

分子对称性与分子点群

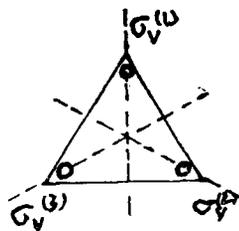
李纯仁

目前,群论应用在现代理论化学中,已成为先进而必不可少的重要工具。已经知道,分子轨道理论在量子化学和结构化学中处于中心地位,而分子轨道形成的条件则是对称性匹配,要想知道反应物中哪些处于“前线”的分子轨道互相对称性匹配,用群的不可约表示进行归类,是既简练而又具有高度概括性的。在讨论中央离子d轨道在不同配位体场中的能级分裂,利用三维旋转群的不可约表示十分方便。之所以有这些优点,其本质原因在于,分子点群是建立在分子本身所属各部的对称性基础之上的。本文重点是讨论群的可约表示分解为不可约表示的直和的方法,并提出“群的化学分子模型表示”的概念,与群的数学表示概念相互补充,以期弥补群的数学表示抽象之不足。

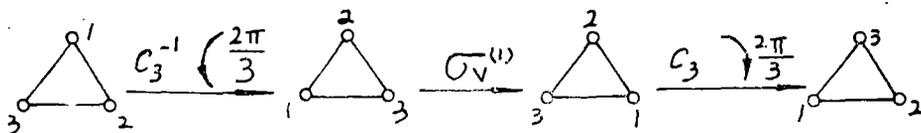
群的表示与共轭变换密切相关,利用共轭这一等价关系,特别是共轭变换及其传递性,可以将给定的群G分成一些类,每一类由所有相互共轭的元素(操作)所组成。因此,类的定义是:相互共轭的元素的一个完备集合称为群G的类。现举一例,通过相似变换来分出 C_{3v} 的共轭类。

先看 $C_3 \sigma_v^{(1)} C_3^{-1}$

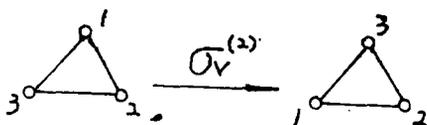
其相似变换的结果是什么?



图(1) C_{3v} 群的三个反映面 $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$ 的位置



其效果相当于:



故
而

$$C_3 \sigma_v^{(1)} C_3^{-1} = \sigma_v^{(2)}$$

$$C_3^2 \sigma_v^{(1)} (C_3^2)^{-1} = \sigma_v^{(3)}$$

可见 $\sigma_v^{(1)}$ 、 $\sigma_v^{(2)}$ 、 $\sigma_v^{(3)}$ 属于同一共轭类。用类似的方法可证明

$$\sigma_v^{(1)} C_3 (\sigma_v^{(1)})^{-1} = C_3^2$$

故知 C_3 、 C_3^2 在 C_{3v} 点群中属于另一共轭类。而恒等元 E 自成一类。合计起来 C_{3v} 共有三个类。

一、数学群的表示

只凭模型想象进行群的对称操作运算是极不方便的。为了便于数学运算，要求有一种能表达群的数学工具，矩阵表示就是群的数学表示中的一种比较好的表示。

已经知道对称操作的完备集合组成了一个群，又知道每一个对称操作都可以用一个相应的矩阵来表示，虽然这些表示对称操作的矩阵也作成成一个矩阵群 M 。而这个 M 的矩阵元显然是与原来的群 G 的元素一一对应，即 M 与 G 是同构的。由此得到群表示的定义：如果群 G 能用与它同构或同态的矩阵群来表述，则称 M 为群 G 的一个表示。

如果有一个相似变换把一个表示的每一个矩阵都变成具有相同形式的分块矩阵，那么这个表示就是可约的，这种变换过程叫做约化。例如三维表示 M 约化为一个二维表示和一个一维表示可借助图解如下：

$$\begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \times & \times \\ \times & \times & \times \end{pmatrix} \xrightarrow{X^{-1}MX} \begin{pmatrix} \times & \times & 0 \\ \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & \times \end{pmatrix}$$

如果不存在如上的相似变换矩阵 X ，相似变换就无法进行，则这种不再能进行相似变换的表示就是不可约表示。上面的图解清楚地说明，相似变换矩阵 X 的主要特征是能把一个表示的每一个矩阵变换成除主对角线以外皆为零的分块矩阵，而这些方块就是两个低维表示。

一个群的表示可用相应的方阵来表示，而这个方阵的主对角线上的元素之和就称为特征标。在线性代数中，这个和被称为方阵的迹。特征标常用符号 X 表示

$$X = \sum_j a_{jj} \quad (1)$$

其中 a_{jj} 表示方阵对角线上的元素。

严格说来，特征标是在群上定义的一个函数，在这个意义上说特征标是群表示的重要属性，利用特征标就可以判明已给群的两个表示是否等价。此外，它还将证明每一个可约表示可以唯一的分解为不可约表示的直和。

群表示的特征标有两个重要性质。第一，群的两个等价表示具有相等的特征标；第二，群的共轭矩阵元所对应的特征标相等。正因为群的表示的特征标具有上述性质，因此，两个不可约表示等价的必要和充分条件是要求它们的特征标相等；表示群的方阵经约化后成为除主对角线以外皆为零的分块矩阵后，沿对角线分布的方块数，就是原可约表示约化为不可约表示的数目，而这些不可约表示彼此是不等价的。这说明可约表示经约化后分解为不可约表示的直和。

$$M = M_1 \oplus M_2 \oplus M_3 \oplus \dots \quad (2)$$

应该指出：共轭矩阵的特征标相等，意味着矩阵在进行相似变换后其特征标不变。

现不加证明地来论述广义正交定理。

定理一 群的不等价不可约表示的数目，等于群中的共轭类的数目。

定理二 不等价不可约表示的维数平方之和，等于此群之阶h，即等于群中元素的数目。

定理三 设群G共有h个元素，可分为i类，每类的元素分别为 $l_1, l_2, l_3, \dots, l_i$ 。则此群G有i个不等价的不可约表示，它们对于第k类元素，其特征标为 $X_k^{(1)}, X_k^{(2)},$

$X_k^{(3)}, \dots, X_k^{(i)}$ ($k=1, 2, \dots, i$)。则这些不等价不可约表示的特征标之间，满足下列正交归一化关系式：

$$\frac{1}{h} \sum_{k=1}^i l_k X_k^{(i)} X_k^{(i)} = 1$$

$$\sum_{k=1}^i l_k X_k^{(i)} X_k^{(j)} = 0 \quad (i \neq j) \quad (3)$$

不同的不可约表示可看成是h维空间的分向量。这是因为，在一组不可约表示矩阵中，任一组来自每个矩阵中的对应矩阵元，它的行为和h维空间中的向量分量相同，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h/l_i；

$$\sum_R \Gamma_i(R) \cdot \Gamma_i(R) = \frac{h}{l_i}$$

$$\text{又} \quad \sum_R \Gamma_i(R) \cdot \Gamma_j(R) = 0 \quad (i \neq j) \quad (4)$$

因为特征标的实质是在群上定义的函数，它也直接反映出不可约表示的所属对称种类，故不可约表示的特征标也可认为是分向量。由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的向量彼此正交。即

$$\sum_R X_i(R) X_j(R) = 0 \quad (5)$$

这里着重讨论一种把可约表示分解为不可约表示的直和的方法。

以NH₃为例，已知它属于C_{3v}点群。它的三个σ键组成C_{3v}的一个表示Γ。先看这个表示可不可约。将群中的对称操作作用于这三个σ键，以求Γ的特征标。这相当于将C_{3v}的各操作作用于X, Y, Z上，即

$$\hat{\Lambda}_{C_3} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y \\ Z \\ X \end{pmatrix}$$

故得C₃的表示矩阵：

$$C_3 \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

同理

$$\hat{\sigma}_v \begin{pmatrix} X \\ y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ X \\ Z \end{pmatrix}$$

故 σ_v 的表示矩阵为

$$\sigma_v \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

恒等元E的三维表示矩阵显然是单位阵

$$E \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

(6)、(7)、(8)三个表示矩阵的迹分别是:

$$X(E) = 3$$

$$X(C_3) = 0$$

$$X(\sigma_v) = 1$$

故得到所给表示 Γ 的特征标表为

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

与 C_{3v} 的特征标表相比较,虽然 Γ 是可约表示。

为将可约表示 Γ 分解为不可约表示,今假设 Γ 可分解为

$$\Gamma = m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 E \quad (9)$$

其中 m_1, m_2, m_3 为整数或零。根据定理三可演出下式:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{h} \sum_k X_k^{(\Gamma)} X_k^{(A_1)} \\ &= m_1 \frac{1}{h} \sum_k X_k^{(A_1)} X_k^{(A_1)} + m_2 \frac{1}{h} \sum_k X_k^{(A_2)} X_k^{(A_1)} \end{aligned}$$

$$+ m_k \frac{1}{h} \sum_k X_k^{(E)} X_k^{(A_1)} \quad (10)$$

这个式子说明，只要知道每个表示的特征标，就能够决定第K个不可约表示在可约表示中出现的次数。

对于 C_{3v} 点群来说，所给可约表示(9)式中 m_1, m_2, m_3 就可利用(10)式确定。

$$m_1 = \frac{1}{6} [3 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1] = 1$$

$$m_2 = \frac{1}{6} [3 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times (-1)] = 0$$

$$m_3 = \frac{1}{6} [3 \times 2 + 2 \times 0 \times (-1) + 3 \times 1 \times 0] = 1$$

代入(9)式中，可得 Γ 分解为

$$\Gamma = A_1 \oplus E$$

即 Γ 是不可约表示 A_1 和 E 的直和。

二、群的化学分子模型表示

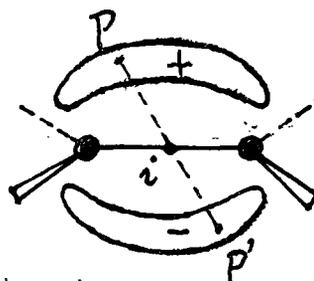
从前面的论述我们已经看到，群的数学表示理论是比较抽象的，为弥补这种不足，这里准备再从具体的分子模型出发，对群的表示理论加以补充。

从分子的几何构型研究分子的对称性，只是研究分子的静态性质。而所谓分子的动态性质就是考察特定分子在所属点群的对称操作下运动的结果其内部被研究的部分究竟是对称的还是反对称的。

先看分子及其镜象的平移运动。当分子在反映面前作平行于反映面的平移运动时，分子自身的各部及其在反映面中的镜象都以同一速度和同一方向运动，故二者对于反映面对称的。若分子不是平行于反映面而是垂直于反映面运动，则尽管分子及其镜象的运动速度相同，但其运动方向却恰相反，故二者对于反映面是反对称的。

分子在旋转操作以及对称中心的反演操作下，分子的某种运动的方向也会发生改变或不变，则也会出现反对称或对称的区别。

这种对称或反对称的概念也可推及分子中单电子运动状态的描述。而实际上单电子运动状态则是用波函数加以描述的。在量子化学中，这种描述电子运动的单电子波函数指的就是分子轨道。波函数本身是在空间中每一点都有定值的函数，而其重要特征就是它在每一点之值服从对称性规则，即有对称或反对

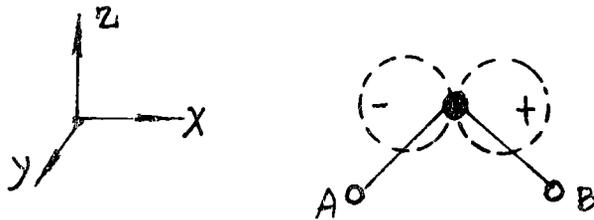


图(2)乙烯分子中 π 轨道的反对称性

称的性质。对称性质定义为波函数相关联的点同号，反对称性质则指波函数相关联的点反

号。例如乙烯分子中的 π 轨道就具有反对称性质,乙烯分子属于点群 D_{2h} ,该点群有对称中心*i*。在 π 轨道上的任意一点*P*,通过对称中心*i*的反演映射可得与其关联的点*P'*,而*P'*与*P*恰恰反号。这种具有反对称性的 π 轨道以符号 π_u 标记。

以属于 C_{2v} 群的水分子中的各有关电子和原子的运动在此群的四个操作下的变化情况为例,来说明它们对称或反对称的性质。这里规定用+1来标记分子中的原子或电子的运动在群中某对称操作作用后其运动方向不变,即对称的;用-1来标记它们的运动方向改变,即反对称的并称为+1或-1为分子中电子或原子的并称为运动相对于各种对称操作的特征标。可见,特征标实指分子内部各部的运动相对于各种对称操作的对称性质。这样,就赋予了特征标一点物理意义。在如图(3)的参考坐标系中,来考察 P_x , P_y 轨道以及氢原子A、B在点群 C_{2v}



图(3)水分子参考坐标系及氧、氢原子的位置、 P_x 轨道的方位

的四个对称操作作用下运动的性质。

先看 P_x 轨道在四种对称操作作用下运动变化的性质。在 $C_2^{(z)}$ 旋转操作的作用下,绕Z轴旋转 180° 后 P_x 轨道的两部分变号,是反对称的,按约定,其特征标为-1。而在 $\sigma_v^{(zx)}$ 反映中, P_x 轨道的两部分不变,是对称的,其特征标为+1。然而经 $\sigma_v^{(yz)}$ 的反映后 P_x 的两部分不变号,故其特征标亦为-1。最后一个是恒等操作E,任何运动在它的作用下的都不改变其性质,故其特征标为+1。把这些结果汇集如下:

E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(zx)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
+1	-1	+1	-1

用同样的方法可以得 P_y 轨道的特征标

E	$C_2^{(x)}$	$\sigma_v^{(zx)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
+1	-1	-1	+1

上述两种不同类型的对称种类或称为不可约表示。由此可见,群的数学不可约表示是描述分子动态性质的种类。现在进一步规定,即相对于主轴是反对称的,属于一维不可约表示 B_2 ,再加上相对于反映面 $\sigma_v^{(zx)}$ 是对称的,则属于不可约表示 B_1 ,反对称的,则属于不可约表示 B_2 。

再看水分子中氧、氢之间的两个 σ 键属于 C_{2v} 群中何种不可约表示。在绕主轴旋转的情况下,约定A为离开观察者向纸面内运动,而B则是离开纸面向观察者的运动(如图3)。作了这些规定后,再看E, $C_2^{(z)}$ 、 $\sigma_v^{(zx)}$ 、 $\sigma_v^{(yz)}$ 这些操作加于上述运动之上后,运动方向变化的情况。在 $C_2^{(z)}$ 的操作下,使氢原子A和氢原子B交换位置,但左边的原子仍然保

保持远离观察者,右边的原子仍然面向观察者运动,故两个氢原子绕轴所旋转相对于 $C_2(z)$ 操作为对称的,其特征标为+1;而绕Z轴的旋转在 C_{2v} 群的两个反映面的作用下其运动显然都改变了方向,故相对于 $\sigma_v(xz)$ 和 $\sigma_v(yz)$ 的特征标均为-1。如果以 R_z 代表绕Z轴的旋转,则包括两个氢原子在内的 σ 键在这种情况下特征标可排列如下:

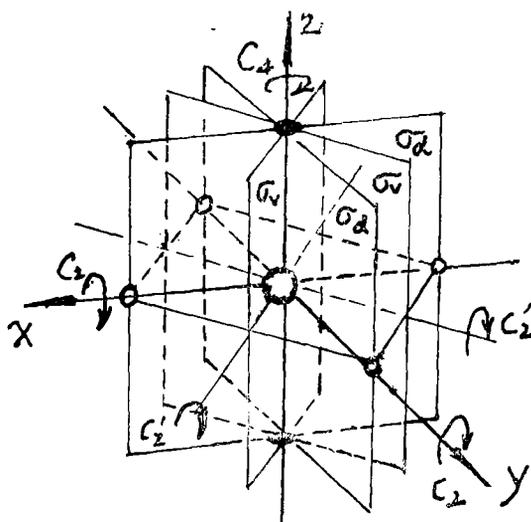
$$\begin{array}{cccc} E & C_2^{(z)} & \sigma_v^{(xz)} & \sigma_v^{(yz)} \\ +1 & +1 & -1 & -1 \end{array}$$

这种对称种类属于不可约表示 A_2 。这样,在考察了水分子各部分运动的动态性质以后,就可把上述所得的几种对称类型列出表格,即所谓的特征标表:

C_{2v}	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	函 数
A_1	+1	+1	+1	+1	Z; X^2, y^2, Z^2
A_2	+1	+1	-1	-1	$R_z; xy$
B_1	+1	-1	+1	-1	$x(p_x), R_y; ZX$
B_2	+1	-1	-1	+1	$y(p_y), R_x; yz$

到此,按化学分子模型编制特征标表以及求出不同种类的对称类型——不可约表示的步骤已经初见轮廓。

上面讨论的是只有一维不可约表示的点群,称为非简并点群,相对于此,凡是含有二维以上不可约表示的点群被称为简并点群。举一个简并点群的实例,来说明其特征标表的编制。现已属于 D_{4h} 点群的 $PtCl_4^{2-}$ 来讨论。如图(4),主轴 C_4 与Z坐标轴重合, C_2 轴和 $Pt-Cl$ 键都与X,y轴重合并垂直于 C_4 , C_2' 轴则平分两个 $Pt-Cl$ 键之间的夹角,且也垂于 C_4 轴。两个包含X,y轴并交换两个对角上原子的反映面 σ_d ,另外两个包含 C_2' 轴的反映面 σ_v 。



图(4) 属于 D_{4h} 点群的 $PtCl_4^{2-}$

先看共有多少独立的对称操作组成 D_{4h} 点群

C_4 主轴产生 C_4 和 C_4^3 两个独立操作及一个 $C_4^2 = C_2$ 操作,显然,此 C_2 与 C_4 轴重合。

$PtCl_4^{2-}$ 还有一个与 C_4 轴重合的 S_4 轴它产生 S_4 和 S_4^3 两个独立操作。

此外，由图(4)还可看出， PtCl_4^{2-} 还有一个水平反映面 σ_h 和一个对称中心*i*。再加前面已指出的 C_2 、 σ_d 、 σ_v 和 C_2' 各两个，共有16个操作：

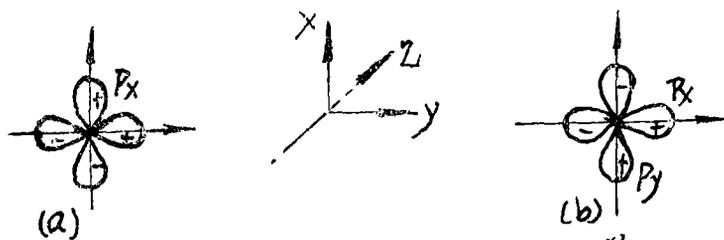
$E, 2C_4, C_4^2 = C_2', 2C_2, 2C_2', \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d, 2S_4, i$ 。这些操作组成了符合群的数学准则的完备集合—— D_{4h} 点群。

然后来求中央离子 $\text{Pt}(\text{II})$ 中三个p轨道属于何种不可约表示。 p_z 轨道在上列各类操作顺序的作用下，其对称性的变化依次如下表所列：

E	$2C_4$	$C_4^2 = C_2''$	$2C_2$	$2C_2'$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	<i>i</i>
不变	不变	不变	变号	变号	变号	不变	不变	变号	变号
+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1

最后一行是在相应的操作项下的特征标。这就是一种一维的不可约表示。这一对称类型，属于不可约表示 A_{2g} 。

对于 P_x 和 P_y 轨道，由于它们同在X轴和Y轴所组成的平面之中，因此如果我们采用如图(5)所示的坐标系，则当它们绕 C_4 轴完成 90° 的顺时针旋转之后， P_x 的位置将变换到 P_y 的位置，即它们在同一 C_4 操作之下同时发生变换。这种能量相同并在同一操作之下一起变



图(5) PtCl_4^{2-} 中Pt的 P_x 和 P_y 轨道

换的轨道称为简并轨道。

当绕Z轴顺时针旋转 90° 后，图(5)中的(a)变为(b)。此时 P_x 变换为 P_y ，这里的情况显得特殊些，即 P_y 在 C_4 的作用下既非对称的也非反对称的。但与此同时 P_x 则变换为 $-P_x$ 。可见这两种变换是互相关联的。 P_x 经 C_4 的作用后，已非原来的 P_x 轨道而是原来的 P_y 轨道。就是说两者都已变成新轨道，新的 P_x 用 P'_x 表示，新的 P_y 用 P'_y 表示。按照矩阵建造原则

$$\left. \begin{aligned} p'_x &= 0 \cdot p_x + 1 \cdot p_y \\ p'_y &= -p_x + 0 \cdot p_y \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

将上式右端的系数列成矩阵

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

此即使 p_x 和 p_y 变换为 p'_x 和 p'_y 的变换矩阵,其特征标为零。这也就是 p_x 和 p_y 二重简并轨道在 C_4 作用之下的特征标。顺便指出,只有二维以上的不可约表示的特征标才有可能出现零值。

p_x 和 p_y 在反演中心 i 的操作下,照例都是反对称的,图(5)中(a)在 i 的作用下

$$\left. \begin{aligned} p'_x &= -p_x + 0 \cdot p_y \\ p'_y &= 0 \cdot p_x - p_y \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

故其变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14)$$

由此得其特征标为 -2 。

用同样的方法还可以求得在 $C_4^2 = C_2''$ 、 C_2 、 C_2' 、 E 、 σ_h 、 σ_v 、 σ_d 和 S_4 的作用下,它们的变换矩阵依次为

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

到此,我们得到 P_x 和 P_y 二重简并轨道在 D_{4h} 点群的对称操作下相应的特征标:

E	$2C_4$	$C_2 = C_2''$	$2C_2$	$2C_2'$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	i
+2	0	-2	0	0	+2	0	0	0	-2

由于二重简并轨道在对称中心 i 的作用下其特征标为负值,故此不可约表示应为 E_u 。同理,我们还可以求出 D_{4h} 的其它不可约表示的特征标。
(下转95页)

的序列 $\{P_m(x_1, x_2, \dots, x_n)\}$ 与 $(0,1)$ 间某一有理数序列 $\{\alpha_m\}$ 相应的项组成的序列 $\{\alpha_m P_m\}$ 来一致地逼近。

参考书目:

- (1) 证明见那汤松:《实变函数论》上册第二版
- (2) 证明可参看郑维行、王声望编《实变函数论与泛函分析概要》上册
- (3) 证明见洛伦茨《函数逼近论》, P39, 定理11
- (4) 可参考洛伦茨《函数逼近论》, P44, 问题9
- (5) 证明可参见陈建功《实变函数论》

(上接89页)

表(1) D_{4h} 点群的特征标表

D_{4h}	E	$2C_4$	$C^2_4 = C_2''$	$2C_2$	$2C'_2$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	i	函 数
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2 + y^2; z^2$
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	...
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	Rz
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	Z
B_{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	$x^2 - y^2$
B_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	...
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	xy
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	...
Eg	+2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	+2	$R_x, R_y; xz, yz$
Eu	+2	0	-2	0	0	+2	0	0	0	-2	x, y

参考资料

- ① F. Albert Cotton: 群论在化学中的应用。
- ② C. D. H. 奇泽姆: 量子化学中的群论方法。
- ③ M. 奥钦, H. H. 雅费: 对称性、轨道和光谱。
- ④ 曹阳: 量子化学引论5, Ira. N. 列文: 量子化学。