

§ 1-7 群论与量子力学

一、分子哈密顿算符的本征波函数的对称性分类

在微观体系的状态，是用一组相互对易的力学量的共同本征函数系来分类。例如：

氢原子： $\hat{H} \quad \hat{L}^2 \quad \hat{L}_z$

双原子分子： $\hat{H} \quad \hat{L}_z \quad (|\hat{L}_z|)$

对于多原子分子，找不到这样的相互对易的力学量集合。

但在分子的平衡构型下，分子中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。

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

$$\hat{R}\hat{H}\hat{R}^{-1} = \hat{H}$$

一般地，将满足上述条件的算符称为点群的对称算符。

下面将说明：体系的本征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。

非简并情形：

$$\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

$$\hat{R}\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i\hat{R}\psi_i$$

于是：

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

这说明 $\hat{R}\psi_i$ 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。

$$\hat{R}\psi_i = C\psi_i$$

$$\int C^2 |\psi_i|^2 d\tau = C^2 = 1$$

$$C = e^{i\alpha}$$

这表明非简并波函数构成点群的一个一维表示的基。

简并情形：

$$\hat{H}\psi_n = \varepsilon\psi_n \quad n = 1, \dots, g$$

仍有：

$$\hat{H}(\hat{R}\psi_n) = \varepsilon(\hat{R}\psi_n)$$

$$\hat{R}\psi_n$$

仍是哈密顿算符本征值为 ε 的本征函数，于是：

$$\hat{R}\psi_n = \sum_{m=1}^g \psi_m \Gamma(\hat{R})_{mn}$$

式中展开系数 $\Gamma(\hat{R})_{mn} = R_{mn}$ 是常数，

因此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：

$$\hat{R}(\psi_1, \dots, \psi_g) = (\psi_1, \dots, \psi_g) \begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1g} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ R_{g1} & \cdots & R_{gg} \end{pmatrix}$$

易见，若：

$$\hat{S}(\psi_1, \dots, \psi_g) = (\psi_1, \dots, \psi_g) \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1g} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & S_{gg} \end{pmatrix}$$

$$\hat{R}(\psi_1, \dots, \psi_g) = (\psi_1, \dots, \psi_g) \begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1g} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{gg} \end{pmatrix}$$

则：

$$\begin{aligned} \hat{S}\hat{R}(\psi_1, \dots, \psi_g) &= \hat{S}(\psi_1, \dots, \psi_g) \begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1g} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{gg} \end{pmatrix} \\ &= (\psi_1, \dots, \psi_g) \begin{pmatrix} S_{11} & \cdots & S_{1g} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & S_{gg} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{11} & \cdots & R_{1g} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \cdots & R_{gg} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

这表明矩阵与对称操作具有相同的乘法关系。即：以分子的 g 重简并的波函数为基，可以得到分子点群的一个 g 维表示。

一般来说，这个 g 维表示是点群的不可约表示。其前提是：能级的简并完全是由体系的几何对称性决定的。

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 维表示是可约表示。这种情形在分子体系中极为罕见。

定理6：若分子哈密顿算符是点群的对称算符，则其本征波函数按点群的不可约表示分类。

推论5：分子的电子或振动哈密顿算符的本征波函数构成分子所属点群的不可约表示的基函数，能级简并度等于不可约表示的维数。

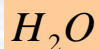
例如：



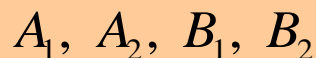
不可约表示：



能级简并度为1或2



不可约表示：



能级简并度为1

二、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：

$$A_g \quad \hat{i}f_1(x) = f_1(\hat{i}^{-1}x) = f_1(-x)$$

$$\hat{i}f_1(x) = 1 \cdot f_1(x)$$

$$A_u \quad \hat{i}f_2(x) = -1 \cdot f_2(x)$$

C_i	\hat{E}	\hat{i}
A_g	1	1
A_u	1	-1

所以： $f_1(x)$ —— 偶函数

$f_2(x)$ —— 奇函数

现考虑积分：

$$\int f_1 f_2 dx$$

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 点群的同一不可约表示。

推广：属于不同不可约表示的基函数相互正交。

定理8: 设 φ_n^i 和 $\varphi_{n'}^j$ 属于群G的不可约表示 Γ_i 和 Γ_j , 则:

$$\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \delta_{ij} \delta_{nn'}$$

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:

$$\hat{R}\varphi_n^i = \sum_m^{l_i} \varphi_m^i \Gamma(\hat{R})_{mn}^i$$

$$\hat{R}\varphi_{n'}^j = \sum_{m'}^{l_j} \varphi_{m'}^j \Gamma(\hat{R})_{m'n'}^j$$

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

因定积分为一数值, 故:

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

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

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

$$= \sum_m \sum_{m'} [\Gamma(\hat{R})_{mn}^i]^* \Gamma(\hat{R})_{m'n'}^j \int (\varphi_m^i)^* \varphi_{m'}^j d\tau$$

(基函数的定义)

上式对所有对称操作求和, 得:

左= $\sum_R \int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \sum_R A = hA$

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

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

(广义正交定理)

故有:

$$A = \delta_{ij} \delta_{nn'}$$

(证毕)

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。

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。

（非零矩阵元（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。

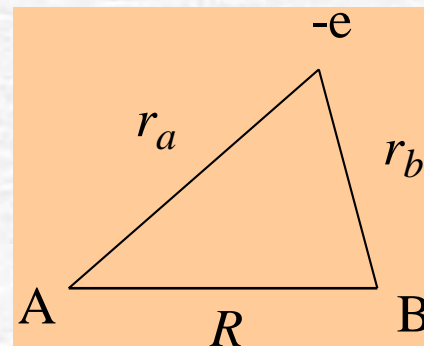
* 上述定理和推论只是给出积分不为零的必要条件。

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）。

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)。

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 φ_1, φ_2 分别为A原子的1s轨道和B原子的2p_x轨道。 则：

$$\varphi_1 \text{ --- (1s) --- } ^1\Sigma^+$$

$$\varphi_2 \text{ --- (2p}_x\text{) --- } \Pi$$

则由非零矩阵元判断定理可严格得出：

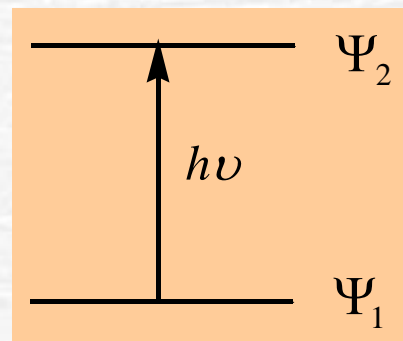
$$\beta = \langle \varphi_1 | \hat{h} | \varphi_2 \rangle = 0$$

∴ 只有对称性相同的原子轨道才能组合成分子轨道。

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：

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

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：

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

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

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

三、不可约表示 基函数的构成法（投影算子）

一组普通函数 $(f_1, f_2, \dots) \notin \Gamma_i$ ，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，选组合系数：

$$\{\varphi_k = c_1 f_1 + c_2 f_2\} \in \Gamma_i$$

使线性组合是不可约表示的基。

例：分子轨道法中，——相互作用给出MO

MO (LCAO) :

$$\psi_1 = c_1 \varphi_\alpha + c_2 \varphi_\beta + \dots$$

$$\begin{array}{ccc} \psi_1 & \psi_2 & \psi_3 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{1g} & a_{2g} & a_{1g} \end{array}, \dots$$

先将组合为对称匹配线性组合，

$$\{f\} \rightarrow \{\varphi_{a1g}\}, \{\varphi_{a2g}\}, \dots \rightarrow \{\psi_{a1g}\}, \{\psi_{a2g}\}, \dots$$

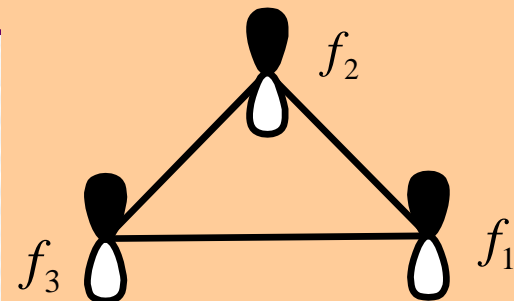
定义不可约表示的投影算子：

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

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 的基函数。

例子：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 C_{3v} 点群，用 C_3 子群处理。特征标表为：

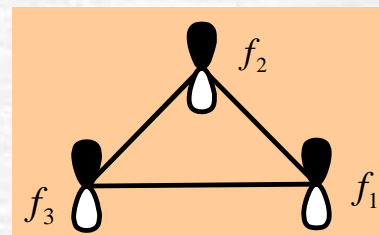
C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_1	1	ε	ε^*
E_2	1	ε^*	ε

其中：

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

(3) AO基变换：

	\hat{E}	\hat{C}_3	\hat{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：

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

(4) 可约表示分解:

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

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:

$$\Gamma = A \oplus E$$

这表明: 由3个 C 的 $2p_z$ 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。

(5) 求SALC :

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

代入, 得:

$$\begin{aligned} \varphi^A \propto \hat{P}^A f_1 &= \frac{1}{3} (1 \cdot \hat{E} + 1 \cdot \hat{C}_3 + 1 \cdot \hat{C}_3^2) f_1 \\ &= \frac{1}{3} (f_1 + f_2 + f_3) \end{aligned}$$

同理 :

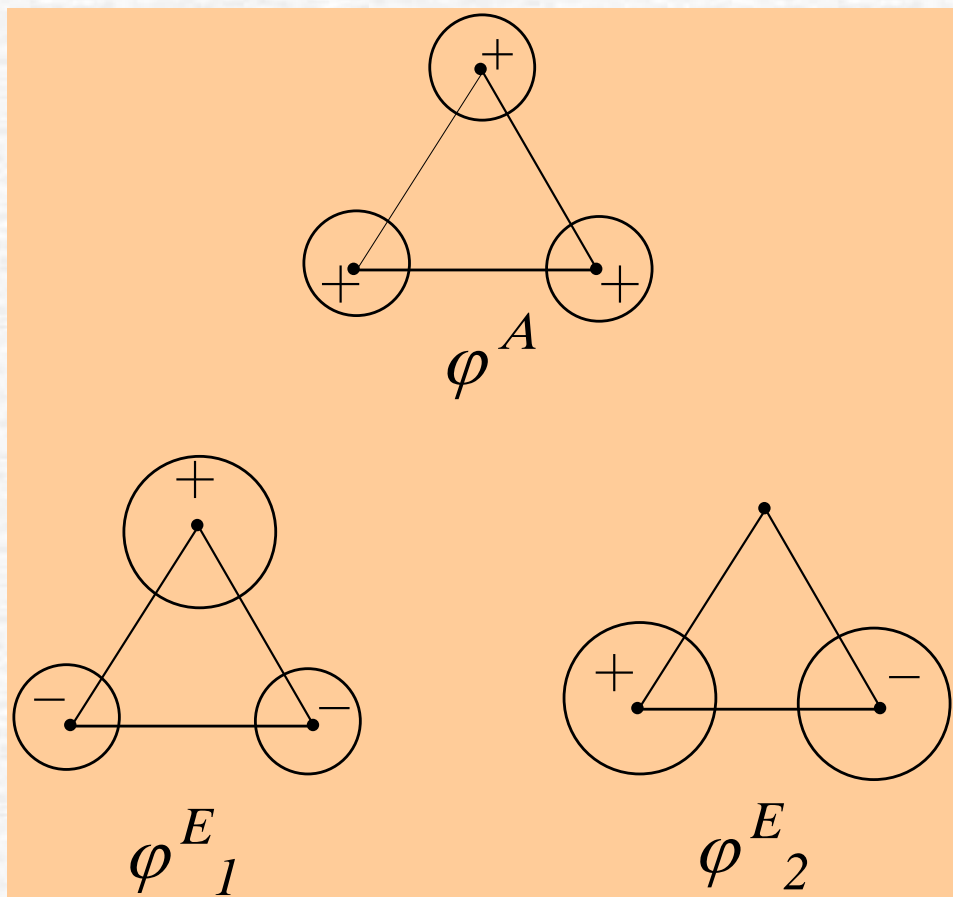
$$\varphi^{E_1} \propto \hat{P}^{E_1} f_1 = \frac{1}{3} (f_1 + \varepsilon^* f_2 + \varepsilon f_3)$$

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

变为实系数:

$$E: \begin{cases} \varphi_1^E \propto \frac{1}{\sqrt{6}} (2f_1 - f_2 - f_3) \\ \varphi_2^E \propto \frac{1}{\sqrt{2}} (f_2 - f_3) \end{cases}$$

三个SALC（“对称轨道”）的图形为：



五、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	
.....			

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：

$$d_{xy} \propto xy$$

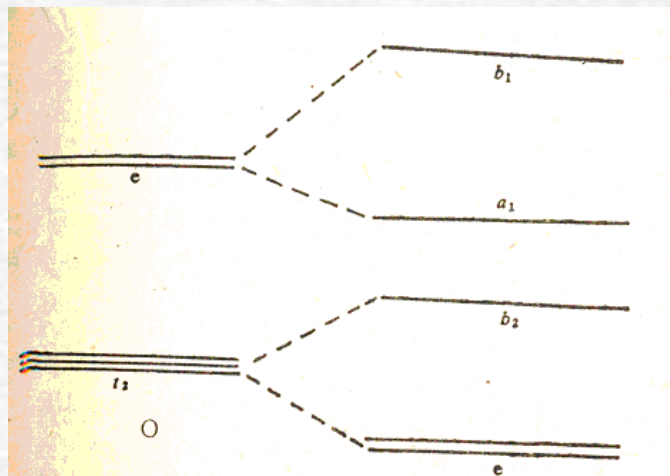
$$d_{zx} \propto zx$$

$$d_{yz} \propto yz$$

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

$$d_{x^2-y^2} \propto x^2 - y^2$$

正八面体



变形八面体（拉长）

