以前一样，群的阶用  $h$  表示。第  $i$  个表示的维数用  $l_i$  表示，它是该表示中每个矩阵的阶，群中各种操作由共同的符号  $\hat{R}$  表示，第  $i$  个不可约表示中，与操作  $\hat{R}$  对应的矩阵第  $m$  行和第  $n$  列的元素表为  $\Gamma_i(\hat{R})_{mn}$ ，最后，每逢包括虚数或复数时，等式左端的一个因子必须取复共轭。

广义正交定理可以表述如下：

$$\sum_{\hat{R}} [\Gamma_i(\hat{R})_{mn}] [\Gamma_j(\hat{R})_{mn}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mn} \delta_{nn} \quad (4-27)$$

这意味着在一组不可约表示矩阵中，任意一组来自每个矩阵中的对应矩阵元，它的行为和  $h$  维空间中向量分量相同，所有这些向量都相互正交，并且都归一化为它们的长度平方，即等于  $\frac{h}{l_i}$ 。假若我们把式(4-27)分成三个更简单的等式，每个都包含在(4-27)中，式(4-27)的解释会更加明确，为简单起见，我们将略去复共轭的明显符号，但应该记住，当包含复数时应当保留。这三个较简单的等式如下：

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{mn} = 0 \quad \text{若 } i \neq j \quad (4-28)$$

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \Gamma_i(\hat{R})_{m'n} = 0 \quad \text{若 } m \neq m' \text{ 或 } n \neq n' \text{ 或同时 } m \neq m', n \neq n' \quad (4-29)$$

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} = \frac{h}{l_i} \quad (4-30)$$

因此，选自不同表示矩阵的不同向量，它们是正交的[式(4-28)]。若向量选自同一表示，但来源于不同组的矩阵元，则它们是正交的[式(4-29)]。最后，式(4-30)表示任一这种向量的长度平方等于  $\frac{h}{l_i}$  这一事实，

现在我们要讨论有关不可约表示和它们的特征标的五个重要规则.

(1)群的不可约表示的维数平方和等于群的阶, 即

$$\sum_i l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots = h \quad (4-31)$$

证明: 完整的证明是十分冗长的, 所以不准备给出. 然而, 容易证明  $\sum_i l_i^2 \leq h$ . 在  $l$  阶矩阵中有  $l^2$  个元素. 因而每个不可约表示  $\Gamma_i$  给出  $l_i^2$  个  $h$  维向量, 广义正交定理要求这一组  $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots$  个向量必须相互正交. 因为不可能有多于  $h$  个正交的  $h$  维向量,  $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots$  之和不可能超过  $h$ . 从而证明了规则(4-31). 因为对第  $i$  个不可约表示,  $\hat{E}$  的特征标  $\chi_i(\hat{E})$  等于该表示的阶, 我们也可以把这一规则写为

$$\sum_i [\chi_i(\hat{E})]^2 = h \quad (4-32)$$

(2)不可约表示的特征标平方和等于  $h$ , 即

$$\sum_i [\chi_i(\hat{R})]^2 = h \quad (4-33)$$

证明, 由式(4-27)我们可以写 
$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \Gamma_i(\hat{R})_{m'm'} = \frac{h}{l_i} \delta_{mm'}$$

左边对  $m$  和  $m'$  求和, 就得到 
$$\sum_{m'} \sum_m \sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \Gamma_i(\hat{R})_{m'm'} = \sum_{\hat{R}} \left[ \sum_m \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \right] \left[ \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})_{m'm'} \right] = \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} [\chi_i(\hat{R})]^2$$

而右边对  $m$  和  $m'$  求和, 我们得到 
$$\frac{h}{l_i} \sum_{m'} \sum_m \delta_{mm'} = \frac{h}{l_i} l_i = h$$

于是证明了等式(4-33).

(3)由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的向量正交, 即

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = 0 \quad \text{当 } i \neq j \quad (4-34)$$

证明: 令(4-28)中  $m=n$  我们得到 
$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \Gamma_j(\hat{R})_{mm} = 0 \quad \text{若 } i \neq j$$

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} \left[ \sum_m \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \right] \left[ \sum_{m'} \Gamma_j(\hat{R})_{mm} \right] = \sum_m \left[ \sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm} \Gamma_j(\hat{R})_{mm} \right] = 0$$

(4)在一个给定表示中(可约或不可约)所有属于同一类操作矩阵的特征标相等.

证明: 首先, 虽然  $AB$  和  $BA$  两个矩阵积不相等, 正如我们现在要证明的, 它们的迹是相同的.

$$\begin{aligned} \chi_{AB} = T_r(AB) &= \sum_j (AB)_{jj} = \sum_j \sum_k A_{jk} B_{kj} \\ \chi_{BA} = T_r(BA) &= \sum_k (BA)_{kk} = \sum_k \sum_j B_{kj} A_{jk} = \sum_j \sum_k A_{jk} B_{kj} = \chi_{AB} \end{aligned}$$

其次, 共轭矩阵具有相等的特征标.

由上面的证明可知, 若  $B = X^{-1}AX$  则  $T_r(B) = T_r(X^{-1}AX) = T_r(X^{-1}XA) = T_r(A)$

因为同类元素全都相互共轭, 在任何表示中同类元素对应的全部矩阵必须共轭, 因而特征标相等.

(5)群的不可约表示的数目等于群中类的数目

证明: 和规则 1 一样, 不准备给出完整的证明, 然而, 我们容易证明, 类的数目确定了不可约表示数目的上限, 我们可以把方程(4-33)和(4-34)结合成一个方程, 即

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = h \delta_{ij} \quad (4-35)$$

若现在我们用  $g_m$  表示在第  $m$  个类中的元素数目, 用  $g_n$  表示在第  $n$  个类中的元素数目, 如此等等, 若总共有  $k$  个类, 式(4-35)可以写成

$$\sum_{p=1}^k \chi_i(\hat{R}_p) \chi_j(\hat{R}_p) g_p = h \delta_{ij} \quad (4-36)$$

此处  $\hat{R}_p$  对应第  $p$  个类的任一操作. 等式(4-36)意味着, 每个表示  $\Gamma_i$  中的  $k$  个量  $\chi_i(\hat{R}_p)$  和  $k$  维向量的分量为相似, 并且这  $k$  个向量相互正交. 因为只有  $k$  个  $k$  维向量可以相互正交, 因此, 一个包含  $k$  类的群不可能有多于  $k$  个的不可约表示.

#### 4.6.2 群的特征标表

现在让我们考虑几种群的不可约表示, 看看如何应用这些规则.  $C_{2v}$  群由四个元素所组成, 并且每个元素自成一类, 因此对于这个群有四个不可约表示(规则 5). 但还要求这些不可约表示的维数平方和等于  $h$ (规则 1). 因此我们要寻找一组四个正整数  $l_1^2, l_2^2, l_3^2$  和  $l_4^2$ , 它们满足关系式

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$$

显然唯一解是  $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$

因此  $C_{2v}$  群有四个一维的不可约表示.

实际上, 我们可以在表示的向量性质和上面所得规则的基础上做出这四个不可约表示的特征标, 因为是一维, 这时它们就是表示本身, 四维空间中分量为 1 与单位矩阵  $E$  相对应的合适向量显然是

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\Gamma_1$	1	1	1	1

因为

$$\sum_{\hat{R}} [\chi_i(\hat{R})]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$$

所以满足规则 2. 所有其他表示都必须如此,  $\sum_{\hat{R}} [\chi_i(\hat{R})]^2 = 4$

这只有每个  $\chi_i(\hat{R}) = \pm 1$  时才成立. 此外, 为了保证每个其他表示都与  $\Gamma_1$  正交[规则 3 和式(4-34)], 必须有两个 +1 和两个 -1. 从而

$$(1)(-1) + (1)(-1) + (1)(1) + (1)(1) = 0$$

因此, 我们得到

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	-1	-1	1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	1	-1	-1

所有这些表示也相互正交. 例如, 取  $\Gamma_2$  和  $\Gamma_3$ , 就有

$$(1)(1) + (-1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) = 0$$

等等. 因此它们就是  $C_{2v}$  群的四个不可约表示.

作为应用这些法则的另一个实例, 让我们考虑  $C_{3v}$  群. 这个群包含下列元素, 归类为

$$\hat{E} \quad 2\hat{C}_3 \quad 3\hat{\sigma}_v$$

由此我们立刻知道有三个不可约表示. 若我们用  $l_1, l_2$  和  $l_3$  表示它们的维数, 则有(规则 1)

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$$

满足这个要求的唯一的  $l_i$  值是 1, 1 和 2. 现在我们再一次看到, 对任何群总是如此, 应该有一个一维表示, 它的特征标全等于 1. 因而我们有

	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1

注意[由式(4-35)] $1^2+2(1)^2+3(1)^2=6$

现在我们在六维空间中寻找与  $\Gamma_1$  正交的第二个向量，所有它的分量都等于 $\pm 1$ 。这个向量的分量必须由三个+1 和三个-1 所组成，因为  $\chi(\hat{E})$  必须永远是正的，并且同一类中所有元素必须具有同一特征标表示，唯一的可能性是

	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1

第三个表示将是二维的。因而  $\chi_3(\hat{E})=2$ 。为了找出上， $\chi_3(\hat{C}_3)$  和  $\chi_3(\hat{\sigma}_v)$  的数值，我们应用正交关系[规则 3，

式(4-31)] 
$$\sum_{\hat{R}} \chi_1(\hat{R})\chi_3(\hat{R})=[1][2]+2[1][\chi_3(\hat{C}_3)]+3[1][\chi_3(\hat{\sigma}_v)]=0$$

$$\sum_{\hat{R}} \chi_2(\hat{R})\chi_3(\hat{R})=[1][2]+2[1][\chi_3(\hat{C}_3)]+3[-1][\chi_3(\hat{\sigma}_v)]=0$$

解出它们，得到

$$\begin{aligned} 2\chi_3(\hat{C}_3)+3\chi_3(\hat{\sigma}_v) &= -2 \\ -[2\chi_3(\hat{C}_3)-3\chi_3(\hat{\sigma}_v)] &= +2 \end{aligned}$$

---


$$6\chi_3(\hat{\sigma}_v)=0$$

$$\chi_3(\hat{\sigma}_v)=0$$

和

$$2\chi_3(\hat{C}_3)+3(0)=-2$$

$$\chi_3(\hat{C}_3)=-1$$

因此不可约表示特征标的完整集合是

	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0

我们注意到，还有一种审查  $\Gamma_3$  正确性的方法，它所定义的向量长度平方应该等于  $h$ (规则 2)，我们看到确实如此

$$2^2+2(-1)^2+3(0)^2=6$$

群论和分子对称性的全部应用中，都要利用群的特征标表，一些群论和分子光谱方面的优秀著作中给出在实际分子中可能遇到的对称群的特征标表，如本书附录 1 所示。本节中，我们将解释表中各项的意义，并指出它们的来源，为此目的，我们将详细地研究一个典型的特征标表，即转抄在下面的群  $C_{3v}$  的特征标表。该表的四个区域用罗马数码标出，以便下面讨论时参考。

表 4-3  $C_{3v}$  群特征标表

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$
II		I		III	IV

最上面一行是目录，在左上角的是群的熊夫里符号。其次，沿着表的主体最上面一行列出了归类的群元素。

区域 I 在表的区域 I 中是群的不可约表示的特征标。

区域 II 我们曾经用符号  $\Gamma_i$ ；按照完全任意的方式表示第  $i$  个表示或它的一组特征标。虽然这种用法在一些地方仍然可以遇到，并且在较老的文献中是很普遍的，现在更多的书籍和文章采用上列  $C_{3v}$  表中的那种符号，这种命名是由慕利肯提出的，通常称为慕利肯符号，它们的意义如下：

(1)所有的一维表示标记为  $A$  或  $B$ ；二维表示标记为  $E$ ；三维的标记为  $T$ (或有时用  $F$ )。

(2)对于绕主轴  $C_n$  转动  $\frac{2\pi}{n}$ , 对称的一维表示[对称意味着,  $\chi(\hat{C}_n)=1$ ]用  $A$  标记, 反对称的[ $\chi(\hat{C}_n)=-1$ ]用  $B$

标记.

(3)下标 1 和 2 通常附加到  $A$  或  $B$  上, 用来分别标志它们对于垂直于主轴的  $C_2$  轴的对称操作  $\hat{C}_2$ , 是对称的或是反对称的. 如果没有这种  $C_2$  轴时, 标志对于垂直对称面的反映  $\hat{\sigma}$  是对称的或是反对称的.

(4)一撇和二撇, “'” 和 “''”, 附加在所有字母上, 这时用来分别指出它们对于  $\hat{\sigma}_h$  是对称的和反对称的.

(5)在有反演中心的群中, 下标  $g$ (来自德文 *gerade*, 意思是偶数)附加到对于反演是对称的表示符号上, 下标  $u$ (来自德文 *ungerade*, 意思是非偶数)用于对反演是反对称的那些符号上.

(6)对于  $E$  和  $T$  的数字下标的用法也遵从某些规则, 但不作一些数学推导不容易准确地叙述它. 在这里我们把它看作足任意的标记就够了.

区域III和区域IV 在表的这一部分列出了群表示的基, 其具体意义见下节的讨论.

### 4.6.3 可约表示的分解

我们以导出群的任意可约表示和不可约表示之间的关系来结束这一节. 根据群论对于分子问题的实际应用, 这一关系是极为最要的. 已经知道, 对于任意可约表示, 可能找到某个相似变换. 它把每个矩阵都约化成由沿对角线的一些方块所组成的矩阵, 每个方块都属于群的不可约表示. 我们还知道, 对于任何相似变换, 矩阵的特征标是不变的, 因此我们可以写

$$\chi(\hat{R}) = \sum_j a_j \chi_j(\hat{R}) \quad (4-37)$$

此处  $\chi(\hat{R})$  是与操作  $\hat{R}$  相对应的可约表示矩阵的特征标,  $a_j$  代表当可约表示完全被必要的相似变换约化时, 组成第  $j$  个不可约表示的方块沿对角线出现的次数. 现在不必担心, 为了求  $a_j$  数值, 如何找出完全约化可约表示所要求的矩阵时所遇到的困难问题. 只要按照下列方法使用所有表示的特征标就可以得到所要求的关系式. 我们用  $\chi_j(\hat{R})$  去乘式(4-37)的两边, 然后对两边所有操作求和, 即

$$\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} \sum_j a_j \chi_j(\hat{R}) \chi_j(\hat{R}) = \sum_j \sum_{\hat{R}} a_j \chi_j(\hat{R}) \chi_j(\hat{R})$$

现在对  $j$  求和中的每一项, 从式(4-35)得到  $\sum_{\hat{R}} a_j \chi_j(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) = a_j \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) = a_j h \delta_{ij}$

因为特征标  $\chi_j(\hat{R})$  和  $\chi_i(\hat{R})$  的集合定义了正交向量, 它们的长度平方等于  $h$ . 因此

$$\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) = \sum_j a_j h \delta_{ij} = a_i h$$

把它重新排列写成

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) \quad (4-38)$$

因此只要我们知道每个表示的特征标, 就易于决定第  $i$  个不可约表示在可约表示中出现的次数.

我们举一个例子. 对于  $C_{3v}$  群, 下面给出不可约表示  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  和  $\Gamma_3$  的特征标和两个可约表示  $\Gamma_a$  和  $\Gamma_b$  的特征标:

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_a$	5	2	-1
$\Gamma_b$	7	1	-3

用式(4-38), 对于  $\Gamma_a$  我们求出



$$a_1 = \frac{1}{6}[1(1)(5)+2(1)(2)+3(1)(-1)]=1$$

$$a_2 = \frac{1}{6}[1(1)(5)+2(1)(2)+3(-1)(-1)]=2$$

$$a_3 = \frac{1}{6}[1(2)(5)+2(-1)(2)+3(0)(-1)]=1$$

而对于  $\Gamma_b$

$$a_1 = \frac{1}{6}[1(1)(7)+2(1)(1)+3(1)(-3)]=0$$

$$a_2 = \frac{1}{6}[1(1)(7)+2(1)(1)+3(-1)(-3)]=3$$

$$a_3 = \frac{1}{6}[1(2)(7)+2(-1)(1)+3(0)(-3)]=2$$

将发现上面得到的结果理所当然地满足(4-37)式. 对于  $\Gamma_a$  我们有

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_1$	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_a$	5	2	-1

而对于  $\Gamma_b$

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_3$	2	-1	0
$\Gamma_b$	7	1	-3

实际上, 在简单的情况下, 利用式(4-37) 一个可约表示往往很快地被约化, 即寻求特征标的一些行, 这些行加起来得出每一列中的正确总数. 对于比较复杂的情况, 一般最好利用(4-38), 而这时式(4-37)对结果提供一个有用的核对.

## 4.7 基 函 数

本节介绍基函数的含义及群的不可约表示基函数的构成方法.

### 4.7.1 基函数

可以证明:  $n$  个线性无关的函数的任一集合, 其中每个函数在一个群的对称算符作用下变换为相互之间的线性组合, 则这一函数集合构成该群的  $n$  维表示的基. 表示的矩阵是由描写对称算符对基函数作用的系数组成.

一般地说, 任意一组代数函数或向量都可用作群表示的基, 为了用它们作为基, 把每一个函数看作一个向量的分量, 然后确定使向量如何变换的每个对称操作所对应的矩阵, 自然, 所得到的矩阵构成群的一个表示, 前面我们已经把坐标  $x, y$  和  $z$  用作  $C_{3v}$  群表示的基(4.5 节). 在目前情况下, 容易看出对于三个类

的每一个，其中一个操作的矩阵为

$$\begin{array}{ccc} \hat{E} & 2\hat{C}_3 & 3\hat{\sigma}_v \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{array}$$

可以看到的第一件事，是矩阵不使  $z$  和  $x$  或  $y$  混合，即  $z'$  永远只是  $z$  的函数，因此  $z$  本身构成群的一个独立表示的基。另一方面， $C_3$  使  $x$  和  $y$  混合给出  $x'$  和  $y'$ ，因而  $x$  和  $y$  共同构成一个表示的基。这等于说三个矩阵按照同一方式划分成方块因子，即成为下列子矩阵：

$$\begin{array}{ccc} \hat{E} & \hat{C}_3 & \hat{\sigma}_v \\ \Gamma_{x,y} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \Gamma_z & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

我们看到， $\Gamma_z$  是  $A_1$  不可约表示，这意味着，坐标  $z$  构成  $A_1$  表示的一个基，或者也可以这样说，“ $z$  象  $A_1$  那样（或按照  $A_1$ ）变换”，假若研究一下  $\Gamma_{x,y}$  的特征标，我们发现它们属于  $E$  表示 ( $2\cos\frac{2\pi}{3}=-1$ )，因而坐标  $x$  和  $y$  合在一起象  $E$  表示一样变换。或按照  $E$  表示变换。理解下面这一点是很重要的：在这一关系中  $x$  和  $y$  是不能分开的，因为由它们作为基形成的表示是不可约的，

在  $C_{3v}$  群特征表区域 III 中转动  $R_x, R_y, R_z$  作为群表示的基，它们分别表示绕其下标所指定的轴的转动，彻底处理如何决定转动变换的性质是复杂的，这里，我们可以按照半图解的方法得到解答，即用一个绕轴的弯曲箭头表示一转动，例如一个围绕  $z$  轴的箭头在  $\hat{E}$  作用下不变，在  $\hat{C}_3$  作用下不变，而被  $\hat{\sigma}_v$  变成相反方向。于是，它是特征标为 1, 1, -1 的表示的基，因而我们看到  $R_z$  象  $A_2$  一样变换。

在  $C_{3v}$  群特征表表的区域 IV 中，按照变换性质列出了坐标的平方与二次乘积，除了由于代数计算的工作量的增加以外，用与  $x, y$  和  $z$  相同的方法容易未出它们的变换性质，例如  $xz$  和  $yz$  这一对函数必须具有和一对  $x, y$  相同的变换性质，因为在群  $C_{3v}$  中所有对称操作作用下  $z$  不变。因此  $(xz, yz)$  就是对应于  $E$  表示的基。

#### 4.7.2 对称性匹配的线性组合(SALC)投影算子法

几乎在化学工作者利用对称性条件借以了解化学键和分子力学的所有方法中，存在一个共同的问题。这个问题是从一个或几个正交函数的集合出发，经过适当的线性组合，使之构成分子对称群不可约表示的基。我们所需要的这种函数称为对称性匹配的线性组合(SALC)或称为群轨道，本节目的是来解释和叙述用一般方式（投影算符法）构成这种线性组合的方法。

##### 以不可约表示的特征标定义的投影算符 $\hat{P}^j$

我们取出正交函数集合中的一个函数  $f$ ，以群的对称操作算符  $\hat{R}$  作用之，再乘以第  $j$  个不可约表示中童之特征标的复共轭，最后对此点群的算符求和；结果就是按第  $j$  个不可约表示变换的函数  $g$

$$g = \frac{l_j}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) \hat{R} f \quad (4-39)$$

为方便起见，一般是在(4-39)中加上一个因子  $\frac{l_j}{h}$ ，其中  $h$  是群的阶， $l_j$  是第  $j$  个不可约表示的维数。这个方法可用于从可约表示的基函数集合以形成不可约表示的基函数集合。由 (4-39) 得到的属同一不可约表示的对称匹配函数一般不是正交的。我们称  $\hat{P}^j = \frac{l_j}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) \hat{R}$  为不可约表示  $\Gamma_j$  的投影算符。

现在我们举例说明(4-39)式的应用，试图将环丙烯基  $C_3H_3$  中三个碳原子的  $p_\pi$  轨道造成相应的群轨道。

环丙烯基团  $C_3H_3$  属于点群  $D_{3h}$ ，我们选用它的子群  $C_3$  群来讨论碳原子的  $p_\pi$  轨道怎样组合成具有  $p$  分子轨道所需对称性的线性组合。 $C_3$  群的特征标表如下表所示：

$$\begin{array}{cccc}
 C_3 & \hat{E} & \hat{C}_3 & \hat{C}_3^2 \\
 A & 1 & 1 & 1 \\
 E & \left\{ \begin{array}{l} E_1 \\ E_2 \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{array} \right\} \\
 & & \varepsilon = \exp(2\pi i/3) & 
 \end{array}$$

三个  $p_\pi$  轨道  $f_1, f_2, f_3$  作为一个可约表示的基

$$\begin{array}{ccc}
 \hat{E} & \hat{C}_3 & \hat{C}_3^2 \\
 3 & 0 & 0
 \end{array}$$

把这个可约表示约化成它的不可约组分  $A+E_1+E_2$ 。原子轨道  $f_1$  在  $C_3$  群群元素作用下的变换性质为

$$\begin{array}{ccc}
 \hat{E} & \hat{C}_3 & \hat{C}_3^2 \\
 f_1 & f_1 & f_2 \quad f_3
 \end{array}$$

对于  $f_1$  应用投影算符  $\hat{P}^A$  (忽略常数因子) 得

$$\hat{P}^A f_1 \sim \sum_R \chi^A(\hat{R}) \hat{R} f_1 = (1) \hat{E} f_1 + (1) \hat{C}_3 f_1 + (1) \hat{C}_3^2 f_1 = f_1 + f_2 + f_3$$

归一化  $\int (f_1+f_2+f_3)(f_1+f_2+f_3) d\tau = \int (f_1^2+f_1f_2+f_1f_3+f_2f_1+f_2^2+f_2f_3+f_3f_1+f_3f_2+f_3^2) d\tau = 1+0+0+0+1+0+0+0+1=3$

显然把  $(f_1+f_2+f_3)$  乘以  $\frac{1}{\sqrt{3}}$ ，就归一化。因此  $A$  的最后结果是

$$\Phi^A = \frac{1}{\sqrt{3}}(f_1+f_2+f_3)$$

同理对于  $E_1, E_2$  表示可以得到  $\hat{P}^{E_1} f_1 \sim \sum_R \chi^{E_1}(\hat{R}) \hat{R} f_1 = 1 \times f_1 + \varepsilon \times f_2 + \varepsilon^* \times f_3 = f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3$

$$\hat{P}^{E_2} f_1 \sim \sum_R \chi^{E_2}(\hat{R}) \hat{R} f_1 = 1 \times f_1 + \varepsilon^* \times f_2 + \varepsilon \times f_3 = f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3$$

为了将  $E$  表示的如上两个群轨道变成实系数，注意到这两组系数互为复数共轭的事实，这一改变可以很简单地完成。若我们把它们逐项相加，每对虚数组分都被消去，留下带有实系数的群轨道，若一组从另一组逐项减去，将得到一组纯虚系数，公因子  $i$  消去后，留下另外一组实系数，实际做出来，即

$$\text{第一, } (f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3) + (f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3) = 2f_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*) f_2 + (\varepsilon + \varepsilon^*) f_3$$

因为  $\varepsilon + \varepsilon^* = \exp(2\pi i/3) + \exp(-2\pi i/3) = 2 \cos \frac{2\pi}{3} = -1$

$$\Phi^E \sim (f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3) + (f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3) = 2f_1 - f_2 - f_3$$

归一化后得  $\Phi^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2f_1 - f_2 - f_3)$

$$\text{第二, } \frac{1}{i} [(f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3) - (f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3)] = \sqrt{3}(f_2 - f_3)$$

归一化后得  $\Phi^{E'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_2 - f_3)$

这样，从  $C_3H_3$  碳原子  $p_\pi$  轨道  $(f_1, f_2, f_3)$  出发，应用投影算符方法我们得到了具有相应对称性的群轨道  $\Phi^A, \Phi^E, \Phi^{E'}$ 。以后可以看到它们就是 HMO 理论中  $C_3H_3$  的分子轨道。

## 4.8 群论和量子力学

在介绍了群论数学之后，现在将它用于分子的量子力学。

### 4.8.1 本征函数是不可约表示的基

对于任意物理体系的 Schrödinger 方程  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  (4-40)

$\hat{H}$  为体系的 Hamilton 算符。它的得到是通过写出体系的经典能量的表示式（体系势能和动能之和），然后按照波动力学的假定，用相应的微分算符来代替动量各项。设  $\hat{R}$  为体系中引起同类粒子交换的对称操作，例如，对于氦来说， $\hat{R}$  可以是交换两个电子的变换，对于  $\text{H}_2\text{O}$  来说， $\hat{R}$  可以是交换两个氢原子的变换。我们以对称操作作用于体系的 Hamilton 算符。一个对称操作使两个或更多同类粒子交换，把体系变到等价构型，按定义，它在物理上不能和原始的构型相区别，因而，在完成对称操作前后，体系的能量显然必须相同，体系的 Hamilton 量必须不变。于是，我们说任意对称操作和 Hamilton 算符可交换，可写为

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R} \quad (4-41)$$

由于体系 Hamilton 的对称性，可以证明，一个分子的本征函数是该分子所属对称群不可约表示的基。这个定理是沟通群论和量子力学的桥梁。

让我们先讨论非简并本征值的简单情况。用对称操作  $\hat{R}$  作用分子波动方程的两边，那么由式(4-40)有

$$\hat{R}\hat{H}\psi_i = E_i\hat{R}\psi_i \quad (4-42)$$

利用式(4-41)

$$\hat{H}\hat{R}\psi_i = E_i\hat{R}\psi_i \quad (4-43)$$

即函数  $\hat{R}\psi_i$  是 Schrödinger 方程的解，其本征值为  $E_i$ 。因为  $E_i$  是非简并的本征值，则  $\psi_i$  或  $\psi_i$  的常数倍是满足(4-43)的唯一本征函数，故在这种情况下  $\hat{R}\psi_i = c\psi_i$  成立；为了使  $\hat{R}\psi_i$  归一化，须  $c = \pm 1$ ，即  $\hat{R}\psi_i = (\pm 1)\psi_i$ ，因此，把群中每一个操作应用于属于非简并本征值的本征函数  $\psi_i$ ，生成了一个群的表示，其中每个矩阵  $\Gamma_i(\hat{R})$  都等于  $\pm 1$ 。因为表示是一维的。它们显然是不可约的。

若  $E_i$  是  $k$  重简并的本征函数是  $\{\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{ik}\}$  则与式(4-43)相似，对称操作  $\hat{R}$  对波动方程作用后，应写为

$$\hat{H}\hat{R}\psi_{i1} = E_i\hat{R}\psi_{i1} \quad (4-44)$$

但此处  $\hat{R}\psi_{i1}$  一般是  $\psi_{i1}$  的线性组合，即

$$\hat{R}\psi_{i1} = \sum_{j=1}^k r_{j1}\psi_{ij} \quad (4-45)$$

由系数  $r_{ji}$  组成矩阵  $R$ ，同样对于另一对称操作  $\hat{S}$  作用于  $\{\psi_{i1}\}$ ，生成矩阵  $S$ 。因为  $\hat{R}$  和  $\hat{S}$  是对称群的群元素，必定有一个元素  $\hat{T} = \hat{S}\hat{R}$ ，它作用于  $\{\psi_{i1}\}$  可以得到矩阵  $T$ ，可以证明矩阵  $T = SR$ （证明从略）。即，由  $\hat{R}\psi_{i1}$  等的展开系数所得的矩阵，形成分子 Hamilton 算符不变的对称群的表示，因为对称操作  $\hat{R}$  和  $\hat{S}$  等作用于本征函数集  $\{\psi_{i1}\} = \{\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{ik}\}$  而产生群表示，故称此本征函数集形成群表示的基，表示的维数等于对应的本征值的简并度，而且，这个表示是不可约的。假若它是可约的，我们可以把  $k$  个本征函数  $\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{ik}$ （或它们的  $k$  个线性组合）分成一些子集合，对称操作只能把子集合的一个成员变为该子集合固有成员的线性组合，于是，一个子集合的波函数本征值可以不同于另一个子集合的波函数本征值，但这和我们的初始假设——所有的  $\psi_{i1}$  必须有相同本征值——相矛盾，因此，一般说来，总是可以认为，具有同一本征值的本征函数集合，形成使 Hamilton 算符不变的对称群的不可约表示的基。

### 4.8.2 能级的简并度等于不可约表示的维数

如上见解给原子、分子体系的本征函数以严格限制，首先，一能级之简并度等于其本征函数所属不可约表示的维数。从而不用解 Schrödinger 方程，我们只要考察分子点群的特征标表即可简单地得到可能的简并度—— $A$  和  $B$  能级是非简并的； $E$  能级是二重简并的； $T$  能级是三重简并的。例如  $\text{H}_2\text{O}$  分子属于  $C_{2v}$  点群，考察  $C_{2v}$  群的特征标表，一我们看出所有不可约表示都是一维的；因此， $\text{H}_2\text{O}$  分子的每一振动能级和每一个

电子能级都是非简并的，其次，可能的本征函数都必然形成对称群的某种不可约表示的基。在群的操作下，这些可能的本征函数必然以完全一定的方式发生变换。故在很大程度上也可确定它们的形式。例如，假如所讨论的体系具有  $C_{3v}$  群对称性，则体系本征函数应是如下的类型。从  $C_{3v}$  群特征标表可知，若有一形成表示  $A_1$  的基的本征函数，这些本征函数应是非简并的，而且受到任何  $C_{3v}$  群元素的操作，应保持不变。若再有另一形成表示  $A_2$  的基的本征函数，它们在  $\hat{C}_3$ ， $\hat{C}_3^2$  操作下仍保持不变，但是在  $\hat{\sigma}_v^{(1)}$ ， $\hat{\sigma}_v^{(2)}$ ， $\hat{\sigma}_v^{(3)}$  操作下将改变符号，最后，如果有一个二重简并本征函数集合，则两个具有同一本征值的本征函数性质是由不可约表示  $E$  的矩阵和方程(4-45)决定的，其它类型的本征函数都是不可能的。例如，不应有三重简并本征值，也不应有在  $\hat{C}_3$  或  $\hat{C}_3^2$  操作下而改变符号的非简并本征函数。

## 4.9 群论在化学键和分子力学中的应用

群论在杂化轨道理论、分子轨道理论和分子振动分析中有极重要的应用，这些课题包括在本书以后的章节中。这里以三个例子说明上述三个方面的应用。

### 4.9.1 亲化轨道( $D_{3h}$ 对称性)

在讨论碳原子的化合价时，我们知道由 4 个原子轨道  $\psi_{2s}$ ， $\psi_{2p_x}$ ， $\psi_{2p_y}$ ， $\psi_{2p_z}$  可能建立四个等价的杂化轨道，这些等价轨道在正四面体的顶角方向上有最大值，同样，我们可知由轨道  $\psi_{2s}$ ， $\psi_{2p_x}$ ， $\psi_{2p_y}$  可在  $xy$  平面上形成三个等价轨道，互相以  $120^\circ$  角分开，现在我们要来研究由  $s$ ， $p$  和  $d$  原子轨道的任何组合形成的可能等价轨道集合，即可以由某些或全部原子轨道  $s$ ， $p_x$ ， $p_y$ ， $p_z$ ， $d_{z^2}$ ， $d_{xz}$ ， $d_{yz}$ ， $d_{xy}$ ， $d_{x^2-y^2}$  的任何组合组成。由群论极易求得这些等价轨道集合。这些轨道的任何集合都有其特征对称性，此等价轨道集合一般形成的是群的可约表示的基，但它们可利用群的特征标表，表示为群的不可约表示。原子的  $s$ ， $p$  和  $d$  轨道也可形成群表示，由等价轨道集合组成的可约表示和原子轨道的不可约表示进行比较，可以确定哪种原子轨道组合能导出所需要的对称价轨道集合。可通过一例，对比一般程序进行适当的说明，我们将讨论三个按  $120^\circ$  角分开的等价共面键形成的可能性。

此价轨道集合具有  $D_{3h}$  对称性，此群的特征标表列出如下，

表 4-4  $D_{3h}$  群特征标表

$D_{3h}$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_h$	$2\hat{C}_3$	$2\hat{S}_3$	$3\hat{C}_2$	$3\hat{\sigma}_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$1, x^2+y^2, z^2$	$s, d_{z^2}$
$A_2'$	1	1	1	1	-1	-1		
$A_1''$	1	-1	1	-1	1	-1		
$A_2''$	1	-1	1	-1	-1	1	$z$	$p_z$
$E'$	2	2	-1	-1	0	0	$(x, y)$ $(x^2-y^2, xy)$	$(p_x, p_y)$ $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$
$E''$	2	-2	1	-1	0	0	$(xz, yz)$	$(d_{xz}, d_{yz})$
$\sigma$	3	3	0	0	1	1		

表 4-4 中也包括坐标变换的性质和相应的坐标组合。原子轨道是  $r$  的函数乘以写成下标形式的函数。因此，这些轨道可按它们的下标的同样方式在群的操作下发生变换。故原子轨道形成群表示的基，如表所示。现在需要探讨等价轨道集合的变换性质，它们的图式如图 4.27 所示。此轨道集合以  $\sigma$  表示，应用操作  $\hat{E}$  使三个轨道保持不变，其表示的特征标等于 3。操作  $\hat{\sigma}_h$ ，在  $xy$  平面上的反映同样使轨道保持不变，则此操作

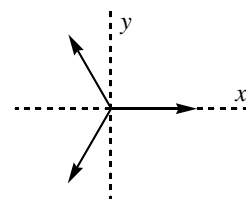


图 4.27 具有  $D_{3h}$  对称性的价轨道

的特征标也等于 3. 操作  $\hat{C}_3$ , 绕  $z$  轴  $120^\circ$ , 将 3 个等价轨道相互交换, 因此特征标等于零. 操作  $\hat{S}_3$ , 旋转  $120^\circ$ , 随之在  $xy$  平面上发生反映, 其特征标也等于零. 操作  $\hat{C}_2$ , 绕轴 (可取  $x$  轴) 旋转  $180^\circ$ , 交换轨道 2 和 3 并使轨道 1 保持不变, 因此其特征标等于 1. 同样操作  $\hat{\sigma}_v$ , 可认为它是在  $xz$  平面上的反映, 可知其特征标等于 1. 表示  $\sigma$  的特征标列于表 4-4 表内. 由视察法, 或利用方程(4-38)可知, 此表示可以分解为不可约表示之和

$$\sigma = A'_1 + E'$$

由  $D_{3h}$  特征标表 4-4 可以看出, 价轨道  $\sigma$  的集合可由如下形式的任何组合组成

$$\sigma = s + p_x + p_y; \quad \sigma = d_{z^2} + p_x + p_y; \quad \sigma = s + d_{xy} + d_{x^2-y^2}; \quad \sigma = d_{z^2} + d_{xy} + d_{x^2-y^2}$$

即, 由任何电子组态  $sp^2, sd^2, dp^2, d^3$  可形成三个等价轨道集合.

#### 4.9.2 休克尔 (Huckel) 分子轨道(HMO)理论 苯分子

苯分子具有  $D_{6h}$  对称性, 在讨论它的大  $\pi$  键性质时, 我们可以忽略分子平面内的对称元素, 而用  $D_{6h}$  子群  $C_6$  群作进一步讨论,  $C_6$  群的特征标表如表 4-5 所示. 当六个  $p_\pi$  轨道的集合作为群  $C_6$  表示的基时, 变换性质如表 4-6 所示, 可约表示  $\Gamma_\pi$  列入表 4-5 中. 这是不难看到的, 首先注意到,  $\chi(\hat{E})=6$  而其他特征标都是零, 理由是操作  $\hat{E}$  使每个  $f_i$  变为其自身, 而每个转动操作必定使每个  $f_i$  移到其他位置 (如表 4-6 所示). 显然, 对于任何  $n$  元环在纯转动群  $C_n$  中都会得到这类结果. 其次注意到, 要将不可约表示的特征标相加以得到对操作  $\hat{E}$  为  $\chi_\pi=6$  而对  $\hat{E}$  以外的每个操作为  $\chi_\pi=0$  的唯一方法是将特征标表的纵行求和, (注意  $\varepsilon + \varepsilon^* = 1$ ). 因此,

$$\Gamma_\pi = A + B + E_1 + E_2$$

其实, 上面苯分子所得的结果是  $C_n$  群的一个通性, 即在具有转动对称性  $C_n$  的环状(CH) $_n$  分子中总有  $n$  个  $\pi$  分子轨道, 它们分别属于  $C_n$  群的各个不可约表示.

表 4-5  $C_6$  群特征标表

$C_6$	$\hat{E}$	$\hat{C}_6$	$\hat{C}_3 = \hat{C}_6^2$	$\hat{C}_2 = \hat{C}_6^3$	$\hat{C}_3^2 = \hat{C}_6^4$	$\hat{C}_6^5$	
A	1	1	1	1	1	1	
B	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_1$	1	$\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$\varepsilon^*$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
	1	$\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	$\varepsilon$	
$E_2$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	
$\Gamma_\pi$	6	0	0	0	0	0	

表 4-6 原子轨道  $f_i$  变换行为

$\phi$	$\hat{E}$	$\hat{C}_6\phi$	$\hat{C}_3\phi$	$\hat{C}_2\phi$	$\hat{C}_3^2\phi$	$\hat{C}_6^5\phi$
$f_1$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_5$	$f_6$
$f_2$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_5$	$f_6$	$f_1$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

现在, 我们应用投影算子法, 从苯的六个  $p_\pi$  轨道出发, 线性组合成分子轨道(LCAO-MO). 类似于  $C_3H_3$  处理(4.7 节). 考虑任何  $C_6$  群表示的投影算符作用于原子轨道  $f_1$  (碳原子 1 上的  $p_\pi$  轨道) 的结果.

$$\begin{aligned} \hat{P}f_1 &= \chi(\hat{E})\hat{E}f_1 + \chi(\hat{C}_6)\hat{C}_6f_1 + \chi(\hat{C}_6^2)\hat{C}_6^2f_1 + \chi(\hat{C}_6^3)\hat{C}_6^3f_1 + \chi(\hat{C}_6^4)\hat{C}_6^4f_1 + \chi(\hat{C}_6^5)\hat{C}_6^5f_1 \\ &= \chi(\hat{E})f_1 + \chi(\hat{C}_6)f_2 + \chi(\hat{C}_6^2)f_3 + \chi(\hat{C}_6^3)f_4 + \chi(\hat{C}_6^4)f_5 + \chi(\hat{C}_6^5)f_6 \quad (\text{参看表 4-6}) \end{aligned}$$

下一步就是按数目次序列出的六个  $f_i$ , 每一个乘以六个操作之一的特征标. 因此, 群的各组特征标就是 LCAO-MO 的系数. 这显然是一个普遍性的论证, 适用于所有环状(CH) $_n$  的体系. 所以,

$$A: \phi_1 = f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6$$

$$B: \phi_2 = f_1 - f_2 + f_3 - f_4 + f_5 - f_6$$

$$E_1: \phi_3 = f_1 + \varepsilon f_2 - \varepsilon^* f_3 - f_4 - \varepsilon f_5 + \varepsilon^* f_6 \quad \phi_4 = f_1 + \varepsilon^* f_2 - \varepsilon f_3 - f_4 - \varepsilon^* f_5 + \varepsilon f_6$$

$$E_2: \phi_5=f_1-\varepsilon^*f_2-\varepsilon f_3+f_4-\varepsilon^*f_5-\varepsilon f_6 \quad \phi_6=f_1-\varepsilon f_2-\varepsilon^*f_3+f_4-\varepsilon f_5-\varepsilon^*f_6$$

从实用的观点看, 在这种 LCAO-MO 中有两个缺点, 首先, 它们含有虚系数. 其次, 它们没有归一化为 1. 正如 4.7 节所解释过的, 采用下列方法很容易将每对属于  $E$  型表示的群轨道(SALC)对转化成新的, 具有实系数的线性组合: (1)把它们相加; (2)把它们相减后除以  $i$ . 然后将这些群轨道归一化, 得到分子轨道波函数的最后表示式

$$\psi(A)=\frac{1}{\sqrt{6}}(f_1+f_2+f_3+f_4+f_5+f_6)$$

$$\psi(B)=\frac{1}{\sqrt{6}}(f_1-f_2+f_3-f_4+f_5-f_6)$$

$$\psi(E_{1a})=\frac{1}{\sqrt{12}}(2f_1+f_2-f_3-2f_4-f_5+f_6)$$

$$\psi(E_{1b})=\frac{1}{2}(f_2+f_3-f_5-f_6)$$

$$\psi(E_{2a})=\frac{1}{\sqrt{12}}(2f_1-f_2-f_3+2f_4-f_5-f_6)$$

$$\psi(E_{2b})=\frac{1}{2}(f_2-f_3+f_5-f_6)$$

利用休克尔近似和如上分子轨道表示式, 可以计算这些分子轨道能量. 对于  $\psi(A)$  得到

$$E_A=\int\psi(A)\hat{H}\psi(A)d\tau=\frac{1}{6}[6\alpha+12\beta]=\alpha+2\beta$$

$$E_B=\alpha-2\beta$$

$$E_{E_{1a}}=E_{E_{1b}}=\alpha+\beta$$

$$E_{E_{2a}}=E_{E_{2b}}=\alpha-\beta$$

取  $\alpha$  作为能量的零点,  $\beta$  作为能量的单位, 我们可以用能级图的形式来表示上述结果(图 4.28), 即

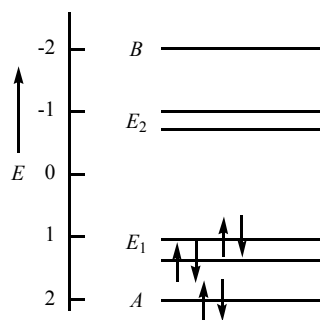


图 4.28 苯分子轨道能级图

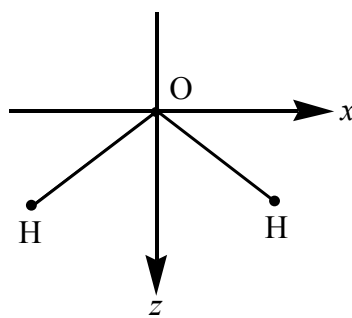


图 4.29 水分子的坐标轴

### 4.9.3 分子振动 $H_2O$ 分子

$H_2O$  分子如图 4.29 所示属于  $C_{2v}$  对称群, 其特征表如表 4-7 所示. 此表中包括由分子内原子可能运动产生的表示  $\Gamma_m$  的特征标, 此表示的特征标可按下述方法求得: 每一个原子可以在任意方向上运动, 因此, 我们可以认为, 向量  $x_i, y_i, z_i$  属于每一原子  $i$ , 这些向量代表此原子离开平衡位置的位移. 再来看这些向量在群的操作下是怎样变换的, 操作  $\hat{E}$  使每一向量保持不变, 故  $\chi(\hat{E})=9$ . 操作  $\hat{C}_2(z)$  交换氢原子, 故两个氢原子对  $\chi(\hat{C}_2)$  的贡献等于零. 氧原子在此操作下  $z \rightarrow z, y \rightarrow -y, x \rightarrow -x$ , 则  $\chi(\hat{C}_2)=-1$ .  $\hat{\sigma}_v(yz)$  交换氢原子, 对于氧原子,  $z \rightarrow z, y \rightarrow y, x \rightarrow -x$ , 故  $\chi(\hat{\sigma}_v)=1$ . 对于每个原子的  $\hat{\sigma}_v(xz)$  操作,  $z \rightarrow z, y \rightarrow y, x \rightarrow -x$ , 则  $\chi(\hat{\sigma}_v)=3$ . 利用公式(4-38), 将可约表示分解为不可约表示, 得

$$\Gamma_m=3A_1+A_2+3B_1+2B_2$$

表 4-7  $C_{2v}$  群特征标表

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_x$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$	$R_y$ $xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$	$R_z$ $yz$
$\Gamma_m$	9	-1	3	1		

某些属于这些不可约表示的简正坐标代表平动和转动。因为代表平动的向量也按坐标  $x$ ,  $y$  和  $z$  同样方式发生变换，而代表转动的向量，其变换方式如表 4-7 中  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$  所示，故以这两种运动为其基的表示，则为

$$\Gamma_{t,r} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

由  $\Gamma_m$  减去  $\Gamma_{t,r}$ ，得

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + B_1$$

是以振动为基的表示，因此， $H_2O$  分子有三个简正模型，有三个不同振动的频率，其中与这些频率相联系的两个简正坐标属于完全对称表示  $A_1$ ，另一个则属于  $B_1$ ，当交换氢原子位置时，此简正坐标改变符号。与这些简正坐标相联系的振动形式，如图 4.30 的图解说明。

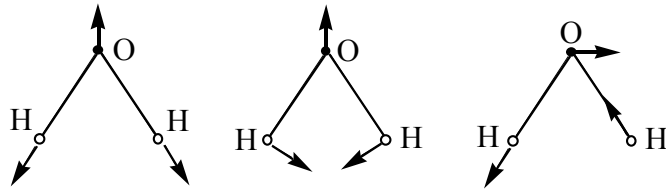


图 4.30  $H_2O$  分子的简正振动

## 4.10 直乘积表示、分支规则

### 4.10.1 直积表示

在化学键和分子力学理论中，常常碰到乘积波函数的处理问题，例如多粒子波函数、电子-一振动耦合和量子力学积分等等问题。这样，从群论角度提出了如何处理乘积波函数所对应的群表示的问题。

考虑两组波函数，一组波函数  $\{\psi_i \ i=1, 2, \dots, m\} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \\ \vdots \\ \psi_m \end{pmatrix}$

是群  $G$  的  $\Gamma_A$  表示的基函数，另一组波函数  $\{\phi_j \ j=1, 2, \dots, n\} = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_j \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix}$

构成群  $G$  的  $\Gamma_B$  表示的基函数，乘积波函数  $\psi_i \phi_j$ ，的集合  $\{\psi_i \phi_j, \ i=1, 2, \dots, m, \ j=1, 2, \dots, n\}$  也是群  $G$  新的表示的基函数，这样一种表示称作直积表示，记作  $\Gamma_A \times \Gamma_B$  直积表示往往是可约表示。知道了表示  $\Gamma_A$  和  $\Gamma_B$ ，如何求得直积表示  $\Gamma_A \times \Gamma_B$ ？可以证明：直积表示的特征标等于单个函数集合作为基表示的特征标的乘积。即，

$$\chi_A(\hat{R}) \chi_B(\hat{R}) = \chi_{A \times B}(\hat{R}) \quad (4-46)$$

这是一个极重要的定理。



表 4-8  $D_4$  群特征标表

$D_4$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_4$	$\hat{C}_2$	$2\hat{C}'_2$	$2\hat{C}''_2$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	1	-1
$B_2$	1	-1	1	-1	1
$E$	2	0	-2	0	0
$E \times B_2$	2	0	-2	0	0
$E \times E$	4	0	4	0	0

我们取  $D_4$  群为例，它的特征标表列于表 4-8。假如我们想寻找不可约表示  $E$  和  $B_2$  的直积表示  $E \times B_2$ ，应用如上定理和公式(4-46)，结果列于表 4-8 下部，它恰好是不可约表示  $E, E \times B_2 = E$ 。同样， $E \times E$  直积表示的特征标为 {4 0 4 0 0}，很清楚，这是可约表示，借助于应用公式(4-38)，我们发现

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

表 4-9  $D_4$  群直乘积表

	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$E$
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$	$E$
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$	$E$
$E$	$E$	$E$	$E$	$E$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$

$D_4$  群的直乘积表列于表 4-9。注意表示  $A_1$  只出现在表的对角线上，这对所有群直乘法表都是真实的。

#### 4.10.2 对称直积和反称直积

现在考虑两组函数  $\{\psi_i, i=1, 2, \dots, m\}$  和  $\{\phi_j, j=1, 2, \dots, m\}$  是全同的情况。乘积函数  $\{\psi_i \phi_j, i, j=1, 2, \dots, m\}$  的可约表示可以分解为两个较小维数的表示。一组是  $\psi_i \phi_j + \phi_j \psi_i$  型，另一组是  $\psi_i \phi_j - \phi_j \psi_i (i \neq j)$  型，第一组是对称乘积，因为交换电子坐标时，它不改变符号；第二组称为反对称直积，两电子坐标交换，它将改变符号。对称直积用符号  $[\chi^2](\hat{R})$  表示，而反对称直积记为  $\{\chi^2\}(\hat{R})$ 。容易证明：

$$[\chi^2](\hat{R}) = \frac{1}{2} \{[\chi(\hat{R})]^2 + \chi(\hat{R}^2)\} \quad (4-47)$$

$$\{\chi^2\}(\hat{R}) = \frac{1}{2} \{[\chi(\hat{R})]^2 - \chi(\hat{R}^2)\} \quad (4-48)$$

让我们讨论一个例子，考虑  $O$  群的  $T_2$  表示， $O$  群的特征标

表 4-10  $O$  群特征标表

$O$	$\hat{E}$	$6\hat{C}_4$	$3\hat{C}_2$	$8\hat{C}_3$	$6\hat{C}'_2$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	-1	1	1	-1
$E$	2	0	2	-1	0
$T_1$	3	1	-1	0	-1
$T_2$	3	-1	-1	0	1
$[\chi(\hat{R})]^2$	9	1	1	0	1
$\chi(\hat{R}^2)$	3	-1	3	0	3

$$\begin{array}{c|ccccc} [\chi^2](\hat{R}) & 6 & 0 & 2 & 0 & 2 \\ \{\chi^2\}(\hat{R}) & 3 & 1 & -1 & 0 & -1 \end{array}$$

表列于表 4-10.  $T_2$  特征标是

$$\begin{array}{ccccc} & \hat{E} & \hat{C}_4 & \hat{C}_2 & \hat{C}_3 & \hat{C}'_2 \\ T_2 & 3 & -1 & -1 & 0 & 1 \end{array}$$

于是

$$[\chi(\hat{R})]^2 = 9 \quad 1 \quad 1 \quad 0 \quad 1$$

进一步,  $\hat{E}^2 = \hat{E}$ ,  $(\hat{C}'_3)^2 = \hat{C}_3^2$ ,  $\hat{C}_2^2 = \hat{E}$ ,  $\hat{C}_4^2 = \hat{C}_2$ ,  $\hat{C}'_2{}^2 = \hat{E}$  于是

$$\chi(\hat{R}^2) = 3 \quad -1 \quad 3 \quad 0 \quad 3$$

利用对称直积和反称直积的公式(4-47), (4-48), 我们得到

$$\begin{array}{c} [\chi^2](\hat{R}) = 6 \quad 0 \quad 2 \quad 0 \quad 2 \\ \{\chi^2\}(\hat{R}) = 3 \quad 1 \quad -1 \quad 0 \quad -1 \end{array}$$

对称表示经分解成为不可约表示  $A_1$ ,  $E$  和  $T_2$ , 反称表示被发现是  $T_1$ . 如果我们也考虑自旋函数, 应用如上结果, 可以得到  $(t_2)^2$  电子组态能够产生  ${}^3T_1$ ,  ${}^1A_1$ ,  ${}^1E$  和  ${}^1T_2$  状态 (谱项). 这卜结果利用了总波函数对电子交换必须是反对称的.

#### 4.10.3 选择定则

直积计算对于分子积分的计算是特别重要的, 考虑积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$ , 波函数  $\psi_A$  和  $\psi_B$  分别是表示  $\Gamma_A$  和  $\Gamma_B$  的基函数, 物理量 (或算符  $\hat{Q}$ ) 属于群的表示  $\Gamma_Q$ . 只有在群的所有对称操作作用下积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$  保持不变, 积分才不为零. 这意味着直乘积  $\Gamma_A \times \Gamma_B \times \Gamma_Q$  必须至少包括一项完全不变项 (全对称表示), 积分才不为 0. 直

积  $\Gamma_A \times \Gamma_B \times \Gamma_Q$  一般是可约的, 可分解为 
$$\Gamma_A \times \Gamma_B \times \Gamma_Q = \sum_i a_i \Gamma_i \quad (4-49)$$

这里  $\Gamma_i$  是群的不可约表示, 如果在(4-49)展开式中包含全对称表示, 则积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$  才不为零. 在  $D_4$  群的直乘积表 4-9 中, 全对称表示只出现在表的对角线上, 这对所有群都成立, 因此, 积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$  不为零条件的另一种说法是: 只有  $\Gamma_Q$  等于直积  $\Gamma_A \times \Gamma_B$  某一项, 或者说  $\Gamma_A \times \Gamma_B$  包含  $\Gamma_Q$  的项, 积分才不为 0.

如果  $\hat{Q}$  等于分子的哈密顿  $\hat{H}$ , 我们知道它在分子的所有对称操作下保持不变, 因此, 从上述积分不为零条件可知, 只有  $\Gamma_A = \Gamma_B$ , 积分  $\int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau$  才不为零.

对于两个状态间光谱跃迁,  $\hat{Q}$  是一个跃迁矩算符, 它有几类型, 即对应于电的或磁的偶极矩, 多极矩或极化率张量的变化. 最普通的跃迁类型是电偶极矩允许跃迁, 此时  $\hat{Q} = \mu$ . 因此判断某一个跃迁是否电偶极矩跃迁允许的, 以及偏振采取什么形式的问题, 归结为积分  $\int \psi_A^* \mu \psi_B d\tau$  是否为零, 即积分  $\int \psi_A^* \mu_x \psi_B d\tau$ ,  $\int \psi_A^* \mu_y \psi_B d\tau$  和  $\int \psi_A^* \mu_z \psi_B d\tau$  何者不为 0. 电偶极矩  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  和  $\mu_z$  的对称性质分别和  $x$ ,  $y$ ,  $z$  相同, 根据如上判断积分  $\int \psi_A^* \hat{Q} \psi_B d\tau$  不为 0 的条件, 我们得到如下规则: 假若所研究的两个状态的表示直积是或包含一个  $x$ ,  $y$ , 或  $z$  分别所属的不可约表示, 则电偶极矩跃迁将被允许, 且具有  $x$ ,  $y$  或  $z$  偏振.

#### 4.10.4 分支规则

设  $\Gamma$  是分子对称群  $G$  的一个不可约表示. 如果考虑  $G$  的一个子群  $g$ , 那么, 一般说来,  $\Gamma$  将是  $g$  的可约表示, 如果用  $\Gamma_i$  来标记  $g$  的不可约表示, 于是可写为

$$\Gamma_Q = \sum_i a_i \Gamma_i \quad (4-50)$$

象(4-50)这样的关系式称为关于对称性缩减  $G \rightarrow g$  的分支规则.

考虑一个量子力学体系, 其 Hamilton  $\hat{H}_0$  在群  $G$  的变换下是不变的, 能级是按照  $G$  的不可约表示束分类的. 现在如果用一个微扰项  $\lambda \hat{H}_1$  于体系, 该体系但在  $G$  的一个子群  $g$  的变换下是不变的, 那么具有 Hamilton

$\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$ , 微扰体系的能级应该是按照子群  $g$  的不可约表示来分类. 如果非微扰体系的一个给定能级相当于群  $G$  的不可约表示  $\Gamma$ , 并且如果  $\Gamma$  作为子群  $g$  的一个表示是可约的, 那么很明显, 微扰的作用是部分地或全部地解除非微扰能级的简并. 分支规则使我们能够预示当体系加入微扰后能级的分裂.

表 4-11  $D_4$  和  $O$  的相应的对称操作

$D_4$ 的对称操作	$O$ 的对称操作
$\hat{E}$	$\hat{E}$
$\hat{C}_4(z)$	$\hat{C}_4(z)$
$\hat{C}_4^2(z)$	$\hat{C}_2(z)$
$\hat{C}_2(z)$	$\hat{C}_2(z)$
$\hat{C}_2'$	$\hat{C}_2'$

现以一个四方微扰项对八面体络合物的作用为例. 对称性是  $O$  群降低到  $D_4$  群,  $O \rightarrow D_4$ .  $O \rightarrow D_4$  的缩减的分支规则可按下述方法找到. 首先建立示于表 4-11 的对应关系. 利用  $O$  群的特征标表, 现在可写下  $O$  的不可约表示的特征标作为  $D_4$  的表示, 这列于表 4-12. 最后我们用  $D_4$  的特征标表和(4-38)式, 得到分支规则如表 4-13 所示.

我们可以用表 4-13 获得一个在八面体对称性中加上四方畸变时  $d$  轨道的分裂的能级简图, 其结果示于图 4.31.

表 4-12  $O$  的不可约表示作为  $D_4$  的表示

$D_4$	$\hat{E}$	$\hat{C}_4^2$	$2\hat{C}_4$	$2\hat{C}_2$	$2\hat{C}_2'$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	1	-1
$E$	2	2	0	2	0
$T_1$	3	-1	1	-1	-1
$T_2$	3	-1	-1	-1	1

表 4-13  $O \rightarrow D_4$  的分支规则

$$\begin{aligned}
 A_1 &= A_1 \\
 A_2 &= A_2 \\
 E &= A_1 + B_1 \\
 T_1 &= A_2 + E \\
 T_2 &= B_2 + E
 \end{aligned}$$

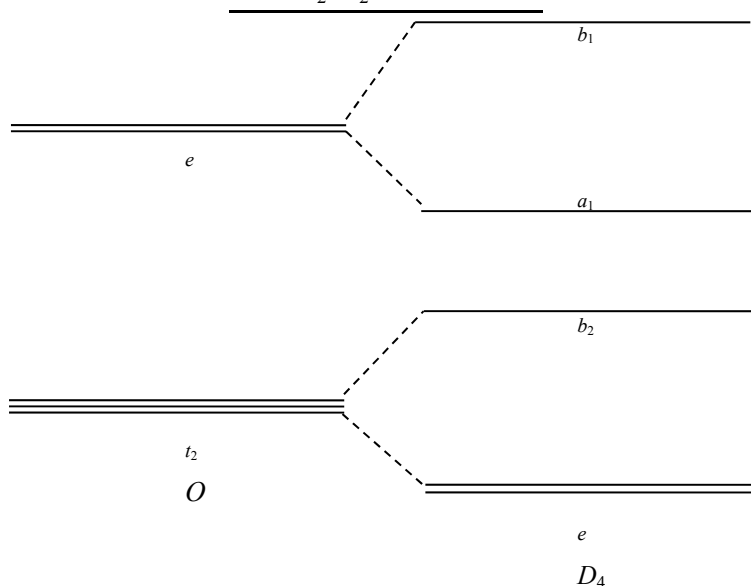


图 4.31

## 习题

1. 分别给出下列分子的全部对称元素: (a)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (b)  $\text{NH}_3$ ; (c)  $\text{CHF}_3$ ; (d)  $\text{HOCl}$ ; (e) 1,3,5-三氯苯; (f)  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ; (g)  $\text{CHFClBr}$ 。
2. 对于  $\text{SF}_6$ , 下列成对的操作哪些可对易:
  - (a)  $\hat{C}_4(z)$ ,  $\hat{\sigma}_h$ ; (b)  $\hat{C}_4(z)$ ,  $\hat{\sigma}(yz)$ ; (c)  $\hat{C}_2(z)$ ,  $\hat{C}_2(x)$ ; (d)  $\hat{\sigma}_h$ ,  $\hat{\sigma}(yz)$ ; (e)  $\hat{i}$ ,  $\hat{\sigma}_h$ 。
3. (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$  有一  $S_n$  轴吗? (b) 它是光学活性的吗? 解释之。
4. (a) 哪些点群的分子有偶极矩? (b) 哪些点群的分子有光学活性?
5. (a) 存在  $S_n$  轴时,  $n$  是何值时意味着分子存在对称面? (b) 存在  $S_n$  轴时,  $n$  是何值时意味着分子存在对称中心? (c)  $D_{nd}$  群有一  $S_{2n}$  轴,  $n$  是何值时有一对称中心?
6. 分别给出下列分子的所属的点群:
  - (a)  $\text{CH}_4$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{F}$ ; (c)  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ; (d)  $\text{CHF}_3$ ; (e)  $\text{SF}_6$ ; (f)  $\text{SF}_5\text{Br}$ ; (g) 反式- $\text{SF}_4\text{Br}_2$ ; (h)  $\text{CDH}_3$ 。
7. 给出下列各分子的点群:
  - (a)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ; (b)  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ; (c)  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ; (d) 顺式- $\text{CHF}=\text{CHF}$ ; (e) 反式- $\text{CHF}=\text{CHF}$ 。
8. 给出下列各分子的点群:
  - (a) 苯; (b) 氟苯; (c) 邻-二氟苯; (d) 间-二氟苯; (e) 对-二苯;
  - (f) 1, 3, 5-三氟苯; (g) 1, 4-二氟-2, 5 二溴苯; (h) 萘; (i) 2-氟萘。
9. 给出下列各分子的点群:
  - (a)  $\text{HCN}$ ; (b)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{CO}_2$ ; (d)  $\text{CO}$ ; (e)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; (f)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (g)  $\text{ND}_3$ ;
  - (h)  $\text{OCS}$ ; (i)  $\text{P}_4$ ; (j)  $\text{PCl}_3$ ; (k)  $\text{PCl}_5$ ; (l)  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}^{2-}$ ; (m)  $\text{UF}_6$ ; (n)  $\text{Ar}$ 。
10. 给出下列者的点群:
  - (a)  $\text{FeF}_6^{3-}$ ; (b)  $\text{IF}_5$ ; (c)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ; (d) 立方烷  $\text{C}_8\text{H}_8$ ;
  - (e)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ ; (f)  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; (g)  $\text{XeF}_4$ ; (h)  $\text{F}_2\text{O}$ ; (i) 螺旋状戊烷。
11. 二茂铁  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$  结构是一个铁原子夹心式地位于两个平行的正五边形中间。对于重迭式构象, 两个五边形的顶角排成一线; 对于参差式构象, 一个五边形相对于另外一个转动了  $2\pi/10$  弧度。电子衍射的结果指出气相平衡构象是重迭式, 环的内旋转有非常低的势垒。(a) 重迭式二茂铁和(b) 参差式二茂铁各是什么点群?
12. 三乙二胺钴(III) 络离子是什么点群? (每个  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  基占据八面体配位空间的两个相邻的位置。)
13. 在加、减、乘、除算术运算中, 哪一种是可以结合的?
14. 下面的集合何者是群? (a) 除零以外的全部有理数, 结合规则是乘法。(b)  $1, 0, -1$ , 结合规则是加法。(c)  $1, 0, -1$ , 结合规则是乘法。(d)  $1, -1, i, -i$ , 结合规则是乘法。
15. 令  $A$  和  $B$  是群的元素, 试证明:  $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$ 。
16. 给出如下每个群的阶: (a)  $C_1$ ; (b)  $C_{40}$ ; (c)  $D_{40}$ ; (d)  $S_{40}$ 。
17. 试给出下列各群的乘法表: (a)  $C_1$ ; (b)  $C_{2h}$ ; (c)  $D_3$ 。哪一个是阿贝尔群?
18. 请问, (a)  $D_2$ ; (b)  $C_3$ ; (c)  $S_4$  点群有哪些子群?
19. 点群  $C_2$  和  $D_2$  是同构的吗? 请论证你的答案。
20. (a) 写出描写  $D_2$  群对称操作对点  $(x, y, z)$  作用的  $3 \times 3$  矩阵。将此表示约化为不可约表示的直接和。(b) 写出  $C_4$  群对称操作对应的  $3 \times 3$  矩阵, 并将此表示表达为一些不可约表示的直接和。
21. 试求具有如下阶和类数的群的不可约表示的维数:
  - (a) 12 阶, 4 类; (b) 24 阶, 5 类; (c) 32 阶, 11 类(有两种可能的答案)。
22. 下面给出某些可约表示的特征标值, 试将每个表示写成不可约表示的直接和。
 

(a) $C_{2v}$ 群	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
	5	-3	3	-1

(b) $C_{3v}$ 群	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
	292	-119	8
(c) $C_3$ 群	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$
	4	1	1

23. 求  $C_3$  群的  $13A_1 \oplus 46A_2 \oplus 287E$  表示的  $\chi(\hat{C}_3^2)$ 。

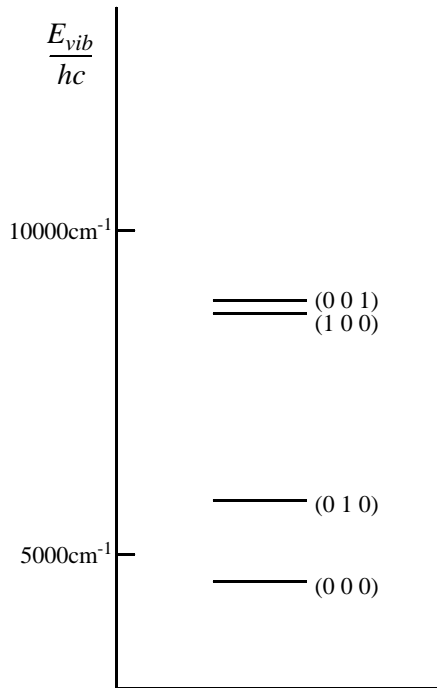


图 4.32  $H_2O$  的振动能级

\*24. 对于以下各分子, 求用于最小基集合 SCF-MO 计算的  $\Gamma_{AO}$  的特征标。然后将  $\Gamma_{AO}$  约化, 从而求出最低分子轨道的对称类。(按所示选择坐标轴)。(a) 乙烯 ( $x$  轴垂直于分子的平面,  $z$  轴通过碳原子); (b)  $NH_3$  (c)  $CH_4$  ( $x, y$  和  $z$  轴与  $S_4$  轴重合); (d) 萘 ( $x$  轴垂直于分子平面,  $z$  轴通过碳 9 和碳 10); (e)  $C_2H_6$ ; (f) 立方烷  $C_8H_8$  ( $x, y$  和  $z$  轴与  $C_4$  重合); (g) 乙炔。

\*25 试求习题 4.24 中各分子的对称轨道 (群轨道)。

\*26 对于习题 4.24 中的每个分子, 求  $\Gamma_{3N}$  的特征标, 然后求出  $3N-6$  个简正方式的对称类。指出每个分子有多少个不同的振动频率。

27 请将下面每个直积写成不可约表示的和: (a)  $C_{3v}$  群的  $A_2 \otimes E$ ; (b)  $T_d$  群的  $T_1 \otimes E$ ; (c)  $C_{3v}$  群的  $E \otimes E \otimes E$ ; (d)  $D_{3h}$  群的  $E' \otimes E'$ ; (e)  $D_{3h}$  群的  $[E' \otimes E']$ ; (f)  $C_3$  群的  $E \otimes E^*(E_1 \otimes E_2)$ 。

28. 请求出以下组态的电子光谱项: (a) 水的  $(3a_1)(1b_1)^2(4a_1)$  组态; (b) 水的  $(3a_1)^2(1b_1)(2b_2)$  组态; (c)  $H_2O^+$  的最低组态; (d) 乙烯的最低激发组态; (e) 反式-1, 3-丁二烯的最低的激发组态。

29. 对习题 4.24 中的各分子点群, 求函数  $x^2, xy, xz, y^2, yz, z^2$  所属的对称类。

30.  $H_2O$  分子振动能级如图 4.32 所示, 振动能级用符号  $(\nu_1\nu_2\nu_3)$  表示。试指出  $H_2O$  分子中各振动能级之间可能出现哪些红外光谱跃迁。