

第六讲：分子的对称性与群论基础

群论与量子力学

1. 分子波函数对称性分类

微观体系的状态，是用一组相互对易的力学量的共同本征函数系来分类的。例如：

$$\begin{array}{ll} \text{氢原子:} & \hat{H} \quad \hat{L}^2 \quad \hat{L}_z \\ \text{双原子分子:} & \hat{H} \quad \hat{L}_z \quad (|\hat{L}_z|) \end{array}$$

多原子分子？ 找不到相互对易的力学量集合

在分子的平衡构型下，分子的电子哈密顿量和分子振动哈密顿量都在对称操作下不变，因此对称操作算符与分子的电子哈密顿量、振动哈密顿量对易。

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R} \quad \hat{R} \in G \quad \boxed{\hat{R}\hat{H}\hat{R}^{-1} = \hat{H}}$$

一般地，将满足上述条件的算符称为点群的对称算符。

1. 分子波函数对称性分类

分子的波函数构成分子点群的不可约表示的基函数，从而分子波函数可按点群的不可约表示分类

(i) 非简并情形

$$\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad \hat{R}\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i\hat{R}\psi_i \quad \longrightarrow \quad \boxed{\hat{H}\hat{R}\psi_i = \varepsilon_i(\hat{R}\psi_i)}$$

$\hat{R}\psi_i$ 也是哈密顿算符的本征函数，且本征值为 ε_i ，它只能与 ψ_i 差常数。

$$\hat{R}\psi_i = C\psi_i \quad \hat{R}^n\psi_i = C^n\psi_i = \psi_i \quad \boxed{C = 1, -1}$$

非简并波函数构成点群的一个一维表示的基。

1. 分子波函数对称性分类

(ii) 简并情形

$$\hat{H}\psi_{in} = \varepsilon_i\psi_{in} \quad n=1,6, g$$

$$\hat{H}(\hat{R}\psi_{in}) = \varepsilon_i(\hat{R}\psi_{in})$$

$\hat{R}\psi_{in}$ 仍是哈密顿算符本征值为 ε_i 的本征函数:

$$\hat{R}\psi_{in} = \sum_{m=1}^g \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \psi_{im}$$

展开系数 $\Gamma_i(\hat{R})_{mn}$ 是常数,

这组简并波函数在对称操作 R 作用下满足封闭性, 以它为基, 可得对称操作 R 的矩阵表示:

这组简并波函数构成点群的 g 维表示的基。

$$\hat{R}(\psi_{1,6}, \psi_g) = (\psi_{1,6}, \psi_g) \begin{pmatrix} R_{11} & 6 & R_{1g} \\ 7 & 7 & 7 \\ 6 & 6 & R_{gg} \end{pmatrix}$$

1. 分子波函数对称性分类

如果：能级兼并度完全由体系的几何构型对称性决定，则：这个 g 维表示是点群的不可约表示。

若能级的简并不是由体系的几何对称性引起的（称偶然简并），则这个 g 维表示可以是可约表示。但这种情形在分子体系中极为罕见。

若分子哈密顿的是点群的对称算符，则分子的波函数构成分子所属点群的不可约表示的基函数。

分子的电子或振动波函数可以按点群的不可约表示分类，能级简并度等于不可约表示的维数。

例如：

NH_3	C_{3v}	不可约表示：	A_1, A_2, E	能级简并度为1或2
H_2O	C_{2v}	不可约表示：	A_1, A_2, B_1, B_2	能级简并度为1

2. 不可约表示基函数的正交性

例：考虑单变量函数作为 C_i 点群的不可约表示的基函数，则：

$$A_g \quad \hat{i}f(x) = f(\hat{i}^{-1}x) = f(-x)$$

$$\hat{i}f(x) = 1 \cdot f(x)$$

$f(x)$ —— 偶函数

C_i	E	i
A_g	1	1
A_u	1	-1

$$A_u \quad \hat{i}g(x) = -1 \cdot g(x)$$

$g(x)$ —— 奇函数

积分：
$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x)f_2(x)dx = 0$$

该积分如果不为 0，必须 f_1 与 f_2 同是奇函数，或者同是偶函数。即：它们必须属于 C_i 点群的另一不可约表示。

推广：属于不同不可约表示的基函数相互正交

2. 不可约表示基函数的正交性

定理6: 设 φ_n^i 和 $\varphi_{n'}^j$ 属于群G的不可约表示 Γ_i 和 Γ_j , 则:

$$\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau \propto \delta_{ij} \delta_{nn'} \quad \left(= \delta_{ij} \delta_{nn'} \frac{1}{l_i} \sum_m \int \varphi_m^{i*} \varphi_m^j d\tau \right)$$

即属于不同的不可约表示的基函数相互正交。(基函数正交定理)

证明:

由群表示基函数的定义: $\hat{R}\varphi_n^i = \sum_m \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \varphi_m^i$ $\hat{R}\varphi_{n'}^j = \sum_{m'} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \varphi_{m'}^j$

设: $\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = A$

因定积分为一数值, 故: $\hat{R} \int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \hat{R}A = A$

(基函数的定义)

$$\begin{aligned} &= \int \left[\sum_m \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j \right] d\tau \\ &= \sum_m \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau \end{aligned}$$

2. 不可约表示基函数的正交性

$$\begin{aligned}\hat{R} \int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \hat{R}A = A &= \int \left[\sum_m \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j \right] d\tau \\ &= \sum_m \sum_{m'} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau\end{aligned}$$

上式对所有对称操作求和, 得: 左 = $\sum_{\hat{R}} \int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \sum_{\hat{R}} A = hA$

$$\text{右} = \sum_m \sum_{m'} \left\{ \sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau \right\}$$

(广义正交定理) $= \delta_{ij} \delta_{nn'} \left(\frac{h}{l_j} \sum_m \sum_{m'} \delta_{mm'} \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau \right) = h \delta_{ij} \delta_{nn'} f$

故有:

$$A = \delta_{ij} \delta_{nn'} f \propto \delta_{ij} \delta_{nn'} \quad (\text{证毕})$$

2. 不可约表示基函数的正交性

不可约表示基函数正交定理对于群论的化学应用具有重要的意义

例如：在微扰论和线性变分法计算中，特别是分子轨道计算和分子光谱的跃迁选律中，都经常需要计算这样的积分：

$$\langle \phi | \psi \rangle = ? \quad \langle \phi | \hat{Q} | \psi \rangle = ?$$

基函数正交定理及其下面的推论可以告诉我们这些积分是否为零

2. 不可约表示基函数的正交性

推论5: 设分子的波函数 ψ_i 和 ψ_j 属于分子点群的不可约表示 Γ_i 和 Γ_j , 物理量 \hat{Q} 按不可约表示 Γ_h 变化, 则积分: $\int \psi_i^* \hat{Q} \psi_j d\tau$

不为零的必要条件是 $\Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 包含 Γ_i 。

或者说: $\Gamma_i^* \otimes \Gamma_h \otimes \Gamma_j$ 必须包含全对称表示。

推论5 称为非零矩阵元判断定理 (或称非零积分判断定理)

- * 上述定理和推论不告诉不为零的积分的具体数值。
 - * 上述定理和推论只是给出积分不为零的必要条件。
- 即: 即使满足对称性要求, 也不保证积分一定是零。(也可能由于其他原因使积分为零或接近为零)。

2. 不可约表示基函数的正交性

应用示例一：双原子分子(异核)的 MO 法处理

单电子哈密顿算符为：
$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

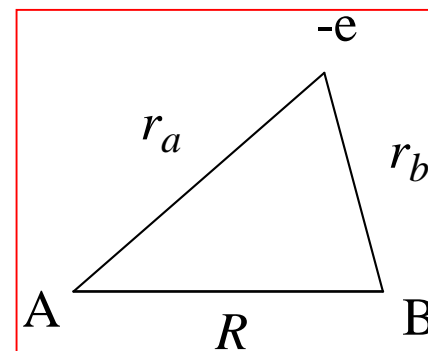
单电子哈密顿算符是 $C_{\infty V}$ 点群的对称算符：

$$\hat{R}\hat{h} = \hat{h}\hat{R} \quad \hat{R} \in G$$

其本征函数（分子轨道）属于点群的不可约表示：

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

其中 φ_1, φ_2 为原子轨道(AO)。



2. 不可约表示基函数的正交性

应用示例一：双原子分子(异核)的 MO 法处理

考虑：

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

φ_1, φ_2

能否有效组合成分子轨道取决于积分：

$$\beta = \langle \varphi_1 | \hat{h} \varphi_2 \rangle$$

设
道。

φ_1, φ_2

分别为A原子的1s轨道和B原子的2px轨道。

$$\varphi_1 \text{ --- } (1s) \text{ --- } \Sigma^+ \quad \varphi_2 \text{ --- } (2p_x) \text{ --- } \Pi$$

则由非零矩阵元判断定理可严格得出：

$$\beta = \langle \varphi_1 | \hat{h} \varphi_2 \rangle = 0$$

因此，A原子的1s轨道和B原子的2px轨道不能有效组合成分子轨道。

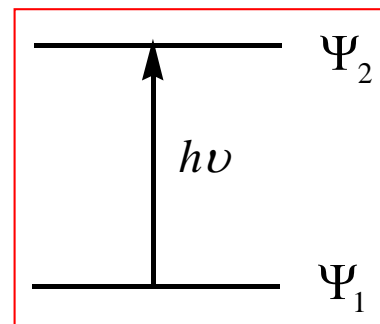
∴ 只有对称性相同的原子轨道才能组合成分子轨道。

2. 不可约表示基函数的正交性

应用示例二： 光谱跃迁选律

由含时微扰理论，两个量子态间的光跃迁能否发生，取决于积分：

$$\int \Psi_2^* \hat{Q} \Psi_1 d\tau \neq 0$$



其中 Ψ_1, Ψ_2 分别为基态和激发态波函数， \hat{Q} 为跃迁矩算符，可以为电偶极、四极、磁偶极等；但对于线性光吸收和光发射，最重要的是电偶极矩算符：

$$\hat{Q} = \hat{\mu}$$

$$\begin{array}{l} \hat{\mu}_x \sim x \\ \hat{\mu}_y \sim y \\ \hat{\mu}_z \sim z \end{array}$$

其三个分量的对称性与笛卡尔坐标分量相同。由非零矩阵元判断定理可得积分不为零的条件：

$$\Gamma_{x,y,z} \otimes \Gamma_{\Psi_1} \supset \Gamma_{\Psi_2}$$

例如，若 $\Gamma_x \otimes \Gamma_{\Psi_1} \supset \Gamma_{\Psi_2}$ ，则跃迁是电偶极允许的，且谱带是 x 方向偏振的。

3. 不可约表示基函数的构成法（投影算子）

一组普通函数 (f_1, f_2, \dots, f_n) ，不是不可约表示的基函数，想通过它们的线性组合得到不可约表示的基函数，即：将它们线性组合，且选组合系数：

$$\{\varphi_k = c_{1k}f_1 + c_{2k}f_2 + \dots + c_{nk}f_n\}$$

使 $\{\varphi_k\}$ 是不可约表示的基。

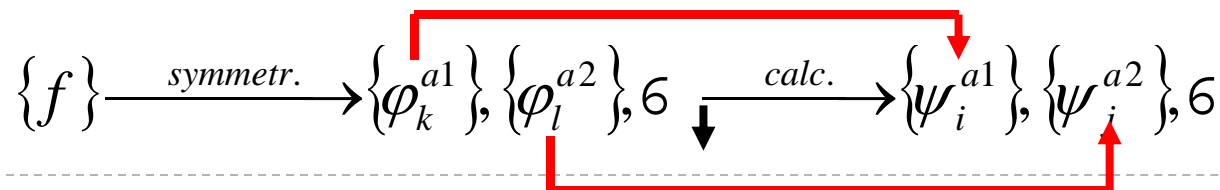
例：分子轨道法中，原子轨道相互作用形成MO：

MO (LCAO) :

$$\psi_i = c_{1i}f_1 + c_{2i}f_2 + \dots + c_{ni}f_n$$

$$\begin{array}{ccc} \psi_1 & \psi_2 & \psi_3 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ a_1 & a_2 & a_1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ \\ 6 \end{array}$$

其中涉及许多积分运算。由于MO属于点群的不可约表示，如果先将AO组合为对称匹配线性组合，再具体计算，基的正交性将使计算简化：



3. 不可约表示基函数的构成法（投影算子）

定理7: 引入不可约表示的投影算子:

$$\hat{P}^i = \frac{l_i}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_i(R)^* \hat{R}$$

如果 f 为 $\hat{R} \in G$ 可以作用的任一函数, 则 $g^i = \hat{P}^i f$ 属于 G 的不可约表示 Γ_i 。(不可约表示 Γ_i 的基函数)

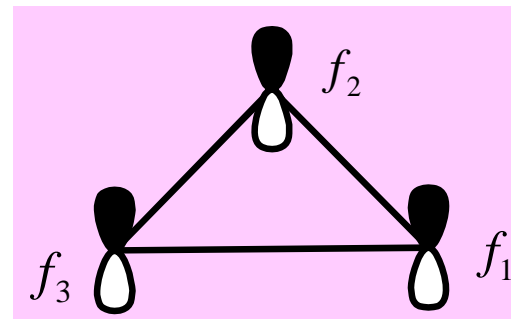
新函数是一些函数的一个线性组合, 它是不可约表示的基。称为对称匹配的线性组合 (SALC)。

注意: 原子轨道的SALC一般不是分子轨道, 但特殊情况下可能就是分子轨道。

4. 示例

环丙烯基 ($C_3H_3\cdot$) 的大 π 键问题

(1) 设 3 个 C 的 $2p_z$ 轨道: f_1, f_2, f_3



(2) 环丙烯基属 D_{3h} 点群, 用 C_3 子群处理。特征标表为:

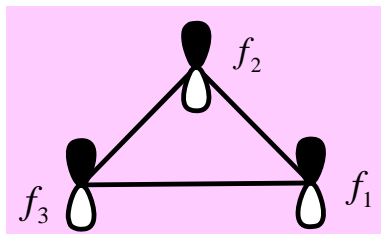
C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_1	1	ε	ε^*
E_2	1	ε^*	ε

其中 :

$$\varepsilon = e^{i\frac{2\pi}{3}} = \cos\frac{2\pi}{3} + i\sin\frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}$$

4. 示例

(3) AO基变换 :



C_3	E	C_3	C_3^2
f_1	f_1	f_2	f_3
f_2	f_2	f_3	f_1
f_3	f_3	f_1	f_2
$\chi_{\Gamma\pi}$	3	0	0

$$\hat{E}(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

* 推广：每个基（AO）对可约表示特征标的贡献：

$$\hat{R}f_i = \begin{cases} f_i & \text{对 } \chi_{\Gamma\pi} \text{ 的贡献 } 1 \\ -f_i & 6 & -1 \\ f_j & j \neq i & 6 & 0 \\ af_i + bf_j & j \neq i & 6 & a \end{cases}$$

4. 示例

(4) 可约表示分解:

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_j^*(\hat{R}) \chi_{\Gamma\pi}(\hat{R})$$

代入, 得:

$$a_A = \frac{1}{3} (1 \cdot 3 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0) = 1$$

$$a_{E_1} = \frac{1}{3} (1 \cdot 3 + \varepsilon^* \cdot 0 + \varepsilon \cdot 0) = 1$$

$$a_{E_2} = \frac{1}{3} (1 \cdot 3 + \varepsilon \cdot 0 + \varepsilon^* \cdot 0) = 1$$

得:

$$\Gamma_{\pi} = A \oplus E_1 \oplus E_2 = A \oplus E$$

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_1	1	ε	ε^*
E_2	1	ε^*	ε
$\chi_{\Gamma\pi}$	3	0	0

由 3 个 C 的 2pz 轨道, 可以组合出 1 个 A 对称性的分子轨道, 2 个 E 对称性的 (简并) 分子轨道。

4. 示例

(5) 求SALC

:

$$\hat{P}^j = \frac{l_j}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_j^*(\hat{R}) \hat{R}$$

代入, 得:

$$\varphi^A \propto \hat{P}^A f_1 = \frac{1}{3} (1 \cdot \hat{E} + 1 \cdot \hat{C}_3 + 1 \cdot \hat{C}_3^2) f_1$$

$$= \frac{1}{3} (f_1 + f_2 + f_3)$$

$$\varphi^{E_1} \propto \hat{P}^{E_1} f_1 = \frac{1}{3} (f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3)$$

$$\varphi^{E_2} \propto \frac{1}{3} (f_1 + \varepsilon f_2 + \varepsilon^* f_3)$$

变为实系数:

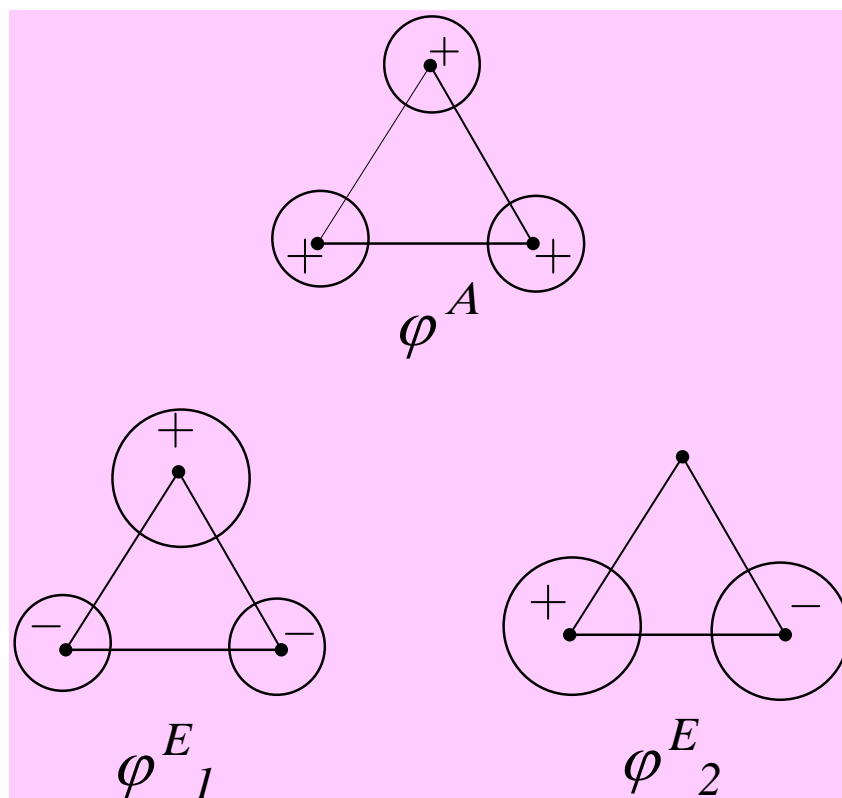
$$E: \begin{cases} \varphi_1^E \propto \frac{1}{3} (2f_1 - f_2 - f_3) \\ \varphi_2^E \propto \sqrt{3} (f_2 - f_3) \end{cases}$$

C_3	E	C_3	C_3^2
f_1	f_1	f_2	f_3
f_2	f_2	f_3	f_1
f_3	f_3	f_1	f_2

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2}$$

4. 示例

三个SALC（“对称轨道”）的图形为：



5. 分支规则

由于子群的群元素之间的乘法关系与在母群中是一样的，因此母群与子群不可约表示之间是按照某些固定的规则相联系，称分支规则。（相关表）

例：

O_h	D_{4h}	C_{4h}
A_{1g}	A_{1g}	A_1	
A_{2g}	B_{1g}	B_1	
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	B_1	
T_{1g}	$A_{2g} + E_g$	B_1	
T_{2g}	$B_{2g} + E_g$	B_1	
.....			

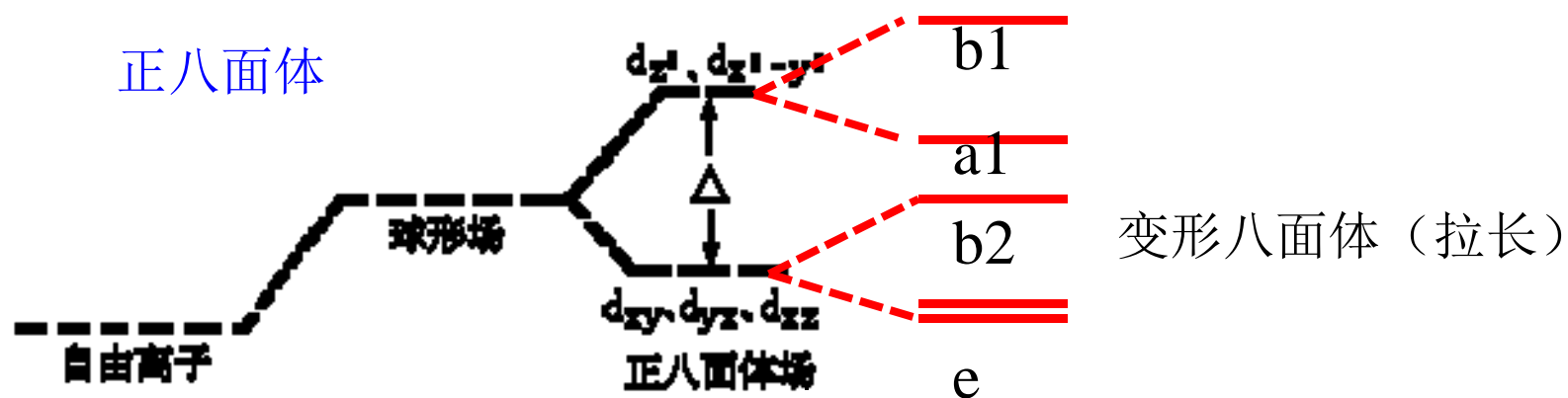
5. 分支规则

应用示例： d轨道晶体场分裂

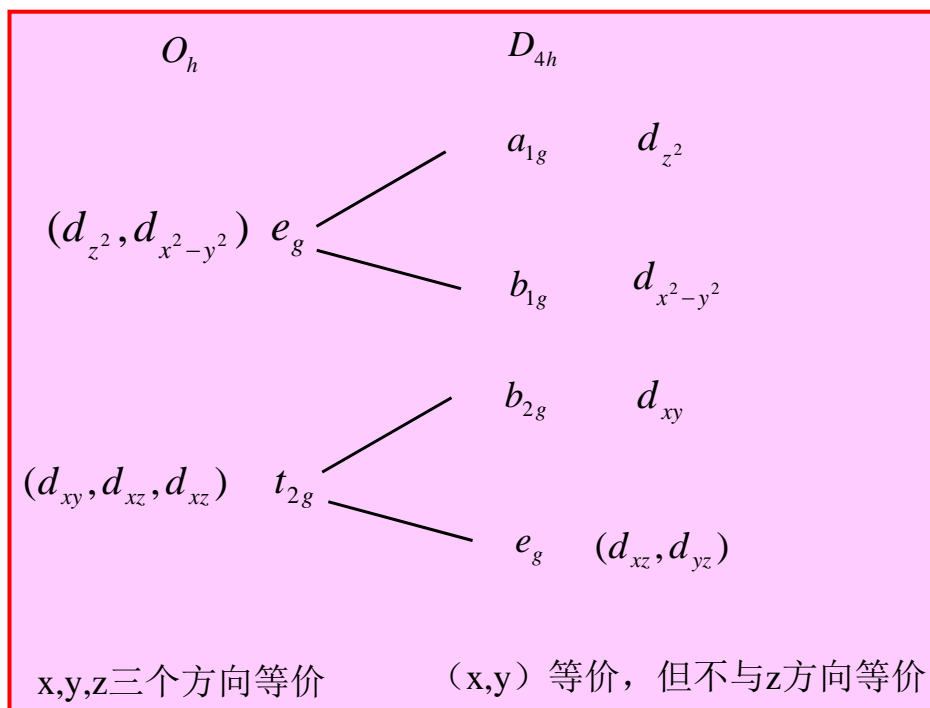
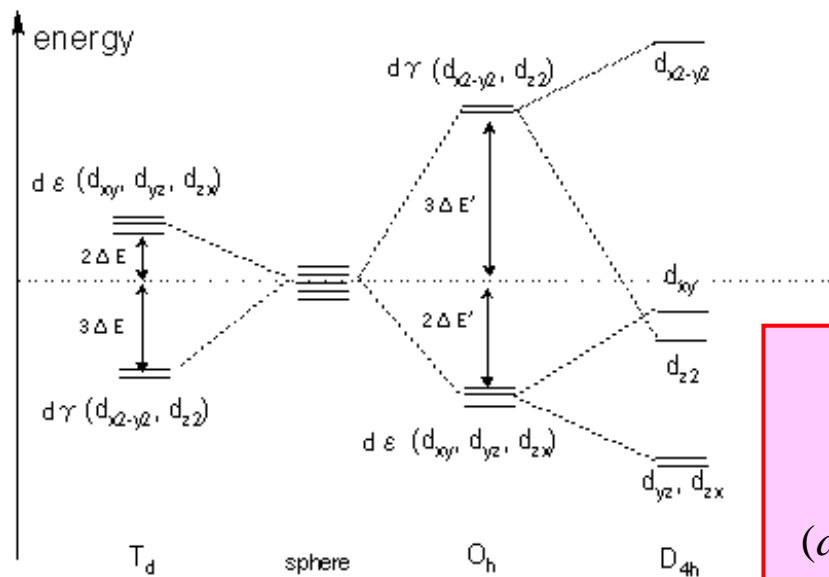
自由离子的五个d轨道是简并的（忽略旋轨耦合）。在晶体场中，因对称性降低，五个d轨道的简并将解除或部分解除。五个d轨道将按晶体场对称性分类：

$$d_{xy} \propto xy \quad d_{zx} \propto zx \quad d_{yz} \propto yz$$

$$d_{z^2} \propto 2z^2 - x^2 - y^2 = 3z^2 - r^2 \quad d_{x^2-y^2} \propto x^2 - y^2$$

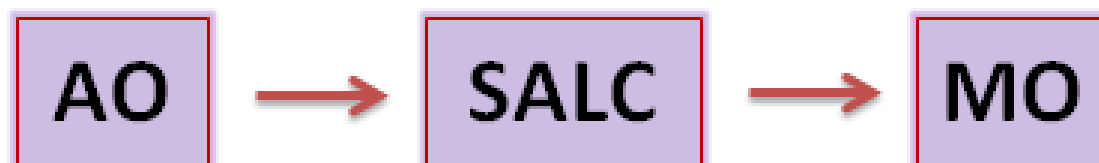


5. 分支规则



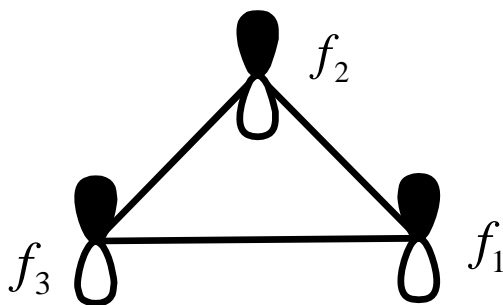
群轨道与MO

- 群轨道与MO均是点群不可约表示的基，按对称性分类
- AO为基，构成可约表示；AO经过投影算子，得到群轨道
- 若某个不可约表示的群轨道唯一，则该群轨道归一化后即成为MO
- 若某个不可约表示的群轨道有多个，则它们之间线性组合得到MO
- 不同不可约表示的群轨道间不能组合（基函数正交）
- 群轨道可以共轭成对出现，可以线性组合得到实的MO



习题

如图，环丙烯基，以 (f_1, f_2, f_3) 为基，采用 C_3 子群，进行可约表示分解，并导出大 π 键的群轨道



分子的对称性与群论基础—— 小结

1. 对称元素和对称操作的类型；
2. 群的基本知识（群的定义、乘法表（重排定理）、子群、共轭、类、同构）；
3. 分子点群的判断、分子对称性与分子的电偶极矩和旋光性；
4. 对称操作的矩阵表示；
5. 群表示（定义、可约与不可约表示、不可约表示的特征标表）；
6. 不可约表示的性质：广义正交定理、特征标正交定理、可约表示的分解、基函数正交定理、投影算符方法；
7. 分子波函数可按点群的不可约表示分类、直积表示、分支规