第一章　分子的对称性与群论基础

本章主要内容：

对称元素和对称操作

群的基本知识

分子点群

对称操作的矩阵表示

群表示及其性质

不可约表示的性质

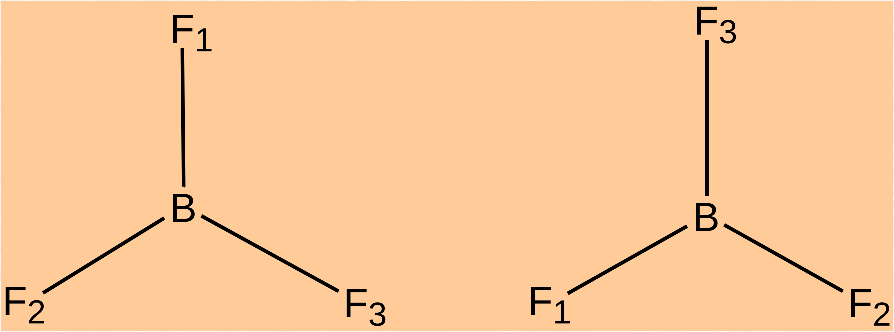
群论与量子力学

§2.1 对称元素和对称操作

一、 对称元素和对称操作

1、 定义

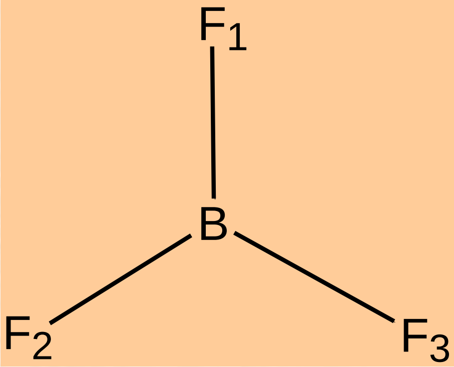
对称操作：指对物体(分子)施加这样的变换，其最后位置与最初位置是物理上不可分辨的，同时物体中各对点的距离保持不变。



对称元素:与一定的对称操作相联系的几何元素(对称轴、对称面、对称中心）。

2、对称元素和对称操作的类型

(1) 旋转轴与旋转(真转轴与真转动)
n-fold axis of symmetry



n 次真转轴 ： C_n， 转角 为 $\alpha = \frac{2\pi}{n}$

n 次真转动 ：$\hat{C}_n$

例如BF_3有1个三重轴、3个二重对称轴（B—F键）

$$120^\circ \quad --- \quad \hat{C}_3$$
$$240^\circ \quad --- \quad \hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^2$$
$$360^\circ \quad --- \quad \hat{C}_3\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^3 = \hat{E}$$

$$\hat{C}_n^m\hat{C}_n^k = \hat{C}_n^{m+k}$$
$$\hat{C}_n^m\hat{C}_n^k = \hat{C}_n^k\hat{C}_n^m$$

$$C_n : \hat{C}_n^1 = \hat{C}_n, \ \hat{C}_n^2, \ \hat{C}_n^3, \ \ldots\ldots, \ \hat{C}_n^n = \hat{E}$$

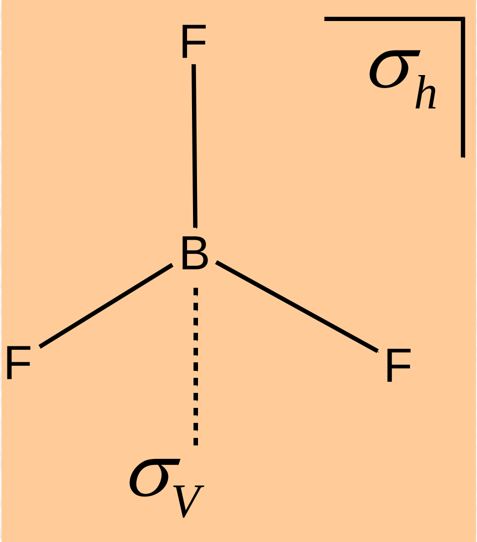
主旋转轴：阶次最高的旋转轴。

(2) 对称面和反映操作(plane of symmetry)

$$\sigma\begin{cases}\sigma_V(\sigma_d) \\ \sigma_h\end{cases}$$

vertical(dihedral)　包含主轴

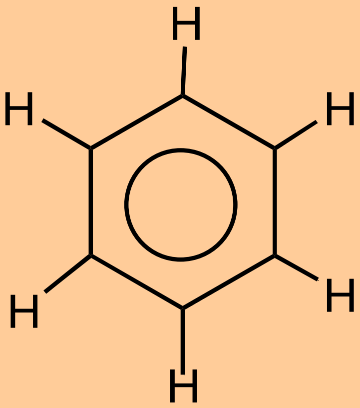
horizontal　垂直于主轴

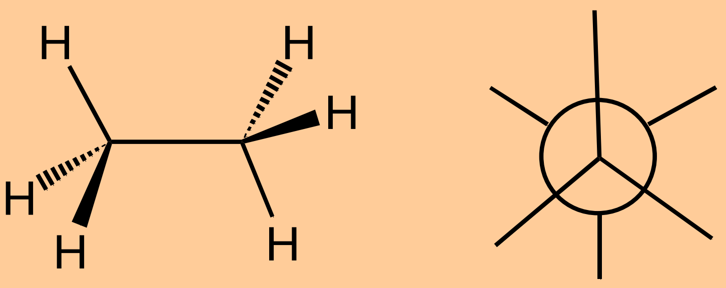


$$\sigma:\quad \hat{\sigma}\quad,\quad \hat{\sigma}\hat{\sigma}=\hat{E}$$

(3) 对称中心与反演操作(center of symmetry)

$$(x, y, z) \xrightarrow{\hat{i}} (-x, -y, -z)$$



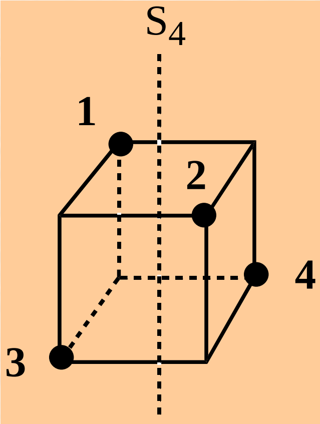


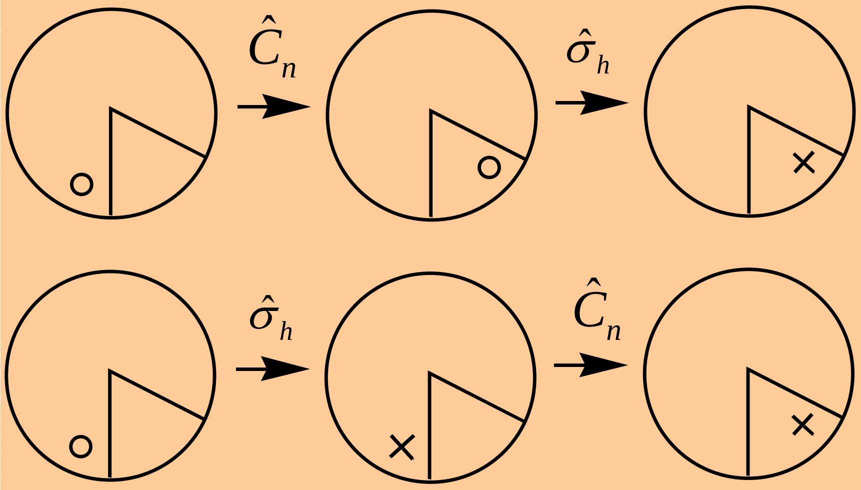
$$i: \quad \hat{i} \quad , \quad \hat{i}\hat{i} = \hat{E}$$

(4)象转轴与象转动(非真转轴与非真转动)
Rotation-reflection axis of symmetry

n 次象转轴 ： S_n

n 次象转动 ： $\hat{S}_n \quad (=\hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h)$





$$\hat{S}_1 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_1 = \hat{\sigma}$$

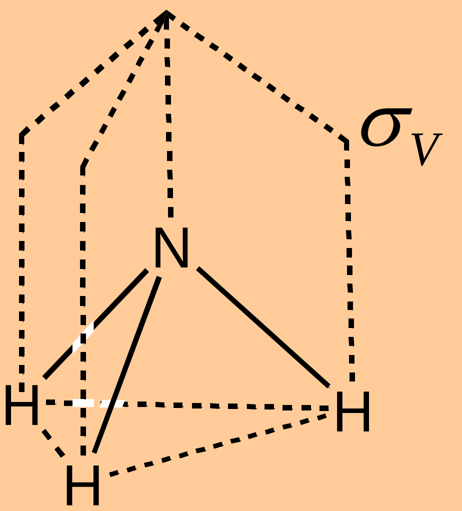
$$\hat{S}_2 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_2 = \hat{i}$$

n 为奇数: $S_n : \hat{S}_n,\ \hat{S}_n^2 = \hat{C}_n^2,\ \ldots.\ ,\ \hat{S}_n^n = \hat{\sigma}_h,\ \ldots.,\ \hat{S}_n^{2n} = \hat{E}$

n 为偶数: $S_n : \hat{S}_n,\ \hat{S}_n^2 = \hat{C}_n^2,\ \ldots.\ ,\hat{S}_n^n = \hat{E}$

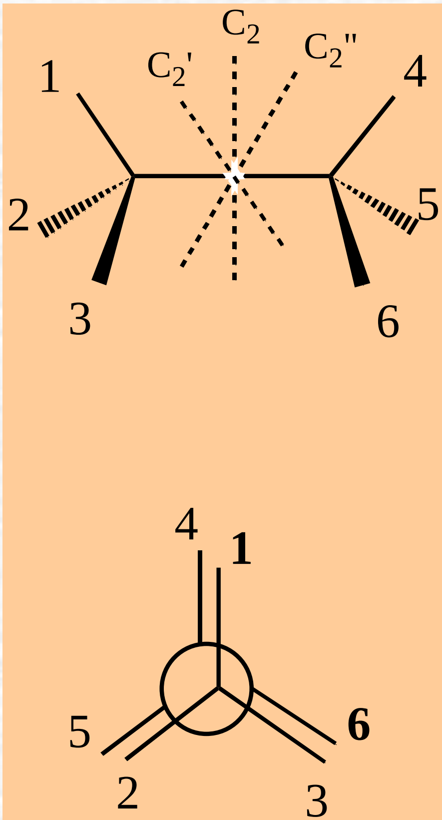
二、例子

1、NH_3 分子



对称元素	对称操作
C_3	$\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2$, $\hat{C}_3^3 = \hat{E}$
σ_V	$\hat{\sigma}_V$
σ_V'	$\hat{\sigma}_V'$
σ_V''	$\hat{\sigma}_V''$

2、重叠式乙烷



对称元素	对称操作
C_3	$\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2$, $\hat{C}_3^3 = \hat{E}$
σ_h	$\hat{\sigma}_h$
C_2, C_2', C_2''	$\hat{C}_2, \hat{C}_2', \hat{C}_2''$
$\sigma_V, \sigma_V', \sigma_V''$	$\hat{\sigma}_V, \hat{\sigma}_V', \hat{\sigma}_V''$
$S_3\,(C_3)$	$\hat{S}_3$, $\hat{S}_3^5$

三、对称操作的乘积

1、定义

$\hat{R}_2\hat{R}_1$ 从右到左、依次进行。

2、可交换的乘积

（1）同轴的转动。

（2）转轴相互垂直的的两个 C_2 转动。

（3）转动与反映面垂直于转轴的反映。

（4）反映面相互垂直的两个反映。

（5 ）C_2 转动与反映面包含C_2转轴的反映。

（6）反演、恒等操作与任何对称操作。

四、几个关系

（1）若存在 C_n 转轴和一个垂直于该轴的 C_2 转轴，则必存在 n 个垂直于该 Cn 轴的 C2 转轴。

（2）若存在 C_n 转轴和一个包含它的反映面，则必存在 n 个包含 C_n 转轴的反映面。

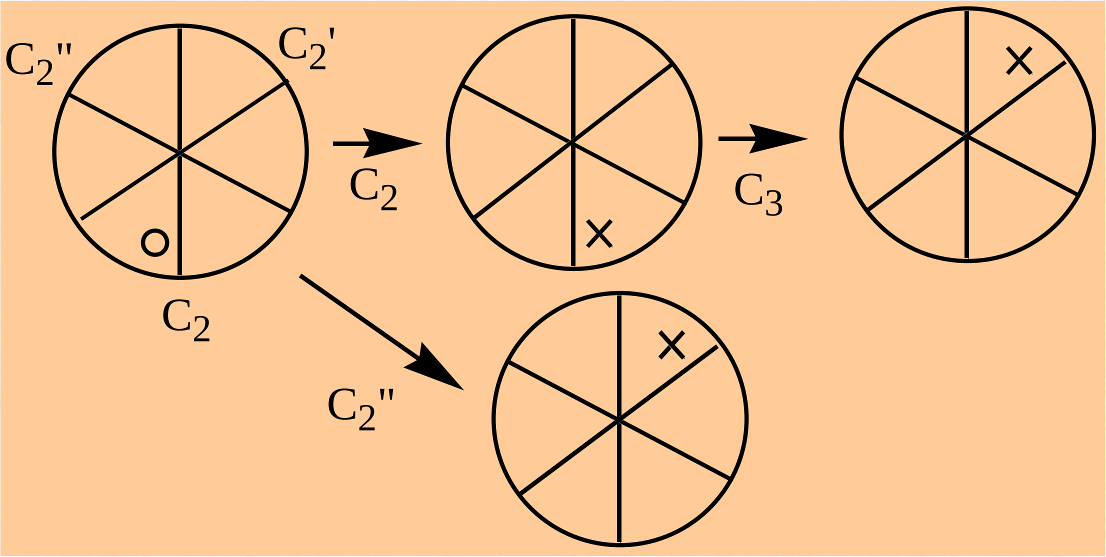
（3）若存在一个偶数阶的真转轴和一个垂直于该转轴的反映面，则必存在反演中心。

（4）若存在两个相交的反映面，则其交线必为一真转轴。
（反映面相交的两个反映，其乘积是绕交线的转动。）

（5）两个真转动的乘积必定是一个真转动。

说　明

I、若存在 C_n 转轴和一个垂直于该轴的 C_2 转轴，则必存在 n 个垂直于该 C_n 轴的 C_2 转轴。

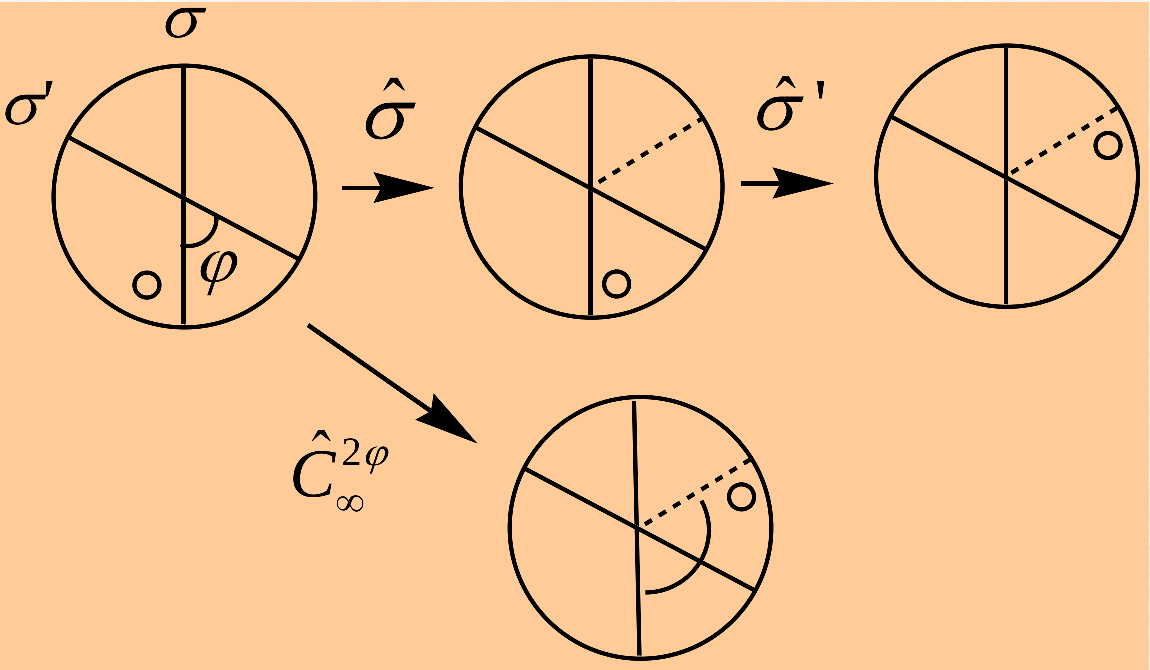


$$\hat{C}_3\hat{C}_2=\hat{C}_2''$$

$$\hat{C}_3^2\hat{C}_2=\hat{C}_2'$$

II、反映面相交的两个反映，其乘积是绕交线的转动。

$$\hat{\sigma}'\hat{\sigma}=\hat{C}_{\infty}^{2\varphi}$$



§ 2.2　群的基本知识

一、 定义

考虑一组元素的集合G{A，B，C，D，E，...},元素之间可以定义结合规则（“乘法”）,若满足以下条件,则称该组元素的集合构成一个群:

(1)封闭性

若A和B是该集合的任意两个元素，则它们的积AB也一定是该集合的元素。

(2)结合性

结合规则满足结合律： $(AB)C=A(BC)$

(3）恒等元素

该集合必须含有一个元素 E，对于该集合中的任何元素 A，都有：

$AE=EA=A$

(4）逆元素

对于该集合的任何元素 A，一定有一个逆元素A^{-1}，它也是该集合的一个元素，使得：$AA^{-1}= A^{-1}A = E$ 。

* 群元素:数、矩阵、对称操作、算符

* 阶：群元素的数目

* “乘法”：元素间的某种结合规则，须满足结合律。

* 乘积元素的逆：$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$

$$(B^{-1}A^{-1})(AB) = B^{-1}(A^{-1}A)B = E$$

* 交换群：

如果所有的群元素间的乘法全都对易 (即 AB=BA，AC=CA, ….)，则称为阿贝尔群(Abelian群)或交换群。

* 交换群的一个特例是循环群（群的所有元素可由某个元素的自身乘积产生）。

例如：C_3群： $\hat{C}_3, \ \hat{C}_3^2, \ \hat{C}_3^3 = \hat{E}$

二、群的例子

1、全部正、负整数及零的集合,结合规则是数的加法。

说明 ：(1)结合性 ：数的加法具有结合性

(2)封闭性：整数的加和仍为整数

(3）恒等元素： 0

(4）逆元素：相反数 （1 与 -1，2 与 -2，…..）

2、 数组：$G = \{+1, -1, i, -i\}$ ，结合规则是数的乘法。

说明 ： (1) 结合性 ：满足

(2) 封闭性：满足

(3) 恒等元素： +1

(4) 逆元素：

$(i)^{-1} = -i$ ，$(-1)^{-1} = -1$

故： 数组 $G = \{+1, -1, i, -i\}$ 构成四阶群

同理：

数组 $G = \{+1, -1\}$ 构成二阶群

$G = \{+1\}$ 构成一阶群

3、 分子全部对称操作的集合构成一个群 ----- 分子点群

（1）封闭性： 若 $\hat{R}_1,\ \hat{R}_2$ 是分子的对称操作，

则 $\hat{R}_2\hat{R}_1$ 必是分子的对称操作。

（2）单位元：恒等操作 $\hat{E}$

（3）逆元素：逆操作

$$(\hat{\sigma})^{-1}=\hat{\sigma},\ \ (\hat{C}_n)^{-1}=\hat{C}_n^{n-1},\ ....$$

（4）结合律： $(\hat{R}_3\hat{R}_2)\hat{R}_1=\hat{R}_3(\hat{R}_2\hat{R}_1)$

例：NH_3分子 --- C_{3V} 群（6阶） $\left\{\hat{E},\ \hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2,\ \hat{\sigma}_V,\ \hat{\sigma}_V',\ \hat{\sigma}_V''\right\}$

三、群乘法表

将群元素间的乘法关系按一定顺序列成表格，称群的乘法表（群表）。
群的全部重要性质都包含在它的乘法表中 。

G	E	A	B	C	…
E	E	A	B	C	
A	A	AA	AB	AC	
B	B	BA	BB	BC	
C	C	CA	CB	CC	
…					

C3V 群 的乘法表

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

定理1（重排定理）：群的元素在乘法表的每一行或每一列必出现且只出现一次。

证明（反证法）：

假定群的元素 D 在乘法表的某一行出现两次，例如：

$$AB = D \ , \quad AC=D$$

则有： $A^{-1}AB=A^{-1}D \ , \quad A^{-1}AC=A^{-1}D$

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

即： $B = A^{-1}D \ , \quad C = A^{-1}D$

不合，故原命题成立。

四、子群、类

1、子群

定义：若一个群的子集合按照与原群相同的结合规则（乘法）构成一个群，则称该子集合形成原群的子群。

平凡子群：（1）群 G 本身、（2）由单位元构成的一阶群。
真子群：　平凡子群以外的其他子群。

定理2：子群的阶必是母群阶的整数因子。

例：C_{3V} 群（6阶）　$\left\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_V, \hat{\sigma}_V', \hat{\sigma}_V''\right\}$

子群：C3 群（3阶）　$\left\{\hat{E}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2\right\}$

Cs 群（2阶）　$\left\{\hat{E}, \hat{\sigma}_V\right\}$　$\left\{\hat{E}, \hat{\sigma}_V'\right\}$　$\left\{\hat{E}, \hat{\sigma}_V''\right\}$

2、共轭与类

定义：如果群中的元素 P 和 Q 满足关系：

$$P = X^{-1}QX$$

其中X也是此群的元素，则称 P 是 Q 的共轭变换，或称 P 与 Q 共轭。

若上式左乘 X，并右乘 X^{-1}，则：

$$Q = XPX^{-1}$$

令：$X^{-1}=Y$，显然 Y 也是该群的一个元素，则：

$$Q = Y^{-1}PY$$

∴ 若P与Q共轭，则 P 与 Q 相互共轭。

定理3（共轭关系的可传递性）：若群的元素 A 与 B共轭，B 与 C共轭，则A 与 C 共轭。

证明： $B = X^{-1}AX$ ， $C = Y^{-1}BY$

则： $C = Y^{-1}BY$

$= Y^{-1}(X^{-1}AX)Y$

$= (XY)^{-1}A\,(XY) = Z^{-1}AZ$ （证毕）

由定理3，相互共轭的群元素组成一个封闭的子集合，称为一个类（共轭类）。

从而可以把一个群的元素按共轭类划分，不同的类没有共同元素。

如果群的某个元素与其他元素的乘积都可交换，则该元素自成一类（不与其他元素共轭）。

若： $PA = AP$， $PB = BP$，… …

必有： $A^{-1}PA = P$， $B^{-1}PB = P$，… …

即：元素 P 不与其他元素共轭。

对于分子点群：

恒等操作自成一类；

反演操作自成一类。

互换群的每个元素都自成一类。

三、同构与同态

1、同构

定义：若群G与群H的元素一一对应，且群G的元素的乘积对应于群H的相应元素的乘积，则称群G与群H同构。

群G与群H同构，则两者的阶相同，且乘法表相同。

群G：　….,　A_i ,　…,　A_j , …., $A_iA_j = A_k$, ….

群H：　….,　B_i ,　…,　B_j , …., $B_iB_j = B_k$, ….

示　　例

（1） CS 群

C_S	E	σ
E	E	σ
σ	σ	E

（2） Ci 群

C_i	E	i
E	E	i
i	i	E

CS与Ci 同构：元素一一对应，“乘积对应乘积”：

$E - E$, $\sigma - i$, $\sigma\sigma$ - ii , $E\sigma$ - Ei

（3） 群 G = { 1, -1}

G	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1

所有二阶群都是同构的，所有三阶群也都是同构的。

2、同态

定义：考虑群G与群H，若G的一组元素对应与H的一个元素，且群G的元素的乘积对应于群H的相应元素的乘积，则称群H 是群G的一个同态映像。

群G：　….,　$\{A_{ik}\}$，　…, $\{A_{jl}\}$, …., $\{A_{ik}A_{jl}\}$, ….

群H：　….,　B_i，　…,　B_j，　….,　B_iB_j，….

* 同态的群，其群元素的乘法关系相同。

* 若两个同态的群的阶相同，则两者同构。

示　　例

（1） 群 G = { *1, -1, i, -i* }

G	*1*	*-1*	*i*	*-i*
1	*1*	*-1*	*i*	*-i*
-1	*-1*	*1*	*-i*	*i*
i	*i*	*-i*	*-1*	*1*
-i	*-i*	*i*	*1*	*-1*

	1	*1*	*-1*	*-1*
1	*1*	*1*	*-1*	*-1*
1	*1*	*1*	*-1*	*-1*
-1	*-1*	*-1*	*1*	*1*
-1	*-1*	*-1*	*1*	*1*

（2） 群 H = { *1, -1*}

H	*1*	*-1*
1	*1*	*-1*
-1	*-1*	*1*

群 H 是群G的一个同态映像：

G元素 {1, -1} 对应 H 的 {1} 、{ i, -i } 对应 H的 {-1}, 且 “乘积对应乘积”。

*** 由数 { 1 } 构成的一阶群（按数的乘法），是任何群的同态映像。**

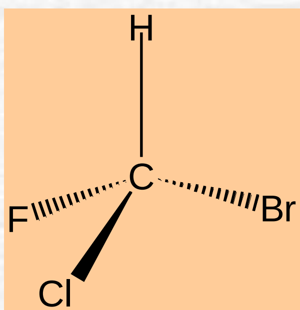
§ 2.3 分子点群

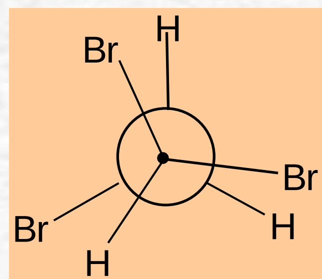
一、 无轴群

1、 C_1 点群

-------- 无对称元素

仅有对称操作： $\hat{E}$



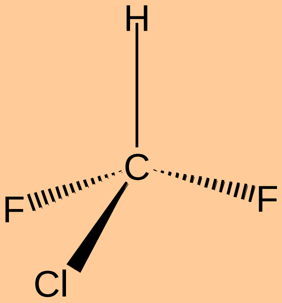


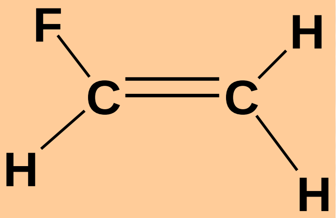
$Br_2HC—CH_2Br$

2、C_s 点群

------ 仅有一个对称面

对称操作: $\hat{E}$，$\hat{\sigma}$

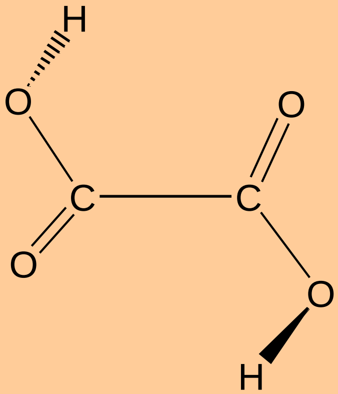




3 、C_i 点群

----- 仅有一个对称中心

对称操作: $\hat{E}$，$\hat{i}$

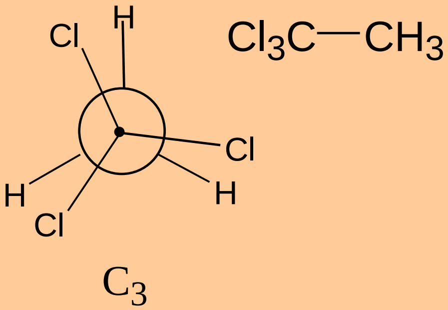


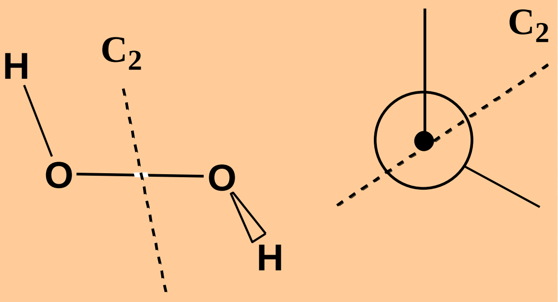
二、单轴群

1、C_n 点群

----- 仅有一个C_n 轴

对称操作（n个）：$\hat{E},\ \hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2,\cdots,\ \hat{C}_n^{n-1}$



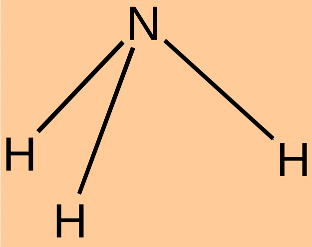


2、C_{nV} 点群

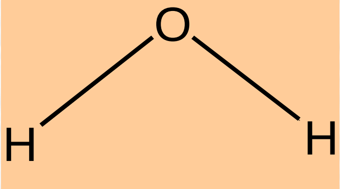
----- 有一个 C_n 轴和n个包含该轴的对称面

对称操作（2n个）：

$$\hat{E},\ \hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2, \cdots,\ \hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{\sigma}_V(\hat{\sigma}_d)$$



C_{3V}



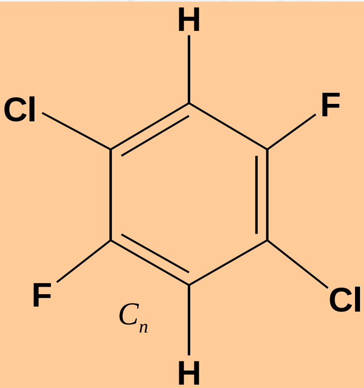
C_{2V}

3、C_{nh} 点群

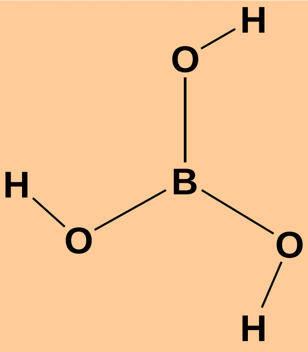
----- 有一个 C_n 轴和垂直于该轴的对称面

对称操作（2n个）：

$$\hat{E},\ \hat{C}_n^1,\ \hat{C}_n^2,\ \cdots,\ \hat{C}_n^{n-1},\ \hat{\sigma}_h,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^1,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^2,\ \cdots,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^{n-1}$$



C_{2h}



C_{3h}

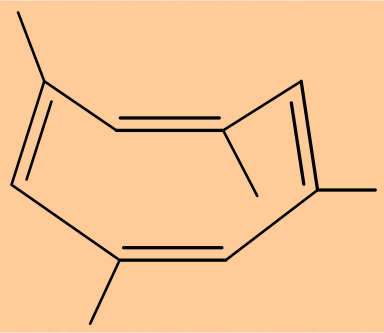
4、S_{2n} 点群

----- 仅有一个 S_{2n} 轴

对称操作（2n个）：

$$\hat{E},\ \hat{S}_{2n},\ \hat{S}_{2n}^{2},\cdots,\ \hat{S}_{2n}^{2n-1}$$

（2n阶循环群）：



S_4

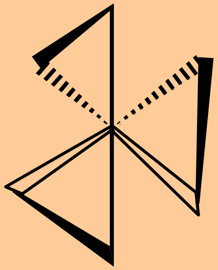
三、双面群

1、D_n 点群

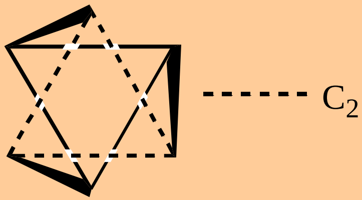
----- 有一个 C_n 轴和 n 个垂直于该轴的 C_2 轴

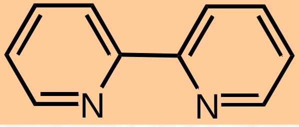
对称操作（2n个）：

$$\hat{E},\ \hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2,\cdots,\ \hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{C}_2'$$



D3



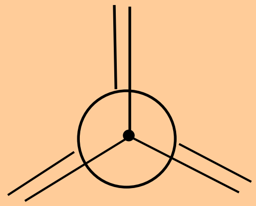


2、D_{nh} 点群

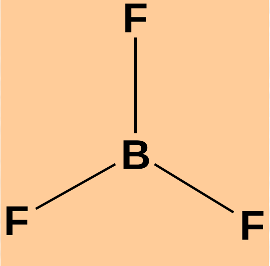
----- 有一个 C_n 轴、n个垂直于该轴的 C_2 轴 和一个垂直于主轴的对称面 和n 个包含该轴的对称面

对称操作（4n个）：

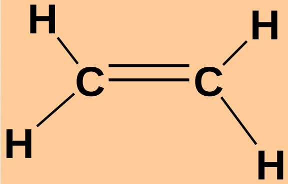
$$\{\ \hat{E},\ \hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2,\cdots,\ \hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{C}_2',\ \hat{\sigma}_h,\hat{\sigma}_h\hat{C}_n,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^2,\cdots,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{\sigma}_d(\hat{\sigma}_V)\ \}$$



D3h



D3h



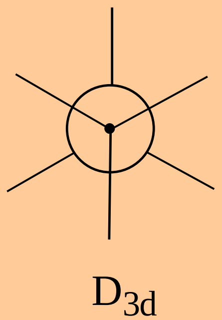
D2h

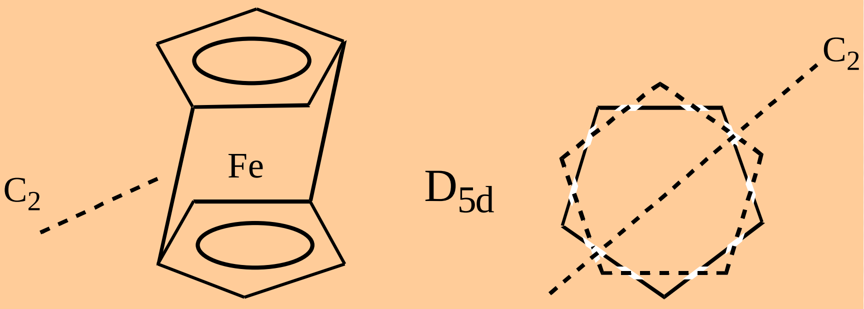
3、D_{nd} 点群

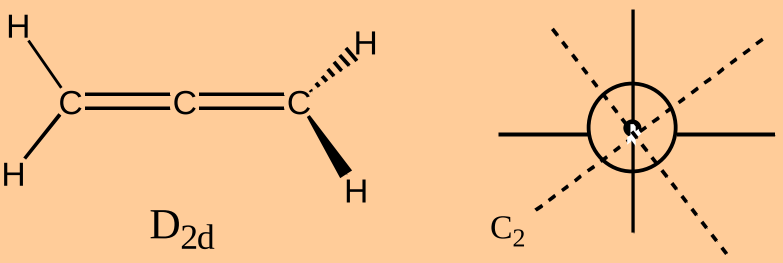
----- 有一个 C_n 轴、n个垂直于该轴的 C_2 轴和n个包含该轴的对称面

对称操作（4n个）：

$$\left\{ \hat{E},\ \hat{C}_n,\ \hat{C}_n^2, \cdots,\ \hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{C}_2{}',\ \hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}_h\hat{C}_n,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^2, \cdots,\ \hat{\sigma}_h\hat{C}_n^{n-1},\ n\hat{\sigma}_d(\hat{\sigma}_V) \right\}$$







四、线型分子

1、$C_{\infty V}$ 点群

----- 有一个 C_∞ 轴和无穷个包含该轴的对称面

对称操作: $\hat{E},\ \hat{C}_\infty^\varphi,\ \cdots,\ \infty\hat{\sigma}_V$

$HF,\cdots \qquad HCN,\cdots$

2、$D_{\infty h}$ 点群

----- 有一个 C_∞ 轴、无穷个包含和垂直该轴的对称面（对称中心）

对称操作: $\hat{E},\ \hat{C}_\infty^\varphi,\ \cdots,\ \infty\hat{\sigma}_V,\hat{i},\hat{S}_\infty^\varphi,\ \cdots,\ \infty\hat{C}_2'$

$O_2,\cdots \qquad CO_2,\ C_2H_2\ \cdots$

五、立方群

具有多于一个高次轴(Cn，n>2)的群，对应于凸正 多面体。

4个 C_3 轴
3个 C_2 轴

$$\left\{\begin{array}{l} T \\ T_h \quad (i) \\ T_d \quad (6\sigma_d) \end{array}\right.$$

正四面体

3个 C_4 轴
4个 C_3 轴
6个 C_2 轴

$$\left\{\begin{array}{l} O \\ \\ O_h \quad (i) \end{array}\right.$$

正八面体
正六面体

6个 C_5 轴
10个 C_3 轴
15个 C_2 轴

$$\left\{\begin{array}{l} I \\ \\ I_h \quad (i) \end{array}\right.$$

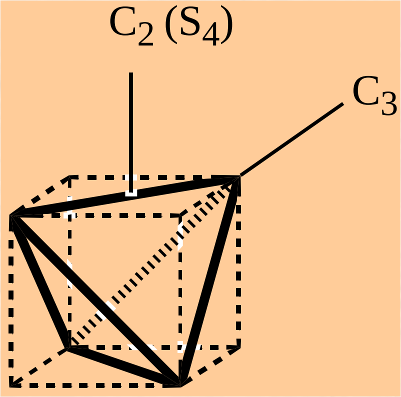
正二十面体
正十二面体

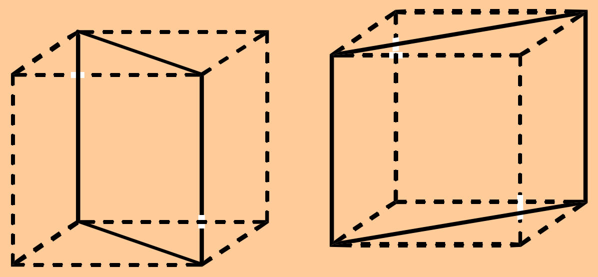
1、T_d 点群

对称元素：4个 C_3 轴(顶点和相对面心), 3个 C_2 (S_4)轴(相对棱心), 有6个 对称面.

24个对称操作, 分为5个共轭类:

$$\{\hat{E}\},\quad 3\{\hat{C}_2\},\quad 4\{\hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2\},\quad 6\{\hat{\sigma}_d\},\quad 3\{\hat{S}_4,\ \hat{S}_4^3\}$$





CCl_4, NH_4^+, MnO_4^-, $Si(CH_3)_4$, $C(CH_3)_4$

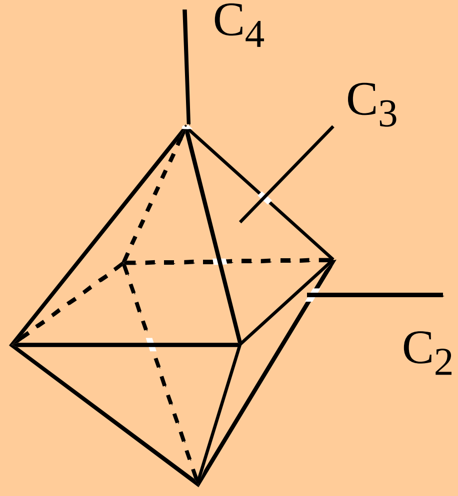
2、O_h 点群

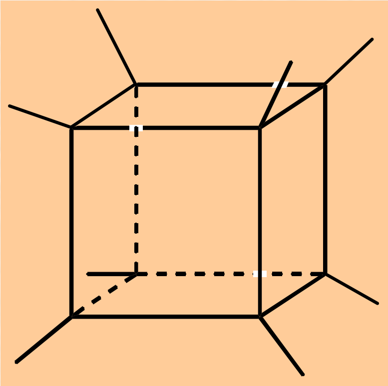
对称元素：3个 C_4 轴(相对顶点)、 4个 C_3 轴(相对面心)、 6个 C_2 轴(相对棱心)、 对称中心.

48个对称操作, 分为10个共轭类:

$$\{\hat{E}\},\quad 3\{\hat{C}_4,\ \hat{C}_4^3\},\quad 3\{\hat{C}_2\},\quad 4\{\hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2\},\quad 6\{\hat{C}_2\},$$

$$\{\hat{i}\},\quad 3\{\hat{S}_4,\ \hat{S}_4^3\},\quad 3\{\hat{\sigma}_h\},\quad 4\{\hat{S}_6,\ \hat{S}_6^5\},\quad 6\{\hat{\sigma}_d\}$$





SF_6, WF_6, UF_6, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Mo(CO)_6$

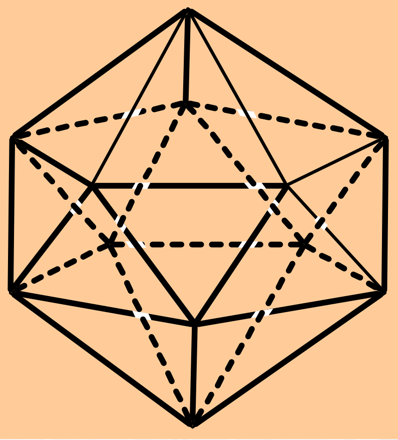
3、I_h 点群

对称元素： 6个 C_5 轴(相对顶点)、 10个 C_3 轴(相对面心)、 15个 C_5 轴(相对棱心)、 对称中心.

120个对称操作, 分为10个共轭类：

$$\left\{\hat{E}\right\},\quad 6\left\{\hat{C}_5,\hat{C}_5^4\right\},\quad 6\left\{\hat{C}_5^2,\hat{C}_5^3\right\},\quad 10\left\{\hat{C}_3,\ \hat{C}_3^2\right\},\quad 15\left\{\hat{C}_2\right\},$$

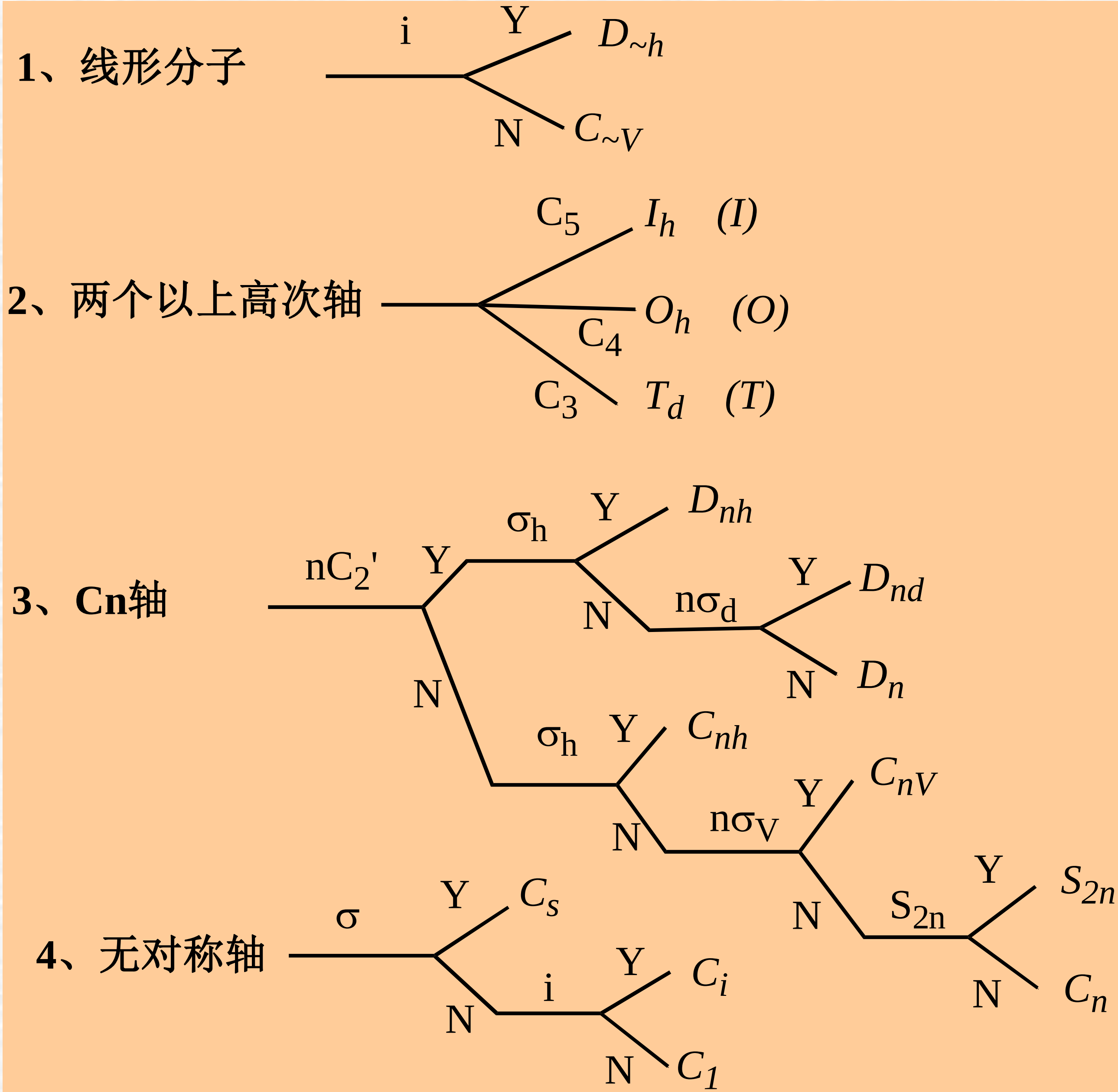
$$\left\{\hat{i}\right\},\quad 6\left\{\hat{S}_{10},\ \hat{S}_{10}^9\right\},\quad 6\left\{\hat{S}_{10}^3,\ \hat{S}_{10}^7\right\},\quad 10\left\{\hat{S}_6,\ \hat{S}_6^5\right\},\quad 15\left\{\hat{\sigma}_d\right\}$$



$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ C_{60}

C_{60} 是截角二十面体, 有12个正五边形面， 20个正六边形面

点群的判定步骤


1、线形分子
i
Y
N
D~h
C~V
2、两个以上高次轴
C5
C4
C3
Ih (I)
Oh (O)
Td (T)
3、Cn轴
nC2'
Y
N
σh
Dnh
nσd
Dnd
Dn
σh
Cnh
nσV
CnV
S2n
S2n
Cn
4、无对称轴
σ
Cs
i
Ci
C1

作业：教材-李俊清_物质结构导论_习题

第四章

1. （a）（b）（c）

2.

5.

6. (a), (b), (c), (d), (e)

15

17(b)(c)