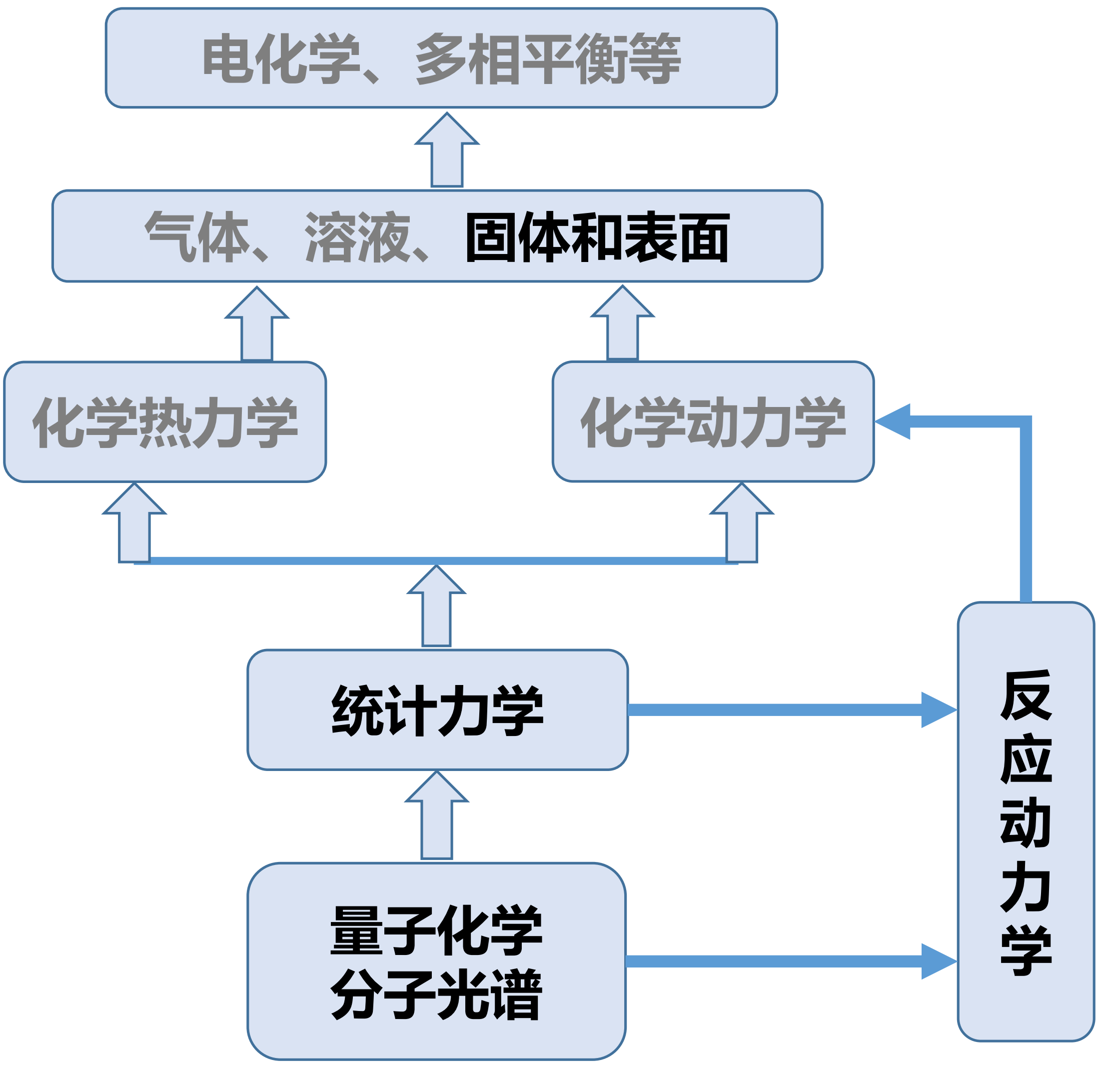
《高等物理化学II》

第12章-知识点

Chapter 12 Group Theory: The Exploitation of Symmetry

2019.9

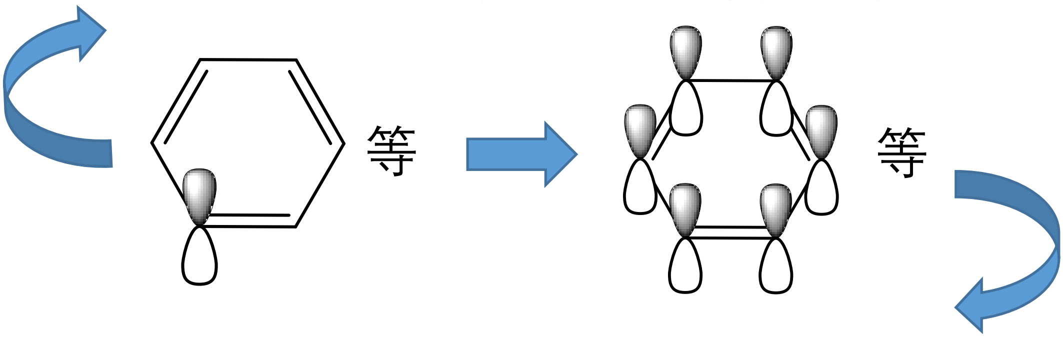
物理化学的框架



12.1 分子对称性→简化数值计算

苯的Hückel分子轨道(HMO)计算

如果使用6个碳原子的$2p_z$轨道，久期行列式方程是六次的，计算复杂



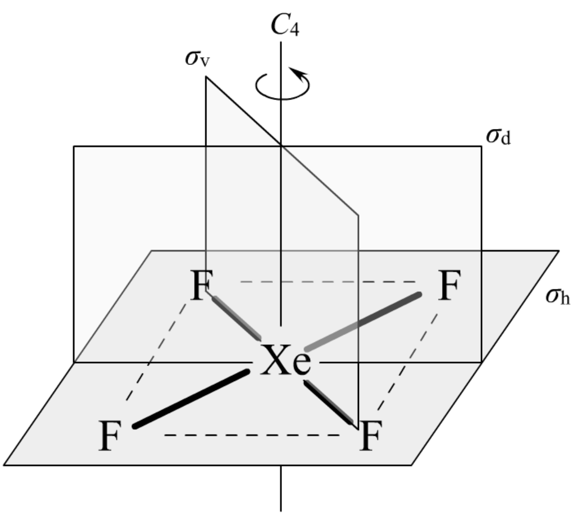
如果使用这6个$2p_z$轨道的线性组合构建6个对称分子轨道，久期行列式可以变成块对角的，简化了计算

$$
\begin{vmatrix}
x+2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & x-2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & x+1 & \frac{x+1}{2} & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{x+1}{2} & x+1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & x-1 & \frac{1-x}{2} \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-x}{2} & x-1
\end{vmatrix} = 0
$$

12.2 分子对称性的表示：对称元素

对称元素 (五种)

- ***E*** (恒等)
- ***C**$_n$* (*n*-重旋转): 最大的n对应于主轴
- ***σ*** (镜面) $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$
- ***i*** (反演) $\hat{i}^2 = \hat{E}$
- ***S**$_n$* (*n*-重旋转映射) $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \times \hat{C}_n$



$\boldsymbol{\sigma_v}$: 平行于主轴
$\boldsymbol{\sigma_h}$: 垂直于主轴
$\boldsymbol{\sigma_d}$: σ_v的一种且二分两二重轴夹角

对称操作

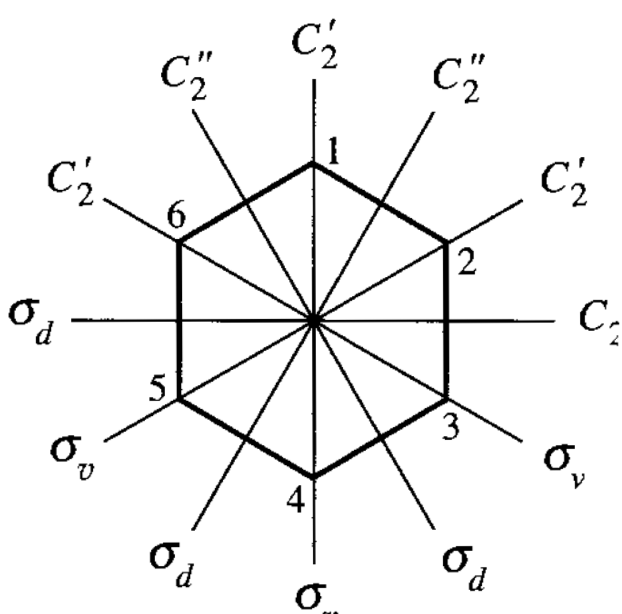
- 对称元素对应的操作（用算符表示）
- 一种对称元素可以对应几个对称操作，如***C**$_4$*对应于三种操作: $\hat{C}_4, \hat{C}_4^2, \hat{C}_4^3$

σ_v和σ_d的定义和区别

关于对称面，教科书通常都定义：σ_h为垂直于主轴的面；σ_v为平行于主轴的面；σ_d为σ_v的一种特殊情况，该面还平方两个C2轴的夹角。

然而对于下图中的苯(Fig 12-9)，平分两C'$_2$夹角的面固然符合σ_d定义，但平分两个C''$_2$轴的也符合σ_d定义，后者却只被归类为σ_v面，为何?

故σ_d定义似应更窄，笔者翻阅多本教科书，未找到更严格定义。据比较其它分子如XeF4, CH4，发现共同的规律是“**σ_d平分的夹角<ABC中的A,C都是真实原子，或说夹角的两个边都各通过至少一个原子**”。

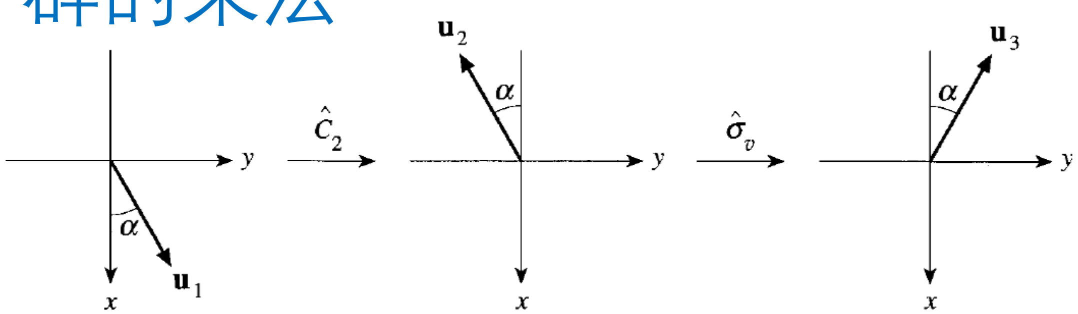


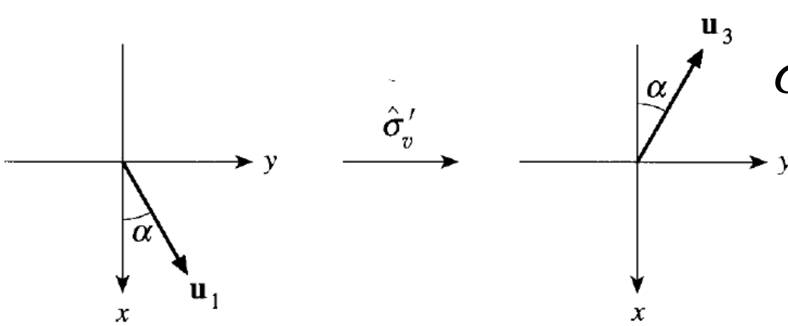
12.3 点群: 对称操作的集合

群的条件

- 乘法**封闭性**: 如A,B在某群, AB也在
- 乘法满足**结合律** (交换律未必满足)
- 有且有一个**恒等操作** $\hat{E}$
- **逆操作**也属于该群 $\hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{E}$

群的乘法





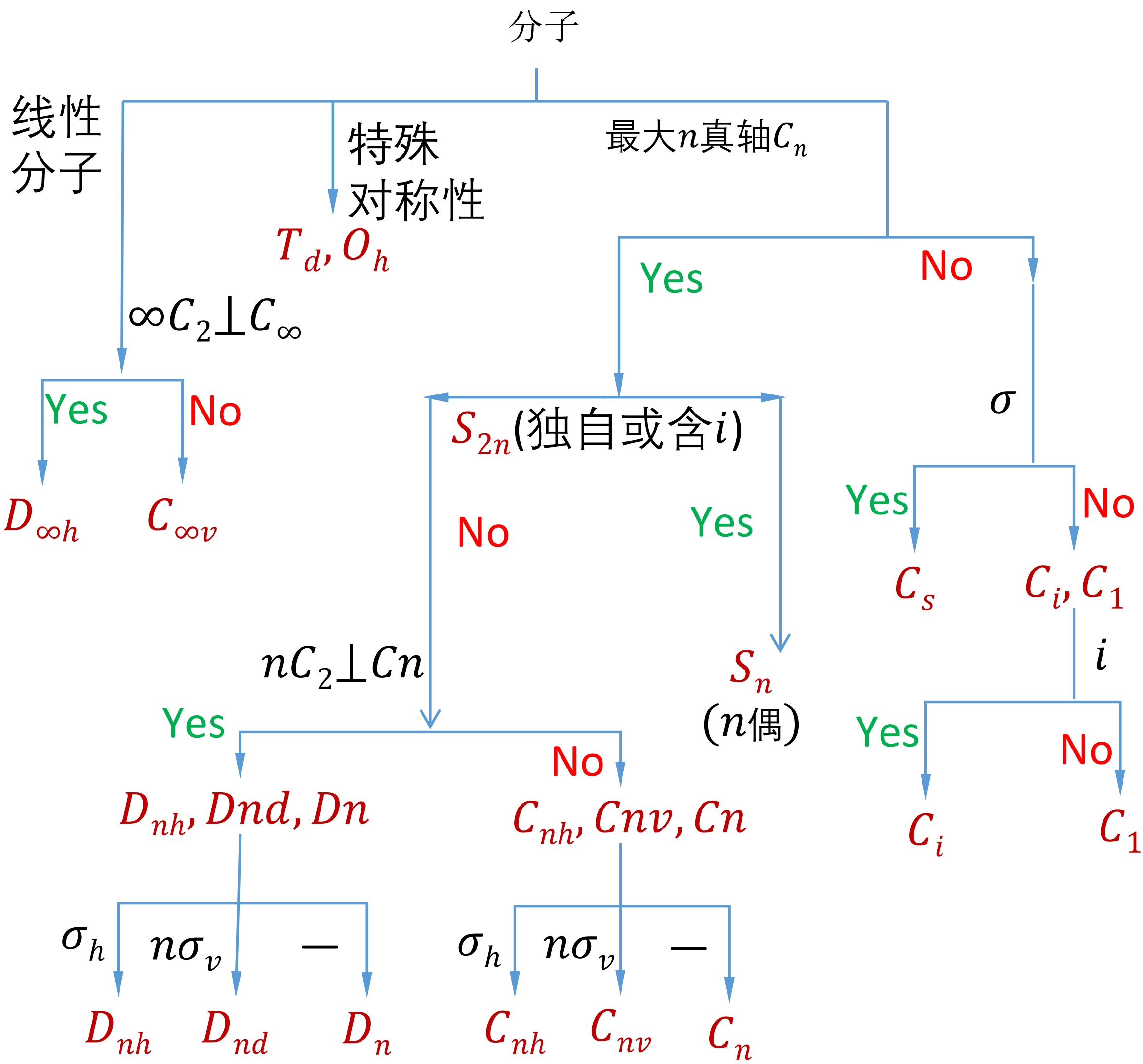
$\hat{\sigma}_v \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v'$

- 常见点群的乘法用**乘法表**表示

点群的阶 *(h)*

- 点群中对称操作的数目

分子点群的判断流程



以苯分子为例，判断流程如下:

1) 该分子非线性， 且无特殊对称性;
2) 判断C_n， 发现最大n=6的C_6轴(Yes);
3) 判断S_n, 无S_{12}轴(No);
4) 是否有6个C_2轴垂直于C6轴(Yes);
5) 是否有σ_h对称面(Yes)。

因此， 苯分子属于$\mathbf{D_{6h}}$点群。

12.4 对称操作的矩阵表示

群的表示

- **群的表示**：满足群乘法表的一组矩阵
- **不可约表示**：可以通过组合表达其它表示的一组特殊表示
- **可约表示**：可用不可约表示组合得到

不可约表示

- 所以点群都有全对称不可约表示A_1
- 维数(第j个维数为d_j)与群阶的关系：

$$\sum_{j=1}^{N} d_j^2 = h \quad (d_1 = 1)$$

例：C_{2v}点群的不可约表示

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(−1)	(−1)
B_1	(1)	(−1)	(1)	(−1)
B_2	(1)	(−1)	(−1)	(1)

括号表示一维矩阵

A/B：主轴旋转下对称/反对称

12.5 C_{3v}点群的二维不可约表示

C_{3v}点群的不可约表示

The irreducible representations of the $\mathbf{C}_{3v}$ point group.

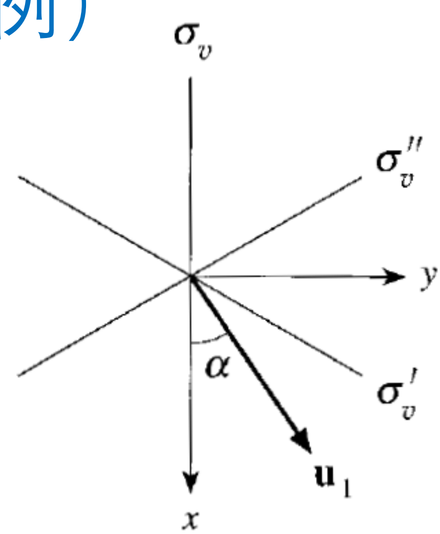
	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

E: 表示二维不可约表示

二维变换（以$\hat{C}_3$为例）

$$\begin{pmatrix} u_{2x} \\ u_{2y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \quad C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$



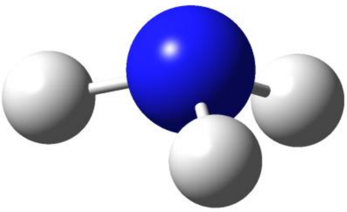
- 在 $\hat{C}_3$ 等操作下，仅对u_x和u_y中之一变换仍然得到u_x和u_y的线性组合，因此u_x和u_y需要一起变换，因此形成了二维表示E的基，也可以说u_x和u_y属于E。

12.6 点群的特征标表

特征标

- **特征标**： 群的表示矩阵的迹

$$\chi(A) = \mathrm{Tr}A = \sum_i a_{ii}$$



C_{3v}点群的特征标表

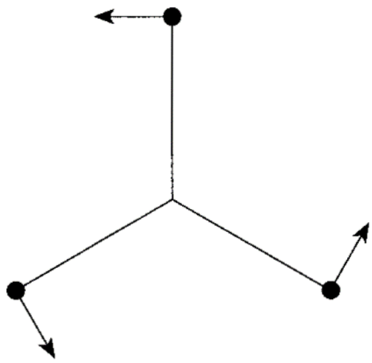
The character table of the $\mathbf{C}_{3v}$ point group.

$\mathbf{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$	不可约表示的基	x,y,z的乘积变换
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)\ (xz, yz)$

该点群的6个操作分别属于三个类

旋转矢量在对称操作下的变换

- C_{3v}点群的绕z轴的旋转矢量R_z



$$\hat{E}(R_z) = R_z \qquad \hat{\sigma}_v(\hat{R}_z) = -R_z$$
$$\hat{C}_3(R_z) = R_z \qquad \hat{\sigma}'_v(\hat{R}_z) = -R_z$$
$$\hat{C}_3^2(R_z) = R_z \qquad \hat{\sigma}''_v(\hat{R}_z) = -R_z$$

可以确定R_z是A_2的基

12.7 不可约表示特征标的数学关系

特征标与群阶 $\sum_{j=1}^{N} d_j^2 = \sum_{j=1}^{N} \left[\chi_j(\hat{E})\right]^2 = h$

d_j: 第j个不可约表示的维数

$\chi(\hat{R})$: 操作 $\hat{R}$ 的矩阵表示的特征标

$\chi_j(\hat{R})$: 操作 $\hat{R}$ 的第j个不可约表示特征标

特征标的行矢量长度$h^{1/2}$和正交性

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = \sum_{\text{classes}} n(\hat{R})\chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = h\delta_{ij}$$

$n(\hat{R})$: $\hat{R}$ 所在的类包含的对称操作数目

$$\chi_i(\hat{R}) = 1 \Rightarrow \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) = \sum_{\text{classes}} n(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = 0 \quad j \neq A_1$$

可约表示Γ 的约化分解

$$\chi(\hat{R}) = \sum_j a_j \chi_j(\hat{R})$$

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R})$$

$$= \frac{1}{h}\sum_{\text{classes}} n(\hat{R})\chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R})$$

$\mathbf{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

如

C_{3v}	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
Γ	3	0	-1

可分解为$\Gamma = A_2 + E$

12.8 利用对称预测久期行列式零元素

久期行列式相应的积分

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = 0$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = 0$$

(如果 ϕ_i 和 ϕ_j 属于不同的不可约表示)

证明 (仅对一维)**:** 假设 ϕ_i 和 ϕ_j 属于一维不可约表象 Γ_a 和 Γ_b 的基，则有

$$\hat{R}\phi_i^* = \chi_a(\hat{R})\phi_i^* \qquad \hat{R}\phi_j = \chi_b(\hat{R})\phi_j$$

对称操作下，积分不变

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \hat{R}S_{ij} = \int \left(\hat{R}\phi_i^*\right)\left(\hat{R}\phi_j\right) d\tau = \chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R})S_{ij}$$

哈密顿算符也是全对称的（属于A_1）

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = \hat{R}H_{ij} = \int \left(\hat{R}\phi_i^*\right)\left(\hat{R}\hat{H}\right)\left(\hat{R}\phi_j\right) d\tau$$

$$= \chi_a(\hat{R})\chi_{A_1}(\hat{R})\chi_b(\hat{R})H_{ij} = \chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R})H_{ij}$$

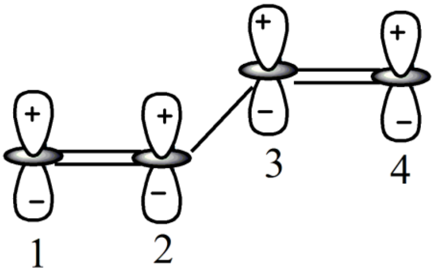
$\chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) = 1 \quad \left(\text{for all } \hat{R}\right)$ 只有在 Γ_a 和 Γ_b 属于相同的不可约表示才成立，如果两者属于不同的不可约表示，两种积分都为零

12.9 产生算符构建属于不可约表示的对称轨道

第j个不可约表示的产生算符

$$\hat{P}_j = \frac{d_j}{h}\sum_{\hat{R}} x_j(\hat{R})\hat{R}$$

例：丁二烯



$\mathbf{C}_{2h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_h$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	−1	1	−1
A_u	1	1	−1	−1
B_u	1	−1	−1	1

用四个$2p_z$ 轨道构建一个四维表示

$$\hat{C}_2\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}\qquad \hat{\sigma}_h\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1&0&0&0\\0&-1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}$$

$\hat{E}$和$\hat{\imath}$操作的过程略

该四维表示属于不可约表示：

分解(12.7)得到 $\Gamma = 2B_g + 2A_u$

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_v$
Γ	4	0	0	−4

$$\hat{p}_{B_g}\psi_1 = \tfrac{1}{4}(\psi_1-\psi_4-\psi_4+\psi_1)\propto \psi_1-\psi_4$$

$$\hat{p}_{B_g}\psi_2 = \tfrac{1}{4}(\psi_2-\psi_3-\psi_3+\psi_2)\propto \psi_2-\psi_3$$

$$\hat{p}_{A_u}\psi_1 = \tfrac{1}{4}(\psi_1+\psi_4+\psi_4+\psi_1)\propto \psi_1+\psi_4$$

$$\hat{p}_{A_u}\psi_2 = \tfrac{1}{4}(\psi_2+\psi_3+\psi_3+\psi_2)\propto \psi_2+\psi_3$$

得到四个对称轨道