

第四讲：分子的对称性与群论基础

对称操作的矩阵表示

直观描述 → 精确的数学表达式

► 2

对称操作的矩阵表示

1. 坐标变换

给定坐标系下，空间中任一点坐标表示为

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} = \begin{pmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

基矢向量 坐标向量
行向量 列向量

对称操作 $\hat{R}$ 作用下，点P移动到P'
新旧坐标之间通过矩阵 $\mathbf{R}$ 相联系

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathbf{R})_{3 \times 3} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{R} \text{ 即是对称操作 } \hat{R} \text{ 的矩阵表示}$$

► 3

对称操作的矩阵表示

1. 坐标变换

(1) 恒等操作

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\hat{E}$ 的矩阵表示：

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(2) 中心反演

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{i}} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\hat{i}$ 的矩阵表示：

$$\mathbf{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

► 4

对称操作的矩阵表示

1. 坐标变换

(3) 真转动 $\hat{C}_n(z)$

$$\alpha = \frac{2\pi}{n}$$

$$\begin{aligned} x' &= r \sin \theta \cos(\varphi + \alpha) \\ &= r \sin \theta [\cos \varphi \cos \alpha - \sin \varphi \sin \alpha] \\ &= x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ y' &= x \sin \alpha + y \cos \alpha \quad z' = z \end{aligned}$$

$$\text{即: } \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{C}_{nz} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{推广: } \mathbf{C}_n^k = \begin{pmatrix} \cos(k\alpha) & -\sin(k\alpha) & 0 \\ \sin(k\alpha) & \cos(k\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\mathbf{C}_n)^k \quad \mathbf{C}_n^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\mathbf{C}_n)^{-1}$$

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

► 5

对称操作的矩阵表示

1. 坐标变换

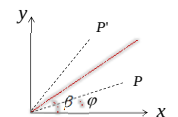
(4) 反映对称

反映操作 $\hat{\sigma}_h$ (即 $\hat{\sigma}_{xy}$)

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{\sigma}_h} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \mathbf{\sigma}_h(xy) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

反映操作 $\hat{\sigma}_v$ (包含z轴, 与 σ_{xz} 夹角为 β)

$$\begin{aligned} P &\rightarrow (x = r \sin \theta \cos \varphi, y = r \sin \theta \sin \varphi, r \cos \theta) \\ P' &\rightarrow x' = r \sin \theta \cos(2\beta - \varphi) \\ &= r \sin \theta (\cos 2\beta \cos \varphi + \sin 2\beta \sin \varphi) \\ &= x \cos 2\beta + y \sin 2\beta \\ y' &= r \sin \theta \sin(2\beta - \varphi) \\ &= r \sin \theta (\sin 2\beta \cos \varphi - \cos 2\beta \sin \varphi) \end{aligned}$$



$$\mathbf{\sigma}_v = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

► 6

对称操作的矩阵表示

1. 坐标变换

(5) 像转动

首先, $\hat{R}_1 \hat{R}_2$ 的矩阵表示为 $\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{R}_1} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathbf{R}_1) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{R}_2} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = (\mathbf{R}_2) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathbf{R}_2)(\mathbf{R}_1) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

因此, $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_n \hat{C}_n$ 的矩阵表示为 $\sigma_n C_n$

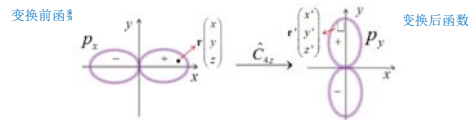
$$\mathbf{S}_n(z) = C_n \sigma_n = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

7

对称操作的矩阵表示

2. 函数变换

1) 问题: $f(x, y, z) \equiv f(\mathbf{r}) \xrightarrow{\hat{R}} ?$ 点的坐标变了 函数形式变了 $f'(\mathbf{r}')$



直观图像: p_x 经过旋转操作变成 p_y

数学定义: 变换前函数在 $\mathbf{r}$ 的值等于变换后函数在 $\mathbf{r}'$ 的值

$$f'(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) \rightarrow (\hat{R}f)(\hat{R}\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$$

$$(\hat{R}f)(\mathbf{r}) = f(\hat{R}^{-1}\mathbf{r})$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{R} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

8

对称操作的矩阵表示

2. 函数变换

2) 例 $2p_x = Nr \sin \theta \cos \varphi e^{-r/2} = Nxe^{-\sqrt{x^2+y^2+z^2}/2}$, 求 $\hat{C}_4(2p_x) = ?$

根据定义: $\hat{C}_4(2p_x(\mathbf{r})) = 2p_x(\hat{C}_4^{-1}(\mathbf{r}))$

$$\text{而 } \hat{C}_4^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \hat{C}_4^3 \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 270^\circ & -\sin 270^\circ & 0 \\ \sin 270^\circ & \cos 270^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\therefore \hat{C}_4(z) f(x, y, z) = f(y, -x, z)$$

$$\therefore \hat{C}_4(z)(2p_x) = Nye^{-\sqrt{y^2+(-x)^2+z^2}/2} = 2p_y \quad \text{直观图像}$$

$$\text{同理, } \hat{C}_4(z)(2p_y) = -2p_x, \quad \hat{C}_4(z)(2p_z) = 2p_z$$

9

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

考虑一组线性独立的函数: $f_1, f_2, \dots, f_n$

其所有的线性组合构成一个线性空间: $H\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$

如果在对称操作下满足封闭性, 即:

$$\text{若: } g = \sum_i C_i f_i \in H \quad \text{则: } \hat{R}g = g' \in H$$

则该函数空间构成对称操作 $\hat{R}$ 的一个表示空间 (不变空间或荷载空间)。称 $\{f_i\}$ 为 H 的基函数。

由一组基函数的变换性质, 可以得到对称操作的一个矩阵表示:

$$\hat{R}(f_1, f_2, \dots, f_n) = (g_1, g_2, \dots, g_n) = (f_1, f_2, \dots, f_n) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \dots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & \dots & R_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ R_{n1} & R_{n2} & \dots & R_{nn} \end{pmatrix}$$

10

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

例:

以 $(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$ 为基 $\xrightarrow{\hat{C}_3} ?$

$$\hat{R}f(\mathbf{r}) = f(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad \text{坐标逆变换:}$$

$$\hat{C}_3^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{pmatrix}$$

11

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

$$\hat{C}_3(x^2 - y^2) = x'^2 - y'^2 = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 - \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right)^2$$

$$= -\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}y^2 - \sqrt{3}xy$$

$$= -\frac{1}{2}(x^2 - y^2) - \frac{\sqrt{3}}{2}(2xy) = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_3(2xy) = \frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2) - \frac{1}{2}(2xy) = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_3(x^2 + y^2) = x'^2 + y'^2 = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_3(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

--- $\hat{C}_3$ 的一个三维表示。

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

推广到 C_{3v} 点群的其他操作，选择 σ_v 为 $\sigma_v(xz)$

$$\therefore \hat{\sigma}_v^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\therefore \hat{\sigma}_v(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$$

由乘法关系 $\hat{C}_3^2 = \hat{C}_3 \hat{C}_3$, $\sigma_v' = \sigma_v \hat{C}_3$, $\sigma_v'' = \sigma_v \hat{C}_3^2$, 可得其他矩阵表示

► 13

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

选取基函数为: $(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$

可以得到 C_{3v} 点群6个对称操作的矩阵表示 (Γ_1):

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v' = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v'' = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

► 14

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

矩阵与对称操作具有相同的乘法关系

$$\hat{S}(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix}$$

$$\hat{R}(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}\hat{R}(f_1, f_2, f_3) = \hat{S}(f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix}$$

► 15

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

等价变换

例2: 以 $(g_1, g_2, g_3) = (x^2, 2xy, y^2)$ 为基, 得 C_{3v} 群各操作的矩阵表示

$$C_3 = \begin{pmatrix} 1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4 \\ -\sqrt{3}/4 & -1/2 & \sqrt{3}/4 \\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$E=I, \quad C_3^2 = C_3 C_3, \quad \sigma_v' = \sigma_v C_3, \quad \sigma_v'' = \sigma_v C_3^2$$

注意到, 基函数间有如下变换关系

$$(x^2, 2xy, y^2) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2) \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

记为: $(g_1, g_2, g_3) = (f_1, f_2, f_3) P$

► 16

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

则相应表示矩阵间有变换关系:

$$R(\Gamma_2) = P^{-1} R(\Gamma_1) P$$

证明: $\hat{R}(g_1, g_2, g_3) = (g_1, g_2, g_3) R(\Gamma_2) = [(f_1, f_2, f_3) P] R(\Gamma_2)$

而同时 $\hat{R}(g_1, g_2, g_3) = \hat{R}[(f_1, f_2, f_3) P] = [(f_1, f_2, f_3) R(\Gamma_1)] P$

$\therefore [(f_1, f_2, f_3) P] R(\Gamma_2) = [(f_1, f_2, f_3) R(\Gamma_1)] P \rightarrow R(\Gamma_2) = P^{-1} R(\Gamma_1) P$

► 等价表示: 等价表示本质上是相同的表示, 它们都表达了对称操作 (算符) 在同一个函数空间 (x,y 的二次齐次函数) 的作用效果, 只是基函数的选取不同, 相应矩阵间存在相似变换

► 17

对称操作的矩阵表示

3. 函数空间作为对称操作的表示空间

以分子中的原子轨道作为基函数

$$\hat{C}_3 \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_2 & f_3 & f_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\hat{C}_3$ 以 (f_1, f_2, f_3) 为基函数的3维矩阵表示

$$\hat{C}_4 \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_2 & f_3 & f_4 & f_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\hat{C}_4$ 以 (f_1, f_2, f_3, f_4) 为基函数的4维矩阵表示

► 18