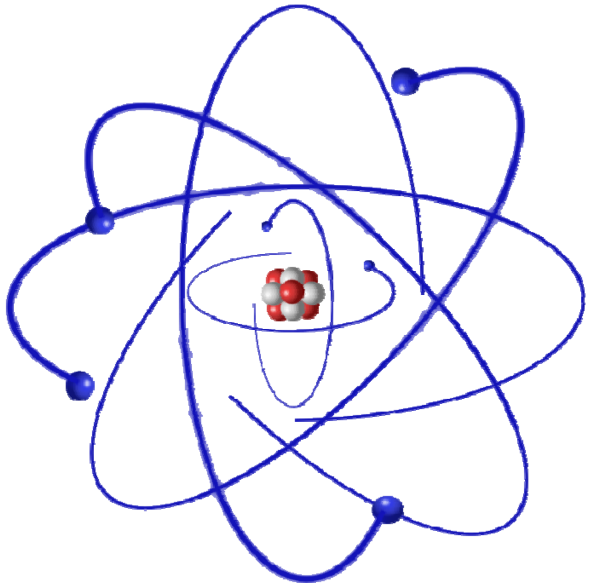


第四讲：分子的对称性与群论基础

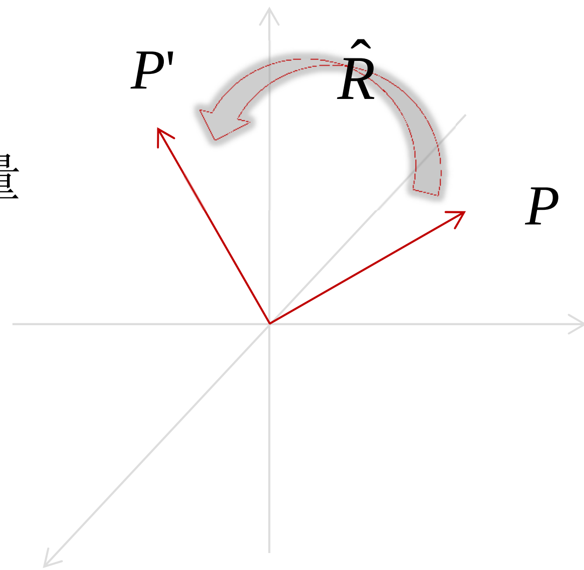
对称操作的矩阵表示

直观描述 → 精确的数学表达式

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



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

坐标向量

列向量

基矢向量

行向量

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**R**相联系

$$P \xrightarrow{\hat{R}} P'$$

$$\begin{pmatrix}x'\\ y'\\ z'\end{pmatrix} = (\mathbf{R})_{3\times3}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}$$

R即是对称操作$\hat{R}$的矩阵表示

1. 坐标变换

（1） 恒等操作

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

$\hat{E}$的矩阵表示：

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

（2） 中心反演

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

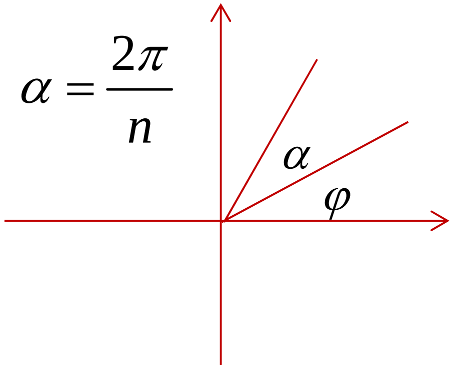
$\hat{i}$ 的矩阵表示：

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

1. 坐标变换

(3) 真转动 $\hat{C}_n(z)$

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



$$x' = r\sin\theta\cos(\varphi+\alpha)$$
$$= r\sin\theta[\cos\varphi\cos\alpha - \sin\varphi\sin\alpha]$$
$$= x\cos\alpha - y\sin\alpha$$

$$y' = x\sin\alpha + y\cos\alpha \qquad z' = z$$

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

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

$$\mathbf{C}_\mathrm{n}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (\mathbf{C}_\mathbf{n})^{-1}$$

$\hat{C}_n^k$

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

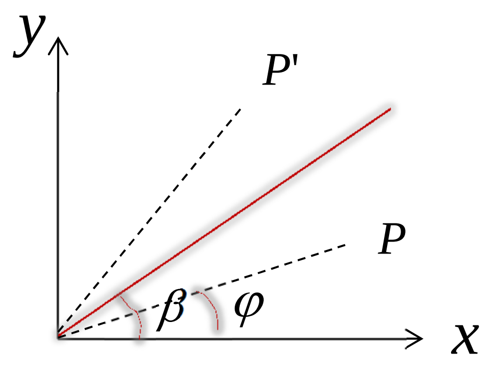
1. 坐标变换

(4) 反映对称

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

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

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



$$P \to (x = r\sin\theta\cos\varphi, y = r\sin\theta\sin\varphi, r\cos\theta)$$

$$P' \to x' = r\sin\theta\cos(2\beta - \varphi)$$

$$= r\sin\theta(\cos 2\beta\cos\varphi + \sin 2\beta\sin\varphi)$$

$$= x\cos 2\beta + y\sin 2\beta$$

$$y' = r\sin\theta\sin(2\beta - \varphi)$$

$$= r\sin\theta(\sin 2\beta\cos\varphi - \cos 2\beta\sin\varphi)$$

$$z' = z$$

$$\longrightarrow \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}} = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

1. 坐标变换

(5) 像转动

首先，$\hat{R}_1\hat{R}_2$的矩阵表示为$\mathbf{R_1R_2}$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{R}_1} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathbf{R_1}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\hat{R}_2} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = (\mathbf{R_2}) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (\mathbf{R_2})(\mathbf{R_1}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

因此，$\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h\hat{C}_n$的矩阵表示为$\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{h}\mathbf{C_n}$

$$\mathbf{S_n(z)} = \mathbf{C_n}\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{h} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{n} & -\sin\frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2\pi}{n} & \cos\frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

2. 函数变换

1）问题：

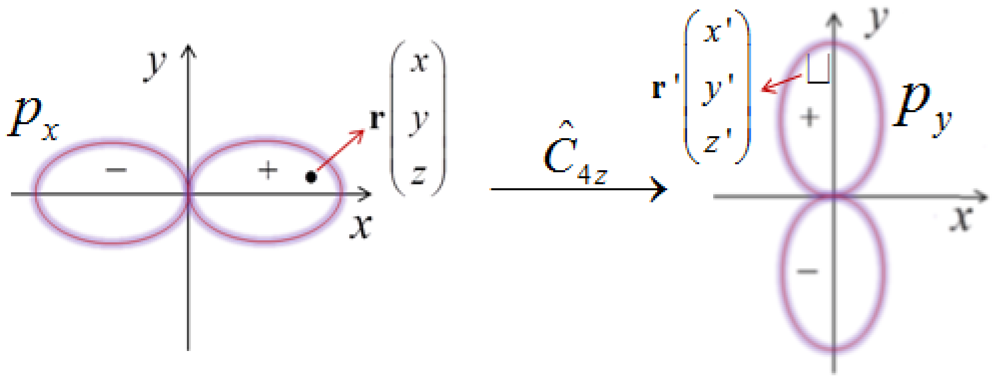
$$f(x,y,z) \equiv f(\mathbf{r}) \xrightarrow{\hat{R}} ?$$

点的坐标变了

函数形式变了

$$f'(\mathbf{r}')$$

变换前函数



变换后函数

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

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

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

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

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

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

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

直观图像

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

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

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： $f_1, f_2 \cdots f_n$

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

如果在对称操作下满足封闭性,即：

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

则称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**：

$$\hat{R}(f_1, f_2, \cdots f_n) = (g_1, \cdots g_n) = (f_1, f_2, \cdots f_n)\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \cdots \\ R_{21} & R_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}_{n\times n}$$

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$\xrightarrow{\hat{C}_3}$?

$\boxed{\hat{R}f(\vec{r}) = f(\hat{R}^{-1}\vec{r})}$　　　坐标逆变换：

$$\hat{C}_3^{-1}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{pmatrix}$$

3.函数空间作为对称操作的表示空间

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

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

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

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

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

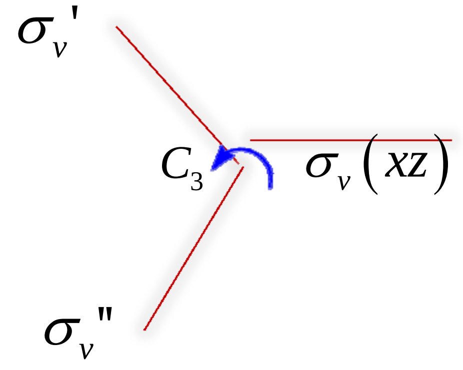
$$\boxed{\mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}}$$

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

---- $\hat{C}_3$的一个三维表示。

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_a为$\sigma_v(xz)$



$$: \quad \hat{\sigma}_V^{-1}(xz)\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\therefore \quad \hat{\sigma}_V(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \boxed{\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}$$

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

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

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 C3V 点群6个对称操作的矩阵表示 （Γ1 ）:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{V}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}'_{\mathrm{V}} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}''_{\mathrm{V}} = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

$$\hat{S}(f_1,\cdots,f_n)=(f_1,\cdots,f_n)\begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_n \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}$$

$$\hat{R}(f_1,\cdots,f_n)=(f_1,\cdots,f_n)\begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}\hat{R}(f_1,\cdots,f_n)=\hat{S}(f_1,\cdots,f_n)\begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix}$$

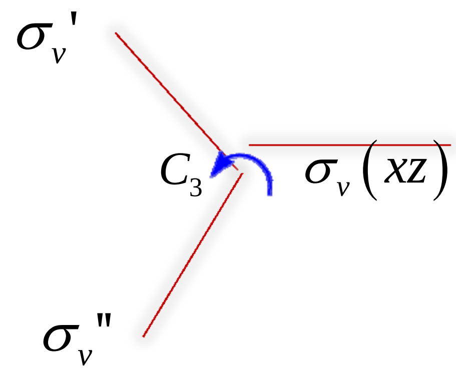
$$=(f_1,\cdots,f_n)\begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{nn} \end{pmatrix}$$

3.函数空间作为对称操作的表示空间

等价变换

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

$$\mathbf{C}_3=\begin{pmatrix}1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4\\ -\sqrt{3}/4 & -1/2 & \sqrt{3}/4\\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4\end{pmatrix}\qquad \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$



$\mathbf{E}=\mathbf{I}$，$\mathbf{C}_3^2=\mathbf{C}_3\mathbf{C}_3$，$\boldsymbol{\sigma}'_{\mathbf{V}}=\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}}\mathbf{C}_3$，$\boldsymbol{\sigma}''_{\mathbf{V}}=\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{V}}\mathbf{C}_3^2$

注意到，基函数间有如下变换关系

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

记为：$\left(g_1,g_2,g_3\right)=\left(f_1,f_2,f_3\right)\mathbf{P}$

$$\mathbf{P}=\begin{pmatrix}1/2 & 0 & -1/2\\ 0 & 1 & 0\\ 1/2 & 0 & 1/2\end{pmatrix}$$

$$\downarrow$$

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

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：　$\mathbf{R}(\boldsymbol{\Gamma}_2)=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{R}(\boldsymbol{\Gamma}_1)\mathbf{P}$

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

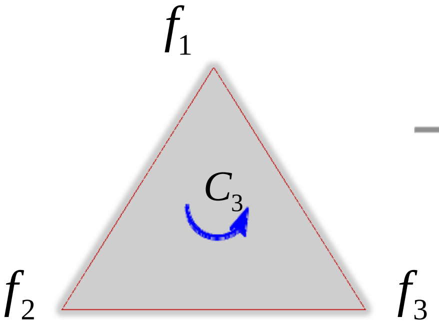
而同时$\hat{R}(g_1,g_2,g_3)=\hat{R}\left[(f_1,f_2,f_3)\mathbf{P}\right]=\left[(f_1,f_2,f_3)\mathbf{R}(\Gamma_1)\right]\mathbf{P}$

$\therefore\ \left[(f_1,f_2,f_3)\mathbf{P}\right]\mathbf{R}(\Gamma_2)=\left[(f_1,f_2,f_3)\mathbf{R}(\Gamma_1)\right]\mathbf{P}\rightarrow\mathbf{R}(\boldsymbol{\Gamma}_2)=\mathbf{P}^{-1}\mathbf{R}(\boldsymbol{\Gamma}_1)\mathbf{P}$

- 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

3.函数空间作为对称操作的表示空间

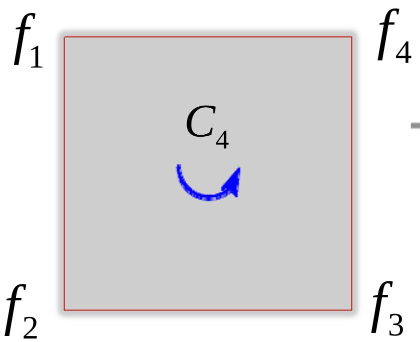
以分子中的原子轨道作为基函数



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

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

$\hat{C}_3$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