第一章　群论的基本概念

群论是纯数学的一个分支，是一门比较抽象的数学学科，因为它可应用于基本粒子、核结构、原子结构、分子结构和晶体结构等许多学科的各个方面，因此它已成为近代物理学和化学理论研究的重要工具，用量子力学处理原子和分子时，其体系的Schrödinger方程可以精确解出的却为数不多，一般都依靠近似方法求解，分子的量子力学处理是相当困难的，对于化学工作者最感兴趣的分子体系，如果利用分子的对称性，借助于群论，可以无需解schrödinger方程而得出波函数的一些定性知识，并且应用近似方法求解时，借助群论可大大简化计算程序。本章首先介绍群论的一些基本概念。

§1－1　群的定义和乘法表

一、群的定义

给定一个集合 G，含有元素 A, B, C, …（有限或无限个），在这些元素之间定义一种运算(通常称之为乘法)，如果满足下列四个条件，则称集合 G 为群。

1. 具有封闭性

G 中任何两个元素相“乘”，其结果仍是 G 中的元素

如　　A 属于 G，　　$A \in G$

　　B 属于 G，　　$B \in G$

则有　　$AB \in G$

2. 结合律成立

集合 G 中元素相乘满足结合律，例如

$$ABC = A(BC) = (AB)C$$

3. 存在一个单位元素(或恒等元素)

G 中必有一个元素 E(或称恒等元素)存在，它同每一个元素相乘都等于该元素本身。即

$$EA = AE = A, \quad A \subset G$$

称 E 为单位元素或恒等元素，在群中恒等元素是唯一的。

4. 每个元素必有一个逆元素

对于G中每一个元素 A, 都可以在G中找到另一个元素B, 使

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

成立，即 A^{-1} 为 A 的逆元素。

必须注意的是定义中乘法是广义的，它可以是普通的乘法，也可以是普通数的加法，矩阵乘法、向量加法，或者是一个操作后进行另一个操作。

一个群所含的元素的数目可以是有限的，也可以是无限的，元素的数目有限的群称为有限群。群元素数目是无限的，称为无限群，在有限群中，群元素的个数称为群的阶。

在 G 中，若任意的 A、B 属于 G，都有 $AB=BA$，则称为交换群，或阿贝尔群。

若任意的 $A, B \in G$

$AB \neq BA$，则 G 称为非交换群

在这里我们特别提出群中的两个运算规则:

1. 若 $A \in G$ 则 A 自乘可表为 $A \cdot A = A^2$

A 与其逆元素相乘可表为 $A^{-1} \cdot A = A \cdot A^{-1} = E$

2. 若 A、B、C 属于 G

则 $(ABC)^{-1} = C^{-1} B^{-1} A^{-1}$

证明 $(ABC)^{-1}(ABC) = E$

$(ABC)^{-1}(ABC)\, C^{-1}B^{-1}A^{-1} = E\, C^{-1}B^{-1}A^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$

$(ABC)^{-1}ABC\, C^{-1}B^{-1}A^{-1} = (ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$

二、群的例子

例1 $G=\{0, \pm1, \pm2, \pm3, \cdots, \pm n\}$。

集合 G 包含0 和所有正负整数，对于加法而言，组成一个群。

$1+2=3$ 封闭性满足

$1+2+3=(1+2)+3=1+(2+3)=6$　　结合律满足

$0+3=3+0=3$　　0是单位元素

$n+(-n)=0$　　n有逆元素$-n$

例1.2 所有大于0的实数，对普通乘法而言，组成一个群。

满足封闭性与结合律是显而易见的，1是单位元素，任一实数m的逆元素是$\frac{1}{m}$。

例1.3　$G=\{E, I\}$，　即C_i点群。

这个群称为C_i群，群里的两个元素是对称操作，E是不动，I是对原点的反演。这种群(组成元素是一些对称操作)称为点群。因为所有的对称元素(对称操作所依赖的几何要素)都通过一个公共点。

把E作用到函数$\varphi(x, y, z)$上，结果为:

$$E\varphi(x, y, z)=\varphi(x, y, z)$$

$$I\varphi(x, y, z)=\varphi(-x, -y, -z)$$

如果对于函数中$\varphi(x, y, z)$先用E作用，再用I作用

$$IE\varphi(x, y, z)=I\varphi(x, y, z)=\varphi(-x, -y, -z)$$

就可以说明 $IE=I$，可见在这里乘的意思是指连续作用，同理$EI=I$, $II=E$。可以把上述结果归纳为乘积表(或称乘法表1-1)

C_i	E	I
E	E	I
I	I	E

可见封闭性满足;

$$IEI=(IE)=II=E$$

$$IEI=I(EI)=II=E$$

结合律满足。

单位元素是E, E的逆元是E，　I的逆元素是I。

下面我们来介绍群的乘法表和重排定理。

三、群的乘法表和重排定理

群的乘法表：给出一个乘法表，就给出了群元素的乘法关系，就给出了一个群。例如上面谈到的Ci群。怎样列出群的乘法表呢？我们先讲重排定理。

1. 重排定理(定理1.1)

表1-1定义了C_i这个群。这个表中的每一行是由两个元素

组成，同样每个元素只出现一次。因此乘法表中每一行或每一列，每个元素都出现一次，只是排列次序有所不同，这称为**重排定理**。

2．构造乘法表

例 1.4　$G_4=\{E, A, B, C\}$

设 A 的逆元素是 C，即 $A^{-1}=C$，则 $C^{-1}=A$，则必有 $B^{-1}=B$。其乘法表构造如下：　先写出第一行与第一列

G_4	E	A	B	C
E				
A				
B				
C				

分析 →

G_4	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A		C	E
B	B	C	E	
C	C	E		

用重排定理 →

G_4	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

重排定理的用处：

(1) 检验乘法表是否正确，

(2) 当某一行或某一列缺少一个元素时，可以用重排定理把它添上。对于一个有限群，常用乘法表来表明群定义中的四条性质。为此，我们利用乘法表来研究一下 H_2O 分子与 NH_3 分子的对称操作构成点群。

例 1.5　H_2O 分子（C_{2v}）

我们选取 z 轴通过氧分子并平分氢原子之间的连线。于是整个水分子在 yz 平面上，有一个对称面 σ_v 为 xz 平面，另一个对称面 σ_v' 为 yz 平面，有一个对称轴 c_2，就是 z 轴，即分子绕轴转动 180°复原，还有一个对称操作是 E，恒等操作不动。因此，C_{2v} 点群包含四个对称操作。

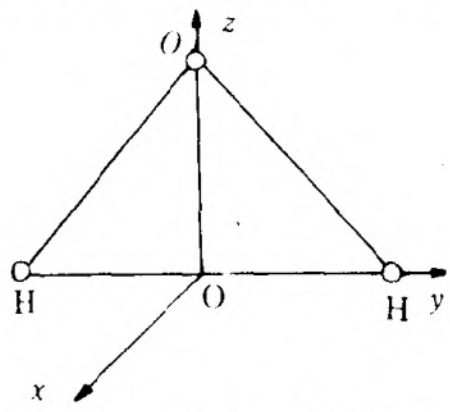


图 1－1　水分子

$G=\{E, c_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$ 称为 C_{2v} 点群

其乘法表为:

C_{zv}	E	c_z	σ_v	σ_v'
E	E	c_z	σ_v	σ_v'
c_z	c_z	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	c_z
σ_v'	σ_v'	σ_v	c_z	E

从表中: $c_z c_z = E$, $c_z \sigma_v = \sigma_v'$ 等可见满足封闭性;

$$c_z \sigma_v \sigma_v' = (c_z \sigma_v)\sigma_v' = \sigma_v' \sigma_v' = E$$

$$c_z \sigma_v \sigma_v' = c_z(\sigma_v \sigma_v') = c_z c_z = E$$

可见结合律满足;

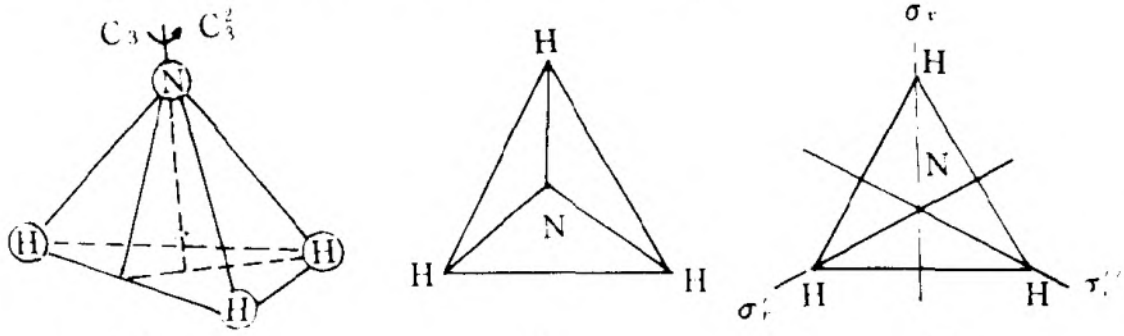
每个元素的逆元素可以从乘法表中得到: 如

$$c_2^{-1} = c_z \quad \sigma_v^{-1} = \sigma_v \quad \sigma_v'^{-1} = \sigma_v'$$

单位元素是 E 。

NH_3 分子 (属C_{3v})

NH_3 分子的空间构型如图 1−2(i)。



(i) (ii) (iii)

图 1−2 NH_3 分子

三个 H 原子构成一个正三角形, 如果作俯视图(即从 N 原子往下看), 则如图 1−2 (ii)。

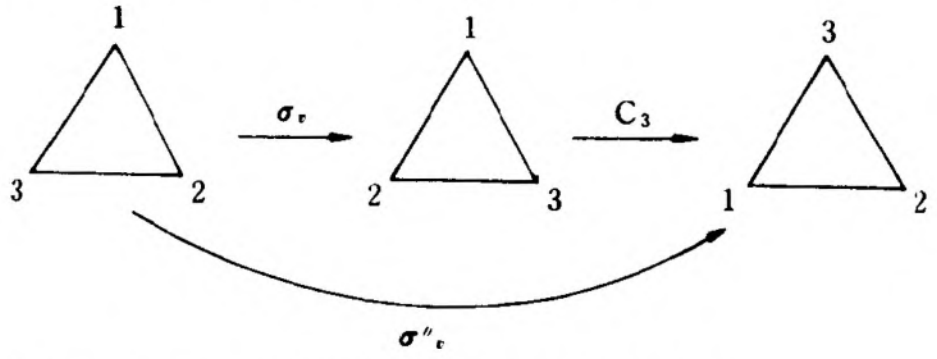
通过等边三角形的三个顶角的平分线, 垂直于等边三角形有三个面 (包含 N 原子)是对称面, 称它们为 σ_v、σ_v'、σ_v'', 如图 1−2 (iii)所示。

由 N 原子向 H 原子构成的三角形作垂线, 是一个三重轴, 用 c_3 表示, 相当于转 $\frac{360^\circ}{3} = 120^\circ$, 另外转 $120^\circ \times 2 = 240^\circ$ 也能使图形复原, 故还有对称操作 c_3^2, 加上不动操作E, 一共有 6 个对称操作; E, c_3, c_3^2, σ_v, σ_v', σ_v''。

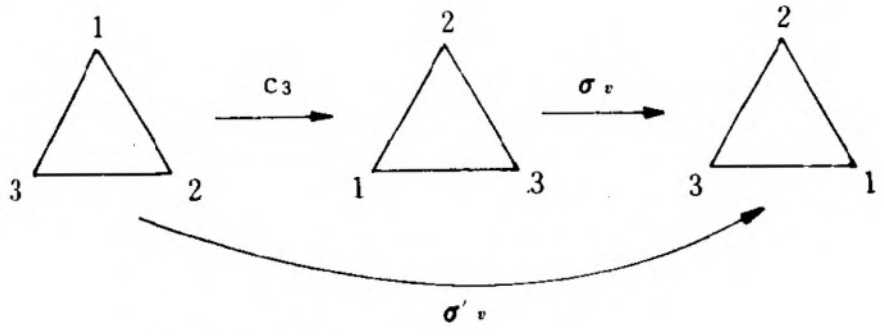
$G=\{E, c_3, c_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ 是一个 6 阶点群称为 C_{3v} 群，其乘法表如下:

C_{3v}	E	c_3	c_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	c_3	c_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
c_3	c_3	c_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
c_3^2	c_3^2	E	c_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	c_3	c_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	c_3^2	E	c_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	c_3	c_3^2	E

注意: 方向规定为逆时针方向旋转!



所以 $c_3\sigma_v = \sigma_v''$ (操作写在后面表示先作用)



故 $\sigma_v c_3 = \sigma_v'$

由乘积表可见封闭性满足;

结合律满足，如:

$$\sigma_v c_3 \sigma_v' = (\sigma_v c_3)\sigma_v' = \sigma_v' \sigma_v' = E$$

$$\sigma_v c_3 \sigma_v' = \sigma_v (c_3 \sigma_v') = \sigma_v \sigma_v = E$$

单位元素是 E,

$$\sigma_v^{-1} = \sigma_v, \quad \sigma_v'^{-1} = \sigma_v', \quad \sigma_v''^{-1} = \sigma_v''$$

$$c_3^{-1}=c_3^2, \qquad c_3^{-1}=c_3$$

故群的四个条件全部满足。

从乘法表我们还可以看出

(1) $\sigma_v c_3=\sigma_v'$, $\qquad c_3\sigma_v=\sigma_v''$,

故 $\sigma_v c_3\neq c_3\sigma_v$ 是非对易群。

(2) 两个镜象反映相乘，结果是旋转动作。

$$\sigma_v\sigma_v'=c_3$$

(3) 一个镜象反映和一个旋转相乘，结果是镜象反映，

如 $\sigma_v c_3=\sigma_v'$

(4) 设 x, y, z 都是群中元素

$$z=x\cdot y$$

则 $z^{-1}=y^{-1}\ x^{-1}$

如 $c_3\sigma_v=\sigma_v''$

$$\sigma_v''^{-1}=\sigma_v''=\sigma_v^{-1}c_3^{-1}=\sigma_v c_3^2$$

§1－2 子群及其陪集

首先考虑PCl_5分子的对称性，如图 1－3 所示是一个三角双锥。三角双锥的顶点的连线是一个三重轴c_3（主轴），垂直于c_3轴有一个对称面σ_h，在这个平面上有三个垂直于c_3轴的 c_2 轴。还有三个包含c_3轴和c_2轴的对称面σ_v，并有$s_3=\sigma_h c_3$，$\sigma_h c_3^2=\sigma_h c_3^5=s_3^5=s_3^{-1}$，一共有 12 个对称操作，属于 D_{3h} 群。

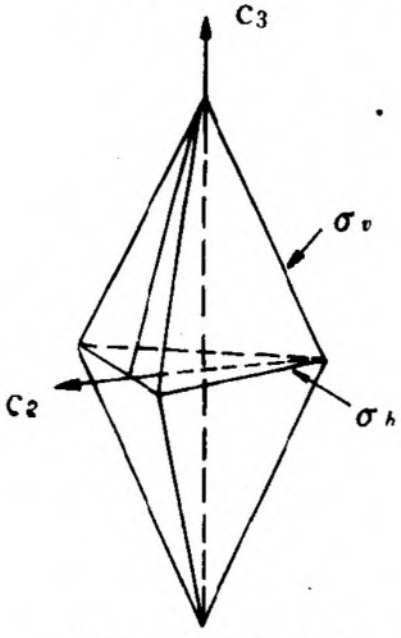


图 1－3 PCl_5 分子

$$G=\{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_h, S_3^5, S_3^{-1}, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}=D_{3h}$$

在这个群中可以找到一个较小的群如C_{3v}

$C_{3v}=\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ 称 C_{3v} 为 D_{3h}的**子群**。在C_{3v}里还能找到更小的群：C_3

$C_3=\{E, C_3, C_3^2\}$ 是 3 阶群

还有二阶群: $\{E, \sigma_v\}$, $\{E, \sigma_v'\}$, $\{E, \sigma_v''\}$

最后还有一个一阶群: $\{E\}$

这些都是 C_{3v} 的子群。

显而易见，在 D_{3h} 这个 12 阶群中的子群的阶是 6 和 1, 2, 3。12 都可以被子群的阶整除 。

可以证明，n 阶群的任意子群，若子群的阶为 m，则 $\frac{n}{m}=r$，r 为正整数，这称为拉格朗日定理，若要证明这个定理，必先介绍子群陪集的概念。

设 H 为群 G 的一个子群，A 为群 G 的一个固定元素，则定义 A 为 H 的一个**右陪集**(一般说来，子群的陪集不一定构成一个群)，如

$$H\{E, \sigma_v\}, \qquad H \in C_{3v}$$

H 的**左陪集**有

$$EH=H$$

$$c_3H=\{c_3, \sigma_v''\}, \qquad c_3^2H=\{c_3^2, \sigma_v'\}$$

$$\sigma_v H=\{\sigma_v, E\}=H, \qquad \sigma_v' H=\{\sigma_v', c_3^2\}$$

$$\sigma_v'' H=\{\sigma_v'', c_3\}$$

其中 $EH=\sigma_v H$, $c_3H=\sigma_v'' H$, $c_3^2 H=\sigma_v' H$

所以 $$c_{3v}=H+c_3H+c_3^2H=\sigma_v H+\sigma_v' H+\sigma_v'' H \qquad (1-2-1)$$

上式可以一般地表示为: $G=A_1 H+A_2 H+\cdots+A_r H$

A_1 通常可以选为 E 。

一个群中有多少个任意元素，就有多少个陪集。(1-2-1)式通常称为群 G 按子群 H 的**左分解**。

同样，可作群 G 按子群 H 的**右分解**

$$G=HB_1+HB_2+\cdots+HB_r \qquad (1-2-2)$$

定理 1.2　在有限群 G 中，子群 H 的两个左(或右) 陪集或无公共元素，或为相等元素的集合，且 H 的每个陪集(左或右)所包含的元素数与 H 的阶数相同。

证明　$A_1 \in G$, $A_2 \in G$, 但 A_1 A_2 不属于 H

由 A_i 得陪集 $A_i H=\{A_i h_1, A_i h_2, \cdots\}$

由A_2得陪集　　$A_2H=\{A_2h_1, A_2h_2, \cdots\}$

设两个陪集中有一个公共元素x，则$x=A_1h_1=A_2h_2$，h_1h_2为H中的元素，从而　　$A_1=A_2h_2h^{-1}$。

设h为H中的任一元素，左乘上式

$$A_1h=A_2h_2h_1^{-1}h=A_2h_3$$

根据H的封闭性，$h_3=h_2h_1^{-1}h$也属于H，由于h是H中的任意元素，故上式说明　$A_1H=A_2H$。

设$h_1=E$，h_2，h_3，…，h_m为H的m个元素，而A_1为G的任意一个元素，且A_1不等于H，则A_1h_1，A_1h_2，A_1h_3，…，A_1h_m是m个不同的元素，若$A_1h_i=A_1h_j$，则两边左乘A_1^{-1}会导数$h_i=h_j$；从而和假设相矛盾。由此可见H的每一个左陪集都有相同个数的元素，且和H的元素个数相同。这是因为A_1左乘H后，元素的个数不会减少，也不会增多，而且也不会相等，故陪集中的元素个数与子群H的元素个数相同。

设A_2为G中另一个元素，即$A_2\neq A_1$，则A_2h_1，A_2h_2，A_2h_3，…，A_2h_m也是m个不同的元素，这里只可能有这样两种情况：

(*i*) A_2h_1，A_2h_2，…，A_2h_m和A_1h_1，A_1h_2，…，A_1h_m没有任何共同元素；

(*ii*) A_2h_1，A_2h_2，…，A_2h_m和A_1h_1，A_1h_2，…，A_1h_m有一个或多个共同无素，但已经证明，只要有一个共同无素，则所有元素都相同，这就证明了本定理。

对于右陪集可以同样证明。

现在我们对于(1－2－1)或(1－2－2)的认识就更深刻了，(1－2－1)或(1－2－2)实际上代表对有限群G进行一种整齐的分割，共分割成r个不相交(即没有任何共同元素)的陪集，每个陪集都和子群H有相同数目的元素。

设群G的阶为n，其子群的阶为m，则有

$$n=m\times r \quad 或 \quad \frac{n}{m}=r$$

r是(1－2－1)或(1－2－2)式中陪集的数目，当然是正整数，这就证明了拉格朗日定理，称r为H子群在群G中的指数。

§1－3　群的同构与同态

在 D_{3h} 群中也可以抽出以下六个对称操作构成一个群(亦是 D_{3h} 的子群)：

$G=\{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2''\}$ 称为 D_3 群，其乘法表为

D_3	E	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''
E	E	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''
C_3	C_3	C_3^2	E	C_2''	C_2	C_2'
C_3^2	C_3^2	E	$C3$	C_2'	C_2''	C_2
C_2	C_2	C_2'	C_2''	E	C_3	C_3^2
C_2	C_2'	C_2''	C_2	C_3^2	E	C_3
C_2''	C_2''	C_2	C_2'	C_3	C_3^2	E

和 C_{3v} 群比较，我们发现 D_3 群的乘法表和 C_{3v} 群的乘法表是完全相同的，只需把 C_{3v} 中的 σ_v，σ_v'，σ_v'' 换成 C_2，C_2'，C_2'' 即可。有上述关系，我们就说 C_{3v} 群与 D_3 群是同构的。一般可以对同构下这样的定义：设有两个群 G 和 G'

$$G=\{E, A_1, A_2, \cdots, A_m\}$$

$$G'=\{E, B_1, B_2, \cdots, B_m\}$$

它们的元素之间一一对应，并且有下列性质：

若　　$A_i \longleftrightarrow B_i$，　　$A_k \longleftrightarrow B_k$

则　　$A_i A_k \longleftrightarrow B_i B_k$

我们称 G 与 G' **同构**。

应当指出，二个群同构，只要求它们的元素一一对应，有相同的乘法表，因此同构的群不一定都是点群，在下一章我们要学习群的表示理论，一个点群可以和一个矩阵群 M 同构，即称 M 为 G 的一个表示。介绍同构概念的重要意义也在于此。

D_3 和 C_{3v} 都是 6 阶群。故两个同构的群具有相同的阶。则两个不同阶的群不能成为同构群。但有可能成为同态群。

设有两个群 G 与 G'，G 的阶大于 G' 的阶，若 G' 中任一元素，

都和 G 中 n 个元素相对应，并具有下列性质：

若 $\left.\begin{matrix}A_{i1}\\A_{i2}\\\vdots\end{matrix}\right\}\longleftrightarrow B_i$　　$\left.\begin{matrix}A_{k1}\\A_{k2}\\\vdots\end{matrix}\right\}\longleftrightarrow B_k$

则 $A_{il}A_{km}\longleftrightarrow B_iB_k$　（A_{il} 表示 A_{i1}, A_{i2}, …中的任一个元素，A_{im} 表示 A_{k1}, A_{k2}, … 中的任一个元素），就称 G 和 G' 是**同态的**，例如：G 为 C_{3v}，G' 为 C_i，只要把

$$E,\ C_3,\ C_3^2\longleftrightarrow E$$

$$\sigma_v,\ \sigma_v',\ \sigma_v''\longleftrightarrow I$$

则乘积的对应关系就满足了。

例如：　　$G=\{1,-1,i,-i\}$

$G'=\{1,-1\}$

我们就说 G 与 G' 同态，例如在乘法组合下，由 1, -1, i, $-i$, 所构成的群 G 与 1, -1 所构成的群 G' 之间的对应是

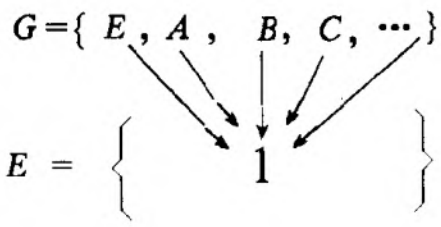
$$1\longleftrightarrow 1,\quad -1\longleftrightarrow 1,\quad i\longleftrightarrow -1,\quad -i\longleftrightarrow -1$$

在群 G 中 $1\times i=i$，$1\times(-i)=-i$，$(-1)\times i=-i$，$(-1)\times(-i)=i$

在 G' 群中 $1\times(-1)=-1$，$1\times(-1)=-1$，$1\times(-1)=-1$，$1\times(-1)=-1$

所以 G 与 G' 同态，由于群的阶不同，同态的乘法表不是相同的，但是他们是相似的，下面列出群 G 的乘法表，并把这些乘积在 G' 群的象写在括号里，可以看出 G 中的这些乘积的象是 4 个 G' 群的乘法表。所以同态对应揭示了 G 与 G' 在结构上的相似性。不难证明，一阶群与所有群同态。可表为：

G	1	i	-1	$-i$
1	1 (1)	i (−1)	-1 (1)	$-i$ (−1)
i	i (−1)	-1 (1)	$-i$ (−1)	1 (1)
-1	-1 (1)	$-i$ (−1)	1 (1)	i (−1)
$-i$	$-i$ (−1)	-1 (1)	i (−1)	-1 (1)



若一个矩阵 M' 和一个点群 G 同态，则 M' 也可以作为点群 G 的一个表示，显然同阶的同态群就是同构群。因此同构可以看作同态的一种特例。

在这里我们应当强调指出的是：构成群的对象尽管不同，但他们都服从相同的代数运算规则，因此，不同对象构成的群，它们之间在结构上可能有相同或相似的关系，群的同构和同态就是说明它们在结构上的这个关系的。

§1－4 元素的类

NH_3 分子具有的 c_{3v} 群的六个对称操作可分为三个类，两个转动操作 c_3、c_3^2 构成一类，三个反映操作 σ_v，σ_v'，σ_v'' 另成一类，恒等操作 E 总是自成一类。

类的几何意义如下：如果两个操作属于同一类，这表示倘若改用一个新的坐标系，就可以用一个操作代替另一个操作，假若将图 1－2 (*i*)中的 x 轴和 y 轴互换，则 c_3 和 c_3^2 两个操作互换。将三个 H 原子的编号互换(也相当于变换坐标系)，也可以使三个镜面互换。因此，一个类里仅仅包含相似的操作。根据这种几何考虑，往往可以迅速地将群中各操作予以分类(例如我们不会将 c_{3v} 中的 c_3 操作与 σ 操作归为一类)。一个群通常包含几个类，群中每个元素只能属于某一类。

我们拿出群中任一元素，例如 c_{3v} 群中的 σ_v，要寻找群中哪些元素和它属于一类，用的办法是作运算：

$$x^{-1}\sigma_v x, \qquad x \text{ 取遍群中所有的元素}$$

这样就得到元素 $y=x^{-1}\sigma_v x$，就说 y 和 σ_v 属于同一类。

$$E^{-1}\sigma_v E=E^{-1}\sigma_v=E\sigma_v=\sigma_v$$

$$\sigma_v^{-1}\sigma_v\sigma_v=\sigma_v^{-1}E=\sigma_v E=\sigma_v$$

$$\sigma_v'^{-1}\sigma_v\sigma_v'=\sigma_v'^{-1}c_3=\sigma_v' c_3=\sigma_v''$$

$$\sigma_v''^{-1}\sigma_v\sigma_v''=\sigma_v''^{-1}c_3^2=\sigma_v'' c_3^2=\sigma_v'$$

$$c_3^{-1}\sigma_v c_3=c_3^{-1}\sigma_v'=c_3^2\sigma_v'=\sigma_v''$$

$$c_3^{2-1}\sigma_v c_3^2=c_3^{2-1}\sigma_v''=c_3\sigma_v''=\sigma_v'$$

可见σ_v'，σ_v''，和σ_v属于同一类。如果拿出σ_v'与σ_v''来做，则得到同样的结果。

$$E^{-1}\sigma_v' E=\sigma_v' \qquad E^{-1}\sigma_v'' E=\sigma_v''$$
$$\sigma_v^{-1}\sigma_v'\sigma_v=\sigma_v'' \qquad \sigma_v^{-1}\sigma_v''\sigma_v=\sigma_v'$$
$$\sigma_v'^{-1}\sigma_v\sigma_v'=\sigma_v' \qquad \sigma_v'^{-1}\sigma_v''\sigma_v'=\sigma_v$$
$$\sigma_v''^{-1}\sigma_v'\sigma_v''=\sigma_v \qquad \sigma_v''^{-1}\sigma_v''\sigma_v''=\sigma_v''$$
$$c_3^{-1}\sigma_v' c_3=\sigma_v \qquad c_3^{-1}\sigma_v'' c_3=\sigma_v'$$
$$c_3^{2-1}\sigma_v' c_3^2=\sigma_v'' \qquad c_3^{2-1}\sigma_v'' c_3^2=\sigma_v'$$

拿出c_3来做，结果如下：

$$E^{-1}c_3 E=c_3, \qquad c_3^{-1}c_3 c_3=c_3$$
$$c_3^{2-1}c_3 c_3^2=c_3, \qquad \sigma_v^{-1}c_3\sigma_v=c_3^2$$
$$\sigma_v'^{-1}c_3\sigma_v'=c_3^2 \qquad \sigma_v''^{-1}c_3\sigma_v''=c_3^2$$

可见c_3与c_3^2属于同一类。

E自己单独一类，因为

$$E^{-1}EE=E, \qquad c_3^{-1}Ec_3=E, \qquad c_3^{2-1}Ec_3^2=E$$
$$\sigma_v^{-1}E\sigma_v=E, \qquad \sigma_v'^{-1}E\sigma_v'=E, \qquad \sigma_v''^{-1}E\sigma_v''=E$$

可知：C_{3v}群中的6个元素，可以分为3类：

$$E;\quad c_3,\quad c_3^2;\qquad \sigma_v,\quad \sigma_v',\quad \sigma_v''。$$

一般地我们可以这样论证：

设 $G=\{E, A_1, A_2, \cdots, A_m\}$

对于A_i，如果 $x^{-1}A_i x=A_k$

x是G中某一元素，则A_k和A_i属于同一类。

显然单位元素E自己单独是一类，因为$x^{-1}Ex=Ex^{-1}x=E$。

对于对易群，每个元素是一类，即类的数目等于元素的数目，这是因为：

$$x^{-1}A_i x=A_I A_i \; x^{-1}x=A_i E=A_i$$

在上面所举例子$G=\{E, I\}$有两类：E，I

$C_{2v}=\{E, c_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$ 有4类：$E, c_2, \sigma_v, \sigma_v'$。

如果两个群同构，如D_3与C_{3v}，则分类也必然相同。

应当指出：(1) 一个群的类数十分重要，因为它关联于该群的不可约表示的数目。(我们后面将要讲到。)

(2) 若 $QAQ^{-1}=B$，称 A、B 互为共轭元素，(因为 Q 和 Q^{-1} 互为逆元素，故在写法上 QAQ^{-1} 或 $Q^{-1}AQ$ 均可以。) 因此，所谓类就是指的互为共轭元素的集合。用群中任一元素 Q 按 QAQ^{-1} 或 $Q^{-1}AQ$ 这种办法运算，一类中的元素可以互相变换，但决不能变成另一类中的元素。因此可以说是满足封闭性的。QAQ^{-1} 这种变换称为相似变换，在这以后的章节里我们将进行学习。我们还要证明经过相似变换以后，阵迹(矩阵的对角元之和)不变，因此同一类元素可以用同一个特征标(即阵迹)来表示。

(3) 应该把产生元素和类区分开，例如：$c_3\sigma_v=\sigma_v''$，可以认为 σ_v'' 是由 c_3 和 σ_v 产生的元素，但 c_3 与 σ_v、σ_v'' 不属于同一个类。

(4) 应该把子群和类区分开，例如 c_3，c_3^2 是一个类，但不是一个子群，因为没有单位元素 E；而 E 与 σ_v 却可构成一个子群，但不是一类。

(5) 和子群的情况类似，同样可以证明，群中所有类的阶是群的阶的整数因子。

下面我们介绍几个有用的定理。

定理 1.3 若 B 和 A 共轭，C 和 B 共轭，则 C 和 A 也共轭。

证明：先证引理：

$\because$ $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$，A，B 为群中元素。

$(AB)(B^{-1}A^{-1})=ABB^{-1}A^{-1}=AEA^{-1}=E$

$(AB)(AB)^{-1}=E$。因为 (AB) 亦为群中元素

$(AB)(B^{-1}A^{-1})=(AB)(AB)^{-1}$

$\therefore$ $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$ (引理证完)

B 和 A 共轭：$B=XAX^{-1}$

C 和 B 共轭：$C=YBY^{-1}$

X，Y 为群中任一元素。

$$C=YBY^{-1}=YXAX^{-1}Y^{-1}=(YX)\ A\ (YX)^{-1}$$

因为 XY 也是群中元素，故 C 和 A 共轭。这说明若 B 和 A 是一类，同时 C 和 B 也是一类，则 A, B, C 一定是同一类。由此可得重要推论：群中两个不同的类没有任何共同元素。

定理 1.4　一个类中所有元素，都具有相同的周期（亦称阶）。元素周期的定义是：任何元素 A_i，若 $A_i^n = E$，则称 n 为 A_i 的周期。如 c_3 操作中 $c_3^3 = E$，故 c_3 的周期是 3。

证明　设元素 A 的周期为 n，而 B 与 A 同类。

即　　$B = XAX^{-1}$

$$\begin{aligned} B^n &= (XAX^{-1})^n = (XAX^{-1})(XAX^{-1})\cdots(XAX^{-1}) \\ &= XA\,(X^{-1}X)\,A\,(X^{-1}X)\cdots(X^{-1}X)\,AX^{-1} \\ &= XA^n\,E^nX^{-1} = XA^nX^{-1} = XEX^{-1} = E \end{aligned}$$

可见，B 的周期也是 n，这条定理可以帮助我们判断分类有没有错。（注意逆定理不成立，即相同周期的对称元素不一定是一类。如 C_{2v} 中有两个对称面 σ_v，σ_v'，其周期都是 2，但不是一类。）而 C_{3v} 群中有三个对称面：σ_v，σ_v'，σ_v''，它们是一类。有什么简捷方法判断元素的类的划分呢？

定理 1.5　若两个元素（指点群中的对称操作）同类，则群中必有一操作，将两个对称元素重合。通常把这两个对称操作称为等价操作。因此把点群的操作整理成类的最简便方法就是把它们整理成等价操作的集合，这种集合就是类。有这条定理，我们就很容易看出 C_{3v}（NH_3 分子）中的 σ_v 和 σ_v'，σ_v'' 是同一类，因为通过 c_3 作用，可使它们重合，而 C_{2v}（H_2O 分子）中的 σ_v 与 σ_v' 则不是一类，因为它们重合必须旋转 90°，而 c_4 并不是 C_{2v} 群中的对称操作。

若 c_n 和 c_n' 同类，就称 c_n 轴为双向轴，否则就是单向轴。因此 C_{3v} 中的 c_3 是双向轴，因为存在一个 σ_v 使 $\sigma_v^{-1}c_3\sigma_v = c_3^{-1}$；而 c_3 群中的 c_3 轴则是单向轴。

§1－5　不变子群和商群

我们已经知道，$c_3=\{E, c_3, c_3^2\}$是C_{3v}的子群，如用C_{3v}中的所有元素，对它进行相似变换：$X^{-1}c_3X$，则由上述讨论可知，$X^{-1}c_3X=c_3$，则称$c_3=\{E, c_3, c_3^2\}$为C_{3v}的不变子群。

群$\{E, \sigma_v\}$也是C_{3v}点群的子群，但是由于

$$\sigma_v'^{-1}\sigma_v\sigma_v=\sigma_v'', \qquad \sigma_v''^{-1}\sigma_v\sigma_v''=\sigma_v'$$

$$c_3^{-1}\sigma_v c_3=\sigma_v'', \qquad c_3^{2-1}\sigma_v c_3^2=\sigma_v'$$

可见它不是不变子群，同理$\{E, \sigma_v'\}$，$\{E, \sigma_v''\}$也不是不变子群。一般地，设H是群G的子群，而g为G的一个元素，则$g^{-1}Hg$为H的共轭子群或相似子群。如果对G的任何元素g，都有$g^{-1}Hg=H$，则称H为G的**不变子群**(或自共轭子群，或正规子群)。

不变子群具有以下性质:

性质1 如果H是群G的不变子群，g为G的任意元素，则G所属的左陪集与右陪集一致。

证明 因为$g^{-1}Hg=H$，故有$gH=Hg$。

性质2 如果不变子群H含有元素A，则H必含有A所属的共轭类。

证明 因为$A\in H$，而$g^{-1}Hg=H$，故有$g^{-1}Ag\in H$。

下面考虑C_{3v}的不变子群$H=C_3=\{E, c_3, c_3^2\}$的陪集，$H(C_3)$的左陪集有

$$EH=H=c_3, \qquad c_3H=\{c_3, c_3^2, E\}=c_3$$

$$c_3^2H=\{c_3^2, E, c_3\}=c_3, \qquad \sigma_vH=\{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$$

$$\sigma_v'H=\{\sigma_v', \sigma_v'', \sigma_v\}, \qquad \sigma_v''H=\{\sigma_v'', \sigma_v, \sigma_v'\}$$

所以 $C_{3v}=H+A_2H$

$$A_2=\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \qquad A_2H=\{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$$

$H(c_3)$的右陪集有:

$$HE=H=c_3, \qquad Hc_3=\{c_3, c_3^2, E\}=c_3$$

$$Hc_3^2=\{c_3^2, E, c_3\}=c_3, \qquad H\sigma_v=\{\sigma_v, \sigma_v'', \sigma_v'\}$$

$$H\sigma_v'=\{\sigma_v', \sigma_v, \sigma_v''\}, \qquad H\sigma_v''=\{\sigma_v'', \sigma_v', \sigma_v\}$$

所以　　$C_{3v}=H+B_2H$

$B_2=\sigma_v,\ \sigma_v',\ \sigma_v''$,　　$HB_2=\{\ \sigma_v,\ \sigma_v',\ \sigma_v''\ \}$

上述论证可以明显体现不变子群的这两个性质，另外，若 H 为 G 的不变子群，则有:

$$G=H+X_2H+X_3H+\cdots+X_rH$$

由此可定义**商群**:　$G/H=\{\ H,\ X_2H,\ X_3H,\cdots,X_rH\ \}$　(1－5－1)

商群中的单位元素就是不变子群 H，而商群中的其他元素就是不变子群的陪集。(右陪集可同样定义。)

如 $G=C_{3v}$，　$H=c_3$，　C_{3v}/c_3 就是一个商群。

$G/H=C_{3v}/c_3=\{\ H,\ XH\ \}$

G/H 满足群的四个条件:

单位元素是 H:　　$HH=H$,　因为　$XH=HX$

故　　$HXH=XHH=XH$,　　$XHH=XH$

$XHXH=XXHH=X^2HH=HH=H$

(因为　$X=\sigma_v,\ \sigma_v',\ \sigma_v''$,　$X^2=\sigma_v^2$(或$\sigma_v'^2,\ \sigma_v''^2$)$=E$)

封闭性满足，其他两个条件读者可自行证明。

联系群 G 和 G'同态的概念，现在我们可以说，群 G 到群 G' 存在一个同态的对应φ，G 中所有适合条件 $\varphi(X)=E'$ (E'为G'中的单位元素)的元素 X的集合 H 正是群 G 的一个不变子群，通常称这个 H 为同态对应 φ 的**核**。已经讲过点群 $C_{3v}=\{E,\ c_3,\ c_3^2,\ \sigma_v,\ \sigma_v',\sigma_v''\}$ 与点群 $C_i=\{\ E,\ I\ \}$ 同态，这个同态对应的核就是不变子群 C_3, $C_3=\{\ E,\ c_3,\ c_3^2\ \}$。而商群$C_{3v}/C_3$正和$C_{3v}$群同态而和$C_i$同构，因为存在如下的对应关系。

$$C_{3v}/H=\{H,\ XH\}$$

$$H\longleftrightarrow E,\ c_3,\ c_3^2$$

$$XH\longleftrightarrow \sigma_v,\ \sigma_v',\ \sigma_v''$$

§1－6　直接乘积

有两个群

$$G_1=\{\ E,\ A_1,\ A_2\ ,\cdots,\ A_i,\ \cdots,\ A_m\ \}$$

$$G_2=\{E,\ B_1,\ B_2,\ \cdots,\ B_j,\ \cdots,B_k\}$$

如果它们的元素彼此相乘的意义是明确的，并且满足下列条件:

$$A_i\ B_j=B_j\ A_i \qquad (\text{对易性})$$

即 G_1 中的任一元素和 G_2 中的任一元素都互相对易，则可定义一个更大的群 G，称 G 为 G_1 和 G_2 的直接乘积，G_1、G_2 为 G 的直因子，表示为:

$$G=G_1\otimes G_2=\{\ E,\ A_1,\ A_2\ ,\cdots,\ A_i\ ,\ \cdots,\ A_m\ \}\otimes\{E,\ B_1,B_2,\ \cdots,\ B_j,\ \cdots\ ,\ B_k\} \qquad (1-6-1)$$

G 中所包含的每一个元素都可以唯一地写成 $A_i\ B_j$

例如:

$$G_1=\{\ E,\ c_3,\ c_3^2\ \}=C_3$$

$$G_2=\{\ E,\ \sigma_h\ \}=C_s$$

σ_h 为垂直于三重轴 c_3 的对称平面，绕三重轴的转动和 σ_h 平面的镜象反映是可对易的，因此可定义直接乘积

$$G=G_1\otimes G_2$$

$$G=\{\ E,\ c_3\ ,\ c_3^2,\ \sigma_h,\ \sigma_h c_3=S_3\ ,\ \ \sigma_n c_3^2=\sigma_n c_3^5=S_3^5\ \}=C_{3h}$$

G_1 是 3 阶群，G_2 是 2 阶群，G 是 6 阶群。一般有 $h=h_1\times h_2$，显然按照子群的定义，如果 $G=G_1\otimes G_2$，则 G_1 与 G_2 都是 G 的子群。

直积的定义当然可以推广到多个直因子的情况，直积群有以下性质:

性质 1　各个直因子的共同元素只有单位元素。

性质 2　各个直因子都是 G 的不变子群。以上两条也就是 G 能进行直积分解的必要条件。

性质 3　若 $G=G_1\otimes G_2\otimes G_3\cdots$，而 $G_1=G_{11}\otimes G_{12}\otimes\cdots$，$G_2=G_{21}\otimes G_{22}\cdots$，则群 G 也是 G_{11}，G_{12}，$\cdots$，G_{21}，G_{22}，$\cdots$ 的直积。

我们将知道，直积群的许多性质(如特征标)可以由它的直因子和性质导出，因此，只要有可能，我们总是愿意把一个群分解成较简单群的直积。

直积群 $G=G_1\otimes G_2$ 对于其一个直因子的商群为 G/G_1，和它

它的另一个直因子 G_2 同构。如上例中的 $C_{3h}=C_3\otimes C_s$，商群 C_{3h}/C_3 就与 C_s 同构。这和普通乘法、普通除法之间的关系有点相似，读者可以由此来把握直积群和商群之间的关系。

习　题　一

1. 试证明群 G 中单位元素是唯一的，元素 A 的逆元素 A^{-1} 也是唯一的。
2. a) 集合 $G=\{0, \pm1, \pm2, \cdots, \pm n, \cdots\}$ 对于乘法而言，能否构成一个群？为什么？
   b) 集合 $G'=\{$所有 >0 的实数$\}$ 对于乘法而言，能否构成一个群？为什么？
   c) 集合 $G''=\{-1, 0, +1\}$ 对于加法而言，是否构成一个群？为什么？
3. 构成一个 C_{2h} 群的乘法表。
4. 作 C_{2v} 按子群 $\{E, \sigma_v\}$ 的右分解。
5. 验证 $\{1, e^{\frac{2\pi i}{3}}, e^{\frac{4\pi i}{3}}\}$ 在复数乘法下构成一个群。并且和点群 $C_3=\{E, c_3, c_3^2\}$ 同构。
6. 验证：点群　$G_4=\{E, c_4, c_4^2, c_4^3\}$ 和点群
   $U=\{1, -1, i, -i\}_\alpha$　α：数的乘法
   $V=\{\uparrow, \downarrow, \leftarrow, \rightarrow\}_\beta$　β：动作
   （↑：立正，↓：向后转，←：向左转，→：向右转；）同构。
7. 验证 $\{1, -1\}_\alpha$ 和点群 G_4 同态。
8. 对 D_{3h} 群包含的元素进行分类。
9. C_{3v} 群能否进行直积分解？为什么？
10. $C_6=\{E, c_6, c_3, c_2, c_3^2, c_6^5\}$ 能否进行直积分解，如能则分解之。

第二章　点　群

对称操作的集合就称为**点群**(点群亦称为分子群)，因为所有的对称性元素都通过一点，这一点在所有对称操作作用下都是不变的。对孤立分子来说，这一点实际上就是分子的质心。

在《物质结构》(见主要参考文献)中，我们学习了对称操作(或对称动作)和对称元素(或对称要素)这两个概念。我们要强调的是，对称性操作是一种动作，通过这种动作能使物体或对称图形复原。而对称元素则是对称操作赖以进行的几何要素点、线、面等，点群中包含的群元素是对称操作。

分子或有限图形的对称操作和对称性元素列于下表：

对称操作	旋　转	反　映	倒　反	旋转反映	旋转倒反
对称元素	旋转轴	对称面	对称中心	像 转 轴	对称反轴

在这五种对称操作中，前两种是基本的，后三种可以由前两种联合作用得到的。因为 $I=s_2$，$\bar{1}=s_2=I$，$\bar{2}=s_1=\sigma$，$\bar{3}=s_6^{-1}$，$\bar{6}=s_3^{-1}$，$\bar{4}=s_4^{-1}$等。为了组合成点群，实际上当采用圣弗里斯符号时，只要用前三种c_n，σ，s_n即可。

我们在讨论分子的对称性时，不仅要考虑对分子实行对称操作，而且应当考虑对分子连续实行对称操作。这在前面虽已提到，但是，我们还有进一步学习的必要。

§2－1　对称操作的乘积

所谓**对称操作的乘积**是指对分子连续实行对称操作，即一个对称操作继另一个对称操作实行于分子。两个对称操作用乘积表示，在乘积右端的操作首先作用。显然分子的任何两个对称操作的乘积亦必定是对称操作，我们仍以 NH_3 分子为例：

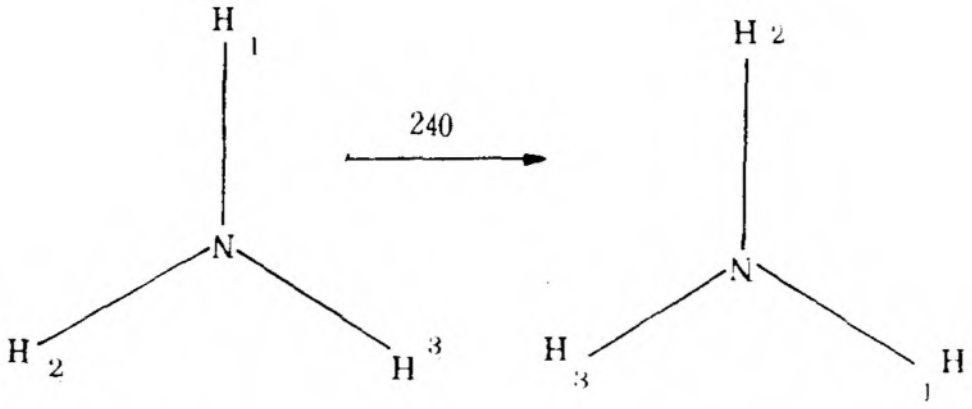


图 2－1－1　NH_3 分子旋转 $C_3^2=240^\circ$ 后的构型

c_3 操作后，又继以 c_3 操作，即 c_3 操作与其本身的乘积，用符号 $c_3 \cdot c_3=c_3^2$ 表示，这相当于逆时针旋转分子 240°，所给出的构型与原来的构型是等价的，如图 2－1－1。所以 c_3^2 亦是该分子具有的对称操作，$c_3 \cdot c_3 \cdot c_3=c_3^3$，这时逆时针旋转分子 360°，分子回到原来的位置。使物体任意一点都回到它原来的位置的对称操作称为恒等操作，记为 E。因此，一些操作的组合使分子取得原始的构型，这些操作的组合也就等于 E，即 $c_3^3=E$，由此可知，$c_3^4=c_3$，可见 c_3 轴只能生成 c_3，c_3^2，$c_3^3=E$ 三个操作。

一般说来，一个 C_n 轴可以生成 n 个操作，即 c_n，c_n^2，…，c_n^{n-1}，$c_n^n=E$。例如 C_6H_6 有六重对称轴，它有 c_6，c_6^2，c_6^3，c_6^4，c_6^5，$c_6^6=E$ 共 6 个操作。在这里应注意的 c_6 操作是旋转 60°，C_6^2 是旋转 120°，则 $c_6^2=c_3$，同样 $c_6^3=c_2$，$c_6^4=c_3^2$，由此我们得出 c_6 轴的 6 个操作亦可写为 c_6，c_3，c_2，c_3^2，c_6^5，E_0 一般而言，对于 c_n 轴，连续施行 m 次旋转 $\frac{2\pi}{n}$，其操作可用 C_n^m 表示，如果 $\frac{n}{m}$ 是整数 k，则 c_n 轴亦是 c_k 轴，因此我们也可以说，C_6H_6 具有的 c_6 轴亦是 c_3 轴和 c_2 轴。

对于反映和倒反操作，在同一对称面连续两次反映，或者对同一对称中心连续两次倒反，都将分子中所有核带回到它们原来的位置，则

$$\sigma^2=E,\quad I^2=E。$$

一般而言：n 为偶数时：$\sigma^n=E,\ I^n=E。$

n 为奇数时：$\sigma^n=\sigma,\ I^n=I。$

对于 n 重象转轴 s_n，一般可以生成一组操作 $s_n,\ s_n^2,\ s_n^3,\cdots$，应当指出的是，这些操作因 n 为偶数或奇数而不同，我们已知：

$$s_n=\sigma_h\ c_n\quad(\text{或 } s_n=c_n\sigma_h)$$

则 $$s_n^n=(\sigma_h c_n)^n=\sigma_h c_n\cdot\sigma_h c_n\cdots\sigma_h c_n=\sigma_h^n c_n^n$$

当 n 为偶数时，$\sigma_h^n=E$，$ss_n^n=C_n^n=E。$

对于 s_n^m，如果 m 亦为偶数，则 $s_n^m=c_n^m$

如果 m 为奇数，则 $s_n^m=\sigma_h^m c_n^m=\sigma_h c_n^m$

所以 c_n^m 可以用其他方式表示。例如，s_6 轴可以生成一组操作：$s_6,\ s_6^2,\ s_6^3,\ s_6^4,\ s_6^5,\ s_6^6$，其中 $s_6^2=c_6^2=c_3$，$s_6^3=\sigma_h c_6^3=\sigma_h c_2=s_2=I$，$s_6^4=c_6^4=c_3^2$，$s_6^6=E$，因而这组操作可以写为 $s_6,\ c_3,\ I,\ c_3^2,\ s_6^5,\ E$，按照这种方式写出的这组操作，可以看出其中所含的 c_3，c_3^2 和 E 正是 c_3 轴所产生的操作，因而 s_6 轴存在就要求 c_3 轴的存在，一般而言，n 为偶数时可分为两种情况。

$$n=4m\quad 和\quad n=4m+2,$$

因为 $$s_{4m}^2=\sigma_h^2 c_{4m}^2=c_{2m},\qquad s_{4m+2}^2=\sigma_h^2 c_{4m+2}^2=c_{4m+1}$$

即 s_n 轴存在，要求 $c_{\frac{n}{2}}$ 轴存在，但是在 $n=4m$ 时，

$$s_{4m}^{2m}=c_{4m}^{2m}=c_2\ \text{一定有 } c_2 \text{ 轴存在}$$

而 $$n=4m+2\text{时},\qquad s_{4m+2}^{2m+1}=s_2=I,$$

一定有对称中心存在。对于后一种情况，s_n 轴所产生的操作可以通过 $c_{n/2}$ 轴所产生的操作和倒反操作以及二者的组合来完成。

当 n 为奇数时，因为 $s_n^n=\sigma_h^n c_n^n=\sigma_h$，$s_h^{n+1}=\sigma_h^{n+1}c_n^{n+1}=c_n$，则奇次 s_n 轴存在，就要求 c_n 轴和 σ_h 水平对称面同时存在，一个奇数阶 s_n 轴可以生成多少个不同的操作呢？以 s_5 为例：

$$s_5=\sigma_h c_5,\quad s_5^2=c_5^2,\quad s_5^2=\sigma_h c_5^3,\quad s_5^4=c_5^4。$$

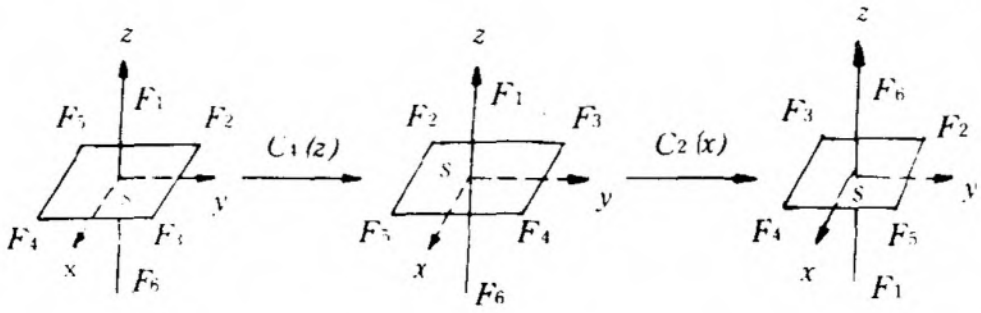
$$s_5^5=\sigma_h,\quad s_5^6=c_5^6=c_5,\quad s_5^7=\sigma_h c_5^2,\quad s_5^8=c_5^3$$

$$s_5^9=\sigma_h c_5^4,\quad s_5^{10}=E,\quad s_5^{11}=\sigma_h c_5$$

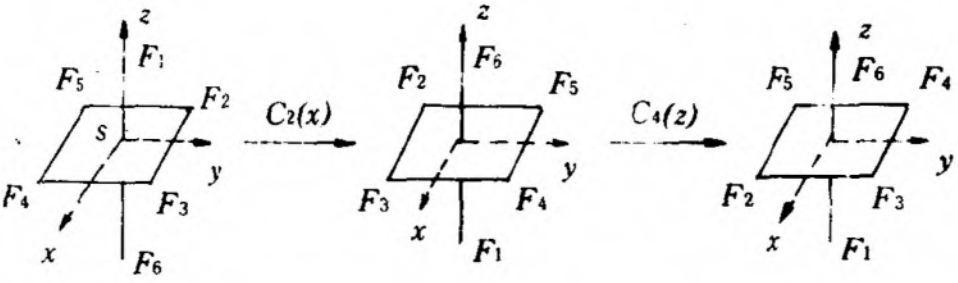
这里可以看出：从 s_5 到 s_{10}，这些操作是各不相同的，从 s_5^{11} 开始又重复这一序列，则 s_5 轴可生成由 s_n 到 s_{2n} 的 $2n$ 个操作，并且

这些操作可以通过 c_n 轴所产生的操作和反映操作以及二者的组合来完成。

下面我们说明一下关于对称操作的对易问题，对称操作的乘积一般不服从交换律，以 SF_6 为例讨论绕 z 轴旋转 c_4 与绕 x 轴旋转 c_2 轴的乘积。



(i) $c_2(x)c_4(z)$



(ii) $c_4(z)c_2(x)$

图 2−1−2　在 SF_6 中对称操作的乘积

从图 2−1−2 可以看出 $c_4(z)c_2(x) \neq c_2(x)c_4(z)$，所以对称操作不总是可对易的。在这里我们使用“一般总是”等字眼，这意味着在一定条件下，对称操作还是有对易的可能。

如果 x 和 y 的两个对称操作可对易，即 $xy=yx$，则

$$xyx^{-1}=y\ ,\quad yxy^{-1}=x$$

这就是说，如果 x 和 y 可以对易，x 通过 y 的共轭变换得到它自身，y 通过 x 也变换到自身，即 x 的对称元素在 y 的作用下不变，y 的对称元素在 x 作用下不变，由此可见，如果 x 和 y 使彼此的对称元素完全复原，则它们是可对易的。关于这方面有如

下规则:

(1) 两个绕同一旋转轴的旋转是可以对易的，两个绕不同轴的旋转一般是不可对易的，但两个互相垂直的 c_2 轴旋转是例外(从 SF_6 分子中是显而易见的)。

(2) 两个互相垂直的对称面反映是可对易的，否则是不可对易的。

(3) 旋转和垂直旋转轴的反映是可对易的，若旋转轴与对称面垂直相交，则一般是不对易的，但 c_2 和通过 c_2 轴的反映是例外。

(4) 倒反与任何对称操作是可对易的。

§2－2 对称元素的组合定理

讨论各类点群也就是相当于考虑对称元素各种可能的组合，显然在一个分子中不允许各个对称元素作任意的组合，如一个分子有一个且只有一个 c_3 轴，则任何另外一个对称操作一定要使此轴与自身重迭，否则，就会出现两个 c_3 轴而和假设矛盾。因此，不可能有一个与 c_3 轴为任意角度的对称面，可能存在的对称面要么包含 c_3 轴，要么与 c_3 轴垂直。因此，为了学习的方便，我们介绍一下有关对称元素组合的定理。

定理 2.1 两个相交反映面所对应的反映动作的乘积等价于一个转动，旋转轴为相交面的交线，基转角为交面夹角的两倍。

证明: 如图 2－2－1 所示反映 σ_v 和 σ_v' 相交，夹角为 φ。设有一点 P，则通过 σ_v 可将 P 反映到 P' 再通过 σ_v' 反映到 P''，$\angle POP''=2\varphi$。如此两个面的交线为旋转轴，则旋转 2φ 亦能将 P 变到 P'' (注意逆时针旋转)，并可表为：

$$\sigma_v'\sigma_v = C(2\varphi) \qquad (2-2-1)$$

反过来，若先从 P'' 出发，则

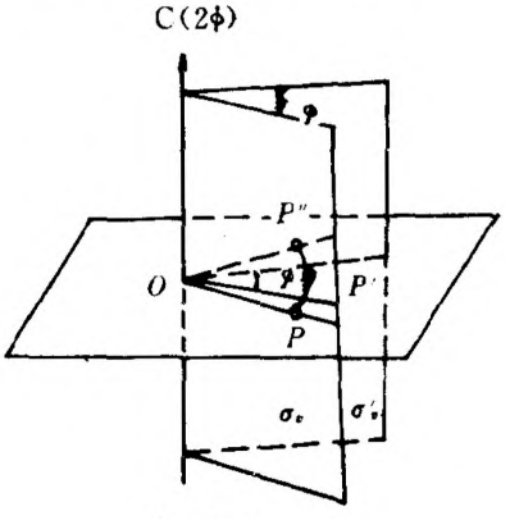


图 2－2－1

先作 σ_v'，再作 σ_v，或绕两个面的交线轴旋转 -2φ，都能使 $p''\to\rho$，所以有：

$$\sigma_v\sigma_v' = c(-2\varphi) \qquad (2-2-2)$$

一般而言，由于 $c_2(-2\varphi)\neq c(2\varphi)$，故 $\sigma_v\sigma_v'\neq\sigma_v'\sigma_v$，即一般情况是不能交换的。但如果 $\varphi=\frac{\pi}{2}$，即 σ_v 和 σ_v' 垂直，由于 $c(\pi)=c(-\pi)=c_2$，所以 $\sigma_v\sigma_v'=\sigma_v'\sigma_v=c_2$。

值得注意的是，若有了 σ_v 和 $c(2\varphi)$，则一定也会存在 σ_v'，这只要在(2－2－1)式两边右乘一个 σ_v^{-1}，即可 $(\sigma_v^{-1}=\sigma_v)$得到 $\sigma_v'=c(2\varphi)\sigma_v$。

定理2.2 两个相交为 φ 角的两次旋转轴的旋转动作的乘积，等价于一个旋转动作，旋转轴垂直于这两个二次轴，基转角为 2φ。

证明 如图 2－2－2 所示：

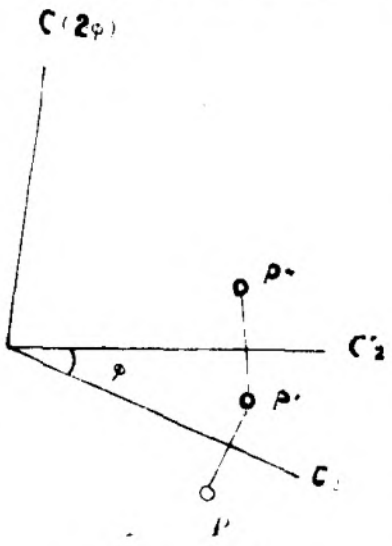


图 2－2－2

$$c_2'\ c_2=c(2\varphi), \qquad (2-2-3)$$

$$c_2\ c_2'=c(-2\varphi), \qquad (2-2-4)$$

一般说来，$c_2c_2'\neq c_2'c_2$

特殊情况：$\varphi=\frac{\pi}{2}$，

由于 $c(\pi)=c(-\pi)=c_2''$，

此时 $c_2c_2'=c_2'\ c_2=c_2''$，

即有 3 个互相垂直的二次轴。

同样在(2－2－3)两边右乘一个 $c_2^{-1}(=c_2)$ 则有 $c_2'=c(2\varphi)c_2$，即若有一个 $c(2\varphi)$，同时，还有一个与它垂直的 c_2，则一定会存在另一个 c_2'，c_2' 和 c_2 的夹角是 φ。

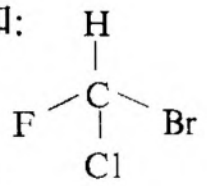
§2－3 各类点群

由点操作集合所构成的群叫点群。我们常遇到的点群依据对称性逐渐增加的顺序分类介绍如下：

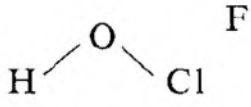
一、无 C_n (n>1) 轴群，包括 C_1，C_s 和 C_i

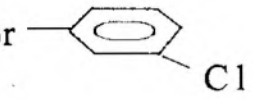
1．没有任何对称元素的分子属于 C_1 群，它的唯一对称动作

就是不动，唯一的群元素是 E，这个群的阶是 1，例如：CHFC1Br

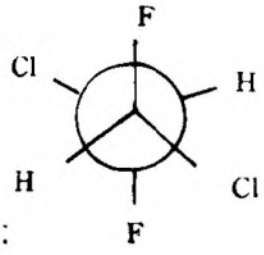


2. C_S 分子的唯一对称元素是对称面，属于这个群的对称操作是 E，σ_h，这个群是二阶的：$C_S=\{E, \sigma_h\}$ 例如 HOC1这一类群又叫C_{1h}群。





3. C_i 分子的唯一的对称元素是对称中心，属于这个群的操作是 E 和 I，这个群也是二阶的，例如反式 C1FHC－CHFC1。



二、具有一个Cn(n>1) 轴的群

这类群常称为单轴群，它可分为下列几种类型：

1. C_n 群

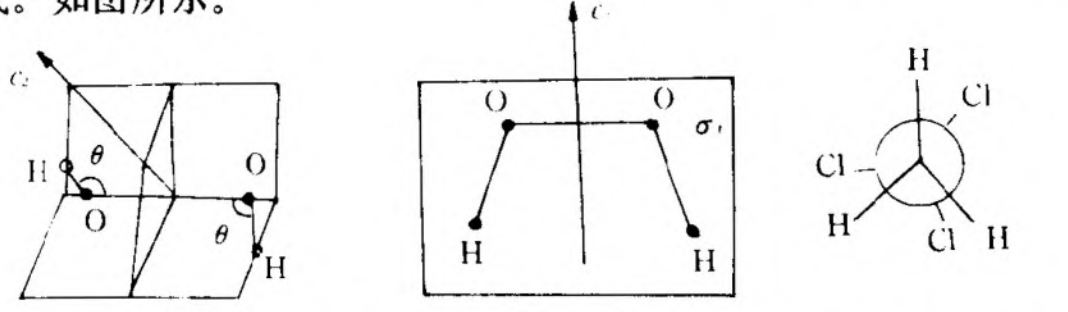
分子的唯一对称性元素是 c_n 轴，绕轴可以生成 n 个不同的转动，组成一个对易群，称为 C_n 群。C_n群包含的元素为：

$C_n=\{E, c_n, c_n^2, c_n^3, \cdots, c_n^{n-1}\}$，它的阶数等于 n。

由于每个元素都互相对易：$c_n^P c_n^q = c_n^q \cdot c_n^p = c_n^{p+q}$，

因此每个元素自成一类，共有 n 个类。

C_n点群是一个循环群。n阶循环群定义为一个元素x及其全部n个幂，一直到$x^n=E$，我们知道，$x^n=E$，则称 n 为元素 x 的周期，由于 n 又是由元素 x 生成的循环群的阶，正是在这个意义上又把它称为阶。C_n 的周期(或称为阶)就等于n。分子中常见的 C_n 点群有C_1，C_2 与C_3，C_1 的例子如 CHFC1Br，C_2 群的例子是 H_2O_2(非平面平衡构型)，属于 C_3 群的例子是 CH_3-CCl_3，其中三个 H 和三个 C1 沿 C－C 轴部分扭转，既非交叉式，又非重迭式。如图所示。



(a) H_2O_2 分子(C_2 群)　(b) H_2O_2 分子(顺式平面构型)　(C_{2v})　(c) CH_3-CH_3 (C_3)

图 2－3－1

2. C_{nv}群

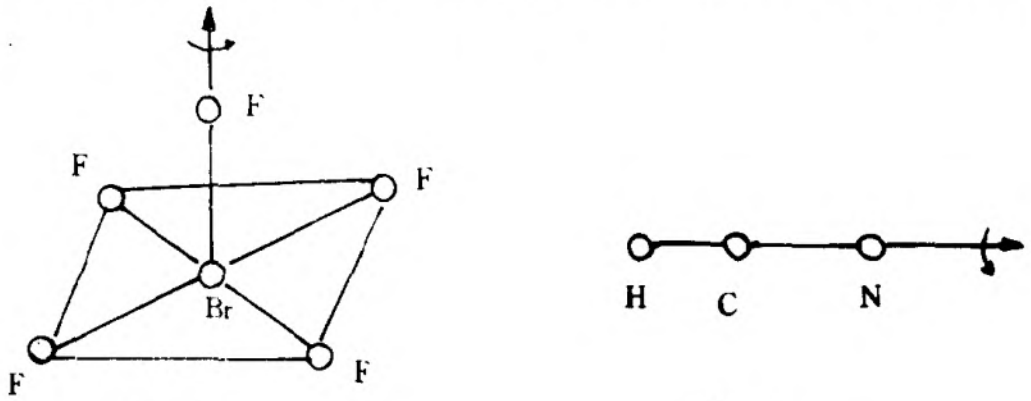
除有一个 n 重对称轴外，通过对称轴还有对称平面。由对称元素组合定理2.1 可知，由于 n 重对称轴的存在，有一个对称面，必然带来 $(n-1)$ 对称面。因此 C_{nv} 包含 $2n$ 个元素，它们是

$$C_{nv}=\{E, c_n, c_n^2, \cdots, c_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \cdots, \sigma_v^{n-1}\}$$

在C_{nv}点群中，除了C_{2v}群是对易群外，其他都是非对易的。

凡具有正 n 棱锥形的外形的物体都属于 C_{nv} 群。

分子属于 C_{nv} 点群的很多，如水，HCHO，CH_2X_2(X 为卤素)，SO_2，顺式平面构型的 H_2O_2等属于C_{2v}；NH_3，$CHCl_3$，CH_3Cl等属于C_{3v}；BrF_5 等属于 C_{4v} [图 2−3−2(*a*)]，没有对称中心的直线型分子，如 HX, NO, CO, HCN 等属于$C_{\infty v}$ [图 2−3−2(*b*)]。因为沿直线型分子的轴旋转任意小的角度 α，分子都能复杂，由



(*a*) C_{4v}　　(*b*) $C_{\infty v}$

图 2−3−2

$\alpha=\frac{360^\circ}{n}$ 得: $n=\lim\limits_{\alpha\to 0}\frac{360^\circ}{\alpha}=\infty$。同样可以认为，包含分子轴的无穷多个平面都是对称平面 σ_v。

3. C_{nh}群

分子除有 c_n 轴外，还有一个垂直于 c_n 轴的水平对称面σ_h。因为 $\sigma_h c_n=s_n$，所以必然带来 $(n-1)$ 个象转轴的对称元素，共有 $2n$ 个群元素，即

$$C_{nh}=\{E, c_n, c_n^2, \cdots, c_n^{n-1}, \sigma_h, \sigma_h c_n=s_n, \sigma_h c_n^2, \sigma_h c_n^3, \cdots, \sigma_h c_h^{n-1}\}$$

当 n 为偶数时，$\sigma_h c_n^{\frac{n}{2}}=\sigma_n c_2=s_2=I$，即存在对称中心。

$$\sigma_h C_n^2=\sigma_h C_{\frac{n}{2}}=S_{\frac{n}{2}},\quad \sigma_h C_n^{n-1}=S_n^{n-1}$$

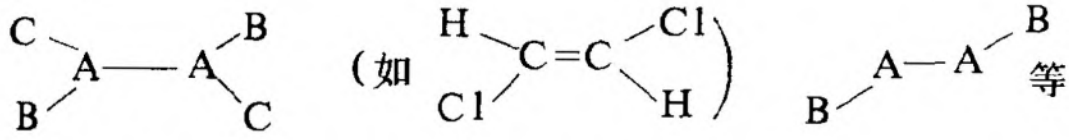
因为 $I\equiv S_2$，故不增加新的对称元素。

当 n 为奇数时

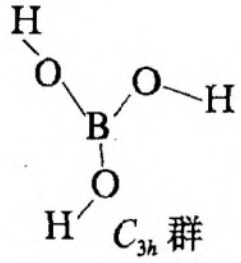
$$\sigma_h C_n^2=\sigma_h C_n^{n+2},\qquad \sigma_h C_n^{n-1}=\sigma_h C_n^{2n-1}=C_n^{2n-1}$$

总共有$2n$个元素，各元素之间可以对易，故一共有$2n$个类。

分子中常见的 C_{nh}点群除C_{1n}外，还有C_{2h}，C_{3h}等。属于C_{2h}点群的分子有



$$C_{2h}=\{E,\ c_2,\ \sigma_h,\ \sigma_h c_2=s_2=I\}$$



属于C_{3h}群的例子有$B(OH)_3$。

C_{nh}群实际上是 C_n群和 $C_{1h}=\{E,\ \sigma_h\}$ 的直接乘积，即

$$C_{nh}=C_n\otimes C_{1h}=\{E,\ c_n,\ c_n^2,\cdots,\ c_n^{n-1}\}\times\{E,\ \sigma_h\}$$

$$=\{E,\ c_n,\ c_n^2,\cdots,\ c_n^{n-1},\ \sigma,\ \sigma_h,\ \sigma_h c_n^2,\cdots,\ \sigma_h c_n^{n-1}\}$$

4. S_n 群

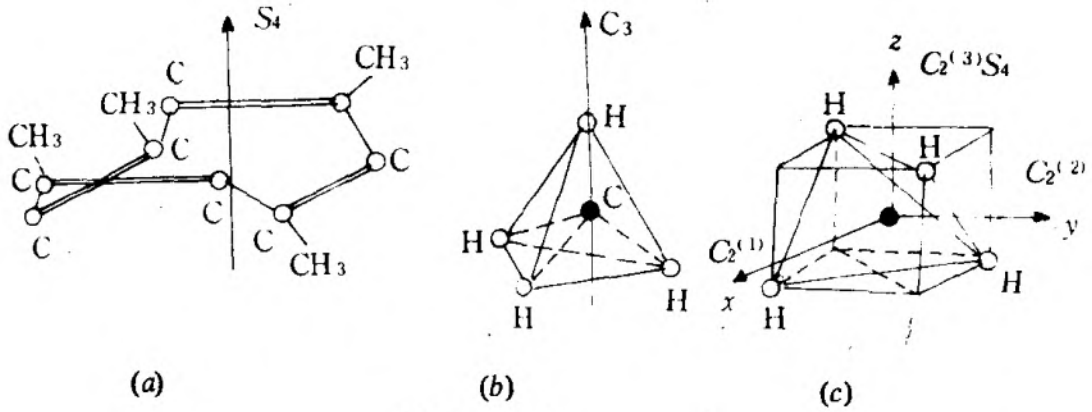
分子只具有一个象转轴，就属于S_n群。群中所含的元素为 $S_n=\{E,s_n,s_n^2,\cdots,s_n^{n-1}\}$，$n$为偶数，阶数就是$n$。

应当指出，S_n仅当n为偶数时存在，对于n为奇数时恒等于C_{nh}群。因为象转动作S_{2n+1}进行$(2n+1)$次以后即等于一次σ_n:

$$s_{2n+1}^{2n+1}=c_{2n+1}^{2n+1}\sigma_n^{2n+1}=E\sigma_n=\sigma_n$$

这样含有S_{2n+1}的分子就一定含有σ_n，而S_{2n+1}轴也就成了C_{2n+1}轴，整个S_{2n+1}点群也就恒等于$C_{(2n+1)h}$了。

当n为偶数时，因$S_2=I$，则S_2群实际上就是C_i群，因此，只有$n=4,6,8$时我们得出新的群。这类群有n个操作，由于n为偶数，S_n轴亦是$C_{\frac{n}{2}}$轴，这n个操作表示常包含$C_{\frac{n}{2}}$产生的操作。属于S_4点群的如1，3，5，7-四甲基环辛四烯如图2-3-3(*a*)。



(a) (b) (c)

图 2−3−3

S_6 点群有6个对称性元素：E, s_6, $s_6^2=c_3$, $s_6^3=s_2=I$, $s_6^4=c_3^2$, s_6^5, 如椅式环已烷。

三、具有 Cn 轴和 n 个 C_2 轴的群

这类群常称为双面群，它又可分为下列几种类型：

1. D_n 群

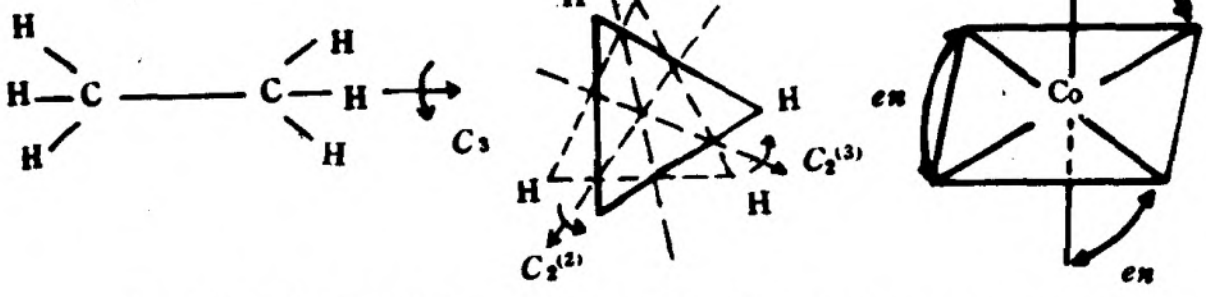
除了一个 n 重旋转轴(称主轴)以外，还有垂直于 n 重轴的 C_2 轴。由对称性元素组合定理可知，有一个二重轴，必然带来另外 $(n-1)$ 个二重轴，用 $c_2^{(1)}$, $c_2^{(2)}$, $c_2^{(3)}$, …, $c_2^{(n)}$ 表示。连同 n 个沿主轴的旋转：

$$E,\ c_n,\ c_n^2,\ \cdots,\ c_n^{n-1}$$

总共有 $2n$ 个元素组成 D_n 群。

$$D_n=\{E,\ c_n,\ c_n^2,\ \cdots,\ c_n^{n-1},\ c_2^{(1)},\ c_2^{(2)},\cdots,c_n^{(n)}\}$$

前面学习过，D_3 与 C_{3v} 同构，其实这对任何 n 都对，即 D_n 与 C_{nv} 同构，只要把 $c_2^{(i)}$ 和 $\sigma_v^{(i)}$ 对应起来。分子中常见的 D_n 群就有 D_3 群，例如沿 C−C 轴部分扭转的 CH_3-CH_3 即是。我们熟知的还有螯合离子 $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$，如下图所示(c)。



(a) 部分扭转的乙烷分子　(b) (CO) 的端视图　(c) $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$

应该指出的是：在垂直c_n轴的n个c_2轴中，相邻两个二重轴的夹角为$\frac{1}{2}(\frac{2\pi}{n})$。当$n$为奇数时，所有的$c_2$轴属于同一类；当$n$为偶数时，$c_2$轴分为两类，每类各为$\frac{n}{2}$个。图2－3－4表示了$D_4$中的4个$c_2$轴，其中$c_2^{(1)}$与$c_2^{(3)}$属于同一类，$c_2^{(2)}$和$c_2^{(4)}$属于另一类，两类$c_2$轴是不等价的。即通过$c_4$轴的旋转，$c_2^{(1)}$只能与$c_2^{(3)}$重合，$c_2^{(2)}$只能与$c_2^{(4)}$重合。但是一类$c_2$轴的操作可以通过另一类$c_2$轴的操作与$c_4$组合而完成。如图2－3－4所示：进行$c_4$操作①→②，又经过$c_2^{(1)}$操作，②→④，但是①→④可以通过$c_2$轴而实现，则$c_2^{(1)}c_4=c_2^{(4)}$。由此可知，由$c_2^{(1)}$和$c_4$的存在，可以确定$c_2^{(2)}$必然存在，一般说来，由$c_n$轴和$\frac{n}{2}$个$c_2$轴的存在，就可以确定另外一组$\frac{n}{2}$个$c_2$轴的存在。

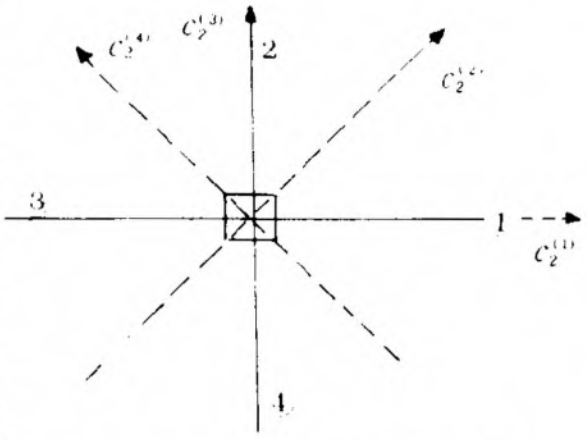


图 2－3－4　D_4中的四个c_2轴
(沿纸面垂直于纸面的c_4轴)

2. D_{nh} 群

在D_n的基础上，加上一个垂直于n重对称轴的对称面σ_h，就自然得到n个通过c_2的对称面σ_v，以及n个象转对称元素，这就是D_{nh}点群：

$$D_{nh}=D_n\otimes C_{1h}=\{E,\ c_n,\ c_n^2,\ \cdots,\ c_n^{n-1},\ c_2^{(1)},\ c_2^{(2)},\ \cdots,\ c_2^{(n)}\}$$
$$\otimes\ \{E,\ \sigma_h\}=\{E,\ c_n,\ c_n^2,\ \cdots,\ c_n^{n-1},\ c_2^{(1)},\ c_2^{(2)},\cdots,\ c_2^{(n)}$$
$$\sigma_h,\ \sigma_h c_n=s_n,\ \sigma_h c_n^2,\ \cdots,\ \sigma_h c_n^{n-1},\ \sigma_v^{(1)},\ \sigma_v^{(2)},\cdots,\sigma_v^{(n)}\}$$

s_n的得来是由于$\sigma_h c_n=s_n$，$\sigma_h c_n^2$，$\cdots$，$\sigma_h c_n^{n-1}$也都是象转动作，具体讨论见C_{nh}群。

$\sigma_v^{(i)}$的得来是由$\sigma_h c_2^{(i)}=\sigma_v^{(i)}$或$\sigma_h\sigma_v^{(i)}=c_2^{(i)}$，两个垂直的对称面的交线必然是二重轴(定理1)，当n为偶数时，$s_n^{\frac{n}{2}}=s_2=i$，存在对称中心。

凡是正n角柱体形的物体都属于D_{nh}。

属于D_{nh}点群的分子也很多。常见的有D_{2h}、D_{3h}、D_{4h}、D_{5h}、

D_{6h} 及 $D_{\infty h}$ 等，如平面型的 $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ 属于 D_{2h} [图 2－3－5 (*a*)]；平面三角形的 BCl_3，CO_3^{2-} 以及三角锥形的 PCl_5^+ 等属于 D_{3h} 群 [图 2－3－5(*b*)]；平面正方形的 $[Ni(CN)_4]^{2-}$，$[PtCl_4]^{2-}$ 属于 D_{4h} 群 [图 2－3－5(*c*)]；平面正五角形的环戊二烯离子 $C_5H_5^-$ 属于 D_{5h} 群 [图 2－3－5(*d*)]；苯 C_6H_6 分子属于 D_{6h} 群 [图 2－3－5(*e*)]；具

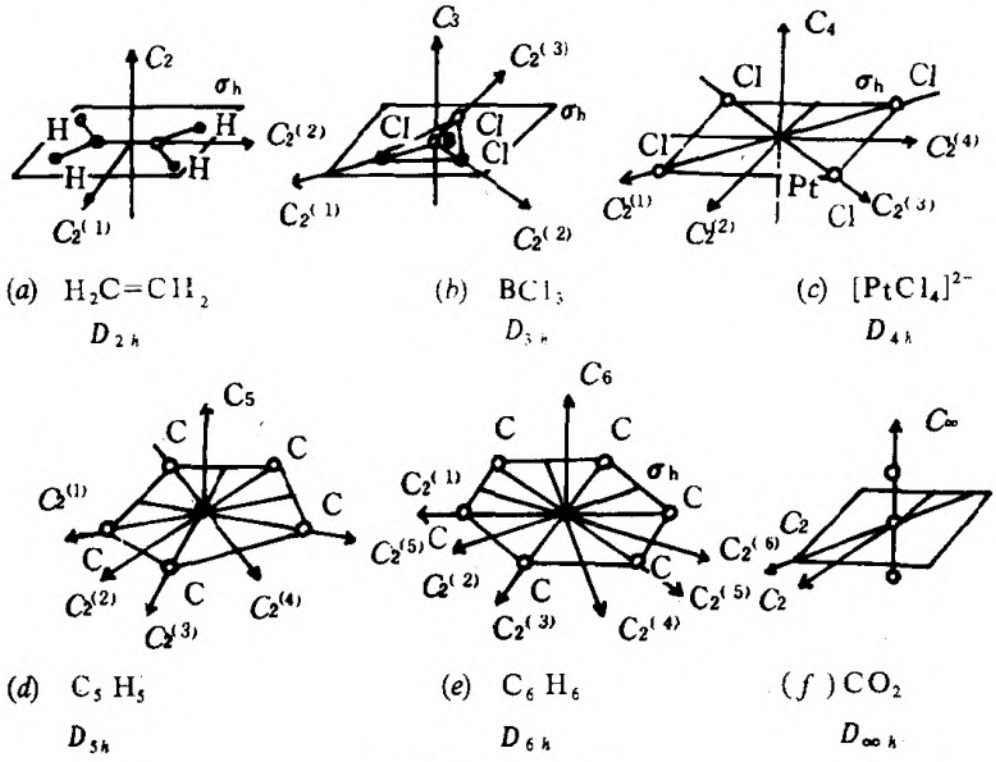


图 2－3－5

有对称中心的直线型分子(自然包括所有的同核双原子分子，如 H_2，Cl_2) CO_2、CH=CH 属于 $D_{\infty h}$ 群(图 2－3－5(*f*))。因为如果把各原子核的连线作为对称轴，则绕轴转动任意角度都不变。它们和属于 $C_{\infty h}$ 群的分子，如 HCN 等的区别在于它们有对称中心，这就相当于有一个通过对称中心垂直于 C_∞ 轴的对称平面 σ_h，也可以看作在这个平面上有无数个通过这个对称中心的二重轴。

3．D_{nd} 群

在 D_n 群的基础上，通过 n 重对称轴加对称面时有两种加法，一种通过二重对称轴得到 n 个 $\sigma_v^{(i)}$ 平面。这就是前面讲的 D_{nh} 群 (因为 $\sigma_v^{(i)}\, c_2^{(i)}=\sigma_n$)；另一种加法是通过相邻二重轴的夹角平分线，于是得到一种新的群。称为 D_{nd} 群。

通过 n 重对称轴(主轴)同时又通过两副轴夹角的平分线(平分副轴)的对称面用 σ_d 表示。

由于 n 重对称轴的存在，有一个这样的对称面 σ_d 存在，必然会带来$(n-1)$ 个同类的对称面，可用 $\sigma_d^{(1)}$, $\sigma_d^{(2)}$, $\cdots$, $\sigma_d^{(n)}$表示。

D_{nd} 一共有 $4n$ 个元素，从上述可知有:

$$E,\ C_n,\ C_n^2,\ \cdots,\ C_n^{n-1},$$
$$C_2^{(1)},\ C_2^{(2)},\ C_2^{(3)},\ \cdots,\ C_2^{(n)},$$
$$\sigma_d^{(1)},\ \sigma_d^{(2)},\ \sigma_d^{(3)},\ \cdots,\ \sigma_d^{(n)},$$

以上共 $3n$ 个元素。另外 n 个元素是象转动作，可以这样得到

$$\sigma_d^{(1)}\ C_2^{(1)} = \sigma_d^{(1)}\sigma_v^{(1)}\sigma_h$$

在 D_{nd} 中没有 $\sigma_v^{(i)}$ 和 σ_h 单独存在，但仍可以把 $C_2^{(i)}$ 看作是$\sigma_v^{(i)}$ 和 σ_h的乘积。

$C_2^{(i)}$ 和 $C_2^{(i-1)}$的夹角为 $\frac{2\pi}{2n}$ [参看图 2−3−5(e)]，$\sigma_d^{(1)}$通过夹角的平分线，因此 $\sigma_v^{(i)}$ 与 $\sigma_d^{(i)}$之间的夹角为 $\frac{2\pi}{4n}$，故 $\sigma_d^{(i)}$ 与 $\sigma_v^{(i)}$ 等于绕 n 轴的旋转 $2\times\frac{2\pi}{4n}=\frac{2\pi}{2n}$，即$\sigma_d^{(i)}\sigma_v^{(i)}=C_{2n}$，因此

$$\sigma_d^{(1)}C_2^{(1)}=\sigma_d^{(1)}\sigma_v^{(1)}\sigma_h=C_{2n}\sigma_h=S_{2n}$$

同理，$\sigma_d^{(2)}C_2^{(1)}=\sigma_d^{(2)}\sigma_v^{(1)}\sigma_h=C_{2n}^3\sigma_h=C_{2n}^3$ ($\sigma_d^{(2)}S_2^{(2)}$ 和 $\sigma_d^{(1)}C_2^{(1)}$的结果一样)

$$\sigma_d^{(3)}C_2^{(1)}=\sigma_d^{(3)}\sigma_v^{(1)}\sigma_h=C_{2n}^5\sigma_h=S_{2n}^5$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\sigma_d^{(n)}C_2^{(1)}=\sigma_d^{(n)}\sigma_v^{(1)}\sigma_h=C_{2n}^{2n-1}\sigma_h=S_{2n}^{2n-1}$$

S_{2n}, S_{2n}^3, S_{2n}^5, $\cdots$, S_{2n}^{2n-1}是另外的 n 个元素。

故 D_{nh} 群可表为:

$$D_{nd}=\{E,\ C_n,\ C_n^2,\ \cdots,\ C_n^{n-1},\ C_2^{(1)},\ C_2^{(2)},\ \cdots,\ C_2^{(n)},\ \sigma_d^{(1)}$$
$$\sigma_d^{(2)},\cdots,\sigma_d^{(n)},\ S_{2n},\ S_{2n}^3,\ S_{2n}^5,\cdots,\ S_{2n}^{2n-1}\}$$

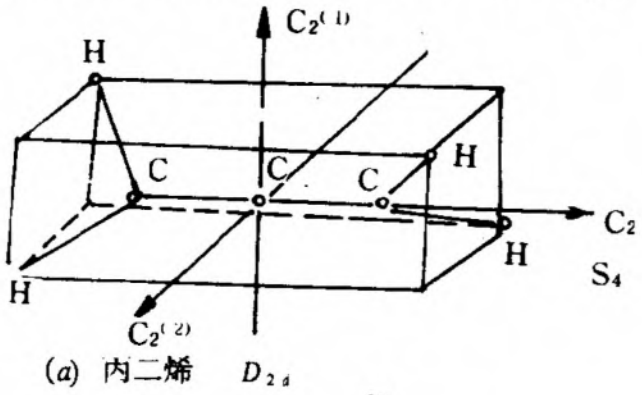
当 n 为奇数时，有 S_{2n}^n

$$S_{2n}^n=C_{2n}^n\sigma_h=C_2\sigma_h\equiv I$$

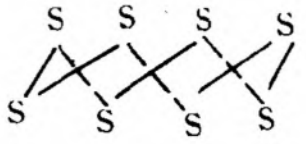
说明有对称中心。因此当 n 为奇数时，D_{nd}就是 D_n 群和$C_i=\{E,\ I\}$的直接乘积

$$D_{nd}=D_n\otimes C_i\quad (n\text{ 为奇数})$$

分子中常见的D_{nd}群有：D_{2d}，D_{3d}，D_{4d}和D_{5d}。如环辛四烯，丙二烯，属于D_{2d}[图2－3－6(a)]；反式的H_3C-CH_3属于D_{3d}[图2－3－6(b)]；S_8分子属于D_{4d}，二茂铁(交错构型)属于D_{5d}[图2－3－6(d)]。一般说来，一个分子有相同的部分(即分子的各个部分相同)又彼此均匀地错开，常常属于D_{nd}群。



(a) 丙二烯 D_{2d}

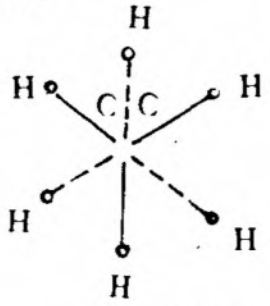


(c) S_8 D_{4d}

(b) 反式

H_3C-CH_3

D_{3d}



(d) 二茂铁

D_{5d}

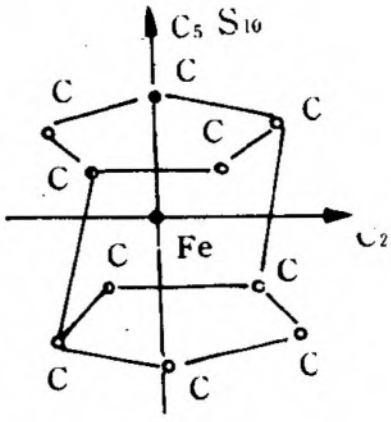


图 2－3－6

四、具有多个Cn(n>1)轴的群

在前面讨论的对称点群中，只含有一个轴次高于2的c_n轴。现在我们所讨论的群，含有多个高于2次轴的C_n轴，这类群通常叫立方体群。这些群的表面都是全等的正多边形，如正四面体群有4个正三角形面；正立方体群有6个正方形面，正八面体群有8个正三角形面，在这些正多面体中，面与面之间，顶角与顶角之间，以及棱边与棱边之间通过对称操作是可交换的，所以它们具有较高的对称性。我们首先介绍T群。

1. T群

(1) T_d群

凡具有正四面体构型的AB_4分子或离子如CH_4，CCl_4，SiH_4，$Zn(NH_3)_4^{2+}$等都属于T_d群[图2－3－3(b)与(c)]。

它有4个三重轴，指向正四面体的4个顶点[图2－3－3(b)]，

这就产生如下 8 个对称操作

$$C_3^{(1)},\ C_3^{2(1)},\ C_3^{(2)},\ C_3^{2(2)},\ C_3^{(3)},\ C_3^{2(3)},\ C_3^{(4)},\ C_3^{2(4)}。$$

还有 3 个二重轴[图 2−3−3(c)即 x, y, z 轴], $C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, $C_2^{(3)}$, 还有一个不动元素E。 以上共 12 个对称元素。

通过一个二重轴(例如 z 轴)平分另外两个二重轴(如 x 和 y 轴)的夹角，还有对称面 σ_d (σ_d 当然也包含一个三重轴)。由于二重轴和三重轴的存在，引进一个 σ_d，必然同时出现 6 个 σ_d，它们分别通过立方体的相对面的对角线即

$$\sigma_d^{(1)},\ \sigma_d^{(2)},\ \sigma_d^{(3)},\ \sigma_d^{(4)},\ \sigma_d^{(5)},\ \sigma_d^{(6)}$$

又由于 σ_d 的引入，正如在 D_{nd} 中曾经讨论过的 $\sigma_d C_2=\sigma_d\sigma_v\sigma_h=C_{2n}\sigma_h=S_{2h}$， 二重轴变成四重象转同了。即又有了

$$S_4^{(1)},\ S_4^{3(1)},\ S_4^{(2)},\ S_4^{3(2)},\ S_4^{(3)},\ S_4^{3(3)}$$

其中 $S_4^3=S_4^{-1}$ 相当于转动 270°， 再垂直反映一次。

于是 T 一共有 24 个对称元素。

$$T=\{E,\ C_2^{(1)},\ C_2^{(2)},\ C_2^{(3)},\ C_3^{(1)},\ C_3^{2(1)},\ C_3^{(2)},\ C_3^{2(2)},\ C_3^{(3)},\ C_3^{2(3)},\ C_3^{(4)},\ C_3^{2(4)};\ \sigma_d^{(1)},\ \sigma_d^{(2)},\ \sigma_d^{(3)},\ \sigma_d^{(4)},\ \sigma_d^{(5)},\ \sigma_d^{(6)};\ S_4^{(1)},\ S_4^{3(1)},\ S_4^{(2)},\ S_4^{3(2)},\ S_4^{(3)},\ S_4^{3(3)}\}$$

对称元素可分为 5 类: (1) E; (2) $C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, $C_2^{(3)}$, (3) $C_3^{(1)}$, $C_3^{2(1)}$, $C_3^{(2)}$, $C_3^{2(2)}$, $C_3^{(3)}$, $C_3^{2(3)}$, $C_3^{(4)}$, $C_3^{2(4)}$; (4) $\sigma_d^{(1)}$, $\sigma_d^{(2)}$, $\sigma_d^{(3)}$, $\sigma_d^{(4)}$, $\sigma_d^{(5)}$, $\sigma_d^{(6)}$; (5) $S_4^{(1)}$, $S_4^{3(1)}$, $S_4^{(2)}$, $S_4^{3(2)}$, $S_4^{(3)}$, $S_4^{3(3)}$。

(2) T群

只有 T_d 群中第一类对称操作——纯转动的集合所构成的群为 T 群。显然 T 群可看作 T_d 群的子群，它共有 12 个对称性元素，表示为:

$$T=\{E,\ C_2^{(1)},\ C_2^{(2)},\ C_2^{(3)};\ C_3^{(1)},\ C_3^{(2)},\ C_3^{(3)},\ C_3^{(4)},\ C_3^{2(1)},\ C_3^{2(2)},\ C_3^{2(3)},\ C_3^{2(4)}\}$$

(3) T_h 群

在 T 群的基础上，垂直于二重轴引进一个对称面 σ_h 得到的

的群是 T_h，它是 T 和 $c_{1h}=\{E,\sigma_h\}$ 的直接乘积

$$T_h=T\otimes c_{1h}$$

由于垂直于二重轴有对称面 σ_h，这就相当于引进了对称中心，因此，T_h 也可看作是 T 和 $c_i=s_2=\{E, I=s_2\}$ 的直接乘积

$$T_h=T\otimes c_i$$

这种写法对寻找群中元素更为方便。

由于 $Ic_3=s_6^5$，$s_6^5=s_6^{-1}$ 相当于反方向旋转 60° 再垂直反映一次。于是 4 个三重轴变成了 4 个六重象转轴了，共产生以下 8 个对称性元素:

$$s_6^{(1)},\ s_6^{(2)},\ s_6^{(3)},\ s_6^{(4)},\ s_6^{5(1)},\ s_6^{5(2)},\ s_6^{5(3)},\ s_6^{5(4)}$$

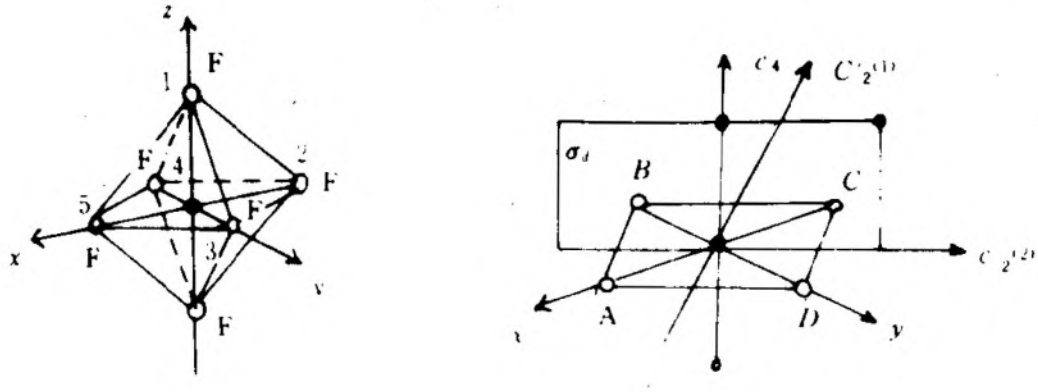
又由于 $c_2^{(i)}I=\sigma_h^{(i)}$ $(i=1, 2, 3)$，于是就有 3 个 σ_h，就是我们开始所说的垂直于二重轴的对称面，如果把 3 个二重轴选作 x, y, z 轴的话，这三个面就是 yz, xz, xy 平面，用 $\sigma_h^{(1)}, \sigma_h^{(2)}, \sigma_h^{(3)}$ 表示，于是

$$T_h=\{E,\ c_2^{(1)},\ c_2^{(2)},\ c_2^{(3)},\ c_3^{(1)},\ c_3^{(2)},\ c_3^{(3)},\ c_3^{(4)},\ c_3^{2(1)},\ c_3^{2(2)},\ c_3^{2(3)},\ c_3^{2(4)};\quad s_2\equiv I;\quad \sigma_h^{(1)},\ \sigma_h^{(2)},\ \sigma_h^{(3)};\quad s_6^{(1)},\ s_6^{(2)},\ s_6^{(3)},\ s_6^{(4)},\ s_6^{5(1)},\ s_6^{5(2)},\ s_6^{5(3)},\ s_6^{5(4)}\}$$

共有 24 个对称元素。纯粹的 T 和 T_n 点群在分子结构中很少遇到。

2．O 和 O_h 群

凡具有正八面体构型的 AB_6 分子或离子，如 SF_6, UF_6, $[PtCl_6]^{2-}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 等均属于 O_h 点群，如图 2−3−7。



(a) (b)

图 2−3−7 SF_6 O_h

我们先介绍 O 群。O 群有三个互相垂直的四重轴，同时也是二重轴即 x, y, z 轴，从而有以下 9 个对称性元素:

$$C_4^{(1)},\ C_4^{3(1)},\ C_4^{(2)},\ C_4^{3(2)},\ C_4^{(3)},\ C_4^{3(3)}$$

$$C_4^{2(1)}=C_2^{(1)},\quad C_4^{2(2)}=C_2^{(2)},\ C_4^{2(3)}=C_2^{(3)}.$$

$C_4^3=C_4^{-1}$ 表示反方向旋转 90° 或正方向旋转 270° 的动作。$C_4^2=C_2$ 还有 6 个二重轴是 xy, yz, zx，三个平面上的 6 条平分角线(图 2−3−7(b))，用 C_2' 表示。(在 xy 平面上，$C_2^{(1)}$ 与 $C_2^{(1)'}$ 为平分 xy 平面的 AB, CD 与 AD, BC 的两个对边的平分线 —— 即 xy 轴夹角的平分线)。从而有以下 6 个对称元素:

$$C_2'^{(1)},\ C_2'^{(2)},\ C_2'^{(3)},\ C_2'^{(4)},\ C_2'^{(5)},\ C_2'^{(6)}$$

△123 和 △456 的中心的连线是三重轴(图 2−3−7(a))。正八面体有 8 个面，相对的两个面有 1 个三重轴，一共有 4 个三重轴，从而有以下 8 个对称元素:

$$C_3^{(1)},\ C_3^{2(1)},\ C_3^{(2)},\ C_3^{2(2)},\ C_3^{(3)},\ C_3^{2(3)},\ C_3^{(4)},\ C_2^{2(4)}$$

再加上 E，一共有 24 个对称性元素:

$$O=\{E;\ C_2^{(1)},\ C_2^{(2)},\ C_2^{(3)},\ C_4^{(1)},\ C_4^{3(1)},\ C_4^{(2)},\ C_4^{3(2)},\ C_4^{(3)},\ C_4^{3(3)},\ C_3^{(1)},\ C_3^{2(1)},$$
$$C_3^{(2)},\ C_3^{2(2)},\ C_3^{(3)},\ C_3^{2(3)},\ C_3^{(4)},\ C_3^{2(4)};\ C_2'^{(1)},\ C_2'^{(2)},\ C_2'^{(3)},\ C_2'^{(4)},$$
$$C_2'^{(5)},\ C_2'^{(6)}\}$$

分为五类: ① E； ② $3C_2$； ③ $8C_3$； ④ $6C_2'$ ⑤ $6C_4$。

如果把 O 群与 T_d 群作一个比较，就发现它们很类似，只需把 O 群中的 C_4 换作 S_4，$C_2^{(i)}$ 换作 $\sigma_d^{(i)}$，就得到 T_d 群了，故实际上 O 群和 T_d 群同构。

如果在 O 群的基础上垂直于四重轴再引进一个对称面 σ_h，这也就等于引进了对称中心 i，得到的就是 O_h 群。实际上具有正八面体构型的分子，如 UF_6，本来就有 σ_h，因此均属 O_h 群。

O_h 群是 O 群和 C_i 群的直接乘积。$O_h=O\otimes C_i$，它包含 48 个对称元素。

除上列 24 个对称元素以外，还有

① I； ② $6S_4$； 因为 $\sigma_h C_4=S_4$，$6C_4\rightarrow 6S_4$； ③ $3\sigma_h$； 因

为有 3 个四重轴，就有 3 个垂直于四重轴的对称面σ_h； ④ $8s_6$；因为 $Ic_3=s_6^5$ 已如前述，4 个三重轴加对称中心就变成了 4 个六重象转轴；共 8 个对称元素，即 $8c_3 \rightarrow 8s_6$； ⑤ $6\sigma_d$； 通过 c_2'和 c_4 垂直 xy 平面的是 σ_d，每个 c_2' 有一个相应的 σ_d，$6c_2' \rightarrow 6\sigma_d$。(图 2－3－7 ($b$))。这样我们一共得到 48 个对称性元素，分为 10 类：

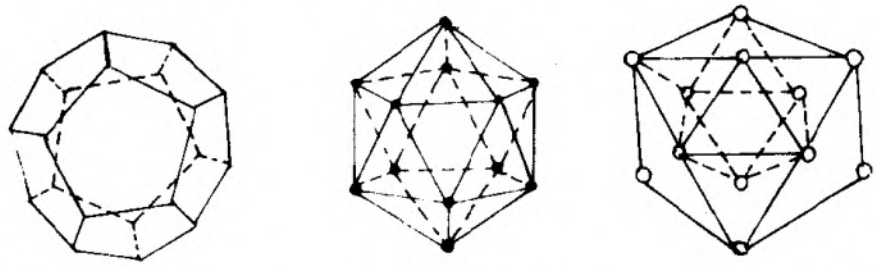
$$O_h=\{E;\ 3c_2;\ 8c_3;\ 6c_2;\ 6c_4;\ I;\ 6s_4;\ 3\sigma_h;\ 8s_6;\ 6\sigma_d\}$$

立方体恰好具有和正八面体相同的对称元素（如果把立方体的面心连接起来，则正好得到一个正八面体），因此它们属 O_h 群，这种 O_h 群既可叫作正八面体群，也可以叫立方体群。O 群是 O_h 的纯转动子群，单独 O 群在分子结构中很少见到。

T, T_d, T_h, O, O_h 群都是包含多重高阶轴的群，此外还有一个正二十面体群 I_h。

3．I_h 群

正三角形二十面体或正五边形十二面体 (图 2－3－8) 的对称操作的集合构成这个群。正二十面体或正十二面体的对称元素有：6 个 c_5 轴，这些轴亦是 s_{10} 轴，10 个 c_3 轴，它们亦是 s_6 轴，还有 15 个 c_2 轴和 15 个对称面。由这些对称元素共产生 120 个操作的集合构成 I_h 群，$B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子属于 I_h 群。12 个 B 原子位于正二十面的顶点。还有 I 群是 I_h 的纯转动子群，包含 60 个对称操作，因在分子结构中很少见到。我们就不作介绍了。



(a) 正十二面体　　(b) 正二十面体　　(c) $B_{12}H_{12}^{2-}$

图 2－3－8

§2-4 确定分子点群的一般步骤

在实际应用群论知识解决物质结构问题时，首先必须确定所研究的分子是属什么点群，下面我们介绍一个一般方法，图示如下：

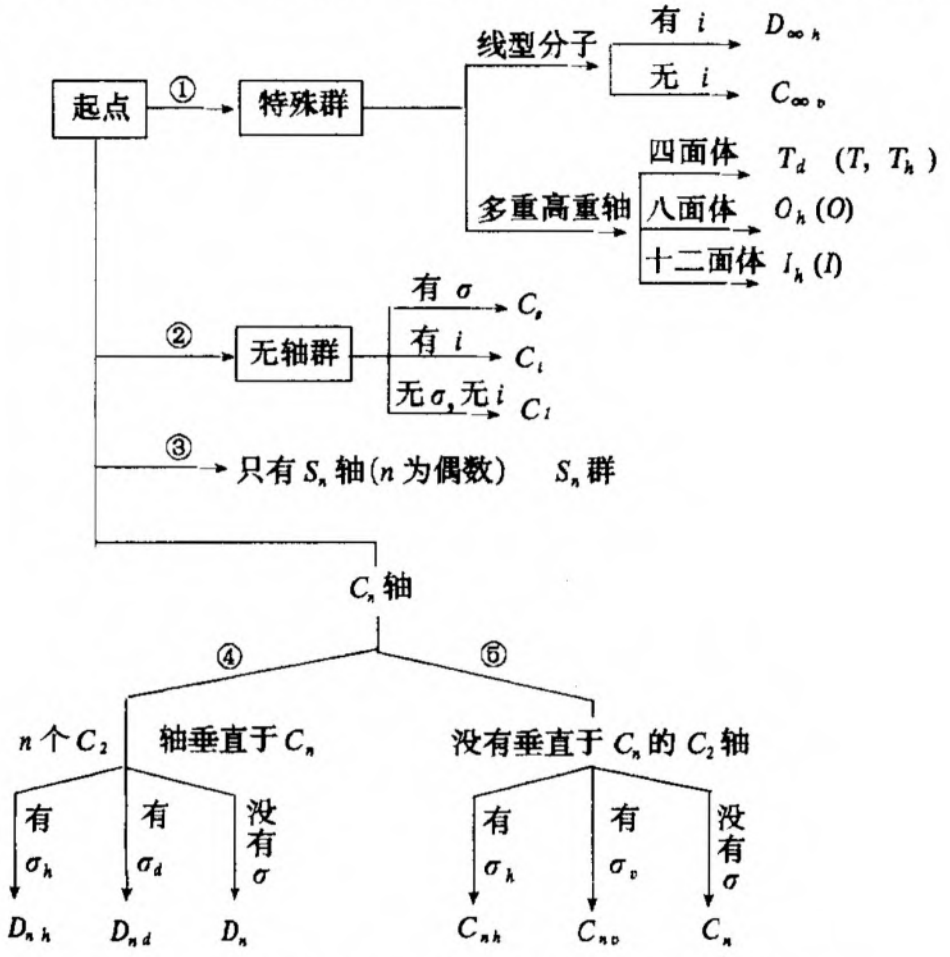


图 2-4-1 确定分子点群的一般步骤

可以分为以下五个步骤：

① 首先看分子是否属于“特殊群”。即是不是线型分子，如是，则看它有没有对称中心，有对称中心（如 CO_2）属于 $D_{\infty h}$，没有对称中心如 HCN 等，则属于 $C_{\infty v}$。

也可以看分子是不是对称性很高的分子（即含有多重高阶轴的分子）？是四面体则为 T_d 群，如是正八面体或立方体则为 O_h（还有 I, I_h, T, T_h, O, 一般不常见）。

② 若分子不属于上述特殊群，我们就开始寻找有没有对称轴（包含 C_n 和 S_n）。若什么对称轴也找不到，则一定是无轴群，

然后看有没有对称面或对称中心，如有对称面就是C_s，如有对称中心，就是C_i，若什么对称元素也没有就是C_1。

③ 若分子不属于无轴群，我们就看有没有偶次的非真轴，并且看看除了S_n(n为偶数) 以外还有没有别的对称元素，若没有别的对称元素，就属于S_n群。S_n群的特点是这个群的元素完全是S_n操作，没有别的对称操作。

④ 若分子不属于上述点群，我们就要来寻找最高阶的C_n轴，找到最高阶的C_n轴后，再来看有没有和它垂直的C_2轴，若有一定是D_n，D_{nh}或D_{nd}。如还有一个与C_n轴垂直的对称面σ_h，则是D_{nh}；若有一组平分C_2轴的对称面σ_d，则是D_{nd}，若二者皆无，就是D_n。

⑤ 若没有和C_n垂直的C_2轴，则可能就是C_{nh}，C_{nv}和C_n了。若有一个与C_n轴垂直的对称平面就是C_{nh}，若有包含C_n轴的对称面就是C_{nv}，否则就是C_n群。

下面举几个实例来说明:

例2.1 PF_5 (三角双锥形)

① 不是线型分子;

② 没有两个或多个三重轴，而只有一个三重轴。

③ 有三个垂直于C_3轴的C_2轴。

④ 有一个垂直于C_3轴的σ_h平面。所以属于D_{3h}群。

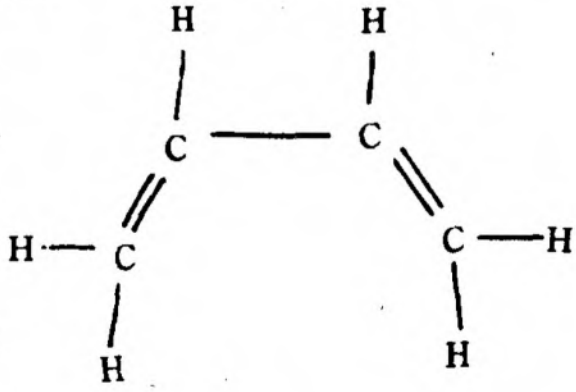


图2-3-9

例2.2 顺式丁二烯如图2-3-9:

① 不是线型分子。

② 没有高阶旋转轴，只有一个C_2轴。

③ 没有两个垂直C_2轴的C_2轴，只有通过C_2轴的两个σ_v平面。所以属于C_{2v}群。

例2.3 椅式一环已烷，如图2-3-10:

① 不是线型分子，

② 没有两个或多个C_3轴，只有一个C_3轴(C原子①、②、③形

成一个正三角形，C 原子④、⑤、⑥亦形成一个正三角形，这两个正三角形彼此平行而互相错开，C_3 轴通过三角形的中心），这个轴亦是 s_6 轴。

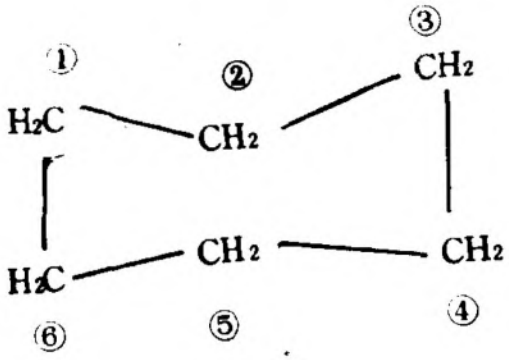


图 2－3－10

③ 有三个垂直于 c_3 轴的 c_2 轴，它们分别是通过①—②和④—⑤键和⑤—⑥键以及①—⑥和③—④键的中点。

④ 由于 3 个 c_2 轴和 s_6 的存在，亦存在 3 个 σ_d。所以属 D_{3d} 群。

§2－5　分子的对称性与偶极矩和光学性质

作为对称性操作的应用，我们首先将其应用于分子的偶极矩。应用对称性论证能够告诉我们一个分子是否具有偶极矩，且在大多数情况下还可以告诉我们偶极矩是处在哪条直线上。由于对称操作使分子构型与操作前的构型在物理上毫无区别，那么经对称操作后，偶极矩的向量方向也一定保持不变。因此，如果分子有一个 n 重旋转轴 C_n，则偶极矩取向必定沿着该轴。但如果分子有两个或更多的不相重合的对称轴，则这个分子就不会有偶极矩，因为偶极矩不能同时处于两个对称轴上。甲烷 CH_4 有 4 个互不重合的 c_3 轴，因此没有偶极矩。如果分子有一个对称面 σ，则偶数矩一定位于此面上，若有几个对称面，则偶极矩的取向必须沿它们的交线。在 NH_3 分子中偶极矩沿着 c_3 轴取向，c_3 轴也是 3 个对称面 σ_v 的交线。含有对称中心的分子不会有偶极矩，因为反演可以把任何向量的方向颠倒过来。

关于偶极矩的结论都是在玻恩－奥本海默尔近似范围内的结论。例如甲烷实际上具有微小的永久偶极，其大小约为 10^{-5} ～ 10^{-6}D。此偶极矩起因于偏心变形效应。其次，我们将对称性操作应用于物质的旋光性。

许多物质能够旋转平面偏振光的偏振面，这些物质称为是旋

光性的。物质显示旋光性的充分和必要条件就在于它的分子结构使它不能与它的镜象相迭合，当满足这个条件时，分子的两种形式存在，有大小相等方向相反的光学性质，这两种型式称为对映体。一个分子能不能够和它的镜象迭合，这是一个对称性问题。具有 n 重象转轴的分子，它总可以与它的镜象迭合，这是正确的。因为对称性操作 s_n 由两部分组成：一个旋转 c_n 和一个反映 σ，既然反映产生镜象，那么操作 s_n 就等价于在空间旋转镜象，按照定义，具有 s_n 轴的分子由对称操作 s_n 使分子自行重合，因此其镜象经旋转后也是能迭合的。我们知道，由于 $s_1=\sigma$ 和 $s_2=I$，因此一个具有对称面或者具有对称中心的分子也都是非旋光性的。

对称面和对称中心是容易鉴定的，具有这些对称元素的分子，就可立即归为非旋光性一类。象转轴 $s_n(n>2)$ 比较难于识别。1955年实验研究具有 s_n 轴 $(n>2)$ 分子的第一个例子是 3, 4, 3′, 4′—— 四甲基螺旋(1, 1′)—吡咯烷离子(见图 2－3－11)。

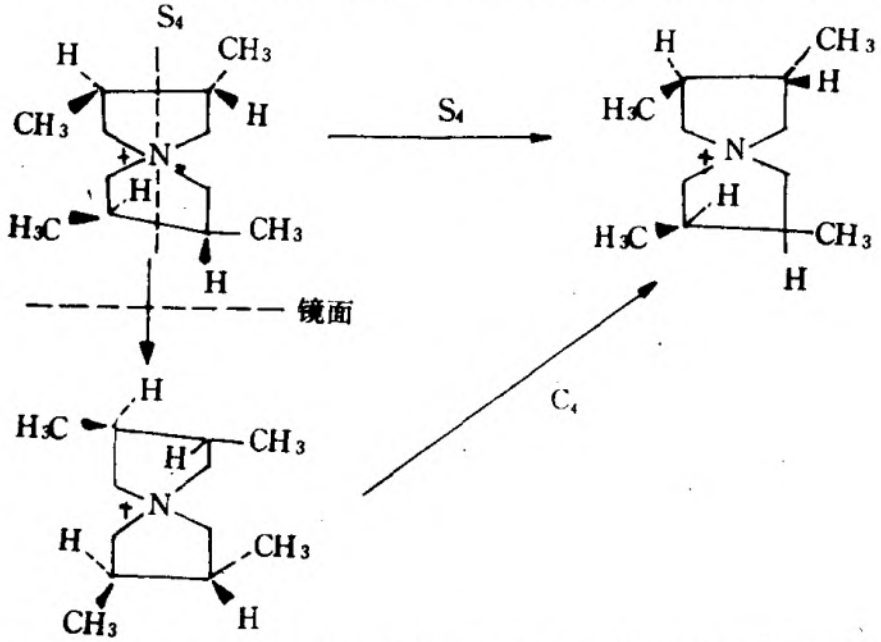


图 2－3－11　3, 4, 3′, 4′—四甲基螺旋(1, 1′)吡咯烷离子(非旋光性)

该离子有一个 s_4 轴，且像预言的那样没有旋光性。

原则上不存在 s_n 轴就可以确定存在旋光性，在图 2－3－12 中给出两个例子。

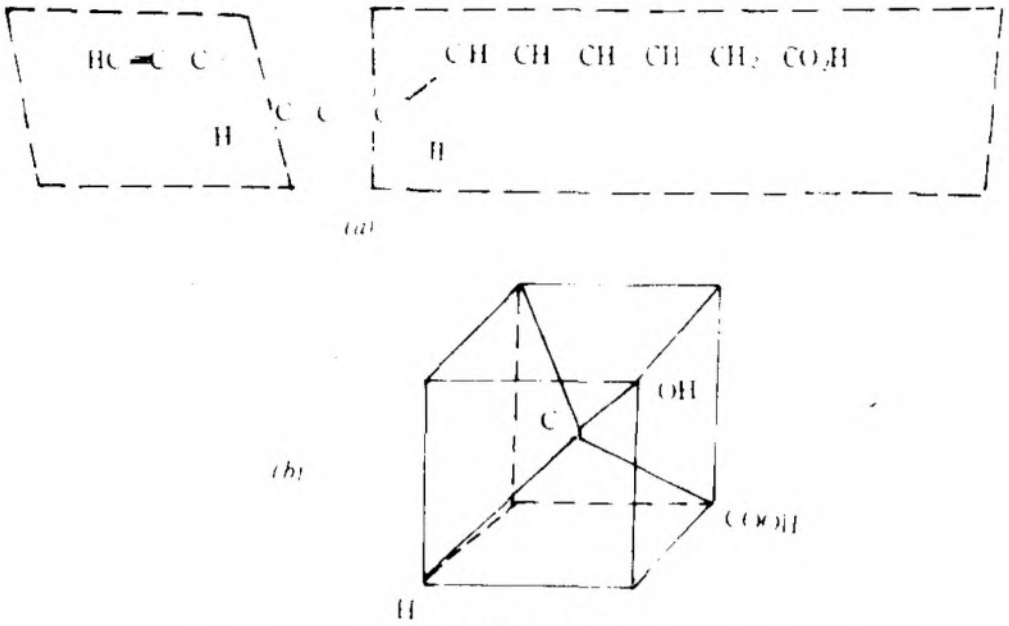


图 2－3－12

(*a*)　霉菌素 (Mycomycin) 一种天然存在的旋光性的丙二烯

(*b*)　乳酸的一种形式

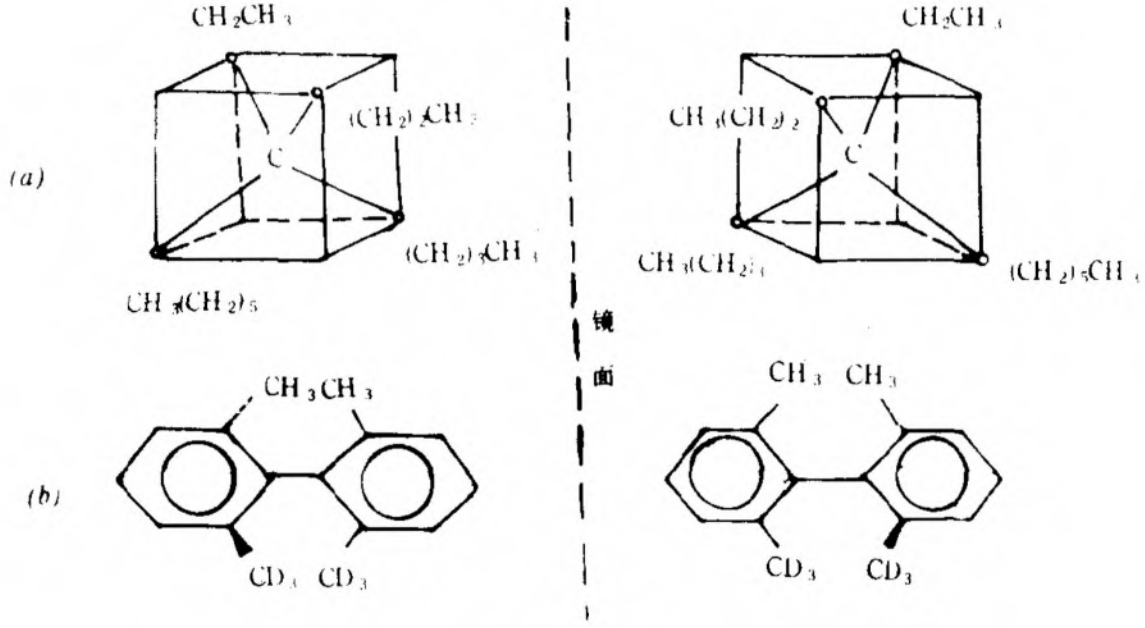


图 2－3－13

(*a*) 丁基乙基已基丙基甲烷　(*b*)　替代联苯分子

然而，在实际上，缺少 S_n 轴并不总是可以用来证明有旋光性，其中有两个原因：首先，旋光性可能是如此小以致实际上探测不出来。属于这种情况的如图 2－3－13(*a*) 丁基乙基已基甲烷的两种结构，或图 2－3－13 (*b*) 的替代基团之间只有很小的差

别。例如图 2－3－14 中的替代联苯分子，其绕中心键的旋转受阻于硝基，但是两个末端的基团仍有旋转，如图 2－3－14 的构象(*a*)中，这种旋转产生构象(*b*)，而构象(*b*)或者完全可以和(*a*)的象(*c*)相迭合，或者虽然(*a*)和(*c*)不能迭合，但(*a*)因自由旋转而容易变到(*b*)＝(*c*)。

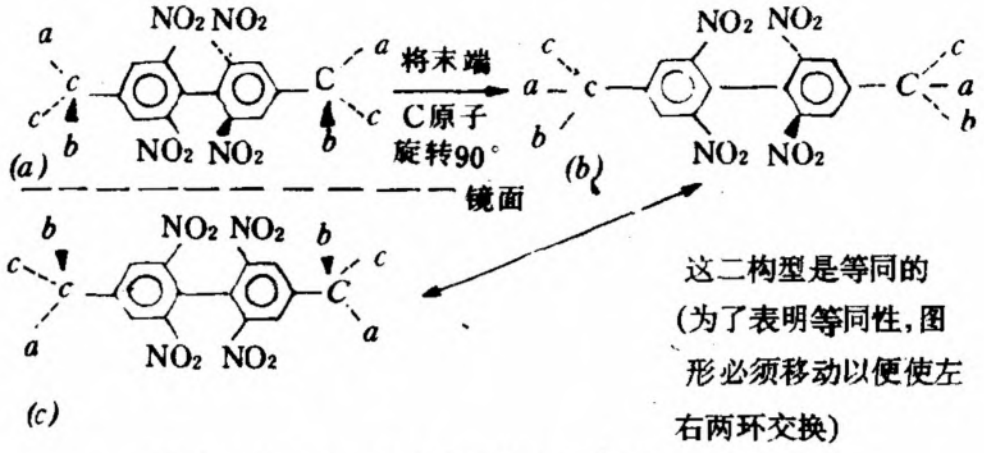


图 2－3－14　因自由旋转而降低了旋光性

习　题　二

1. 请给出 H_2O, NH_3 和 CH_4 的全部对称元素，列出每 个分子对易的对称操作.

2. 指出 BF_3 分子的所有对称元素，并说明：(*i*) 有没有对称中心；(*ii*) 有没有 σ_v 和 C_2；如有二者有何区别？(*iii*) BF_3 属于什么点群？

3. 找出立方体的全部对称元素，说明它属于 O_h 群.

4. 确定下列分子所属点群

a) CH_2ClF　b) NH_3　c) 丙二烯　d) 1, 3, 5, －三氯代苯

e) CH_2Cl_2　f) 反式 $CHCl=CHCl$　g) 萘

h) IF_7 (五角双锥)　i) C_6H_5Cl　j) HCN

5. 确定下列八面体化合物所属点群:

a) CoN_6　b) CoN_5A　c) 顺－CoN_4A_2　d) 反－CoN_4A_2

e) 顺，顺 CoN_3A_3　f) 反，顺－CoN_3A_3

6. 确定下列各化合物的点群:

a) 椅式环已烷(不管 H 原子)　b) 船式环已烷(不管H原子)

c) 交错 C_2H_6　d) 重迭 C_2H_6　f) 交错重迭之间的 C_2H_6

7. 确定下列点群:

a) 四方角锥　　b) 四方薄板　c) 上边,下边涂不同颜色的薄板

d) 正圆锥　　e) 正圆锥体　f) 两底面涂饰不同的圆锥体

g) 平行于轴的条纹彩色正圆柱体

8. 根据对称性判断下列分子中哪些具有偶极矩?

CH_4 , CH_3Cl , CH_2D_2 , H_2S , SF_6

9. 下列分子哪些可能有旋光性?

$CHFClBr$, H_2O_2, $Co(en)_3^{3+}$; 顺-$Co(en)_2(NH_3)_2^{3+}$, 反-$Co(en)_2(NH_3)_2^{3+}$

10. 哪些点群的分子 (a) 具有偶极矩? (b) 是旋光性的?

第三章　矩　阵

我们已经学习了分子的对称性和分子的对称操作以及点群的有关知识。下面要进一步解决对称操作这种几何动作可能的代数表达式的形式和性质，对称操作可用矩阵表示，因此，本章就介绍矩阵的有关知识。

§3－1　矩阵的定义及矩阵运算

一、矩阵的定义

矩阵是按矩形排列的一组数，例如:

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}=[a_{ij}] \qquad (3-1-1)$$

A 称为 $(n\times m)$ **矩阵**，它有 n 行和 m 列。矩阵中包含的数称为**矩阵的元素**，简称**矩阵元**。第 i 行第 j 列的矩阵元以 a_{ij} 表示。矩阵以大写黑体字表示如 A，或用矩阵元外加括号表示，如$[a_{ij}]$。有时把矩阵的行数 n 和列数 m 注明在右下角，如$[a_{ij}]_{n\times m}$。

一般的矩阵是长方形的，即行数和列数可以不相等，但是表象理论所涉及的除了单行矩阵、单列矩阵外都是方矩阵，即行数和列数相等的矩阵，此时$m=n$，一共有 n^2 个元素，n 称为方阵的阶。在方阵中，具有 $i=j$ 的一组元素，即 a_{11}，a_{22}，a_{33}，…，a_{nn} 等称为对角元素。方阵 A 的对角元素之和称为方阵的迹，以 T_{rA} 表示，即

$$T_{rA}=\sum_{i=1}^{N} a_{ii}$$

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

在方阵中，除对称元素外，其余的元素为 0，即

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

A 称为对角矩阵，对角元素为相同的数而其余元素为 0 的方阵称为纯量矩阵。对角元素都是 1 而其余元素为 0 的方阵称为单位矩阵。所有矩阵都是 0 的矩阵称为零矩阵。

由一行元素组成的矩阵，如

$$[a_1,\ a_2,\ a_3,\cdots,a_n]$$

称为行矩阵。行矩阵可写为方阵的一种特殊情形。

由一列元素组成的矩阵，如

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix}$$

叫列矩阵，列矩阵可以看成另一种特殊的方阵。

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} a_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_2 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_3 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ a_n & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$$

二、矩阵的代数运算

1. 矩阵的相等

两个同阶矩阵 A 和 B 相等: $A=B$, 即它们的元素对应相等

$$a_{ij}=B_{ij} \quad (i,j=1,2,3,\cdots,n)$$

2. 两个同阶矩阵 A 和 B 可以相加而成另一个矩阵 C:

$$C=A+B \tag{3-1-2}$$

此矩阵 C 的元素等于矩阵 A 和 B 的相应元素之和。

$$C_{ij}=a_{ij}+b_{ij} \quad (i,j=1,2,3,\cdots,n)$$

矩阵加法服从交换律

$$A+B=B+A$$

矩阵加法服从结合律

$$A+B+C=(A+B)+C=A+(B+C) \tag{3-1-3}$$

总之, 矩阵的加减法就是把同阶矩阵的对应元素相加减。

3. 矩阵的乘法

矩阵 A 和矩阵 B 相乘, 只有当 A 的列数等于 B 的行数才有乘积 AB, 设 A 是一个 $m\times n$ 矩阵, B 是一个 $n\times m$ 矩阵:

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}, \quad B=\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1k} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nk} \end{bmatrix}$$

A 与 B 的乘积是矩阵 C, 即 $AB=C$, C 是 $m\times k$ 矩阵, 即

$$C=\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1k} \\ c_{12} & c_{22} & \cdots & c_{2k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mk} \end{bmatrix}$$

其中 $c_{ij}=a_{i1}b_{1j}+a_{i2}b_{2j}+\cdots+a_{in}b_{nj}=\sum_{p=1}^{n}c_{ip}b_{pj}$

$$(i=1,2,\cdots,m;\ j=1,2,\cdots,k) \tag{3-1-4}$$

即乘积 C 的第 i 行第 j 列的元素等于 A 的第 i 行和 B 的第 j 列的对应元素的乘积的和。例如:

$$AB=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix} a_{11}b_{11}+a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12}+a_{12}b_{22} & a_{11}b_{13}+a_{12}b_{23} \\ a_{21}b_{11}+a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12}+a_{22}b_{22} & a_{21}b_{13}+a_{22}b_{23} \\ a_{31}b_{11}+a_{32}b_{21} & a_{31}b_{12}+a_{32}b_{22} & a_{31}a_{13}+a_{32}b_{23} \end{bmatrix}$$

单位矩阵相当于实数运算中的实数 *1*，也相当于对称操作中的恒等操作，常用 E 表示，n 是单位矩阵的阶，上面的式子写为

$$A_{m\,n}E_n=A_{m\,n} \qquad (3-1-5)$$

或

$$E_mA_{m\,n}=A_{m\,n}$$

矩阵中只有方阵可以自乘，例如方阵 A，有

$$A\cdot A=A^2\,,\quad A\cdot A^2=A^3 \text{ 等。}$$

矩阵的乘法一般不满足交换律，例如

$$A=\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix},\qquad B=\begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 0 & 7 \end{bmatrix}$$

$$AB=\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 0 & 7 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 0 & -7 \\ 10 & 23 \end{bmatrix}$$

$$BA=\begin{bmatrix} 5 & 1 \\ 0 & 7 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 2 & -2 \\ 14 & 21 \end{bmatrix}$$

显然，$AB\neq BA$，但是，某些特殊情况，如两个同阶对称方阵，其乘积是可以互易的。设

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{bmatrix},\qquad D=\begin{bmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{bmatrix}$$

$$AD=\begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} a_{11}d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22}d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33}d_{33} \end{bmatrix}$$

$$DA=\begin{bmatrix} d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & d_{33} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} a_{11}d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22}d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33}d_{33} \end{bmatrix}$$

$$AD=DA$$

单位矩阵与同阶方阵 A_n 的乘积亦是可以互易的，即

$$A_nE_n=E_nA_n$$

矩阵的乘法满足结合律：即

$$(AB)\ C=A(BC) \qquad (3-1-6)$$

证明 设 $A=[a_{ij}]_{sn}$，$B=[b_{ij}]_{nm}$，$C=[c_{ij}]_{mt}$

(3－1－6) 式左边的第 i 行第 j 列元素，用 $[(AB)C]_{ij}$ 标记，即

$$[(AB)C]_{ij}=\sum_{k=1}^{m}(AB)_{ik}\ (C)_{kj}$$

$$=\sum_{k=1}^{m}\ \sum_{l=1}^{n}(A)_{il}\,(B)_{lk}\,(C)_{kj}$$

$$=\sum_{k=1}^{m}\ \sum_{l=1}^{n}a_{il}\,B_{lk}C_{kj}$$

(3－1－6) 式右边的第 i 行第 j 列元素

$$[A(BC)]_{ij}=\sum_{l=1}^{n}(A)_{il}\ (BC)_{lj}$$

$$=\sum_{l=1}^{n}(A)_{il}\ \ \sum_{k=1}^{m}(B)_{lk}(C)_{kj}$$

$$=\sum_{l=1}^{m}\ \sum_{k=1}^{m}a_{il}\,B_{lk}C_{kj}$$

左边 = 右边。

例如

$$A=\begin{bmatrix}1 & 4\\ -2 & -1\end{bmatrix},\quad B=\begin{bmatrix}2 & -1\\ 4 & 3\end{bmatrix},\quad C=\begin{bmatrix}-1 & 1\\ 2 & 4\end{bmatrix}$$

$$(AB)C=\begin{bmatrix}18 & 11\\ -8 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 1\\ 2 & 4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4 & 62\\ 6 & -12\end{bmatrix}$$

$$A(BC)=\begin{bmatrix}1 & 4\\ -2 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}2 & -1\\ 4 & 3\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 1\\ 2 & 4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 4\\ -2 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-4 & -2\\ 2 & 16\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}4 & 6\\ 6 & -12\end{bmatrix}$$

$$(AB)C=A(BC)$$

矩阵的乘法亦满足分配律：

$$A(B+C)=AB+AC \tag{3-1-7}$$

证明从略。

例 3.1

$$A(B+C)=\begin{bmatrix}1 & 4\\ -2 & -1\end{bmatrix}\left(\begin{bmatrix}2 & -1\\ 4 & 3\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}-1 & 1\\ 2 & 4\end{bmatrix}\right)$$

$$=\begin{bmatrix}1 & 4\\ -2 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 0\\ 6 & 7\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}25 & 28\\ -8 & -7\end{bmatrix}$$

$$AB+AC=\begin{bmatrix}1 & 4\\ -2 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}2 & -1\\ 4 & 3\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}1 & 4\\ -2 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 1\\ 2 & 4\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}18 & 11\\ -8 & -1\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}7 & 17\\ 0 & -6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}25 & 28\\ -8 & -7\end{bmatrix}$$

即 $A(B+C)=AB+AC$

4．矩阵与数的乘法

以数 k 乘矩阵 $A=[a_{ij}]_{mn}$ 的每一个元素所得的矩阵 $[ka_{ij}]_{mn}$ 称为 k 与矩阵 A 相乘的积，记作 kA，例如 $k=2$

$$A=\begin{bmatrix}1 & 4\\ -2 & -1\end{bmatrix}$$

则

$$kA=2A=\begin{bmatrix}2 & 8\\ -4 & -2\end{bmatrix}$$

矩阵与数的乘法满足下列规律。

$$kA=Ak$$

$$(k+l)A=kA+lA$$

$$k(A+B)=kA+kB$$

$$k(l+A)=(kl)A$$

式中 k，l 是数，A，B 是矩阵，根据矩阵与数的乘法，纯量矩阵可看为 k 与单位矩阵相乘的积，例如

$$E=\begin{bmatrix}k & 0 & 0\\ 0 & k & 0\\ 0 & 0 & k\end{bmatrix} \tag{3-1-8}$$

纯量矩阵和同阶方阵 A_n 的乘积是可以互易的，即

$$(kE_n)A_n=A_n(kE_n)$$

5. 矩阵的转置

将矩阵

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

的行和列互换，就形成了矩阵 A 的转置矩阵，简称 A 的转置，记作 A'，$\widetilde{A}$ 或 A^T 即

$$A'=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} & \cdots & a_{m1} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} & \cdots & a_{m2} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & \cdots & a_{m3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{1n} & a_{2n} & a_{3n} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

矩阵的转置，有下列性质：

$$(A')'=A$$

$$(A+B)'=A'+B'$$

$$(kA)'=kA'$$

$$(AB)'=B'A'$$

最后一式的证明如下：

设 $A=[a_{ij}]_{sn}$，$B=[b_{jk}]_{nm}$

显然，AB 是一个 $s\times m$ 矩阵，$(AB)'$ 是一个 $m\times s$ 矩阵，AB 中的第 i 行第 k 列元素是

$$\sum_{j=1}^{n} a_{ij}b_{jk}$$

这就是 (AB') 中的第 k 行第 i 列的元素，另一方面，容易看出，$B'A'$ 也是 $m\times s$ 矩阵，B' 的第 k 行第 j 列元素就是 B 的第 j 行第 k 列元素，即 b_{jk}，A' 的第 j 行第 i 列元素，就是 A 的第 i 行第 j 列元素，即 a_{ij}，$B'A'$ 中的第 k 行第 i 列元素是

$$\sum_{j=1}^{n} b_{jk}a_{ij}=\sum_{j=1}^{n} a_{ij}b_{jk}$$

由此可知，$(AB)'$ 的第 k 行第 i 列元素与 $B'A'$ 的第 k 行第 i 列元素

相等，并且这个等式在 $j=1, 2, \cdots, s$， $k=1, 2, \cdots, m$ 时均成立，所以

$$(AB)'=B'A'$$

例如

$$A=\begin{bmatrix} 0 & -3 & 1 \\ 2 & 2 & 4 \\ -4 & 0 & 2 \end{bmatrix}, \quad B=\begin{bmatrix} 3 \\ -2 \\ 2 \end{bmatrix}$$

$$(AB)=\begin{bmatrix} 0 & -3 & 1 \\ 2 & 2 & 4 \\ -4 & 0 & 2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 3 \\ -2 \\ 2 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 8 \\ 10 \\ -8 \end{bmatrix}$$

$$(AB)'=[\ 8 \quad 10 \quad -8\ ]$$

$$A'=\begin{bmatrix} 0 & 2 & -4 \\ -3 & 2 & 0 \\ -1 & 4 & 2 \end{bmatrix}, \quad B'=[\ 3 \quad -2 \quad 2\ ]$$

$$B'A'=[\ 3 \quad -2 \quad 2\ ]\begin{bmatrix} 0 & 2 & -4 \\ -3 & 2 & 0 \\ -1 & 4 & 2 \end{bmatrix}=[\ 8 \quad 10 \quad -8]$$

故 $(AB)'=B'A'$

6. 矩阵的分块

处理高阶矩阵，时常把矩阵分块，即把一个大矩阵分割成为一些小矩阵，并把这些小矩阵看作矩阵元来进行加减法和乘法的运算，这样可以把高阶矩阵化为低阶矩阵使运算简化。

例如

$$A=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad B=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 3 & 2 \\ -1 & 2 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 4 & 1 \\ -1 & -1 & 2 & 0 \end{bmatrix}$$

将 A 分成四个小块，

$$A=\left[\begin{array}{cc:cc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hdashline -1 & 2 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \end{array}\right] \xrightarrow{\text{简写为}} \begin{bmatrix} E_2 & O \\ A_1 & E_2 \end{bmatrix}$$

其中 E_2 是二阶单位矩阵，0 是二阶零矩阵，而 $A_1=\begin{bmatrix}-1 & 2\\ 1 & 1\end{bmatrix}$，再将 B 分成同样的四个小块。

$$B=\left[\begin{array}{cc:cc}1 & 0 & 3 & 2\\ -1 & 2 & 0 & 1\\ \hdashline 1 & 0 & 4 & 1\\ -1 & 1 & 2 & 0\end{array}\right] \xlongequal{\text{简写为}} \begin{bmatrix}B_{11} & B_{12}\\ B_{21} & B_{22}\end{bmatrix}$$

其中 $B_{11}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ -1 & 2\end{bmatrix}$，$B_{12}=\begin{bmatrix}3 & 2\\ 0 & 1\end{bmatrix}$，$B_{21}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ -1 & 1\end{bmatrix}$，$B_{22}=\begin{bmatrix}4 & 1\\ 2 & 0\end{bmatrix}$

在计算 $A+B$ 和 AB 时，将 A、B 分成这些小矩阵，并把它们看成矩阵元，就可以按照二阶矩阵来运算，从而可以使运算来得简单。

$$A+B=\begin{bmatrix}E_2 & O\\ A_1 & E_2\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}B_{11} & B_{12}\\ B_{21} & B_{22}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}E_2+B_{11} & B_{12}\\ A_1+B_{21} & E_2+B_{22}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2 & 0 & 3 & 2\\ -1 & 3 & 0 & 1\\ 0 & 2 & 5 & 1\\ 0 & 0 & 2 & 1\end{bmatrix}$$

$$AB=\begin{bmatrix}E_2 & O\\ A_1 & E_2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}B_{11} & B_{12}\\ B_{21} & B_{22}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}B_{11} & B_{12}\\ A_1B_{11} & A_1B_{12}+B_{22}\end{bmatrix}$$

其中 $A_1B_{11}+B_{21}$，$A_1B_{12}+B_{22}$ 可以计算如下：

$$A_1B_{11}+B_{21}=\begin{bmatrix}-1 & 2\\ 1 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1 & 0\\ -1 & 2\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}1 & 0\\ -1 & -1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-3 & 4\\ 0 & 2\end{bmatrix}$$

$$+\begin{bmatrix}1 & 0\\ -1 & -1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-2 & 4\\ -1 & 1\end{bmatrix}$$

$$A_1B_{12}+B_{22}=\begin{bmatrix}-1 & 2\\ 1 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}3 & 2\\ 0 & 1\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}4 & 1\\ 2 & 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-3 & 0\\ 3 & 3\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}4 & 1\\ 2 & 0\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}1 & 1\\ 5 & 3\end{bmatrix}$$

由此可得：

$$AB=\begin{bmatrix}1&0&3&2\\-1&2&0&1\\-2&4&1&1\\-1&1&5&3\end{bmatrix}$$

这里应当注意的是，把矩阵 A 和 B 分块进行加法运算时，必须把矩阵分割成同样的小块矩阵。把矩阵 A 和 B 分块来计算 AB 时，对矩阵 A 的列的分法必须与矩阵 B 的行的分法相同，这样才能保证 A 的小块矩阵的列数与 B 的小块矩阵的行数相同。

把一个方阵分块，使得除对角线上的小方阵外，其余的小矩阵都是零矩阵，这样的方阵称为准对角矩阵或方块因子矩阵。例如方阵 A

$$A=\begin{bmatrix}a_{11}&0&0&0&0&0\\0&a_{22}&a_{23}&0&0&0\\0&a_{32}&a_{33}&0&0&0\\0&0&0&a_{44}&a_{45}&a_{46}\\0&0&0&a_{54}&a_{55}&a_{56}\\0&0&0&a_{64}&a_{65}&a_{66}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}A_1&0&0\\0&A_2&0\\0&0&A_3\end{bmatrix}$$

它分割成 9 块，除对角线上的三个小方阵 A_1、A_2、A_3 外，其余 6 个都是零矩阵，A 就是准对角矩阵，如果 B 是同阶同样结构的另一准对角矩阵，即

$$B=\begin{bmatrix}b_{11}&0&0&0&0&0\\0&b_{22}&b_{23}&0&0&0\\0&b_{32}&b_{33}&0&0&0\\0&0&0&b_{44}&b_{45}&b_{46}\\0&0&0&b_{54}&b_{55}&b_{56}\\0&0&0&b_{64}&b_{65}&b_{66}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}B_1&0&0\\0&B_2&0\\0&0&B_3\end{bmatrix}$$

这时 A 与 B 相加，或者 A 与 B 相乘，都得出同阶同结构的准对角矩阵 C 即

$$C=\begin{bmatrix}C_1&0&0\\0&C_2&0\\0&0&C_3\end{bmatrix}$$

在 $A+B=C$ 时，　$C_1=A_1+B_1$，　$C_2=A_2+B_2$，　$C_3=A_3+B_3$

在 $A\cdot B=C$ 时，　$C_1=A_1\cdot B_1$，　$C_2=A_2\cdot B_2$，　$C_3=A_3\cdot B_3$

§3－2　行列式

设有 n 阶行列式为:

$$|A|=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n4} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \qquad (3-2-1)$$

n 阶行列式是由 n^2 个数组成的，并且可排列成一个方块阵，方块阵的每一横行称为行，每一直行称为列，组成行列式的每一个数称为组成行列式的元素，计为 a_{ij}，i 叫做行标，j 叫做列标，在行列式中行和列的数目是相等的，而 n 就是行列式的阶数。

行列式和方阵是两个不同的概念。方阵 A 是一些元素按一定顺序排成 n 行 n 列的数表，它不是一个数，而可以代表一种变换，代表一种动作或代表一个操作，也可表示一个向量。而行列式则有一定的值表示一个数。

n 阶行列式的值可以由下述方法求得：首先从每一列和每一行中，取出一个元素相乘，一共可得 $n!$ 个乘积。然后将每个乘积中的元素按元素的第一个下标的自然顺序 1，2，3，…，n 进行排列，这样的排列当然不会使每一个乘积中的元素的第二个下标也按自然顺序 1，2，3，…，n 排列，因此可以将各个乘积分为两类，一类是一个下标变成按自然顺序排列时所需将元素置换的次数是偶数，一类所需将元素置换的次数是奇数。例如对于一个 3 阶行列式总共就有 $3!=6$ 种乘积。这 6 个乘积可以分为两类，第一行的三个乘积是偶数类，而第二行的三个乘积则是奇数类。括号内是置换的次数:

$a_{11}\ a_{22}\ a_{33}\ (p=0)$　　$a_{12}\ a_{21}\ a_{33}\ (p=1)$

$a_{12}\ a_{23}\ a_{31}\ (p=2)$　　$a_{13}\ a_{22}\ a_{31}\ (p=1)$

$a_{13}\ a_{21}\ a_{32}\ (p=2)$　　$a_{11}\ a_{23}\ a_{32}\ (p=1)$

对于偶数类乘积取正号，对于奇数类乘积取负号。这 $n!$ 的乘积项的代数和就是行列式的值。因此，我们可以写成。

$$A=\sum(-1)^{p}a_{1r_1}a_{2r_2}a_{3r_3}\cdots a_{nr_n} \qquad (3-2-2)$$

其中求和是对 r_1，r_2，…，r_n 的所有可能排列进行的，而 p 是第二个下脚标按自然顺序排列所需置换的次数，因此三阶行列式 $|A|$ 的值应为:

$$|A|=a_{11}a_{22}a_{33}+a_{12}a_{23}a_{31}+a_{13}a_{21}a_{32}-a_{12}a_{21}a_{33}$$
$$-a_{13}a_{22}a_{31}-a_{11}a_{23}a_{32}$$

行列式可以展开，使高阶行列式化为低阶行列式而便于计算。例如上面的三阶行列式，按第一行展开成二阶行列式:

$$|A|=\begin{vmatrix}a_{11}&a_{12}&a_{13}\\a_{21}&a_{22}&a_{23}\\a_{31}&a_{32}&a_{33}\end{vmatrix}=a_{11}A_{11}-a_{12}A_{12}+a_{13}A_{13}$$
$$=a_{11}A'_{11}-a_{12}A'_{12}+a_{13}A'_{13}$$

式中 $A_{11}=\begin{vmatrix}a_{22}&a_{23}\\a_{32}&a_{33}\end{vmatrix}$，$A_{12}=\begin{vmatrix}a_{21}&a_{23}\\a_{31}&a_{33}\end{vmatrix}$，$A_{13}=\begin{vmatrix}a_{21}&a_{22}\\a_{31}&a_{32}\end{vmatrix}$

分别称为 a_{ij} $(j=1, 2, 3)$ 的**余子式**，即行列式 $|A|$ 中把 a_{1j} 的所在行所在列的各元素全部划去后所余下的行列式。而 $A'_{1j}=(-1)^{1+j}A_{1j}$ 是 a_{1j} 的**代数余子式**，以此推广，对于 n 阶行列式按第 1 行展开，有:

$$|A|=\begin{vmatrix}a_{11}&a_{12}&a_{13}&\cdots&a_{1n}\\a_{21}&a_{22}&a_{23}&\cdots&a_{2n}\\a_{31}&a_{32}&a_{33}&\cdots&a_{3n}\\\vdots&\vdots&\vdots&&\vdots\\a_{n1}&a_{n2}&a_{n3}&\cdots&a_{nn}\end{vmatrix}=a_{11}A_{11}-a_{12}A_{12}+a_{13}A_{13}+\cdots+(-1)^{1+n}_{a_{1n}}A_{1n}$$
$$=\sum_{j=1}^{n}(-1)^{1+j}a_{1j}A_{1j}=\sum_{j=1}^{n}a_{1j}A'_{1j}$$

其实，行列式可以按任一行或任一列展开，即

$$|A|=\sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}a_{ij}A_{ij}=\sum_{j=1}^{n}a_{ij}A'_{ij}=\sum_{j=1}^{n}(-1)^{i+j}a_{ij}A'_{ij} \qquad (3-2-3)$$

其中 $$A'_{ij}=(-1)^{i+j}A_{ij}$$

展开行列式，最好选取元素为零较多的那一行或列展开，例如下

面的行列式

$$|A|=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ 0 & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ 0 & 0 & a_{33} & a_{34} \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} \end{vmatrix}$$

可以按第一列展开，得出

$$|A|=a_{11}\times\begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ 0 & a_{33} & a_{34} \\ 0 & 0 & a_{44} \end{vmatrix}=a_{11}\times a_{22}\begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} \\ 0 & a_{44} \end{vmatrix}=a_{11}\ a_{22}\ a_{33}\ a_{44}$$

这是一个特殊行列式，对角线以下的元素都为零，常称为上三角形行列式，如果对角线以上的元素都是零，称为下三角形行列式。上面的结果对于三角形行列式具有普遍性，即不论三角形行列式的阶数如何，三角形行列式的数值等于对角元素的乘积。又如下面的行列式，可以按第一行展开：

$$|A|=\left|\begin{array}{cc:cc} a & b & 0 & 0 \\ c & d & 0 & 0 \\ \hdashline f & g & j & k \\ h & i & l & m \end{array}\right|$$

得出

$$\begin{aligned} |A| &= a\begin{vmatrix} d & 0 & 0 \\ g & j & k \\ i & l & m \end{vmatrix}-b\begin{vmatrix} c & 0 & 0 \\ f & j & k \\ h & l & m \end{vmatrix} \\ &= ad\begin{vmatrix} j & k \\ l & m \end{vmatrix}-bc\begin{vmatrix} j & k \\ l & m \end{vmatrix} \\ &= (ad-bc)\begin{vmatrix} j & k \\ l & m \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}\begin{vmatrix} j & k \\ l & m \end{vmatrix} \end{aligned}$$

这个结果具有普遍性，凡n阶行列式$|A|$都可以分割成为下面的形式：

$$|A|=\begin{vmatrix} |A_1| & 0 \\ \times & |A_2| \end{vmatrix}\quad 或\quad |A|=\begin{vmatrix} |A_1| & \times \\ 0 & |A_2| \end{vmatrix}$$

式中 $|A_1|$ 和 $|A_2|$ 是 $|A|$ 对角线上的行列式，它们的阶分别为 s 和 t，$s+t=n$，右上方或左下方的 0 表示这部分的元素都为零，×表示这部分的元素可以是任意的，于是都得出

$$|A|=|A_1||A_2|$$

在上节中，我们已知准对角矩阵只在对角线上分布着小方阵，由上面的结果，亦可知准对角矩阵的行列式等于对角线上小方阵的行列式之积。

行列式还有下面一些重要性质:

性质 1 行与列互换，行列式的数值不变。

性质 2 用某一常数 k 乘行列式的一行或一列的每个元素，等于用这个常数 k 乘行列式。换句话说，一行或一列的元素有公因子，就可以把这个公因子提出来。因此，如果行列式的一行或一列中每个元素都是零，则这行列式的数值为零。

性质 3 若将一行或一列的每个元素表示为两项之和，则行列式可以表示为两个相应行列式之和。

性质 4 对换行列式的两行或两列的位置，行列式改变符号。由此可以推出，行列式中如有两行或两列相同或成比例，则行列式的数值为零。

性质 5 把一行(或一列)的倍数加到另一行(或列)上去，行列式的数值不变。

性质 6 行列式的某一行(或列)的元素与另一行(或列)相应元素的代数余子式的乘积之和等于零。即

$$\sum_{j=1}^{n} a_{ij}A'_{ij}=\begin{cases}|A|, & i=k\\ 0, & i\neq k\end{cases} \quad \text{或} \quad \sum_{i=1}^{n} a_{ij}A'_{ik}=\begin{cases}|A|, & j=k\\ 0, & j\neq k\end{cases}$$

前面我们强调了方阵与行列式的不同，但方阵和行列式也有相似之处和联系。

行列式和方阵在形式上非常相像。它们都是 $n\times n$ 个数或符号的方块排列，例如，n 阶方阵和 n 阶行列式

$$|A|=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

该方阵 A 的行列式：

$$A=\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

我们把行列式 $|A|$ 叫做方阵 A 的行列式。如果方阵行列式 $|A|=0$，则称 A 为奇异的。若 $|A|\neq 0$，则称 A 为非奇异的或称 A 为满秩矩阵。两个同阶方阵 A 和 B 的乘积的行列式等于它们的行列式的乘积，即

$$|AB|=|A||B|$$

§3－3 逆 矩 阵

上节谈到，若方阵 A 的行列式 $|A|\neq 0$，则称方阵 A 为非奇异的，非奇异的方阵有一个重要性质，就是它有逆矩阵，也就是说，存在着这样的方阵 B，能使

$$AB=BA=E$$

则 B 称为 A 的**逆方阵**，并记作 $B=A^{-1}$

即
$$AA^{-1}=A^{-1}A=E \qquad (3-3-1)$$

一个方阵 A 如果有逆方阵存在，则它的逆方阵是唯一的，假设有两个方阵 B_1 和 B_2 为 A 的逆矩阵，即

$$AB_1=B_1A=E$$

$$AB_2=B_2A=E$$

则
$$B_1=B_1E=B_1(AB_2)=(B_1A)B_2=EB_2=B_2$$

即
$$B_1=B_2$$

下面我们来研究如何求出逆矩阵。

首先讨论一个简单情况：方阵 $A=\begin{bmatrix}a_{11} & a_{12}\\ a_{21} & a_{22}\end{bmatrix}$。假设它的逆方阵 A^{-1} 为：

$A^{-1}=\begin{vmatrix}b_{11} & b_{12}\\ b_{21} & b_{22}\end{vmatrix}$，应当满足 $AA^{-1}=E$，即

$$\begin{bmatrix}a_{11} & a_{12} & b_{11} & b_{12}\\ a_{21} & a_{22} & b_{21} & b_{22}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}a_{11}b_{11}+a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12}+a_{12}b_{22}\\ a_{21}b_{11}+a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12}+a_{22}b_{22}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}$$

两个方阵相等，其对应元素应相等，由此得出两组线性方程组：

$$\begin{cases}a_{11}b_{11}+a_{12}b_{21}=1\\ a_{21}b_{11}+a_{22}b_{21}=0\end{cases}\qquad\begin{cases}a_{11}b_{12}+a_{12}b_{22}=0\\ a_{21}b_{12}+a_{22}b_{22}=1\end{cases}$$

其中 b_{11}，b_{12}，b_{21}，b_{22} 是未知数，根据线性方程组的解，得

$$b_{11}=\frac{a_{22}}{|A|},\qquad b_{12}=\frac{-a_{12}}{|A|}$$

$$b_{21}=\frac{-a_{21}}{|A|},\qquad b_{22}=\frac{a_{11}}{|A|}$$

则 A 的逆方阵是

$$A^{-1}=\frac{1}{|A|}\begin{bmatrix}a_{22} & -a_{12}\\ -a_{21} & a_{11}\end{bmatrix}\qquad(3-3-2)$$

式中 $|A|$ 是方阵 A 的行列式，即 $|A|=\begin{vmatrix}a_{11} & a_{12}\\ a_{21} & a_{22}\end{vmatrix}$。由此可知方阵 A 是非奇异的或满秩的，即 $|A|\neq 0$ 时，A^{-1} 才能存在，这就是 A 的逆方阵存在的条件。在 (3－3－2) 式中，a_{22} 是 $|A|$ 中 a_{11} 的代数余子式，用 A'_{11} 表示；$-a_{21}$ 是 $|A|$ 中 a_{12} 的代数余子式，用 A'_{12} 表示，类似 a_{21} 的代数余子式 A'_{21}，a_{22} 的代数余子式用 A'_{22} 表示。(3－3－2) 式可写为：

$$A^{-1}=\frac{1}{|A|}\begin{bmatrix}A'_{11} & A'_{21}\\ A'_{12} & A'_{22}\end{bmatrix}\qquad(3-3-3)$$

式中

$\begin{bmatrix} A'_{11} & A'_{21} \\ A'_{12} & A'_{22} \end{bmatrix}$常称为 A 的**伴随矩阵**，记为 $A_T=\begin{bmatrix} A'_{11} & A'_{21} \\ A'_{12} & A'_{22} \end{bmatrix}$。

这个矩阵可以这样得出来。方阵 $A=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{12} & a_{22} \end{bmatrix}$ 的每个矩阵元素都有相应的代数余子式，将其代数余子式作矩阵元素，而组成一个新矩阵 $\begin{bmatrix} A'_{11} & A'_{12} \\ A'_{21} & A'_{22} \end{bmatrix}$，再将此新矩阵转置，即得到伴随矩阵。故(3－3－3)式又可写为:

$$A^{-1}=\frac{A_T}{|A|}$$

现在将结论推广到 n 阶方阵

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n4} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

$$AA_J=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n4} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} A'_{11} & A'_{21} & A'_{31} & \cdots & A'_{n1} \\ A'_{12} & A'_{22} & A'_{32} & \cdots & A'_{n2} \\ A'_{13} & A'_{23} & A'_{33} & \cdots & A'_{n4} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ A'_{1n} & A'_{2n} & A'_{3n} & \cdots & A'_{nn} \end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix} a_{11}A'_{11}+a_{12}A'_{12}+\cdots+a_{1n}A'_{1n} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{21}A'_{21}+a_{22}A'_{22}+\cdots+a_{2n}A'_{2n} & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & a_{n1}A'_{n1}+a_{n2}A'_{n2}+\cdots+a_{nn}A'_{nn} & \end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix} |A| & 0 & 0\cdots & 0 \\ 0 & |A| & 0\cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & |A| \end{bmatrix}=|A|\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{vmatrix}$$

$$=|A|E$$

如矩阵 A 是非奇异的，$|A|\neq 0$

$$\frac{AA_j}{|A|}=E \quad \text{即} \quad AA^{-1}=E$$

由此可得出，A^{-1} 的求法为：

$$A^{-1}=\begin{bmatrix} \frac{A'_{11}}{|A|} & \frac{A'_{21}}{|A|} & \cdots & \frac{A'_{n1}}{|A|} \\ \frac{A'_{12}}{|A|} & \frac{A'_{22}}{|A|} & \cdots & \frac{A'_{n2}}{|A|} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{A'_{1n}}{|A|} & \frac{A'_{2n}}{|A|} & \cdots & \frac{A'_{nn}}{|A|} \end{bmatrix}$$

其中 $|A|$ 是 A 的行列式，$|A|\neq 0$，A_{ij} 是元素 a_{ij} 的代数余子式。

例如：求

$$A=\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -2 & 1 & 3 \\ 2 & -1 & 5 \end{bmatrix}$$ 的逆矩阵。

因 $$|A|=\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -2 & 1 & 3 \\ 2 & -1 & 5 \end{vmatrix}=-8$$ 有逆矩阵存在，又因为

$$A'_{11}=\begin{vmatrix} 1 & 3 \\ -1 & 5 \end{vmatrix}=8, \qquad A'_{12}=(-1)^{1+2}\begin{vmatrix} -2 & 3 \\ 2 & 5 \end{vmatrix}=-16,$$

$$A'_{13}=(-1)^{1+3}\begin{vmatrix} -2 & 1 \\ 2 & -1 \end{vmatrix}=0, \qquad A'_{21}=(-1)^{2+1}\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 5 \end{vmatrix}=5,$$

$$A'_{22}=(-1)^{2+2}\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 2 & 5 \end{vmatrix}=5, \qquad A'_{23}=(-1)^{2+3}\begin{vmatrix} 1 & -1 \\ 2 & -1 \end{vmatrix}=-1,$$

$$A'_{31}=(-1)^{3+1}\begin{vmatrix}-1 & 0\\ 1 & 3\end{vmatrix}=-3,\qquad A'_{32}=(-1)^{3+2}\begin{vmatrix}1 & 0\\ -2 & 3\end{vmatrix}=-3,$$

$$A'_{33}=(-1)^{3+3}\begin{vmatrix}1 & -1\\ -2 & 1\end{vmatrix}=-1,$$

$$A^{-1}=-\frac{1}{8}\begin{bmatrix}8 & 5 & -3\\ -16 & 5 & -3\\ 0 & -1 & -1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-1 & -\frac{5}{8} & \frac{3}{8}\\ 2 & -\frac{5}{8} & \frac{3}{8}\\ 0 & \frac{1}{8} & \frac{1}{8}\end{bmatrix}$$

逆矩阵的性质

(1) $|A^{-1}|=\dfrac{1}{|A|}$

证明 ∵ $AA^{-1}=E$，$|AA^{-1}|=|A||A^{-1}|=|E|=1$

$$A^{-1}=\frac{1}{|A|}。$$

(2) 如果矩阵 A 有逆矩阵 A^{-1} 存在，它的转置矩阵也有逆矩阵 $(A')^{-1}$ 存在，并且 $(A')^{-1}=(A^{-1})'$。

证明 ∵ $A^{-1}A=E$，　则$[A^{-1}A]'=E'=E$，

而 $(A^{-1}A)'=A(A^{-1})'$，　$A'(A^{-1})'=E$，

但 $A'(A)'^{-1}=E$，　∴ $(A')^{-1}=(A^{-1})'$。

(3) 如果 A 有逆矩阵 A^{-1} 存在，B 有逆矩阵 B^{-1} 存在，则 AB 也有逆矩阵，$(AB)^{-1}$ 存在，并且$(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$。

证明 因$(AB)(B^{-1}A^{-1})=AEA^{-1}=AA^{-1}=E$，

但　$(AB)(AB)^{-1}=E$，　∴ $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$。

(4) $(A^{-1})^{-1}=A$

证明 ∵ $AA^{-1}=E$，则$(AA^{-1})^{-1}=E^{-1}=E$。

而$(AA^{-1})^{-1}=(A^{-1})^{-1}A^{-1}$，　即$(A^{-1})^{-1}A^{-1}=E$，

∴ $(A^{-1})^{-1}=A$。

§3－4　线性变换与矩阵

在 xy 平面中，绕 O 点将坐标系的 z 轴旋转 θ 角后，如图

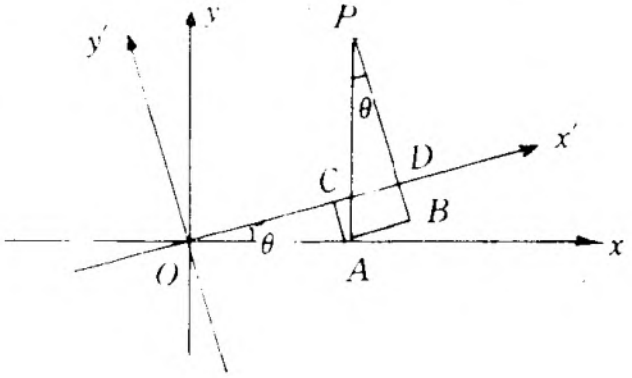


图 3−4−1

3−4−1 所示，即坐标系由 xyz 变为 $x'y'z'$，任一点 P 的坐标 (x', y') 与原坐标 (x, y) 之间存在下面的变换关系:

$$x' = OD = OC + CD = OC + AB = OA\cos\theta + PB\sin\theta$$
$$= x\cos\theta + y\sin\theta \qquad (3-4-1-a)$$
$$y' = PD = PB - BD = PB - AC = PA\cos\theta - OA\sin\theta$$
$$= -x\sin\theta + y\cos\theta \qquad (3-4-1-b)$$

根据矩阵的运算法则，此变换可用矩阵表示，即

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \qquad (3-4-1-c)$$

这只涉及平面坐标的转动变换，如果坐标系由 xyz 经转动变换为 $x'y'z'$，也可以分解为三个含义明确的轴作 φ, θ, ψ 角[即所谓欧拉(Euler)角]的三步转动来完成。现在我们分别说明如下:

(1) 绕旧坐标系的 z 轴转动 φ (逆时针方向)角，得到新的 x_1 y_1z_1 坐标系，如图 3−4−2−a，这时任一点 P 的第一过渡坐标 x_1, y_1, z_1 与原坐标 x, y, z 的关系根据 (3−4−1−c) 可以表为:

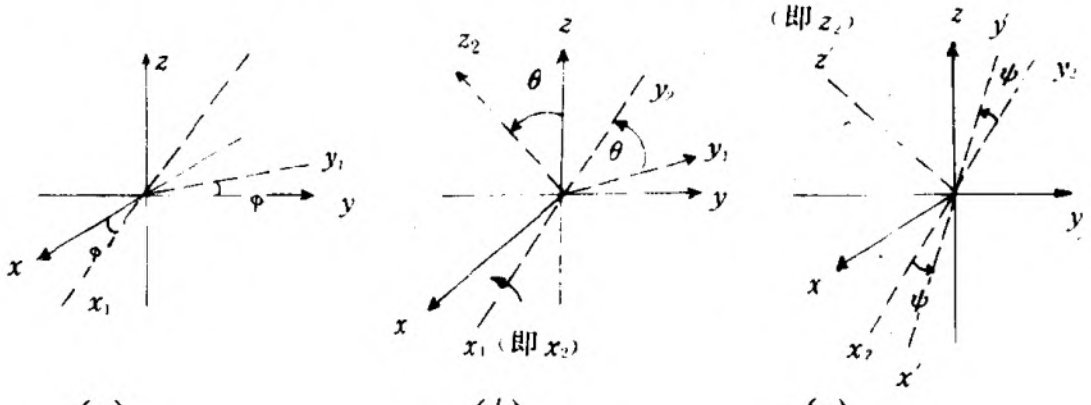


图 3−4−2

$$
\begin{aligned}
x_1 &= x\cos\varphi + y\sin\varphi \\
y_1 &= -x\sin\varphi + y\cos\varphi \\
z_1 &= z
\end{aligned}
$$

或

$$
\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}
$$

(2) 绕x_1轴转动θ角得到新的x_2 y_2 z_2坐标系如图3–4–2–(*b*)所示,这时P点坐标系的第二过渡坐标x_2, y_2, z_2与第一过渡坐标x_1, y_1, z_1的关系为：

$$
\begin{aligned}
x_2 &= x_1 \\
y_2 &= y_1\cos\theta + z_1\sin\theta \\
z_2 &= -y_1\sin\theta + z_1\cos\theta
\end{aligned}
$$

或

$$
\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}
$$

(3) 绕z'转动ψ角，得得新的最终的$x'y'z'$坐标系，这时P点对坐标系$x'y'z'$的坐标记为(x', y', z'), 它与第二过渡坐标的关系为：

$$
\begin{aligned}
x' &= x_2\cos\psi + y_2\sin\theta \\
y' &= -x_2\sin\psi + y_2\cos\psi \\
z' &= z
\end{aligned}
$$

或

$$
\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}
$$

综合上面三式可以得出

$$
\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}
$$

$$=\begin{bmatrix}\cos\varphi\cos\psi-\sin\varphi\sin\psi & \sin\varphi\cos\psi+\cos\theta\cos\varphi\sin\psi & \sin\theta\sin\psi\\ -\cos\varphi\sin\psi-\sin\varphi\cos\psi & -\sin\varphi\sin\psi+\cos\theta\cos\varphi\cos\psi & \sin\theta\cos\psi\\ \sin\varphi\sin\theta & -\cos\varphi\sin\theta & \cos\theta\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}$$

或

$$x'=(\cos\varphi\cos\psi-\sin\varphi\cos\theta\sin\psi)x+(\sin\varphi\cos\psi+\cos\theta\cos\varphi\sin\psi)y+(\sin\theta\sin\psi)z \qquad (3-4-2-b)$$

$$y'=(-\cos\varphi\sin\psi-\sin\varphi\cos\psi)x+(-\sin\varphi\sin\psi+\cos\theta\cos\varphi\cos\psi)y+(\sin\theta\cos\psi)z \qquad (3-4-2-c)$$

$$z'=x\sin\varphi\sin\theta-y\cos\varphi\sin\theta+z\cos\theta \qquad (3-4-2-d)$$

在上述的变量代换中，新的变量由旧的变量线性组合表示，变量的这种代换常称为线性变换。

通常说来，如果空间一点 P 的坐标 x_1, x_2, x_3（用以代替 x, y, z）经过某种方式如绕原点旋转或其他操作，得出新坐标 y_1, y_2, y_3（用以代替 x', y', z'），新坐标可用旧坐标线性表出，即

$$y_1=a_{11}x_1+a_{12}x_2+a_{13}x_3$$
$$y_2=a_{21}x_1+a_{22}x_2+a_{23}x_3$$
$$y_3=a_{31}x_1+a_{32}x_2+a_{33}x_3$$

用矩阵表示：

$$\begin{bmatrix}y_1\\ y_2\\ y_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}a_{11} & a_{12} & a_{13}\\ a_{21} & a_{22} & a_{23}\\ a_{31} & a_{32} & a_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x_1\\ x_2\\ x_3\end{bmatrix}$$

并令 $Y=\begin{bmatrix}y_1\\ y_2\\ y_3\end{bmatrix}$, $X=\begin{bmatrix}x_1\\ x_2\\ x_3\end{bmatrix}$, $A=\begin{bmatrix}a_{11} & a_{12} & a_{13}\\ a_{21} & a_{22} & a_{23}\\ a_{31} & a_{32} & a_{33}\end{bmatrix}$

上式可简写为：

$$Y=AX \qquad (3-4-3-a)$$

$$y_i=\sum_{j=1}^{3}A_{ij}x_j,\quad i=1,\ 2,\ 3 \qquad (3-4-2-b)$$

其中 A 称为 X 变至 Y 的线性变换矩阵，A_{ij} 是矩阵 A 的第 i 行第 j 列元素。在上面还涉及这样的情况，如果任一点 P 的坐标从 x_1, x_2,

x_3变到y_1, y_2, y_3,进一步又变换到z_1, z_2, z_3（用以代换x'', y'', z''），这时z_1，z_2，z_3与x_1，x_2，x_3之间的关系又是如何呢？我们已知y_1，y_2，y_3与x_1，x_2，x_3之间的关系为:

$$Y=AX \tag{3-4-4-a}$$

$$y_l=\sum_{j=1}^{3}A_{lj}\,x_j, \qquad l=1,\ 2,\ 3 \tag{3-4-3-b}$$

从y_1，y_2，y_3变到z_1，z_2，z_3同样可由变换矩阵B给出

$$Z=BY \tag{3-4-5-a}$$

$$z_k=\sum_{l=1}^{3}B_{kl}\,y_l, \qquad k=1,\ 2,\ 3 \tag{3-3-5-b}$$

则Z与X之间的关系由(3－4－4)和(3－4－5)式可以得出

$$Z=BAX \tag{3-4-6-a}$$

$$z_k=\sum_{l=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}b_{kl}\,a_{lj}\,x_j\ , \tag{3-4-6-b}$$

这就是(3－4－2)式的一般形式。如果P点坐标x_1，x_2，x_3经过某种操作可以直接变到z_1, z_2, z_3,这时的变换矩阵为C，则

$$Z=CX \tag{3-4-7-a}$$

$$z_k=\sum_{j=1}^{3}c_{kj}x_j\ , \qquad k=1,\ 2,\ 3 \tag{3-4-7-b}$$

(3－4－6)与(3－4－7)两式比较

$$C=BA \tag{3-4-8-a}$$

$$c_{kj}=\sum_{l=1}^{3}b_{kl}\,a_{lj}\ , \tag{3-4-8-b}$$

在量子化学中常常涉及线性变换，一组分子轨道$\psi_i(i=1, 2, \cdots, n)$用一组原子轨道$\varphi_\mu(\mu=1, 2, 3, \cdots, m\geqslant n)$的线性组合来表示，即所谓原子轨道的线性组合，简写为*LCAO*

$$\psi_i=\sum_{\mu=1}^{m}C_{i\mu}\varphi_\mu \qquad (i=1,\ 2,\ 3, \cdots,\ n)$$

把它写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \vdots\\ \psi_n\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdots & c_{1n}\\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \cdots & c_{2n}\\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & \cdots & c_{3n}\\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots\\ c_{n1} & c_{n2} & c_{n3} & \cdots & c_{nn}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \vdots\\ \varphi_m\end{bmatrix} \tag{3-4-9}$$

或简写为　　$\psi = C\varphi$

式中 C 就是 φ 变换成 ψ 的线性变换矩阵。

如果 $m=n$, C 为方阵，并且如果 $|C|\neq 0$，就可以找到逆矩阵 C^{-1}

于是

$$C^{-1}\psi = C^{-1}C\varphi = \varphi$$

这就是(3－4－9)的逆变换。

§3－5　几类特殊矩阵

一、复共轭矩阵

若方阵 A 的元素是复数，把方阵 A 中的每一元素换成它的共轭复数 a_{ij}^* 所形成的新方阵称为 A **的复共轭方阵**，记为 A^*，即

$$A^* = \begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* & a_{13}^* & \cdots & a_{1n}^* \\ a_{21}^* & a_{22}^* & a_{23}^* & \cdots & a_{2n}^* \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1}^* & a_{n2}^* & a_{n3}^* & \cdots & a_{nn}^* \end{bmatrix}$$

复共轭方阵具有以下性质:

性质 1　$(A+B)^* = A^* + B^*$

性质 2　$(kA)^* = k^*A^*$　　(k 为复数)

性质 3　$(AB)^* = A^*B^*$

性质 4　如果有逆矩阵存在 A^{-1}(A 的逆)，则 $(A^{-1})^* = A^{*-1}$

二、复共轭转置方阵

若矩阵 A 的元素是复数，先将 A 的每一元素 a_{ij} 换成它的共轭复数 a_{ij}^*，成为**复共轭矩阵** A^*，然后对 A^* 实行转置；也可以先将 A 转置成 A'，再将 A' 的每一元素写为它的共轭复数，如下式所示，这样的矩阵，称为 A 的复共轭转置矩阵，记为 A^+

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \xrightarrow[\text{共轭}]{\text{取复}} A^* = \begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* & a_{13}^* & \cdots & a_{1n}^* \\ a_{21}^* & a_{22}^* & a_{23}^* & \cdots & a_{2n}^* \\ a_{31}^* & a_{32}^* & a_{33}^* & \cdots & a_{3n}^* \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1}^* & a_{n2}^* & a_{n3}^* & \cdots & a_{nn}^* \end{bmatrix}$$

↓转置　　↓转置

$$A'=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} & \cdots & a_{n1} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} & \cdots & a_{n2} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & \cdots & a_{n3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{1n} & a_{2n} & a_{3n} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \xrightarrow[\text{共轭}]{\text{取复}} A^{+}=\begin{bmatrix} a_{11}^{*} & a_{21}^{*} & a_{31}^{*} & \cdots & a_{n1}^{*} \\ a_{12}^{*} & a_{22}^{*} & a_{32}^{*} & \cdots & a_{n2}^{*} \\ a_{13}^{*} & a_{23}^{*} & a_{33}^{*} & \cdots & a_{n3}^{*} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{1n}^{*} & a_{2n}^{*} & a_{3n}^{*} & \cdots & a_{nn}^{*} \end{bmatrix}$$

从上式可以看出:

$$A^{+}=(A^{*})'=A^{*\prime}$$

例如

$$A=\begin{bmatrix} 2+3i & 1-i & 5i \\ 1+i & 6-i & 1+3i \\ 5-6i & 3 & 0 \end{bmatrix}$$

A 的复共轭矩阵

$$A^{*}=\begin{bmatrix} 2-3i & 1+i & -5i \\ 1-i & 6+i & 1-3i \\ 5+6i & 3 & 0 \end{bmatrix}$$

A 的转置矩阵

$$A'=\begin{bmatrix} 2+3i & 1+i & 5-6i \\ 1-i & 6-i & 3 \\ 5i & 1+3i & 0 \end{bmatrix}$$

A 的复共轭转置矩阵

$$A^{+}=\begin{bmatrix} 2-3i & 1-i & 5+6i \\ 1+i & 6+i & 3 \\ -5i & 1-3i & 0 \end{bmatrix}$$

三、酉方阵或么正方阵 (Unitary matrix 中取 U 音)

如果矩阵 U 的矩阵元是复数，且 U 满足 $U^{+}=U^{-1}$，则称 U 为**酉矩阵**(或么正矩阵)，常以 U 表示，记为

$$U^{+}=U^{-}$$
$$UU^{+}=U^{+}U=E$$

例如

$$U=\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -i\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ i\frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$U^{+}=\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -i\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ i\frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$U^{+}U=\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -i\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ i\frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -i\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ i\frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix} \frac{2}{4}+\frac{2}{4} & -i\frac{2}{4}+i\frac{2}{4} & 0 \\ i\frac{2}{4}-i\frac{2}{4} & \frac{2}{4}+\frac{2}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}=E$$

可见 U 是酉方阵，因 U 方阵的转置复共轭，与其逆矩阵等效。

U矩阵有下列性质:

性质1　酉方阵的元素对行或列是正交归一的。

设
$$U=\begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \cdots & u_{1n} \\ u_{21} & u_{22} & \cdots & u_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{n1} & u_{2n} & \cdots & u_{nn} \end{bmatrix} \qquad U^{+}=\begin{bmatrix} u_{11}^{*} & u_{21}^{*} & \cdots & u_{n1}^{*} \\ u_{12}^{*} & u_{22}^{*} & \cdots & u_{n2}^{*} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{1n}^{*} & u_{2n}^{*} & \cdots & u_{nn}^{*} \end{bmatrix}$$

根据 $UU^{+}=E$，即

$$\begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \cdots & u_{1n} \\ u_{21} & u_{22} & \cdots & u_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{n1} & u_{2n} & \cdots & u_{nn} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} u_{11}^{*} & u_{21}^{*} & \cdots & u_{n1}^{*} \\ u_{12}^{*} & u_{22}^{*} & \cdots & u_{n2}^{*} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{1n}^{*} & u_{2n}^{*} & \cdots & u_{nn}^{*} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

就有: $u_{i1}u_{i1}^{*}+u_{i2}u_{i2}^{*}+\cdots+u_{in}u_{in}^{*}=1 \quad (i=1, 2, 3, \cdots, n)$

$u_{i1}u_{j1}^{*}+u_{i2}u_{j2}^{*}+\cdots+u_{in}u_{jn}^{*}=0 \quad (i\neq j)$

即
$$\sum_{k=1}^{n}u_{ik}u_{jk}^{*}=\delta=\begin{cases} 0, & i\neq j \\ 1, & i=j \end{cases} \qquad (3-5-1)$$

这表示酉方阵的任一行的全体元素分别与其共轭复数的乘积之和等于 1；酉方阵的任一行的全体元素与另一行的对应元素的共轭复数的乘积之和等于 0，这种情况我们说酉方阵的元素对行是正交归一的。对列也是如此，可由 $U^{+}U=E$ 得出。

性质 2 U 是酉方阵，U^{+} 也是酉方阵。

因为 $U^{+}(U^{+})^{+}=U^{+}U=E$，可见 U^{+} 适合酉方阵的条件，所以 U^{+} 也是酉方阵。

性质 3 如果 A 和 B 都是同阶酉方阵，则 AB 也是同阶酉方阵。

已知 $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$，$(AB)'=B'A'$，因为 A 和 B 是酉方阵，则

$$(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}=B^{+}A^{+}=(B^{*})'(A^{*})'=(A^{*}B^{*})'=(AB)^{+},$$

可见 AB 是酉方阵。

性质 4 酉方阵的行列式的模等于 1。

因为酉方阵的行数等于列数，并且 $UU^{+}=E$，

则 $$|UU^{+}|=|U|\,|U^{+}|=|E|。$$

即 $$|U|\,|U^{+}|=1。$$

四、正交矩阵

若方阵的 A 的元素是实数，并且它的转置矩阵与它的逆矩阵相等，即

$$A'=A^{-1}$$

或

$$AA'=A'A=E$$

就称 A 为正交矩阵，例如

$$A=\begin{bmatrix}\cos\theta & \sin\theta\\ -\sin\theta & \cos\theta\end{bmatrix},\qquad A'=\begin{bmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\ \sin\theta & \cos\theta\end{bmatrix},$$

则

$$AA'=\begin{bmatrix}\cos\theta & \sin\theta\\ -\sin\theta & \cos\theta\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\cos\theta & -\sin\theta\\ \sin\theta & \cos\theta\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}\cos^{2}\theta+\sin^{2}\theta & -\cos\theta\sin\theta+\sin\theta\cos\theta\\ -\sin\theta\cos\theta+\cos\theta\sin\theta & \sin^{2}\theta+\cos^{2}\theta\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}=E$$

可见 A 是正交方阵。根据 $AA'=E$，

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} & \cdots & a_{n1} \\ a_{12} & a_{22} & \cdots & a_{n2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{1n} & a_{2n} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

就有 $a_{i1}^2+a_{i2}^2+\cdots+a_{in}^2=1 \qquad (i=1,2,\cdots,n)$

$$a_{i1}\cdot a_{j1}+a_{i2}\cdot a_{j2}+\cdots+a_{in}\cdot a_{jn}=0,\ i\neq j$$

$$\sum_{k=1}^{n}a_{ik}a_{jk}=\delta_{ij}=\begin{cases}0, & i\neq j\\ 1, & i=j\end{cases} \qquad (3-5-2)$$

这就是正交方阵所必须满足的条件，显然单位矩阵是个正交方阵，正交方阵是酉方阵的一种特殊情况。其他性质可以从酉矩阵的性质推知。

五、厄米矩阵(Hermitian mataix)

如果方阵 A 的元素是复数，它的复共轭转置矩阵与其自身相等，即 $A^+=A$，就称 A 为**厄米方阵**，或简称 H **矩阵**，在 $A=A^+$ 的条件下，则

$$a_{ij}=a_{ij}^* \qquad (i,j=1,2,3,\cdots,n)$$

当 $i=j$ 时，$a_{ii}=a_{ii}^*$。这说明厄米方阵在对角线上的元素都是实数，例如

$$A=\begin{bmatrix} 1 & i & e^i \\ -i & 2 & a+i \\ e^i & a-i & 3 \end{bmatrix}$$

显然它的复共轭转置矩阵 A^+ 与 A 相同，所以 A 是厄米方阵。

厄米矩阵有下列性质:

性质1 两个同阶厄米方阵之和或差仍是厄米方阵。

设 A 和 B 是两个同阶的厄米方阵，则

$$(A+B)^+=A^++B^+=A+B$$

性质2 任意实数与厄米方阵的数量积，仍是厄米方阵。设实数 k 与厄米方阵 A 的数积为 kA，则

$$(kA)^+=kA^+=kA$$

性质 3　如果厄米方阵 A 有其逆矩阵 A^{-1} 存在，则 A^{-1} 亦是厄米方阵。

因为　$A=A^{+}$

$$(A^{-1})^{+}=(A^{*-1})'=(A^{*\prime})^{-1}=(A^{+})^{-1}=A^{-1}$$

A^{-1} 是厄米方阵。

性质 4　厄米方阵的行列式必为实数。

因为　$A=A^{+}$

$$|A|=|A^{+}|=|A^{*\prime}|=|A'^{*}|=|A^{*}|$$

所以 A 必为实数。

性质 5　A 和 B 两个同阶厄米方阵，则 A 与 B 可对易。

因为　$(AB)^{+}=(A^{*}B^{*})'=[(B')(A')]^{*}=(B^{*\prime})(A^{*\prime})$

$$=B^{+}A^{+}=BA$$

所以 A, B 乘积成为厄米方阵的充分必要条件，是这两个矩阵是可对易的。即

$$AB=BA$$

六、对称方阵

如果方阵 A 的元素是实数，并且它的转置矩阵 A' 与其本身相等，即 $A=A'$，这时 $a_{ij}=a_{ji}$　$(i,j=1,2,\cdots,n)$，我们称 A 为**对称方阵**。例如

$$A=\begin{bmatrix} 1 & 1 & -\frac{1}{2} \\ 1 & 2 & 3 \\ -\frac{1}{2} & 3 & 6 \end{bmatrix}$$

显然它的转置方阵 A' 与 A 相等，所以 A 是对称方阵，对称方阵是厄米方阵的特殊情况，其性质可以由厄米方阵推出。

§3－6　向量空间

一、向量

在物理学中，有些物理量不仅有确定的大小，而且有确定的方向，像这样的量常称为**向量**。如力、速度等。在 3 维空间中取定笛卡儿坐标后，任意向量都可以用坐标原点为起点，由原点指

向空间某点如 P 表示向量的方向，P 点的坐标是 a_1, a_2, a_3,它们是向量 OP 沿 x, y, z 轴方向的分量,因此这个向量的大小和方向为 P 点的坐标所确定。空间的每一点有唯一的一组有序数 (a_1, a_2, a_3) 与之对应，从而也唯一地确定一个向量。而且不同的点所确定的向量不相同。因此3维空间中的向量 a 可用有序数组来表示:

$$a=\{a_1, a_2, a_3\}$$

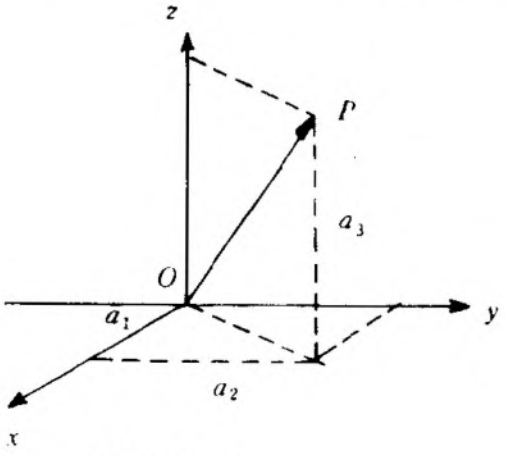


图 3-6-1

推广 3 维空间向量的概念，n 个有序数组 $a_1, a_2, a_3, \cdots, a_n$ 所表示的向量

$$a=\{a_1, a_2, \cdots, a_n\}$$

称为一个 n 维向量，数 a_i ($i=1, 2, \cdots, n$) 称为向量 a 的第 i 个分量或坐标。这样的向量例如一个 n 阶方阵 A 的任何一行 $(a_{i1}, a_{i2}, a_{i3}, \cdots, a_{in})$ 就是一个 n 个数组成的有序数组，我们可以把它看作一个 n 维向量。类似的每一列也是一个 n 维向量。

二、向量空间

向量的集合如果满足下列条件:

(1) 任意两个向量相加仍是集合中的一个向量，例如两个 n 维向量 $a=\{a_1, a_2, \cdots, a_n\}$、$b=\{b_1, b_2, \cdots, b_n\}$ 的和是一个 n 维向量，它的分量是向量 a 和向量 b 对应分量之和。

$$a+b=\{a_1+b_1, a_2+b_2, \cdots, a_n+b_n\}$$

(2) 数乘向量还是集合中的一个向量。例如数 k 与向量 a 的乘积是 n 维向量，它的分量等于向量 a 的对应分量的 k 倍。

$$ka=\{ka_1, ka_2, \cdots, ka_n\}$$

(3) 分量全是 0 的 n 维向量称为零向量，即

$$0=\{0, 0, \cdots, 0\}$$

集合中的任意向量都有 $a+0=a$

(4) 每一个向量都有其逆向量 $-a$

$$a+(-a)=0$$

并且向量相加或相乘满足下列规律

(a) 交换律　$a+b=b+a$

(b) 结合律　$(a+b)+c=a+(b+c)$

$k(la)=(kl)a$

(c) 分配律　$k(a+b)=ka+kb$

$(k+l)a=ka+la$

式中 k, l 均为数，a, b, c 为向量。这样的集合我们称为**向量空间**。在 n 个 n 维向量 $a^{(1)}, a^{(2)}, \cdots, a^{(n)}$ 中若有一个向量是其他向量的线性组合，就称向量是线性相关的，如果其中没有哪一个向量是其他向量的组合，则称它们是线性无关的，也就是：如果有不全为 0 的 n 个系数 $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 存在使

$$c_1 a^{(1)}+c_2 a^{(2)}+\cdots+c_n a^{(n)}=0 \qquad (3-6-1)$$

则向量组是线性相关的。显然，如果 $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 不全为 0，例如有某一个 $c_s \neq 0$　则

$$a_s=\frac{c_1}{c_s}a^{(1)}-\frac{c_2}{c_s}a^{(2)}\cdots-\frac{c_{s-1}}{c_s}a^{(s-1)}-\frac{c_{s+1}}{c_s}a^{(s+1)}\cdots-\frac{c_n}{c_s}a^{(n)}$$

即 a_s 是该向量组其余向量的线性组合，也就是向量线性相关。(3−6−1)式只有当 $c_1=c_2=\cdots=c_n=0$ 时才成立，则向量组是线性无关的。

为了进一步说明向量组 $\{a^{(i)}\}$ 适合线性无关的条件(3−6−1)式，可用每个向量的分量 $a_1^{(i)}, a_2^{(i)}, \cdots, a_n^{(i)}$ $(i=1,2,\cdots,n)$ 来表示

即

$$\begin{aligned}
&c_1a_1^{(1)}+c_2a_1^{(2)}+c_3a_1^{(3)}+\cdots\cdots+c_na_1^{(n)}=0\\
&c_1a_2^{(1)}+c_2a_2^{(2)}+c_3a_2^{(3)}+\cdots\cdots+c_na_2^{(n)}=0\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&c_1a_n^{(1)}+c_2a_n^{(2)}+c_3a_n^{(3)}+\cdots+c_na_n^{(n)}=0
\end{aligned}$$

这个齐次线性方程组可用矩阵表示即

$$\begin{bmatrix} a_1^{(1)} & a_1^{(2)} & a_1^{(3)} & \cdots & a_1^{(n)} \\ a_2^{(1)} & a_2^{(2)} & a_2^{(3)} & \cdots & a_2^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_n^{(1)} & a_n^{(2)} & a_n^{(3)} & \cdots & a_n^{(n)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

设

$$A=\begin{bmatrix} a_1^{(1)} & a_1^{(2)} & \cdots & a_1^{(n)} \\ a_2^{(1)} & a_2^{(2)} & \cdots & a_2^{(n)} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_n^{(1)} & a_n^{(2)} & \cdots & a_n^{(n)} \end{bmatrix}, \qquad C=\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}$$

等式右边为零矩阵，故上式可写为$AC=0$。

如果A是非奇异的，$|A|\neq 0$，则有A^{-1}存在，以A^{-1}左乘上式，得 $A^{-1}AC=A^{-1}0$，　$AC=0$，　$C=0$，从而 $c_i=0$ ($i=1, 2, \cdots, n$)。我们还可以从另外一个方面来看，如果向量组 $\{a^{(i)}\}$ 是线性无关的，一个线性无关的向量组有一定的方法(见后)使之变换成为正交归一组。如果这样做了，$\{a^{(i)}\}$的分量必然满足

$$\sum_{k=1}^{n} a_k^{(i)} a_k^{(j)}=\delta_{ij}$$

这正是 (3－5－1) 式的形式，它意味着 A 是酉矩阵，则 A^{-} 必然存在，即 A^{-1} 必然存在，从而 $|A|\neq 0$，由此可见，向量组线性无关的充分和必要条件是向量组的分量所组成的方阵 A 是非奇异的。即它的行列式的值不等于 0。

n 维空间，可以有 n 个线性无关的向量。例如，在 3 维空间中有 3 个线性无关的向量。如

$$e^{(1)}=\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \qquad e^{(2)}=\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \qquad e^{(3)}=\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

显然，由它们的分量组成的行列式不为零，即

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \neq 0$$

并且在3维空间的任意向量 $x=\begin{bmatrix}x_1\\x_2\\x_3\end{bmatrix}$ 可由它们的线性组合表示:

$$x=x_1e^{(1)}+x_2e^{(2)}+x_3e^{(3)}$$

所以 $e^{(1)}, e^{(2)}, e^{(3)}$ 为3维空间的基向量。在3维空间中的两个向量

$$x=\begin{bmatrix}x_1\\x_2\\x_3\end{bmatrix}, \qquad y=\begin{bmatrix}y_1\\y_2\\y_3\end{bmatrix}$$

的数量积,为两向量的点乘(标积),等于一向量的矩阵转置与另一个向量的乘积,可写为:

$$x\cdot y = x'\cdot y=[x_1\ x_2\ x_3]\begin{bmatrix}y_1\\y_2\\y_3\end{bmatrix}=\sum_{i=1}^{3}x_i\ y_j \qquad (3-6-2)$$

$$=x_1y_1+x_2y_2+x_3y_3$$

当 $y=x$ 时,数量积 $x\cdot y$ 的平方根称为向量 x 的长度和模,用 $\|x\|$ 表示。即

$$\|x\|=(x\cdot y)^{\frac{1}{2}}=(x'y)^{\frac{1}{2}}=\sqrt{x_1^2+x_2^2+x_3^2} \qquad (3-6-3)$$

在 n 维空间中我们引入下列 n 个线性无关的基向量

$$e^{(1)}=\begin{bmatrix}1\\0\\0\\\vdots\\0\end{bmatrix}, \quad e^{(2)}=\begin{bmatrix}0\\1\\0\\\vdots\\0\end{bmatrix}, \quad e^{(n)}=\begin{bmatrix}0\\0\\\vdots\\1\end{bmatrix}$$

显然由它们的分量组成的行列式

$$\begin{vmatrix}1&0&0&\cdots&0\\0&1&0&\cdots&0\\0&0&1&\cdots&0\\\vdots&\vdots&\vdots&&\vdots\\0&0&0&\cdots&1\end{vmatrix}\neq 0$$

并且它们是正交归一的。

$$e^{(i)}e^{(j)}=\delta_{ij}=\begin{cases}1, & i=j\\ 0, & i\neq j\end{cases}$$

n 维空间的任意向量 $x=\begin{bmatrix}x_1\\x_2\\x_n\end{bmatrix}$ 可以由它们线性组合表示:

$$x=x_1e^{(1)}+x_2e^{(2)}+\cdots+x_ne^{n}$$

这里我们还可以证明一个定理，即在完全的 n 维向量，与每一基向量正交的只是 0 向量，证明如下:

设有一个向量 w 满足

$$we^{(j)}=0 \quad j=1, 2,\cdots, n$$

向量 w 用基向量展开

$$w=\sum_{i=1}^{n}w_ie^{(i)}$$

因此，可将上式写为:

$$wc^{(j)}=\sum_{i=1}^{n}w_ie^{(i)}e^{(j)}=\sum_{i=1}^{n}w_i\delta_{ij}=0$$

上式对所有 i 而言，只有 $w_i=0$ 时才能满足，所以 $w=0$。这个定理有时用以判断向量集合的完全性，如果除 0 向量外没有向量与所有基向量正交，则这向量的集合是完全的。

上面提及的 3 维空间中向量的数量积，把元素作为实数 1 处理，如果元素是复数，而向量的长度或模是实数，可定义 n 维空间中向量 x 和 y 的数量积为

$$x\cdot y=x^{*\prime}\cdot y=x^{+}y=\sum_{i=1}^{n}x_i^{*}y_i$$

x 的长度或模为:

$$\|x\|=(x^{+}x)^{\frac{1}{2}}=(\sum_{i=1}^{n}x_i^{*}x_i)^{\frac{1}{2}}=(\sum_{i=1}^{n}|x_i|^2)^{\frac{1}{2}} \qquad (3-6-4)$$

当元素是实数时，(3－6－4) 或 (3－6－3) 式就是 (3－6－1) 和 (3－6－2) 式。

向量的线性变换亦如 (3－4－3) 式所示，如果线性变换矩阵为酉矩阵 U，称为向量的酉变换，有下列两条定理:

定理 3.1　两个向量的数量积，在酉变换下其值不变。设 x_1 和 x_2 为空间的两个向量，由酉变换后的新向量为 $\mathbf{y}_1=Ux_1$，$y_2=Ux_2$，两个新向量的数量积为:

$$y_1^{+}\ y_2=(Ux_1)^{+}Ux_2=x_1^{+}U^{+}Ux_2=x_1^{+}y_2$$

定理 3.2　两向量在酉变换下其长度不变。

设向量 x 经酉变换后为 $y=Ux$，则

$$y^{+}y=(Ux)^{+}Ux=x^{+}U^{+}Ux=x^{+}x。$$

§3－7　方阵的本征值

一、方阵的本征值和本征向量

在量子化学中，用变分法求解 **schrödinger** 方程时，常遇到下面的线性方程组:

$$\begin{cases}(a_{11}-\lambda)x_1+a_{12}x_2+\cdots\cdots+a_{1n}x_n=0\\ a_{21}x_1+(a_{22}-\lambda)x_2+\cdots\cdots+a_{2n}x_n=0\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ a_{n1}x_1+a_{n2}x_2+\cdots\cdots+(a_{nn}-\lambda)x_n=0\end{cases}\qquad(3-7-1)$$

方程组亦可写为:

$$\begin{aligned}a_{11}x_1+a_{12}x_2+\cdots\cdots+a_{1n}x_n&=\lambda x_1\\ a_{21}x_1+a_{22}x_2+\cdots\cdots+a_{2n}x_n&=\lambda x_2\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots&\\ a_{n1}x_1+a_{n2}x_2+\cdots\cdots+a_{nn}x_n&=\lambda x_n\end{aligned}\qquad(3-7-2)$$

上式可以写为矩阵形式，即

$$\begin{bmatrix}a_{11}&a_{12}&\cdots&a_{1n}\\ a_{21}&a_{22}&\cdots&a_{2n}\\ \vdots&\vdots&&\vdots\\ a_{n1}&a_{n2}&\cdots&a_{nn}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x_1\\ x_2\\ \vdots\\ x_n\end{bmatrix}=\lambda\begin{bmatrix}x_1\\ x_2\\ \vdots\\ x_n\end{bmatrix}$$

令

$$A=\begin{bmatrix}a_{11}&a_{12}&\cdots&a_{1n}\\ a_{21}&a_{22}&\cdots&a_{2n}\\ \vdots&\vdots&&\vdots\\ a_{n1}&a_{n2}&\cdots&a_{nn}\end{bmatrix},\qquad X=\begin{bmatrix}x_1\\ x_2\\ \vdots\\ x_n\end{bmatrix}$$

则

$$AX=\lambda X$$

式中 λ 是一个数，称为 n 阶方阵 A 的**本征值**，x 是 $n\times1$ 阶列矩阵

或列向量。称为 A 的**本征向量**，从此式可以看出，A 作用于 x 产生一个新向量与 x 同向(即 λx 与 x 共线)，但一般有不同的长度。(3－7－2)式与(3－7－1)式用矩阵形式表示，即

$$(A-\lambda E)X=0 \qquad (3-7-4)$$

式中 A, X 和 λ 与(3－7－3)式相同。E 是 n 阶单位矩阵，0 是零矩阵。$(A-\lambda E)$ 称为 A 的本征方阵，如果方阵 $(A-\lambda E)$ 的行列式 $|A-\lambda E|\neq 0$，则 $(A-\lambda E)$ 有逆方阵存在，以其逆方阵左乘(3－7－4)式两边，得出 $x=0$，即本征向量为零。因此，要有非零解，只有

$$|A-\lambda E|=0 \qquad (3-7-5)$$

此时 λ 取某些特定值，保证上式为零，x 才有非零解。

$|A-\lambda E|$ 常称为本征行列式，即

$$D(\lambda)\equiv\left|A-\lambda E\right|=\begin{vmatrix} a_{11}-\lambda & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}-\lambda & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn}-\lambda \end{vmatrix} \qquad (3-7-6)$$

把它展开就得到一个 λ 的 n 次多项式

$$D(\lambda)=c_0\lambda^n+c_1\lambda^{n-1}+c_2\lambda^{n-2}+\cdots+c_{n-1}\lambda+c_n$$

系数 c_i 是元素的函数，其中有些系数容易从(3－7－6)式确定，即

$$c_0=(-1)^n, \qquad c_1=(-1)^{n-1}(a_{11}+a_{22}+a_{33}+\cdots+a_{nn})$$

$$c_n=D(0)=|A|$$

$D(\lambda)$ 称为 A 的本征多项式，根据(3－7－5)式则

$$c_0\lambda_n+c_1\lambda^{n-1}+c_2\lambda^{n-2}+\cdots+c_{n-1}\lambda+c_n=0 \qquad (3-7-7)$$

(3－7－5)式和(3－7－7)式称为 A 的本征方程，解此方程可得出 λ_1, λ_2, …, λ_n 的解，把每一个解代入(3－7－3)式得出

$$AX_i=\lambda_i X_i \qquad (i=1, 2, \cdots, n)$$

可求出向量 X_i 来。

例如用 **Hückel** 简单分子轨道理论处理丁二烯分子，得出下列线性方程组:

$$x_2=\lambda x_1$$

$$x_1+x_3=\lambda x_2$$

$$x_2+x_4=\lambda x_3 \qquad (3-7-8)$$

$$x_3=\lambda x_4$$

将它写为矩阵形式，即

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}$$

令

$$A=\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad X=\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}$$

则

$$AX=\lambda X$$

或者写成

$$(A-\lambda E)X=0$$

其本征行列式为

$$D(\lambda)=|A-\lambda E|=\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}$$

展开行列式，就得出本征多项式，$D(\lambda)$ 和本征方程 $D(\lambda)=0$，即

$$\lambda^4-3\lambda^2+1=0。$$

解此式得出

$$\lambda^2=\frac{1}{2}(3\pm\sqrt{5}),$$

即

$$\lambda_1=1.618,\ \lambda_2=0.618,\ \lambda_3=-0.618,\ \lambda_4=-1.618。$$

这 4 个根就是 A 的本征值。

把 λ_1 代入(3－7－8)中就可解出

$$X_1=\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 0.372 \\ 0.602 \\ 0.602 \\ 0.372 \end{bmatrix}$$

同样把 $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ 分别代入(3－7－8)式并解出，可得

$$X_2=\begin{bmatrix}x_1\\x_2\\x_3\\x_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0.602\\0.372\\-0.372\\-0.602\end{bmatrix},\quad X_3=\begin{bmatrix}0.602\\-0.372\\-0.372\\0.602\end{bmatrix},\quad X_4=\begin{bmatrix}0.372\\-0.602\\+0.602\\-0.372\end{bmatrix}$$

x_1, x_2, x_3, x_4 即是 A 的本征向量。

二、厄米方阵的本征值和本征向量

在物理的应用上常涉及厄米方阵，它的本征向量和本征值有下列特点:

1. 厄米方阵的本征值是实数。

设 A 为厄米方阵，x 是它的本征向量，λ 是本征值，就有

$$Ax=\lambda x \tag{3-7-9}$$

对上式两边取转置共轭

$$(Ax)^+=(\lambda x)^+$$

$$x^+A^+=\lambda^* x^+$$

$$\therefore\quad A^+=A,\qquad \text{则}\quad x^+A=\lambda^* x^+$$

以 x 右乘上式两边得

$$x^+A=\lambda^* x^+ \tag{3-7-10}$$

以 x^+ 左乘(3-7-9)式两边

$$x^+A=x^+\lambda=\lambda x^+ \tag{3-7-11}$$

比较上两式，即得 $\lambda^* x^+x=\lambda x^+x$

两式右边相等，故 $\lambda^*=\lambda$

所以 λ 是实数。

2. 厄米方阵的不同本征值的本征向量相互正交。

设厄米方阵 A 的两个本征值 λ_1 和 λ_2，其相应的本征向量为 x_1, x_2。就有

$$Ax_1=\lambda_1 x_1,\qquad Ax_2=\lambda_2 x_2 \tag{3-7-12}$$

(3-7-12)中的第一式转置共轭

$$(Ax_1)^+=(\lambda_1 x_1)^+$$

$$x_1^+A^+=\lambda_1^* x_1^+=\lambda_1 x_1^+ \tag{3-8-13}$$

以 x_2 右乘上式，

$$x_1^+Ax_2=\lambda x_1^+x_2$$

以 x_1^+ 左乘(3－7－12)中的第二式

$$x_1^+ Ax_2=\lambda_2 x_1^+ x_2 \qquad (3-7-14)$$

由(3－7－14)减(3－7－13)式得出

$$(\lambda_2-\lambda_1)x_1^+ x_2=0$$

$$\because\ \lambda_2\neq\lambda_1 \quad 则\ \ x_1^+ x_2=0$$

即本征向量是正交的。

3. 如果厄米方阵 A 是简并的，即同一本征值 λ 有 n 个独立本征向量，则它们可以组合成 n 个正交归一的本征向量。

设 A 的本征值为 λ 时的本征向量为 $x_1, x_2, \cdots, x_n$，则

$$Ax_1=\lambda x_1$$

$$Ax_2=\lambda x_2$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$Ax_n=\lambda x_n$$

$x_1, x_2, \cdots, x_n$ 是相互独立的，它们的任意线性组合为

$$x=ax_1+bx_2$$

则 $Ax=A(ax_1+bx_2)=aAx_1+bAx_2=a\lambda x_1+b\lambda x_2$

$$=\lambda(ax_1+bx_2)=\lambda x$$

即 x 仍是 A 的本征值 λ 的本征向量，因此我们可以按照施米特正交化法组成 n 个正交本征向量，其步骤如下：

(1) 取 $y_1=x_1$

(2) 采用下面的线性组合

$$y_2=x_2+a_{21}y_1$$

它和 y_1 的数量积

$$y_1^+ y_2=y_1^+ x_2+a_{21}y_1^+ y$$

令

$$a_{21}=-\frac{y_1^+ x_2}{y_1^+ \cdot y_1}$$

则

$$y_1^+ y_2=y_1^+ x_2-y_1^+ x_2=0$$

(3) 又用下面的线性组合

$$y_3=x_3+a_{31}y_1+a_{32}y_2$$

$$y_1^+ y_3=y_1^+ x_3+a_{31}y_1^+ y_1+a_{32}y_1^+ y_2=y_1^+ x_3+a_{31}y_1^+ y_1$$

令 $$a_{31}=-\frac{y_1^+x_3}{y_1^+y_1}$$

则 $$y_1^+y_3=y^+x_3-y_1^+x_3=0$$

y_3 与 y_2 的数量积为

$$y_2^+y_3=y_2^+x_3+a_{31}y_2^+y_1+a_{32}y_2^+y_2=y_2^+x_3+a_{32}y_2^+y_2$$

令 $$a_{32}=-\frac{y_2^+x_3}{y_2^+y_2}$$

则 $$y_2^+y_3=y_2^+x_3-y_3^+x_3=0$$

如此继续进行下去，最后得出 n 个独立的互相正交的本征向量。在(3－6－4)式中，如果向量的长度(或模)等于 1，即为单位向量或归一化向量，每个向量除以它的长度(或模)就得到单位向量或归一化向量。所以经过上述的过程，这 n 个本征向量线性组合为 n 个正交归一的本征向量。

4. 用厄米方阵的本征向量为列所形成的方阵 x 是酉方阵。

证明 如上面所述，厄米方阵的本征向量总可以使之正交归一，即有 $$x_kx_l=\delta_{kl}$$

因此，我们可以写出

$$\begin{bmatrix} x_{11}^* & x_{21}^* & \cdots & x_{n1}^* \\ x_{12}^* & x_{22}^* & \cdots & x_{n2}^* \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1n}^* & x_{2n}^* & \cdots & x_{nn}^* \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nn} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

或 $x^+x=E$，所以 $x^+=x^{-1}$，x 是酉方阵。

在这里可以得出一个推论，用对称方阵的本征向量所形成的方阵 X 是正交方阵。

§3－8 相似变换与方阵的对角化

一、相似变换

设列向量 X 和 Y 向量有下列变换关系，

$$X=AY \qquad (3-8-1)$$

A 为方阵，如果 X 和 Y 都是线性变换。

$$X'=TX,\quad Y'=TY \tag{3-8-2}$$

T亦为方阵，现在假设X'和Y'存在下面的变换

$$X'=A'Y' \tag{3-8-3}$$

A'与A间有什么关系？假设T为非奇异的，则有T^{-1}存在，以T^{-1}左乘(3-8-3)式的两边，得出

$$X=T^{-1}X'=T^{-1}A'Y'=T^{-1}A'TY$$

与(3-8-1)式比较：知

$$A=T^{-1}A'T \tag{3-8-4}$$

以T左乘(3-8-4)式两边，又以T^{-1}右乘所得等式两边得出

$$TAT^{-1}=A' \tag{3-8-5}$$

通过(3-8-4)式或(3-8-5)式可以把A'变为A或A变为A'，这种变换称为**相似变换**，A与A'称为**相似矩阵**。有下列性质：

性质1　相似矩阵有相同的行列式。

设方阵A与方阵A'相似　即　$A=T^{-1}A'T$

T亦为同阶方阵，则

$$|A|=|T^{-1}A'T|=|T^{-1}||A'||T|=|A'| \qquad \left(\because |T^{-1}|=\frac{1}{|T|}\right)$$

性质2　相似矩阵有相同的本征多项式和本征值。

设　$A=T^{-1}A'T$，方阵A的本征行列式$|A-\lambda E|$为

$$|A-\lambda E|=|T^{-1}A'T-\lambda E|=|T^{-1}(A'-\lambda E)T|$$
$$=|T^{-1}||A'-\lambda E||T|=|A'-\lambda E|$$

$|A'-\lambda E|$为方阵A'的本征行列式，上式说明两个相似矩阵的本征行列式相同，从而它们的本征多项式和本征值相同。这个定理的逆不一定正确，即本征多项式相同的矩阵并不一定相似，例如

$$A=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix},\qquad B=\begin{bmatrix}1 & 1\\ 0 & 1\end{bmatrix}$$

它们的本征多项式都是$(1-\lambda)^2$，但A与B不相似，因为A是单位矩阵，单位矩阵只与它本身相似。

性质3　相似矩阵如果有逆矩阵，则它们的逆矩阵亦相似。

设　$A=T^{-1}A'T$

则　　$A^{-1}=(T^{-1}A'T)^{-1}=T^{-1}A'^{-1}(T^{-1})^{-1}=T^{-1}A'^{-1}T$

性质 4　如果

$$A=T^{-1}A'T,\quad B=T^{-1}B'T,\quad C=T^{-1}C'T$$

则　　$ABC=T^{-1}A'TT^{-1}BTT^{-1}C'T=T^{-1}A'B'C'T$

$$A+B+C=T^{-1}A'T+T^{-1}B'T+T^{-1}C'T=T^{-1}(A'+B'+C')T$$

如果　　$A'B'=C'$

则　　$C=T^{-1}C'T=T^{-1}A'B'T=T^{-1}A'TT^{-1}B'T=AB$

性质 5　在 $A=T^{-1}A'T$ 中，如果 A' 和 T 都是酉方阵，则 A 亦是酉方阵，如果 T 是酉方阵，A' 是厄米方阵，则 A 亦是厄米方阵。

(1)　　$$A^{-1}=(T'A'T)^{-1}=T^{-1}A'T \qquad (3-8-6)$$

$$A^{+}=(T^{-1}A'T)^{+}=T^{+}A'^{+}(T^{-1})^{+} \qquad (3-8-7)$$

因 A' 和 T 都是酉方阵，则

$$A'^{+}=A'^{-1},\qquad T^{+}=T^{-1}\qquad (T^{-1})^{+}=(T^{+})^{+}=T$$

(3－8－7) 化为　　$$A^{+}=T^{-1}A'^{-1}T \qquad (3-8-8)$$

比较 (3－8－8) 与 (3－8－6) 式

$$\therefore\qquad A^{+}=A^{-1}$$

即 A 为酉方阵。

(2) ∵ T 是酉方阵，A' 是厄米方阵，则

$$T^{+}=T^{-1},\quad (T^{-1})^{+}=(T^{+})^{+}=T,\quad A^{+}=A'$$

(3－8－7) 式化为　　$A^{+}=T^{-1}A'T$

两式比较　　$A=A^{+}$

即 A 为厄米方阵。

二、方阵的对角化

利用矩阵的相似变换可以使方阵对角化，从而简化方阵的运算。例如有矩阵 A，要寻找一个方阵 X 使 $X^{-1}AX$ 为最简的方阵——对角方阵 D，那么 A 与对角方阵 D 相似，即

$$X^{-1}AX=D$$

这就是所谓的**方阵对角化**。

n 阶方阵 A 与方阵 D 相似，即

$$X^{-1}AX=D \qquad (3-8-9)$$

以 X 左乘上式，得出　　$AX=XD$　　(3－8－10)

设

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix},\quad D=\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{bmatrix}$$

$$X=\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots & x_{2n} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & \cdots & x_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & x_{n3} & \cdots & x_{nn} \end{bmatrix}$$

(3－8－10) 式可写为:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & x_{n3} & \cdots & x_{nn} \end{bmatrix}=$$

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & x_{n3} & \cdots & x_{nn} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_n \end{bmatrix} \qquad (3-8-11)$$

根据矩阵的乘法，(3－8－11) 式左边等于

$$\begin{bmatrix} \sum_{j=1}^{n} a_{1j}x_{j1} & \sum_{j=1}^{n} a_{1j}x_{j2} & \cdots & \sum_{j=1}^{N} a_{1j}x_{jn} \\ \sum_{j=1}^{n} a_{2j}x_{j1} & \sum_{j=1}^{n} a_{2j}x_{j2} & \cdots & \sum_{j=1}^{N} a_{2j}x_{jn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sum_{j=1}^{n} a_{nj}x_{j1} & \sum_{j=1}^{n} a_{nj}x_{j2} & \cdots & \sum_{j=1}^{N} a_{nj}x_{jn} \end{bmatrix}$$

我们把方阵 X 的每一列看成为一个 n 维向量，其中 n 个列向量记为 $x_1, x_2, \cdots, x_n$，即

$$x_1=\begin{bmatrix}x_{11}\\x_{21}\\\vdots\\x_{n1}\end{bmatrix},\quad x_2=\begin{bmatrix}x_{12}\\x_{22}\\\vdots\\x_{n2}\end{bmatrix},\quad \cdots,\quad x_n=\begin{bmatrix}x_{1n}\\x_{2n}\\\vdots\\x_{nn}\end{bmatrix}$$

则
$$X=[x_1, x_2,\cdots, x_n]$$

并且令
$$Ax_k=\begin{bmatrix}\sum_{j=1}^{n}a_{1j}x_{jk}\\\sum_{j=1}^{n}a_{2j}x_{jk}\\\vdots\\\sum_{j=1}^{N}a_{nj}x_{jk}\end{bmatrix},\qquad (k=1, 2,\cdots, n)$$

由此可知，(3－8－11)式的左边为
$$A[x_1, x_2,\cdots, x_n]=[Ax_1, Ax_2,\cdots, Ax_n]$$

同理(3－8－11)式的右边
$$[x_1, x_2,\cdots, x_n]\ D=[\lambda_1x_1, \lambda_2x_2,\cdots, \lambda_nx_n]$$

即(3－8－10)式可写为
$$[Ax_1, Ax_2,\cdots, Ax_n]=[\lambda_1x_1, \lambda_2x_2,\cdots, \lambda_nx_n]$$

两个矩阵相等，其中对应的元素必然相等，则
$$Ax_i=\lambda_ix_i\qquad (i=1, 2,\cdots, n)\qquad (3-8-12)$$

可知x_i是A的属于本征值λ_i的本征向量。因为(3－8－10)、(3－8－11)成立，又因为X是可逆的，$|X|\neq 0$，根据§3－6节的讨论，A的这n个本征向量是线性无关的，反过来说，如果A有n个线性无关的本征向量，则(3－8－12)式成立，把这n个本征向量作为列向量作一个X方阵，则(3－8－10)成立。由于n个本征向量是线性无关的，$|X|\neq 0$，从而有X方阵的逆方阵X^{-1}存在，以X^{-1}左乘(3－8－10)式就得出(3－8－9)式，即A与D相似。因此n阶方阵与一个对角方阵相似的必要和充分条件，就是A有n个线性n阶方阵与一个对角方阵相似的必要和充分条件，也就是A有n个线性无关的本征向量。

由上面的讨论，可知要找一个方阵 X 使 A 化为对角方阵 $X^{-1}AX$ 的问题，就归结为求 A 的一组线性无关的本征向量的问题，这样可利用 §3－7 节来处理，例如一个方阵 A

$$A=\begin{bmatrix}5 & 7 & -5\\ 0 & 4 & -1\\ 2 & 8 & -3\end{bmatrix}$$

找出一个方阵 X 使之化为对角方阵，根据 (3－7－5) 式，A 的本征方阵为

$$[A-\lambda E]=\begin{bmatrix}5-\lambda & 7 & -5\\ 0 & 4-\lambda & -1\\ 2 & 8 & -3-\lambda\end{bmatrix}=0$$

展开其行列式

$$\lambda^3-6\lambda^2+11\lambda-6=0$$

即

$$(\lambda-1)(\lambda-2)(\lambda-3)=0 \qquad \lambda=1,\ 2,\ 3$$

以 $\lambda=1$ 代入 (3－7－1) 式 (即代入久期方程中) 有

$$\begin{cases}4x_1+7x_2-5x_3=0\\ 3x_2-x_3=0\\ 2x_1+8x_2-4x_3=0\end{cases}$$

它的基础解系是

$$\begin{bmatrix}2\\1\\3\end{bmatrix}$$

以 $\lambda=2$ 代入 (3－7－1) 式有

$$\begin{cases}3x_1+7x_2-5x_3=0\\ 2x_2-x_3=0\\ 2x_1+8x_2-5x_3=0\end{cases}$$

它的基础解系是

$$\begin{bmatrix}1\\1\\2\end{bmatrix}$$

以 $\lambda=3$ 代入 (3－7－1) 式

$$\begin{cases} 2x_1+7x_2-5x_3=0 \\ x_2-x_3=0 \\ 2x_1+8x_2-6x_3=0 \end{cases}$$

它的基础解系是

$$\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

由上面得出三个线性无关的本征向量，以它们为例作方阵 X 即

$$X=\begin{bmatrix} 2 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}。 \quad \because |X|=1，有逆存在。$$

其逆方阵 X^{-1} 为

$$X^{-1}=\begin{bmatrix} -1 & -3 & 2 \\ 2 & 5 & -3 \\ -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

从而 $X^{+}AX=D$，即

$$\begin{bmatrix} -1 & -3 & -2 \\ 2 & 5 & -3 \\ -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 5 & 7 & -5 \\ 0 & 4 & -1 \\ 2 & 8 & -3 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 2 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}$$

最后证明两个定理：

定理 3.3 使厄米方阵 A 化成对角方阵 D 的 X 方阵是酉方阵

$$X^{-1}AX=D \qquad (3-8-13)$$

其中 A 是厄米方阵，D 是实的对角方阵，它的对角元素是 A 的本征值。

$$(X^{-1}AX)^{+}=D^{+}$$

$$X^{+}A^{+}(X^{-1})^{+}=D^{+}$$

因 A 是厄米方阵，$A^{+}=A$，故上式可写为

$$X^{+}A^{+}(X^{-1})^{+}=D$$

比较 (3－8－13) 式与 (3－8－14) 式，则

$$X^{+}=X^{-1}, \quad (X^{-1})^{+}=X$$

这只有酉方阵可以满足上面二式，所以 X 是酉方阵，这定理说明酉方阵可以使厄米方阵化为对角方阵。

定理 3.4 如果 A 和 B 是两个方阵，并可以用同一方阵 X 使它们化成对角方阵，则 A 和 B 是可对易的。

因为 $X^{-1}AX=D_a$，$X^{-1}BX=D_b$

其中 D_a 和 D_b 是对角方阵，则

$$\begin{aligned}X^{-1}(AB)X&=X^{-1}AXX^{-1}BX=D_aD_b\\&=D_bD_a\qquad(\text{因对角方阵互易})\\&=X^{-1}BXX^{-1}AX\\&=X^{-1}(BA)X\end{aligned}$$

所以 $AB=BA$。即 A 与 B 可对易。

习 题 三

1. 已知 $A=\begin{pmatrix}0&1\\2&4\end{pmatrix}$，$B=\begin{pmatrix}1&2\\7&8\end{pmatrix}$，$C=\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$，

$$D=\begin{pmatrix}b_{11}&b_{12}\\b_{12}^{*}&b_{22}\end{pmatrix},\qquad E=\begin{pmatrix}0&b_{12}\\b_{12}^{*}&0\end{pmatrix},$$

求 AB, BA, CD, DC, EE。

2. $$A=\begin{bmatrix}1&2&3\\2&0&1\\3&4&1\end{bmatrix},\qquad B=\begin{bmatrix}5&0&7\\1&2&3\\-1&0&2\end{bmatrix}$$

求 AB、A'、A^{+}、B'、B^{+}、$(AB)'$、$(AB)^{+}$；验证 $(AB)^{+}=B^{+}A^{+}$。

3. 验证

$$A=\begin{bmatrix}1&4i&-i\\-4i&2&-2i\\i&2i&3\end{bmatrix}$$ 是一个厄米矩阵。

4. $$A=\begin{pmatrix}i&1\\-1&-i\end{pmatrix},\qquad B=\begin{pmatrix}0&i\\-i&0\end{pmatrix},$$

求 $A'B$、$A^{+}B^{+}$，判断 A、B 是不是厄米矩阵。

5. 已知

$$A=\begin{pmatrix}3&-2&2\\1&2&3\\4&1&2\end{pmatrix},\qquad \text{求 } A^{-1}。$$

6. $$A=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \qquad B=\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

是否酉方阵？说明原因。

7. 设 $T=e^{iH}$，H 是厄米矩阵，说明 T 是酉矩阵。

8. 求矩阵

$$A=\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{bmatrix}$$ 的本征值及本征向量。

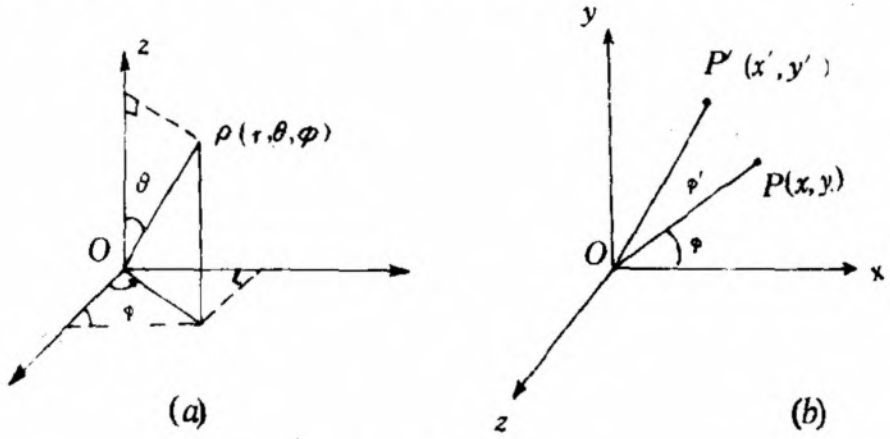
第四章　群的表示

探求分子对称性操作怎样影响分子性质的最好方法，是研究它们的乘法表所反映的那些相同操作的矩阵组，这样的矩阵组与该点群同态，称为群的表示。就实质而言，当我们用矩阵表示时，实际上就是用矩阵的代数表示式来代替对称操作的几何图示。矩阵表示是联系分子对称性与其他物理化学性质之间的重要纽带。掌握这一章概念对于理解后面几章是重要的。

§4－1　对称操作的矩阵表示

一、旋转 c_n 的表示

设 P 点绕 z 轴作 c_n 旋转，此时 γ，θ 不变，φ 改变。



(a)　　(b)

图 4－1－1

$$\begin{cases} x=\rho\cos\varphi \\ y=\rho\sin\varphi \qquad \rho=r\sin\theta \\ z=r\cos\theta \end{cases}$$

当 P 点绕 z 轴转动 φ 角，P 点的坐标由 (x, y, z) 转到 (x', y', z)，如图 4－1－1(*b*) 所示，z 不变，将此转动记为 $c_z(\varphi')$。

$$\because \quad x'=\rho\cos(\varphi'+\varphi)=\rho(\cos\varphi'\cos\varphi-\sin\varphi'\sin\varphi)$$
$$=\cos\varphi' x-\sin\varphi' y \qquad (4-1-1)$$
$$y'=\rho\sin(\varphi'+\varphi)=\rho(\sin\varphi'\cos\varphi+\cos\varphi'\sin\varphi)$$
$$=\sin\varphi' x+\cos\varphi' y \qquad (4-1-2)$$

用矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \cos\varphi' & -\sin\varphi' \\ \sin\varphi' & \cos\varphi' \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix}=c_z(\varphi')\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$$

故
$$c_z(\varphi')=\begin{bmatrix} \cos\varphi' & -\sin\varphi' \\ \sin\varphi' & \cos\varphi' \end{bmatrix} \qquad (4-1-4)$$

可见如(4－1－4)所示，一个矩阵可以表示一个转动动作，转动的对象是(x, y)，因此称(x, y)为基。在原子分子结构中，x, y可以表示原子轨道p_x，p_y，也可以表示偶极矩μ的两个分量μ_x，μ_y等，$\varphi'=120°$就相当于c_3；$\varphi'=180°$就相当于c_2，如此等等。

重要的是对这同一个$c_z(\varphi')$，基不同，表示也不同。如以γ作基，转动φ后γ不变，即 $\gamma'=c_z(\varphi')=\gamma$

$$\gamma'=1\gamma$$

故以γ作基，$c_z(\varphi')$的表示是1，或者说是单位矩阵。

上面讨论的是绕z轴的转动，如果是3维空间一般转动，x, y, z分别以x_1，x_2，x_3表示，转动前P点的坐标为(x_1, x_2, x_3)，转动后P点的坐标为(x_1', x_2', x_3')，则这两组坐标的变换关系可以一般地表示为

$$x_1'=a_{11}x_1+a_{12}x_2+a_{13}x_3$$
$$x_2'=a_{21}x_1+a_{22}x_2+a_{23}x_3$$
$$x_3'=a_{31}x_1+a_{32}x_2+a_{33}x_3$$

用矩阵表示为：

$$\begin{bmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} \qquad (4-1-5)$$

这说明一个一般的转动同样可以对应于一个矩阵。

二、反映

反映操作有如下特点：在平面上的点不发生变化，不在平面上的点只改变方向——表现为向量前面的系数反号。

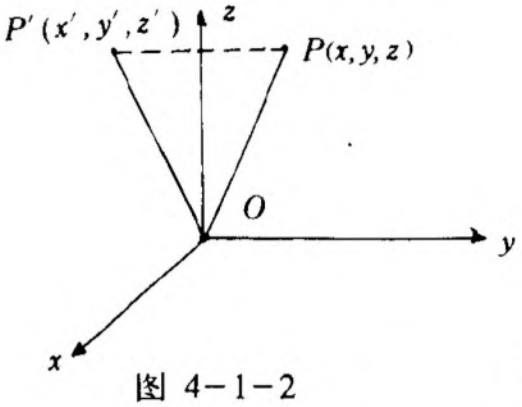


图 4−1−2

图 4−1−2 表示 P 在 σ_{xy} 平面的反映

$$x=x'$$

$$y=-y'$$

$$z=z'$$

即
$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xz} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$D(\hat{\sigma}_{xz}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (4-1-6)$$

同样有

$$D(\hat{\sigma}_{xy}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D(\hat{\sigma}_{yz}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

三、反演操作的矩阵表示

对向量进行倒反 $\hat{i}$ 的效应是

$$x=-x',$$
$$y=-y',$$
$$z=-z',$$

其矩阵为 $D(\hat{i}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

四、旋转－反映的矩阵表示

$$\hat{S}_n=\hat{C}_n\ \hat{\sigma}_h$$

$$D(\hat{S}_n)=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\cos\varphi&-\sin\varphi&0\\\sin\varphi&\cos\varphi&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}\cos\varphi&-\sin\varphi&0\\\sin\varphi&\cos\varphi&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad(4-1-7)$$

五、恒等操作

$$D(\hat{E})=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad(4-1-8)$$

以上均说明一个对称性操作对应于一个矩阵。即可用矩阵来表示每一个对称性操作。

§4－2　群的表示

一、群的矩阵表示

c_{3v}群有6个对称性操作，它们是E, c_3, c_3^2, $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$, $\sigma_v^{(3)}$。NH_3分子就属c_{3v}点群。

若以(x, y)作基，则根据上面的讨论，c_3操作对应于这样一个矩阵:

$$c_3\longrightarrow\begin{bmatrix}\cos120^\circ&-\sin120^\circ\\\sin120^\circ&\cos120^\circ\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$$c_3^2\longrightarrow\begin{bmatrix}\cos240^\circ&-\sin240^\circ\\\sin240^\circ&\cos240^\circ\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$E\longrightarrow\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$ 可以直接看出或由 $\begin{bmatrix}\cos0&-\sin0\\\sin0&\cos0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$

在 $\sigma_v^{(1)}$ 作用下，$(x\ y)\longrightarrow(x'\ y')$。

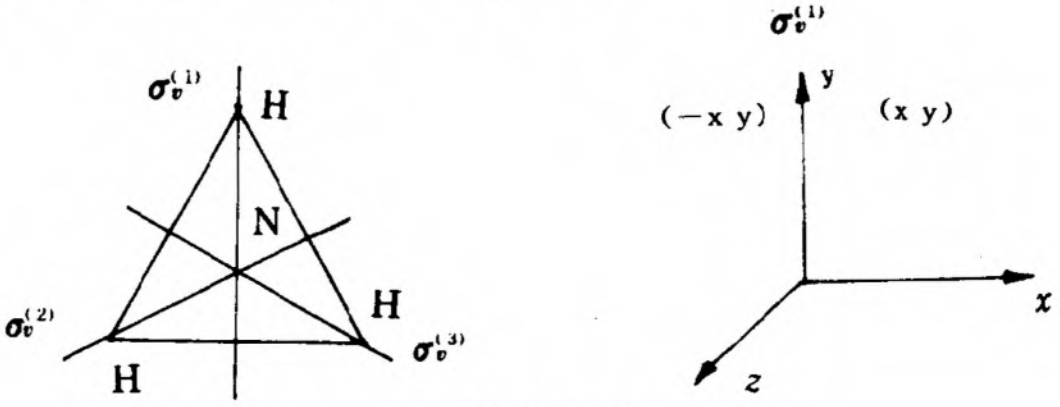


图 4−1−3

从图 4−1−3 可见 $x'=-x$，$y'=y$，即

$$\begin{bmatrix}x'\\y'\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}$$

故 $\sigma_v^{(1)}\longrightarrow\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$。

$\sigma_v^{(2)}=\sigma_v^{(1)}c_3$（§1−1 节 c_{3v} 的乘法表中：$\sigma_v^{(1)}\sim\sigma_v$，$\sigma_v^{(2)}\sim\sigma_v'$ $\sigma_v^{(3)}\sim\sigma_v''$）

$$\sigma_v^{(2)}\longrightarrow\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

同样

$$\sigma_v^{(3)}=c_3\sigma_v^{(1)}\longrightarrow\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

实际上 c_3^2 和 E 也可由 c_3 出发，从乘法表中得到 $c_3^2=c_3c_3$，$E=c_3c_3^2$，将上面结果归纳如下：

c_{3v}	E	c_3	c_3^2	$\sigma_v^{(1)}$
E	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$

$$\begin{matrix} & \sigma_v^{(2)} & & \sigma_v^{(3)} & \text{基} \\ \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & & \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} & (x, y) \end{matrix} \qquad (4-2-1)$$

上列六个矩阵组成矩阵群E，称为点群c_{3v}的一个表示，E满足群的四个条件，运算为矩阵乘法。E和c_{3v}同构。

通常我们可以这样表述：如果群G可用和它同构或同态的矩阵M(运算为矩阵乘法)来描述。则称M为群G的一个表示，显然两个同构的点群有相同的表示。

动作的对象(即基)不同，同一个动作的表示可以不同，上面的表示是以(x, y)作基。现以z作基，显然在C_{3v}的所有对称操作作用下，z都不变，我们又得到C_{3v}群的一个表示A_1：

	c_{3v}	E	c_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	基
A_1	1	1	1	1	1	1	z

(4-2-2)

A_1确实满足群的4个条件，而且和C_{3v}同态。

微分转动算符也是一个常用的基函数，它们的定义是：

$$\left.\begin{aligned} R_x &= y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \\ R_y &= z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \\ R_z &= x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}\right\}$$

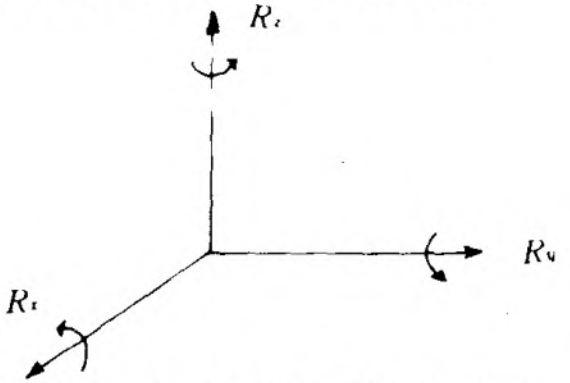


图 4-1-4 转动函数R_x, R_y, R_z

R_x, R_y, R_z看作为沿x, y和z轴的3个转动，如图4-1-1所示，沿任何轴的转动可以分解成沿x, y, z轴的3个转动的矢量和。

若以C_{3v}群的对称操作作用于R_z，从图可见，操作E, c_3, c_3^2置R_z于不变，故

$$(E, c_3, c_3^2) \longrightarrow 1$$

而操作$\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$使$R_z$变号，即转动改变方向，有

$$(\sigma_v^{(1)} \quad \sigma_v^{(2)} \quad \sigma_v^{(3)}) \longrightarrow -1$$

因此以 R_z 作 C_{3v} 群的另一个 1 维表示的基，可得到 C_{3v} 的另一个 1 维表示 A_2。

C_{3v}	E	c_3	c_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	基
A_2	1	1	1	−1	−1	−1	R_z

A_2 也满足群的 4 个条件且和 C_{3v} 群同态。可以证明 (R_x, R_y) 可以构成 C_{3v} 群的另一个 2 维表示的基，这个 2 维表示与 E 等价。

显然，如果我们选择 x, y, z 为基，可得到 C_{3v} 的第 4 个表示

$$C_{3v}\quad E \qquad c_3 \qquad c_3^2 \qquad \sigma_v^{(1)}$$

$$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\sigma_v^{(2)} \qquad\qquad \sigma_v^{(3)}$$

$$\begin{bmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

显然，如果选择别的基还可以得到 C_{3v} 的相应的表示。由于基的选法是无穷多的，因此我们说，C_{3v} 的表示有无穷多个，但是这些表示中有许多是等价的，许多是可约的。

我们知道，若矩阵群 M 和群 G 同构或同态，则称 M 为群 G 的一个表示，若矩阵群 M' 也和群 G 同构同态，且 $M_i' = x^{-1}M_i x$ (M_i' 和 M_i 表示矩阵群 M 与 M' 中任一矩阵)，即 M' 和 M 所包含的每一对对应矩阵之间只相差一个同样的相似变换，我们就说 M' 与 M 是等价表示，否则就是不等价表示。

可以把群 G 的所有表示构成一个无穷集，将该无穷集分成共轭类(共轭元素的集合，一个元素就是一个表示)，同一类中的元素，其表示就是等价的。

对等价表示，能够证明：

1. 所有等价表示的维数(即表示矩阵的阶数)一定相同。

2. 等价于同一个表示的两个表示一定等价，即表示的等价性具有传递性。

若 M' 和 M 等价，M'' 和 M 等价，则 M'' 和 M' 等价。

3. 有限群中的每一个等价表示类中至少包含一个酉表示(即 M_i 是酉矩阵)。这样我们就可以将群 G 的无穷多个表示分成类，每类(等价表示的集合)取一个代表来研究。由于 G 是有限群，则每类至少总有一个酉表示，我们就可以取这个酉表示为代表来研究，由于酉矩阵具有许多好的性质，这就导致了后面要介绍的群表示理论中的许多重要定理。

二、可约表示与不可约表示

为了进一步讨论群的表示，我们用记号 Γ 来代表群的表示，不同的表示用它的基作附标来区别，例如 C_{3v} 中的表示如下：

$\Gamma_{(x,y)}$ 表示以 (x, y) 为基的二维表示；Γ_z 表示一维表示 A_1；$\Gamma_{(x,y,z)}$ 表示以 (x, y, z) 为基的 3 维表示。注意，Γ 不是单个矩阵的记号，而是整个矩阵集合构成群表示的记号。

倘若一个群的表示 Γ 中，所有元素 $A, B, C, \cdots$ 的表示矩阵 $\Gamma_{(A)}, \Gamma_{(B)}, \Gamma_{(C)}, \cdots$ 都可以用 §3-8 节相似变换变换为如下的对角块形成(方块外的所有元素都是 0)，则称表示 Γ 是可约表示，并且有

$$\Gamma_{(A)}=\begin{bmatrix} \Gamma_{1(A)} & & 0 \\ & \Gamma_{2(A)} & \\ 0 & & \Gamma_{3(A)} \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_{(B)}=\begin{bmatrix} \Gamma_{1(B)} & & 0 \\ & \Gamma_{2(B)} & \\ 0 & & \Gamma_{3(B)} \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_{(C)}=\begin{bmatrix} \Gamma_{1(C)} & & 0 \\ & \Gamma_{2(C)} & \\ 0 & & \Gamma_{3(C)} \end{bmatrix}$$

Γ 被约化(分解)为表示 Γ_1, Γ_2, Γ_3 ,… 之和

$$\Gamma=\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\cdots=\sum_i a_i\ \Gamma_i \qquad (4-2-3)$$

这里 $\Gamma_{1(A)}$, $\Gamma_{1(B)}$, $\Gamma_{1(C)}$, … 的维数必须相同，同样 $\Gamma_{2(A)}$, $\Gamma_{2(B)}$, $\Gamma_{2(C)}$, … 的维数也必须相同。但是 Γ_1, Γ_2, Γ_3 的维数可以相同，也可以不同。它们是完全相同的矩阵集合。式中的 a_i 表示 Γ 被分解后出现表示 Γ_i 的个数， 如 C_{3v} 的 $\Gamma_{(x,y,z)}$

$$\Gamma_{(x,y,z)}=\Gamma_{(x,y)}\oplus\Gamma_{(z)}=E\oplus A_1$$

显然，C_{3v} 的3维表示是一个可约表示。

如果一个表示不可能被分解为一些较低维表示之和，这个表示便被称为不可约表示，C_{3v} 群中的3个表示 A_1, A_2 , E 都是不可约表示，而且是不等价的。C_{3v} 只有这3个不等价不可约表示，把它们列表如下:

	E	c_3	c_3^2	$\sigma_v^{(1)}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1
E	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix}$

C_{3v}	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
A_1	1	1
A_2	−1	−1
E	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}$

(4−2−4)

此处应强调指出：群的表示中，群的不等价不可约酉表示最为重要。因此研究有限群的表示的重点是研究群的不等价不可约酉表示。

三、特征标

在群论的实际应用中，重要的不是一个表示的各个矩阵本身，

而是表示中各矩阵的特征标。一个表示矩阵的**特征标**是指该矩阵中各对角元素之和。也就是前面已提到的矩阵的阵迹(简称迹),从上面C_{3v}的3个不可约表示,可看出群中同类元素对应于相同的迹。

$$A_1: E \to 1, \quad (c_3, c_3^2) \to 1, \quad (\sigma_v^{(1)} \quad \sigma_v^{(2)} \quad \sigma_v^{(3)}) \to 1$$

$$A_2: E \to 1, \quad (c_3, c_3^2) \to 1, \quad (\sigma_v^{(1)} \quad \sigma_v^{(2)} \quad \sigma_v^{(3)}) \to -1$$

$$E: E \to 2, \quad (c_3, c_3^2) \to -1, \quad (\sigma_v^{(1)} \quad \sigma_v^{(2)} \quad \sigma_v^{(3)}) \to 0$$

同类元素对应于相同的迹,这可以从类的定义和矩阵的性质来证明。例如A和B属于同一类,则根据定义,群G中必有元素X使

$$X^{-1}AX = B$$

如A, B, X都用矩阵表示,则因为$B = X^{-1}AX$,

B的迹$=(X^{-1}AX)$的迹,我们来证明B的迹等于A的迹。

首先我们来证明两个相乘矩阵的迹和乘算的次序无关,也就是AB和BA的迹相等。

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}, \qquad B = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nn} \end{bmatrix}$$

$$C = AB = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^{n} a_{1k} b_{k1} & & & \\ & \sum_{k=1}^{n} a_{2k} b_{k2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \sum_{k=1}^{n} a_{nk} b_{kn} \end{bmatrix}$$

(根据矩阵乘法: $c_{ij} = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} b_{kj}$)

C的阵迹等于$\sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} a_{ik} b_{ki}$

$$D = BA = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^{n} b_{1k} a_{k1} & & & \\ & \sum_{k=1}^{n} b_{2k} a_{k2} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \sum_{k=1}^{n} b_{nk} a_{kn} \end{bmatrix}$$

D 的迹等于 $\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} b_{ik}a_{ki} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} a_{ki}b_{ik} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} a_{ik}b_{ki} = C$ 的迹，

因此：

B 的迹 $=(X^{-1}AX)$ 的迹 $=(AXX^{-1})$ 的迹 $=A$ 的迹。

由于 $B=X^{-1}AX$ 为相似变换，因此上述定理可以更一般地表述：经过相似变换，矩阵的阵迹不变。

这样，我们就可以用不可约表示的迹——特征标列表，此时同类元素可以更方便地用一个数值来表示。这种表称为特征标表或品格表。

C_{3v} 的特征标表如下：

c_{3v}	E	$2c_3$	$3\sigma_v$	基
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	Rz
E	2	−1	0	(x, y)

应当指出，群的表示用迹（特征标）来表示更为概括，更为抓住本质，也更便于应用。如等价表示之间只差一个相似变换，故它们的迹都是一样的，因此上表中的 E（或 A_1、A_2）也可以认为本身是代表了一系列等价表示的。至此，我们可以认为研究有限群表示可以缩小到研究该群的不等价不可约表示中的酉表示了。

对于群的特征标表，我们作若干说明如下：

1. 体系坐标系的标准选择，当把群论用于分子体系时，选择坐标系的标准规定为：

(1) 取对称中心或分子重心为原点。

(2) 选重数最高的转动轴（主轴）为 z 轴，若有好几个最高重轴，则取通过原子数最多的那根转动轴为 z 轴，若各轴通过的原子数也相同，则取通过键数最多的为 z 轴。

(3) 对 x 轴的选择是：

① 若体系是平面的，且 z 轴在平面上，则 x 轴垂直于分子平面。

② 若体系是平面的，而 z 轴垂直于平面，则 x 轴通过的原子数最多。

③ 对非平面体系，找出包含原子数最多的平面，并把这平面按分子平面处理为①，②。

2．用 **Mulliken** 符号标记不可约表示

(1) 以 A 或 B 标记一维表示，E 标记二维表示，T 标记三维表示。(仅有少数几个群有三维以上的不可约表示)

(2) 对于一维不可约表示，若绕主轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 的特征标是+1时，用 A 标记，-1 时用 B 标记。

(3) 若群中包括对称中心，则对反演操作的特征标是+1的不可约表示用下标 g (德文 **gerade** 偶) 标记，是-1用下标 u (**ung－erade** 奇) 标记，其它的上下标意义如表4－2－1。

(4) 每个群都有一个对每个操作的特征标均为+1的表示，我们称之为全对称表示，或叫恒等表示，把它记为 A_1，A_g 或 A'。

恒等元素 E 的表示总是等于维数。

表4－2－1　不可约表示的分类（Mulliken 符号）

A	绕主轴旋转 $2\pi/n$ 是对称的一维表示，即	
	$x(E)=1$	$x(C_n)=1$
B	绕主轴旋转 $2\pi/n$ 是反对称的一维表示，即	
	$x(E)=1$	$x(C_n)=-1$
E	2维表示	$x(E)=2$
T	3维表示	$x(E)=3$
上标′	对 σ_h 平面的反映为对称的	$x(\sigma_h)=1$
上标″	对 σ_h 平面的反映为反对称的	$x(\sigma_h)=-1$
下标 g	中心反演为对称的	$x(i)=1$
下标 u	中心反演为反对称的	$x(i)=-1$
下标1	对 σ_v 面的反映为对称的	$x(\sigma_v)=1$
下标2	对 σ_v 平面的反映为反对称的	$x(\sigma_v)=-1$

3．特征标表中的基函数

在特征标表中的最后一栏通常列出了一些不可约表示的基函数，基函数的原点都在分子中心，这些基函数包括简单的线性函数 x，y，z 和简单的二次函数 xy，yz，xz，z^2，(x^2-y^2)等。这些笛卡儿坐标基函数十分有用，因为位于坐标原点的原子轨道 s，ρ_x，

$p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ 的变换行为有如相应的坐标。例如 s 是球对称的，其行为有如 $r^2=x^2+y^2+z^2$。因此，在任何点群中，s 原子轨道都按全对称表示变换。

§4－3　群的表示理论

我们通过C_{3v}点群的具体例子介绍了群表示的基本概念，下面再对群表示的一般理论问题，也就是不可约表示的性质和可约表示的约化等问题作进一步的阐述。首先介绍几条重要定理:

定理 4.1　群的不等价不可约表示数等于群中元素的分类数。

我们知道同一个对称操作，不同的基有不同的表示，由于基的选法有无穷多个，因此，一个点群的表示也可以有无穷多个，这里有许多是可约的，也有一些是等价的，不等价的不可约表示则是有限的，如C_{3v}的不等价不可约表示就只有 3 个，即上面得到的 A_1, A_2, E。

C_{3v}的任何一个表示都可以用 A_1, A_2, E 表示出来，因此，可以认为 A_1、A_2、E 这 3 个表示是互相独立的最基本的表示，类似于 3 维空间的 3 个线性独立的基向量，不同的是这里有一个 2 维基向量罢了。

C_{3v}的特征标表如前，从C_{3v}的特征标表中可以看出，C_{3v}中的元素分为 3 类，它的不等价不可约表示就有 3 个。附录列出了化学上重要点群的特征标表，从表中可见，c_2 群分为 2 类，它的不等价不可约表示就有 2 个。D_{3h}群元素分为 6 类，它的不等价不可约表示就有 6 个等等。

定理 4.2　不等价不可约表示的维数平方之和，等于群的阶(群中元素的数目)，如C_{3v}的不等价不可约表示，2 个是 1 维(A_1, A_2)，一个是 2 维 E，因此维数的平方之和为 $1^2+1^2+1^2=6$，即 $\sum L_i^2=L_i^2+L_2^2+\cdots+L_k^2=h$ 等于C_{3v}中群元素的数目。因为 $x_i(E)=L_i$，即第 i 个不可约表示的 E的特征标 $x_i(E)$等于该表示的维数，故也可以写成 $\sum_{i=1}[x_i(E)]^2=h$。

定理 4.3　设群 G 包含 h 个元素；分为 L 类，每类的元素数

为 $n_1, n_2, \cdots, n_L$（显然 $n_1+n_2+\cdots+n_L=h$）。根据定理 1，它一定有 L 个不等价的不可约表示，它们对于第 k 类元素，特征标为 $x_k^{(1)}, x_k^{(2)}, \cdots, x_k^{(L)}$ $(k\neq 1, 2, 3, \cdots, L)$，(1)，(2)，…，$(L)$ 表示不同的不可约表示，则这些不等价不可约表示特征标之间满足下列正交归一化关系式:

$$\frac{1}{h}\sum_{k=1}^{L} n_k x_k^{(i)} x_k^{(j)}=\delta_{ij} \qquad (4-3-1)$$

以 C_{3v} 为例:

$$A_1: \quad \frac{1}{6}[1\times 1^2+2\times 1^2+3\times 1^2]=1$$

$$A_2: \quad \frac{1}{6}[1\times 1^2+2\times 1^2+3\times(-1)^2=1$$

$$E: \quad \frac{1}{6}[1\times 2^2+2\times(-1)^2+3\times 0^2]=1$$

3 个归一化条件满足

正交关系有:

$$A_1 \text{ 和 } A_2: \quad 1\times 1\times 1+2\times 1\times 1+3\times 1\times(-1)=0$$

$$A_1 \text{ 和 } E: \quad 1\times 1\times 2+2\times 1\times(-1)+3\times 1\times 0=0$$

$$A_2 \text{ 和 } E: \quad 1\times 1\times 2+2\times 1\times(-1)+3\times(-1)\times 0=0$$

3 个正交关系满足。

(4−3−1) 式也可以写成

$$\frac{1}{h}\sum_{R} x_i(R)\, x_j(R)=\delta_{ij} \qquad (4-3-1')$$

式中 R 是表示群中一个元素，i 和 j 表示不等价不可约表示，求和是向群元素求和，二者是完全等价的，考虑归一化条件，以 C_{3v} 为例:

$$A_1: \quad \frac{1}{6}(1^2+1^2+1^2+1^2+1^2+1^2)=1$$

$$A_2: \quad \frac{1}{6}(1^2+1^2+1^2+1^2+1^2+1^2)=1$$

$$E: \quad \frac{1}{6}(2^2+(-1)^2+(-1)^2+0^2+0_2^2-0^2)=1$$

正交条件也可以同样写出，不再赘述。

形式上好像 (4−3−1′) 简单些，实际上相当于在求和项内把每个元素的特征标都写一遍，而 (4−3−1) 是用每类的元素数去乘

那些同一类元素相同的特征标，实际应用时反而简单些。

定理4.3是群表示理论中的核心。选择一种基，就会有一个表示 Γ，前面讲到可约表示总可以分解为不等价不可约表示的直和。如何分解，就要用到这条定理。

在弄清了这三条定理的含义以后，读者自然要问一个为什么？下面我们介绍“广义正交定理”，这三条定理都可由广义正交定理得到说明，广义正交定理的证明放在附录里(初学者即便暂时跳过这一段也不影响后面其他内容的学习)。

广义正交定理　若 Γ_i、Γ_j 为酉方阵

则
$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{L_i L_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \qquad (4-3-3)$$

式中 Γ_i——第 i 个不可约表示，酉矩阵；

$(R)_{mn}$——群中任一元素 R 第 m 行 n 列的矩阵元；

L_i——第 i 个不可约表示的维数；

h——群的阶(即群中元素的数目)；

$\sum_R$——对群中元素求和。

这意味着在一组不可约矩阵(必须是酉矩阵)中，任意一组来自每个矩阵中的对应矩阵元的集合，它的行为和 n 维空间中的向量相同(每个矩阵元就是向量的分量)，所有这些向量都相互正交，并且都归一化为它们长度的平方，即等于 $\frac{h}{L_i}$。如果把(4-3-3)写成以下三个式子，则其含义看起来更明显。(为了简单，以下我们略去复共轭记号，若包含复数，*则必须保留。)：

$$(1)\ \sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\ \Gamma_j(R)_{m'n'} = 0,\ \text{若 } i \neq j \qquad (4-3-4)$$

这表示选自不同表示矩阵的相应矩阵元所组成的向量互相正交。

以 C_{3v} 为例 (见4-2-4)

Γ_E 表示 $(R)_{11}$ $(1\ \ -\frac{1}{2}\ \ -\frac{1}{2}\ \ -1\ \ \frac{1}{2}\ \ \frac{1}{2})$

Γ_{A_1} 表示 $(R)_{11}$ $(1\ \ 1\ \ 1\ \ 1\ \ 1\ \ 1)$

$$1\times1+1\times(-\tfrac{1}{2})+1\times(-\tfrac{1}{2})+1\times(-1)+1\times\tfrac{1}{2}+1\times\tfrac{1}{2}=0$$

(2) $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\,\Gamma_j(R)_{m'n'}=0$,

若 $m\neq m'$ 或 $n'\neq n$ 或同时 $m\neq m'$，$n\neq n'$ (4-3-5)

这表示若向量选自同一个不可约表示，但来源于不同位置的矩阵元，则它们也是正交的。还以 C_{3v} 为例

Γ_E 表示 $(R)_{11}$：$\left(1\quad -\frac{1}{2}\quad -\frac{1}{2}\quad -1\quad \frac{1}{2}\quad \frac{1}{2}\right)$

Γ_E 表示 $(R)_{12}$：$\left(0\quad -\frac{\sqrt{3}}{2}\quad \frac{\sqrt{3}}{2}\quad 0\quad \frac{\sqrt{3}}{2}\quad -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$

$$1\times 0+\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)+\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)+(-1)\times 0+\frac{1}{2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)+\left(\frac{1}{2}-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)=0$$

(3) $\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\,\Gamma_j(R)_{mn}=\frac{h}{L_i}$ (4-3-6)

这表示选自同一个不可约表示同一位置的矩阵元所组成的向量其长度的平方等于 $\frac{h}{L_i}$。以 C_{3v} 为例

$\Gamma_{(E)}$ 表示 $(R)_{11}$：$\left(1\quad -\frac{1}{2}\quad -\frac{1}{2}\quad -1\quad \frac{1}{2}\quad \frac{1}{2}\right)$

$$1\times 1+\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right)+\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right)+(-1)(-1)+\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)+\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$=1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}+1+\frac{1}{4}+\frac{1}{4}=3,\quad \frac{h}{L_i}=\frac{6}{2}=3.$$

再看 Γ_E 表示 $(R)_{12}$：$\left(0\quad -\frac{\sqrt{3}}{2}\quad \frac{\sqrt{3}}{2}\quad 0\quad \frac{\sqrt{3}}{2}\quad -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$

$$0\times 0+\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)\times\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)+\frac{\sqrt{3}}{2}\times\frac{\sqrt{3}}{2}+0\times 0+\frac{\sqrt{3}}{2}\times\frac{\sqrt{3}}{2}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)\times\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)$$

$$=\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+\frac{3}{4}=3$$

也等于 $\frac{h}{L_i}=\frac{6}{2}=3$。

一般说来，选自同一位置的矩阵元所组成的向量一共有L_i^2个，它们的长度平方都相等(等于 $\frac{h}{L_i}$)。

推论 4.1　不可约表示的特征标的平方和等于群的阶，即

$$\sum_R x_i^2(R)=h \tag{4-3-7}$$

证明　由(4−3−7)，对于对角矩阵元有:

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m'n'}]=\frac{h}{\sqrt{L_iL_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'} \tag{4-3-3'}$$

$$\sum_R\sum_m\sum_{m'}[\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m'n'}]=\sum_R x_i(R)x_j(R)$$

$$\text{右边}=\sum_m\sum_{m'}\frac{h}{\sqrt{L_iL_j}}\delta_{mm'}\delta_{ij}$$

$$=\sum_m\frac{h}{\sqrt{L_iL_j}}\delta_{ij} \tag{4-3-3''}$$

当$i=j$时

$$\sum_R x_i^2(R)=\sum_m^{L_i}\frac{h}{L_i}=h$$

因为m的个数就等于维数L_i。

推论 4.2　由两个不同的不可约表示的特征标作为分量的向量正交，即

$$\sum_R x_i(R)x_j(R)=0 \qquad i\neq j \tag{4-3-8}$$

证明　由(4−3−3″)出发，当$i\neq j$时

$$\sum_R x_i(R)x_j(R)=0$$

合并(4−3−7)和(4−3−8)得

$$\sum_R x_i(R)x_j(R)=h\delta_{ij}$$

或

$$\frac{1}{h}\sum_R x_i(R)x_j(R)=\delta_{ij}$$

这就是定理 4.3。

不可约表示特征标满足正交归一化关系，这就相当于把它看作一个h(L：类数)维向量，(如A_2，就是一个 6 维向量，(1, 1, 1, −1, −1, −1)就是 6 个分量)，这些向量都相互正交，并且归一化为它们长度的平方。因为只有L个h维向量可以相互正交，因

此一个包含 L 类的群不可能有多于 L 个的不可约表示。(定理 4.1 进一步说明不可约表示数就等于 L。)对于定理4.2 也可以作类似的理解，因为 L 阶的矩阵有 L_i^2 个元素，因而每个不可约表示 Γ 给出 L_i^2 个(L_i 是矩阵 Γ_i 的维数)元素，若群中一共有 h 个元素，则就有 L_i^2 个 h 维的向量。所有不可约表示加起来，一共有 $\sum L_i^2$ 个 h 维的向量，广义正交定理要求这 $\sum L_i^2$ 个 h 维向量都正交，因为不可能有多于 h 个正交的 h 维向量，故 $\sum L_i^2 \leqslant h$，定理4.2 进一步说明 $\sum L_i^2 = h$。

§4－4　特征标表和它们的构造

因为我们经常不断地需要用到点群不可约表示的特征标，所以将它们组合成特征标表显得很有必要。在点群的特征标表中每一行是一个特定的不可约表示，因为同类操作的特征标是相同的，对于每一类所有的操作只记入一个 $x_i(R)$。每列之首是每一类的代表元素，并在其前加该类操作的数目 n_i。特征标表的第一列指明了点群的不等价不可约表示的个数。表中还清楚地表明每一个元素在不同的不可约表示中的特征标，不仅如此，还给出了各个不等价不可约表示的基。

显然所有重要点群的特征标是容易得到的。例如，本书的附录就已给出。但是要学会如何在不明显知道矩阵本身的条件下，照常能导出特征标表。现应用上述 3 个定理，归纳为下列五个规则来构造特征标表:

(1)　不可约表示的数目 r 等于类的数目 k，在 C_{3v} 群中 $k=3$，故 C_{3v} 点群只有三个不可约表示：A_1，A_2 与 E。

(2)　不可约表示的维数的平方和等于群的阶，即

$$\sum L_i^2 = h \qquad (4-4-1)$$

由于恒等操作总是用单位矩阵表示，则 $x^{(i)}(E) = L_i$，并且还有

$$\sum_{i=1}^{k} [x^i(E)]^2 = h \qquad (k \text{ 为类数}) \qquad (4-4-2)$$

所以特征标表中第一列(即恒等操作 E 的一列)的特征标等于表

示的维数，这列特征标的平方和等于群的阶。

(3) 因为矩阵 [1]，[1]，… 构成任何点群的一维全对称不可约表示，每个点群都有这个表示，即全部元素的特征标都是 1。

(4) 行必须满足：

$$\sum_{k=1}^{L} n_k \, x_k^{(i)} \, x_k^{(j)} = h \delta_{ij} \qquad (4-4-3)$$

a．对于同一不可约表示则有：

$$\sum_{k=1}^{L} n_k \, x_k^{(i)} \, x_k^{(j)} = \sum_{k=1}^{L} n_k \, (x_k)^2 = h \qquad (4-4-3')$$

b．对于不同的不可约表示则有：

$$\sum_{k=1}^{L} n_k \, x_k^{(i)} \, x_k^{(j)} = 0 \qquad (4-4-3'')$$

(5) 列必须满足

$$\sum_{k=1}^{L} x_k^{(i)} \, x_k^{(j)} = \frac{h}{n_k} \delta_{ij} \qquad (4-4-4)$$

a．对于同一类元素

$$\sum_{k=1}^{L} x_k^{(i)} x_k^{(j)} = \sum_{k=1}^{L} [x_k^{(i)}]^2 = \frac{h}{n_k} \qquad (4-4-4')$$

b．对于不同类元素

$$\sum_{k=1}^{L} x_k^{(i)} \, x_k^{(j)} = 0 \qquad (4-4-4'')$$

例如c_{3v}群中

a.
- 对于 E 类　$1^2+1^2+2^2=6=\frac{6}{1}$
- 对于 c_3 类　$1^2+1^2+(-1)^2=3=\frac{6}{2}$
- 对于 σ_v 类　$1^2+(-1)^2+0=2=\frac{6}{3}$

b.
- 对于 E 和 c_3 类　$1\times1+1\times1+2(-1)=0$
- 对于 E 和 σ_v 类　$1\times1+1\times(-1)+2\times0=0$
- 对于 c_3 和 σ_v 类　$1\times 1+1\times(-1)+(-1)\times0=0$

实例：含有 2 个对称操作的点群如 $c_s(E, \sigma_h)$、$c_i=(E, i)$ 和 $c_2(E, c_2)$，它们有2个元素，各元素自成一类，即群的阶和群的类相同，

均为2，因此可知群有2个不可约表示。从(4－4－1)可得

$$\sum_{i=1}^{k}[x^i(E)]^2=L_1^2+L_2^2=2$$

$$L_1=L_2=1 \qquad \text{即 } x^{(1)}(E)=x^{(2)}(E)=1$$

另一元素的特征标，必须满足下列条件:

$$1^2+[x^{(1)}(R)]^2=2$$

$$x^{(1)}(R)+x^{(2)}(R)=0$$

即它只能是±1，这3个群的特征标表如下:

C_i				E	i
	C_s			E	σ_h
		C_2		E	$_2$
A_g	A'	A	$\Gamma^{(1)}$	1	1
A_u	A''	B	$\Gamma^{(2)}$	1	−1

含有4个对称操作如D_2,C_{2v},C_{2h},它们均有4个元素各自成为一类，群的阶和群的类均为4，这3个群有4个不可约表示，从(4－4－1′)可得

$$\sum_{i=1}^{k}[x^i(E)]^2=L_1^2+L_2^2+L_3^2+L_4^2=4$$

因L为正整数，故上式只能是

$$L_1=L_2=L_3=L_4=1$$

即$x^{(1)}(E)=x^{(2)}(E)=x^{(3)}(E)=x^{(4)}(E)=1$。从(3)知每个群总有一个一维全对称不可约表示，于是得到

C_{2v}	E	c_2	σ_v	σ_v'
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1			
$\Gamma^{(3)}$	1			
$\Gamma^{(4)}$	1			

根据(4－4－3)与(4－4－4)式，其他元素的特征标应满足下列方程:

即

$$A\begin{cases}1+[x^{(2)}(c_2)]^2+[x^{(2)}(\sigma_v)]^2+[x^{(2)}(\sigma_v')]^2=4\\1+[x^{(3)}(c_2)]^2+[x^{(3)}(\sigma_v)]^2+[x^{(3)}(\sigma_v')]^2=4\\1+[x^{(4)}(c_2)]^2+[x^{(4)}(\sigma_v)]^2+[x^{(4)}(\sigma_v')]^2=4\end{cases}$$

$$B\begin{cases}1+[x^{(2)}(c_2)]+[x^{(2)}(\sigma_v)]+[x^{(2)}(\sigma_v')]=0\\1+x^{(3)}(c_2)+x^{(3)}(\sigma_v)+x^{(3)}(\sigma_v')=0\\1+x^{(4)}(c_2)+x^{(4)}(\sigma_v)+x^{(4)}(\sigma_v')=0\end{cases}$$

$$C\begin{cases}1+x^{(2)}(c_2)+x^{(3)}(c_2)+x^{(4)}(c_2)=0\\1+x^{(2)}(\sigma_v)+x^{(3)}(\sigma_v)+x^{(4)}(\sigma_v)=0\\1+x^{(2)}(\sigma_v')+x^{(3)}(\sigma_v')+x^{(4)}(\sigma_v')=0\end{cases}$$

由 A 可知 $x^{(i)}(R)=\pm 1$，但由 B 要满足两行正交，其中应有两个是 -1，而 $+1$ 与 -1 的搭配要符合 C，所以根据这些条件得出 C_{2v} 的特征标表为

D_2			E	$c_2(z)$	$c_2(y)$	$c_2(x)$
	C_{2h}		E	c_2	i	σ_h
		C_{2v}	E	c_2	$\sigma_{v(xy)}$	$\sigma_{v(yz)}'$
A	A_g	A_1	1	1	1	1
B_1	B_g	A_2	1	1	-1	-1
B_2	B_u'	B_1	1	-1	1	-1
B_3	B_u	B_2	1	-1	-1	1

含有 6 个对称操作的群如 D_3 和 C_{3v}，这 6 个元素分别为两个共轭类，根据定理 4.1 可知，这两个群有 3 个不可约表示。从 (4−4−1) 式知

$$L_1^2+L_2^2+L_3^2=6$$

$$1^2+1^2+2^2=6$$

故可知 3 个不可约表示中有 2 个 1 维和 1 个 2 维表示，1 维表示中一定有一个全对称表示 A_1，由 (4−4−2) 式知：对于恒等操作有

$$\sum_{k=1}^{L}[x^{(i)}(E)]^2=6$$

即

$$1^2+1^2+2^2=6$$

$$x^{(1)}(E)=1,\qquad x^{(2)}(E)=1,\qquad x^{(3)}(E)=2$$

从而得出

D_3	E	$2c_3$	$3c_2$
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	1	-1
$\Gamma^{(3)}$	2	-1	0

根据(4－4－3)与(4－4－4)式有

$$1+2[x^{(2)}(c_3)]^2+3[x^{(2)}(c_2)]^2=6$$

$$1+2[x^{(2)}(c_3)]+3[x^{(2)}(c_2)]^2=0$$

以及

$$4+2[x^{(3)}(c_3)]^2+3[x^{(3)}(c_2)]^2=6$$

$$2+2[x^{(3)}(c_3)]+3[x^{(3)}(c_2)]^2=0$$

由此可得出 $x^{(2)}(c_3)=1,\quad x^{(2)}(c_2)=-1$

$$x^{(3)}(c_3)=-1,\quad x^{(3)}(c_2)=0$$

将数据补上得出 D_3 的特征标表，且 $\Gamma^{(1)}$ 为 A_1，$\Gamma^{(2)}$ 为 A_2，$\Gamma^{(3)}$ 为 E 表示。

§4－5 循环群的表示

前面提到，C_n 群是一个循环群，它有 n 个群元素，即 $E, c_n, c_n^2, \cdots, c_n^{n-1}$，它们都互相对易，因此每个元素自成一类，共有 n 个类，根据群表示理论，定理 4.1 和定理 4.2 就有 n 个不等价不可约表示，每个表示的维数都是 1。即实际上每一个元素对应一个数。

下面我们来寻找这 n 个不等价不可约表示的具体形式。对于 C_n 群，则有

$$\sum_{i=1}^{n}[x^{(i)}(E)]^2=n$$

则 $x^{(i)}(E)=1$。可知它只能有一维表示，即 $c_n^n=E$。

所以有 $D^{(i)}(E)=D^{(i)}(c_n^n)=[D^{(i)}(C_n)]^n$

$$x^{(i)}(E)=[x^{(i)}(c_n)]^n$$

故

$$x^{(i)}(c_n)=[x^{(i)}(E)]^{\frac{1}{n}}=(1)^{\frac{1}{n}}=e^{\frac{i2\pi m}{n}}=\varepsilon^m$$

这里设 $\varepsilon=e^{\frac{i2\pi}{n}}$。

1 有 n 次根即 1，ε，ε^2，…，ε^{n-1}，每个根可用来构成 c_n 群的一个不可约表示。n 个根恰好可以构成这个群的 n 个不可约表示，如下表：

C_n	$E=c_n^n$	c_n	c_n^2	c_n^3 ……	c_n^{n-1}
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	ε	ε^2	ε^3 ……	ε^{n-1}
$\Gamma^{(3)}$	1	ε^2	ε^4	ε^6 ……	$\varepsilon^{2(n-1)}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$\Gamma^{(n-1)}$	1	$\varepsilon^{(n-1)}$	$\varepsilon^{2(n-1)}$	$\varepsilon^{3(n-1)}$ ……	$\varepsilon^{(n-1)(n-1)}$

下面以C_5群为例进行具体讨论:

在C_5群中，　　$\varepsilon=c^{\frac{i2\pi}{5}}$，　$\varepsilon^5=1$

因此　$\varepsilon^6=\varepsilon^5\varepsilon=\varepsilon$，　$\varepsilon^7=\varepsilon^2$，　$\varepsilon^8=\varepsilon^3$，　$\varepsilon^9=\varepsilon^4$，$\varepsilon^{10}=(\varepsilon^5)^2=1$，以此类推，从上表可得出。

C_5	$E=c_5^5$	c_5	c_5^2	c_5^3	c_5^4
$\Gamma^{(0)}$	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(1)}$	1	ε	ε^2	ε^3	ε^4
$\Gamma^{(2)}$	1	ε^2	ε^4	$\varepsilon^6=\varepsilon$	$\varepsilon^8=\varepsilon^3$
$\Gamma^{(3)}$	1	ε^3	$\varepsilon^6=\varepsilon$	$\varepsilon^9=\varepsilon^4$	$\varepsilon^{12}=\varepsilon^2$
$\Gamma^{(4)}$	1	ε^4	$\varepsilon^8=\varepsilon^3$	$\varepsilon^{12}=\varepsilon^2$	$\varepsilon^{16}=\varepsilon$

我们知道　　$\varepsilon\varepsilon^*=1$，　$\varepsilon^4\varepsilon^{*4}=1$，　而 $\varepsilon\varepsilon^4=\varepsilon^5=1$

由此得出　　$\varepsilon^4=\varepsilon^*$，　$\varepsilon^{*4}=\varepsilon$

同理可得　　$\varepsilon^3=\varepsilon^{*2}$，　$\varepsilon^{*3}=\varepsilon^2$

也就是说 ε 与 ε^4，ε^2 与 ε^3 互为其轭复数，把这些关式代入上表，并且重新调整行的排列顺序，使两行元素的特征标互为共轭复数的排列在一起，于是得到下表：

C_5		E	ς	c_5^2	c_5^3	c_5^4
A	Γ^0	1	1	1	1	1
E_1	$\Gamma^{(1)}$	1	ε	ε^2	ε^{*2}	ε^*
	$\Gamma^{(4)}$	1	ε^*	ε^{*2}	ε^2	ε
E_2	$\Gamma^{(2)}$	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{*2}
	$\Gamma^{(3)}$	1	ε^{*2}	ε	ε^*	ε^2

在上表中显而易见$\Gamma^{(1)}$和$\Gamma^{(4)}$是一对，$\Gamma^{(2)}$与$\Gamma^{(3)}$是另一对，在每一对中一行元素是另一行元素的共轭复数，这两对中的每一行元素必须看作一个单独的一维表示，这样才符合不等价不可约表示的

个数等于类数的条件，但在物理问题的某些应用上，我们常常将一对表示组合起来，作它们的直和表示而得到二维表示 $E_1=\Gamma^{(1)}\oplus\Gamma^{(4)}$，它的矩阵是

$$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}\varepsilon&0\\0&\varepsilon^*\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}\varepsilon^2&0\\0&\varepsilon^{*2}\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}\varepsilon^{*2}&0\\0&\varepsilon^2\end{bmatrix}\quad\begin{bmatrix}\varepsilon^*&0\\0&\varepsilon\end{bmatrix}$$

因此 E_1 的特征标是

$$2\quad\varepsilon+\varepsilon^*\quad\varepsilon^2+\varepsilon^{*2}\quad\varepsilon^{*2}+\varepsilon\quad\varepsilon^*+\varepsilon$$

即

$$2\quad 2\cos\frac{2\pi}{5}\quad 2\cos\frac{4\pi}{5}\quad 2\cos\frac{4\pi}{5}\quad 2\cos\frac{2\pi}{5}$$

同理，以 $\Gamma^{(2)}$ 和 $\Gamma^{(3)}$ 这一对表示作出二维表示 $E_2=\Gamma^{(2)}\oplus\Gamma^{(3)}$，它的特征标是

$$2\quad\varepsilon^2+\varepsilon^{*2}\quad\varepsilon^*+\varepsilon\quad\varepsilon+\varepsilon^*\quad\varepsilon^{*2}+\varepsilon^2$$

即

$$2\quad 2\cos\frac{4\pi}{5}\quad 2\cos\frac{2\pi}{5}\quad 2\cos\frac{2\pi}{5}\quad 2\cos\frac{4\pi}{5}$$

故可得

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4
A_1	1	1	1	1	1
E_1	2	$2\cos72°$	$2\cos144°$	$2\cos144°$	$2\cos72°$
E_2	2	$2\cos144°$	$2\cos72°$	$2\cos72°$	$2\cos144°$

显然，这些特征标的值都是一个实数。

§4－6　可约表示的约化

前面已经谈到，任意一个可约表示 Γ 可被唯一地约化为一些不可约表示 $\Gamma^{(i)}$ 的直和：

$$\Gamma=\sum_i a_i\Gamma^{(i)}\qquad(4-6-1)$$

其中 a_i 是 Γ 中包含的不可约表示 $\Gamma^{(i)}$ 的个数。

下面我们仍以 C_{3v} 为例来进一步阐述。

就 C_{3v} 来说还有一个4维表示 Γ_4：

E

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

C_3

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

C_3^2

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$C_v^{(1)}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$\sigma_v^{(2)}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$\sigma_v^{(3)}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

可以看出，Γ_4表示是由3个已经研究过的表示构成的，即

$$\begin{bmatrix} A_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E & \\ 0 & 0 & & \end{bmatrix}$$

正是在这个意义上，我们称矩阵

$$M=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

为矩阵

$$M_1=(1),\quad M_2=(1),\quad M_3=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

的直和：记为 $M=M_1\oplus M_2\oplus M_3$，相应地，$\Gamma_4$ 是一个可约表示，它可以分解为3个不可约表示的和：

$$\Gamma_4=A_1+A_2+E。$$

上述 Γ_4 已经是方块因子形式的，因而很容易看出它可以分解为 A_1+A_2+E。但有时候一个可约表示不是上面这种方块因子形式。这就不能直接看出来了。

原则上我们总能够通过一系列的相似变换把一个能形成点群的表示的高阶矩阵变换成方块因子矩阵，若 A 是原始矩阵，而 X 是另一个相同维数的矩阵，于是

$$D=X^{-1}AX$$

D 可能就是方块因子的矩阵了。但一般说来，对于大的矩阵这一系列的相似变换也是一个冗长的过程。然而，如果我们的目的仅在于确定某一可约表示 Γ 含有哪些不可约表示的成分，则我们就可以不必完成整个相似变换的过程。只需要利用定理3和已经证明的相似变换的一条性质：经过相似变换后阵迹不变。

设一个任意的 C_{3v} 的可约表示 Γ 可以经过相似变换，变为 Γ'，Γ' 中的矩阵都是方块因子矩阵。显而易见

$$\Gamma'=a_1A_1\oplus a_2A_2\oplus a_3E \qquad (4-6-2)$$

a_1, a_2, a_3 为零或正整数，代表相应的不可约表示出现的次数。因为经过相似变换阵迹不变，故 $x_k^{(\Gamma)}=x_k^{(\Gamma')}$，由上例显然可见：

$$x_k^{(\Gamma)}=x_k^{(\Gamma')}=a_1\,x_k^{(A_1)}+a_2\,x_k^{(A_2)}+a_3\,x_k^{(E)} \qquad (4-6-2')$$

$k=1, 2, \cdots, L$ 表示某一类元素，在上例中对于 $c_3(c_3^2)$

$$x^{\Gamma}=1+1+\left(-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)=1=x^{(A_1)}+x^{(A_2)}+x^{(E)}$$

如果要求 a_1，则在(4-6-2′)两边乘以 $n_k\,x^{(A_1)}$，再对 k 求和

并除以 h，即有：

$$\frac{1}{h}\sum_{k=1}^{L} n_k\, x_k^{(\Gamma)}\, x_k^{(A_1)} = a_1 \frac{1}{h}\sum_{k=1}^{L} n_k\, x_k^{(A_1)}\, x_k^{(A_1)} + a_2 \frac{1}{h}\sum_{k=1}^{L} n_k\, x_k^{(A_2)}\, x_k^{(A_1)} + a_3 \frac{1}{h}\sum_{k=1}^{L} x_k^{(A_1)}\, x_k^{(E)}\, n_k = a_1$$

同理可求 a_2 与 a_3。

这个方法可以推广到求任意点群的可约表示中包含的不可约表示个数，一般地写为：

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{k=1}^{L} n_k\, x_k^{(\Gamma)}\, x_k^{(i)} \qquad (4-6-3)$$

(4－6－3) 还可以等价地写成

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{R} x^{\Gamma}(R)\; x^{i}(R) \qquad (4-6-4)$$

式中求和是对群元素求和。

例 4.1　用某种方法已得到 C_{3v} 的一个表示 Γ_5，其特征标是要

C_{3v}	E	$2c_3$	$3\sigma_v$
Γ^5	5	2	−1

求将 Γ^5 分解为不可约表示：

此时

$$a_{A_1} = \frac{1}{6}[1\times 5\times 1 + 2\times 2\times 1 + 3\times(-1)\times 1] = 1$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6}[1\times 5\times 1 + 2\times 2\times 1 + 3(-1)\times(-1) = 2$$

$$a_E = \frac{1}{6}[1\times 5\times 2 + 2\times 2\times(-1) + 3\times(-1)\times 0 = 1$$

因此　　$\Gamma^5 = A_1 \oplus 2A_2 \oplus E$

这个结果可以用 (4－6－5) 式来验证

$$x(R) = \sum_i a_i\, x_i(R) \qquad (4-6-5)$$

此式的实质是将可约表示的矩阵 R 写成特征标的形式。其中 x_i 为第 i 个不可约表示在沿方块组成的对角线上出现的次数，也就是前面所说的第 i 个不可约表示在可约表示中出现的次数。

为了熟悉这个约化过程，再看一个实例，三亚甲基甲烷双游

基属于C_{3v}群，假如我们从每一个C原子上选取一个$2p\pi$轨道构成函数集合$\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4\}$，并把它作为群$C_{3v}$的基，我们的目的是

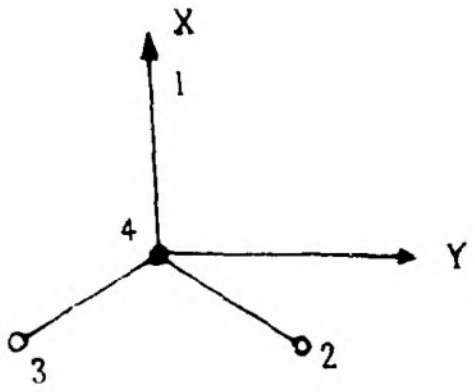


图 4-6-1

(i) 求出以这个函数集合为基的表示的特征标。

(ii) 这样得出的一个表示一般是可约表示，要予以约化。分步进行如下：

(1) 已知C_{3v}点群有三类操作$\{E, 2c_3, 3\sigma_v\}$，c_3操作对基函数的作用从图4-6-1可见，以z轴为c_3轴时，φ_4不变，$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$分别变换为$\varphi_2, \varphi_3, \varphi_1$，故可写成

$$\varphi_1' = 0\varphi_1 + 1\varphi_2 + 0\varphi_3 + 0\varphi_4$$
$$\varphi_2' = 0\varphi_1 + 0\varphi_2 + 1\varphi_3 + 0\varphi_4$$
$$\varphi_3' = 1\varphi_1 + 0\varphi_2 + 0\varphi_3 + 0\varphi_4$$
$$\varphi_4' = 0\varphi_1 + 0\varphi_2 + 0\varphi_3 + 1\varphi_4$$

用矩阵记为

$$c_3 = \begin{bmatrix} \varphi_1' \\ \varphi_2' \\ \varphi_3' \\ \varphi_4' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} \qquad X(c_3) = 1$$

c_3^2的特征标 $\qquad X(c_3)^2 = 1$

σ_v的作用，例如通过$c_1 - c_4$键的垂直平面的反映结果是保持φ_1和φ_4不变，而将φ_2与φ_3位置互换，故可得

$$\sigma_v = \begin{bmatrix} \varphi_1' \\ \varphi_2' \\ \varphi_3' \\ \varphi_4' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{bmatrix} \qquad X(\sigma_v) = 2$$

恒等操作不发生任何变化，其矩阵为

$$E=\begin{bmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{bmatrix},\quad X(E)=4$$

这一步可用表总结如下:

φ	$E\varphi$	$c_3\varphi$	$\sigma_v\varphi$
1	1	2	1
2	2	3	3
3	3	1	2
4	4	4	4
$X(R)$ =	4	1	2

从上面求取特征标的过程可以看出: 特征标是变换矩阵中各对角矩阵元之和。每个对角矩阵元又是基函数在群的操作作用之后保留不变的份额，例如上例中第 3 行第 3 列矩阵元 a_{33} 是基函数 φ_3 被对称操作作用之后被保留下来的份额。今操作 c_3 和 σ_v 都使 φ_3 变为另一基函数保留下来的份额是 0，故 φ_3 对这些操作的特征标贡献为 0。在恒等操作 E 中，φ_3 保持不变，故它对特征标的贡献为 1。

于是我们得出一个寻求可约表示特征标的规则: 将某个对称操作作用于基函数集合，若基函数之一保持不变，那么这函数对该操作的特征标贡献是 1，若基函数变为另一基函数，则特征标贡献是 0。有时也会发现，对称操作作用的结果是使基函数改变符号，此时特征标的贡献为 −1。将每个基函数的特征标贡献相加，就求出所论操作的特征标。

(2) 写出 C_{3v} 的特征标表并列出以 $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4\}$ 为基函数的可约特征标，

C_{3v}	E	$2c_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	−1
E	2	−1	0
$\Gamma(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4)$	4	1	2

应用(4－6－3)式有

$$a_{(A_1)}=\frac{1}{6}[(4)(1)+2(1)(1)+(3)(21)(1)]=2$$

$$a_{(A_2)}=\frac{1}{6}[(4)(1)+2(1)(1)+(3)(2)(-1)]=0$$

$$a_{(E)}=\frac{1}{6}[(4)\times(2)+2(1)(-1)+(3)(2)(0)]=1$$

于是可约表示 $\Gamma(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4)$ 被约化为

$$\Gamma_{(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4)}=2A_1\oplus E$$

可约表示的约化是将群论应用于实际问题时必不可少的一步，在下面各章中都会经常用到。

习　题　四

1．在三维空间中，以 (x, y, z) 为基，$c_z(\varphi)$ 的表示矩阵是什么?

2．验证下列矩阵群 M 和点群 C_{3v} 同构

$$M=\left\{\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\right\}$$

3．如选 x^2-y^2，xy 为基，求 C_{3v} 的表示矩阵，并说明它和 E 表示是等价的表示。

4．将下列 C_{3v} 的可约表示 Γ 分解为不可约表示。

C_{3v}	E	$2c_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

5．将下列 C_{2v} 的可约表示 Γ 分解为不可约表示。

C_{2v}	E	c_2	σ_v	σ_v'
Γ'	5	−1	−3	−1

6．求

(i) $$\begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{3}}&\frac{1}{\sqrt{3}}&\frac{1}{\sqrt{3}}\\\sqrt{\frac{2}{3}}&-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}&-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\\0&\frac{1}{\sqrt{3}}&-\frac{1}{\sqrt{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{3}}&\sqrt{\frac{2}{3}}&0\\\frac{1}{\sqrt{3}}&-\frac{1}{\sqrt{6}}&\frac{\sqrt{2}}{2}\\\frac{1}{\sqrt{3}}&-\frac{1}{\sqrt{6}}&-\frac{\sqrt{2}}{2}\end{bmatrix}=?$$

(ii)
$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{bmatrix} = ?$$

7. 求反式二氯乙烯当以两个 H 的1s轨道作为基的可约表示特征标，并把这个可约表示分解为不可约表示。

第五章　群的表示与量子力学

在这一章中我们引入Schrödinger方程，这个方程是量子力学应用于化学问题的基础，对于化学上的许多分子，该方程往往是很难求解的。由于对称性和群论知识的运用，我们可以不解Schröldinger方程而导出Schrödinger方程的解的某些性质。

在本章中我们还会得出波函数可以作为分子所属点群的不可约表示的基。有了这个知识，我们还能决定分子波函数的哪些积分必定为零，这将大大简化分子的久期行列式中积分的计算。这是我们非常欢迎的。

§5－1　波函数作为不可约表示的基

已经知道，原子轨道可以是对称操作群的不可约表示的基，现在我们要进一步阐明，分子轨道，或者一般地，任何体系的分子或电子的波函数，也是分子所属点群的不可约表示的基。

从几何学观点看来，对称操作只改变坐标系统，并不改变分子的核构型和其势函数。因此，用分子所属点群的对称操作作用于分子，既不改变分子或其电子的能量，也不改变它们的Hamilton算符(它是动能算符和势能算符之和)。然而，对称操作会影响它们的波函数。

任意分子体系的定态Schrödinger方程为:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (5-1-1)$$

方程式两边用分子所属点群包含的任一对称操作R作用之，即

$$R\hat{H}\psi = RE\psi \qquad (5-1-2)$$

对称操作R把分子体系变到另一个等价构型。但是体系的$\hat{H}$

算符在 R 的作用下，保持不变，即

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

这就要求 H 和 R 对易(相当于上式右乘一个 R)。因而

$$\hat{H}R\psi=ER\psi \qquad (5-1-3)$$

常数 E 总可以和 R 对易。这就说明若 ψ 是 $\hat{H}$ 的一个本征函数，则 $R\psi$ 也是 $\hat{H}$ 的一个本征函数。下面我们分两种情况来考虑。

1．非简并态

若波函数 ψ_i 所对应的能量本征值 E_i 是非简并的情况，即

$$\hat{H}\psi_i=E_i\psi_i \qquad (5-1-4)$$

由上述讨论可知，$R\psi_i$ 也是本征函数，亦存在本征方程

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

$R\psi_i$ 相应的能量为 E_i。因能级 E_i 是非简并的，即对应能量 E_i 只有唯一的波函数 ψ_i，则 $R\psi_i$ 与 ψ_i 在物理上应无区别，它们之间最多相差一个常数因子 C

$$R\psi_i=C\psi_i \qquad (5-1-5)$$

若 ψ_i 和 $R\psi_i$ 都是归一化的，则它们两者最多只相差一个符号，于是得到

$$R\psi_i=\pm 1\psi_i$$

这说明体系的任何一个对称操作 R 作用于非简并能级的波函数的效果是：或者完全不改变波函数(对称的 $C=+1$)，或者给出一个符号相反的波函数(反对称的 $C=-1$)，也就是说，当以非简并波函数为基时，对称操作 R 得到 $(+1)$ 或 (-1) 的矩阵表示，因此用分子所属点群的一系列对称操作作用于非简并的波函数，就产生该点群的一个一维表示，这个表示自然是不可约表示。

2．简并态

设 E_i 是 k 重简并的，即有

$$\begin{cases}\hat{H}\psi_{i1}=E_i\psi_{i1}\\ \hat{H}\psi_{i2}=E_i\psi_{i2}\\ \cdots\cdots\cdots\\ \hat{H}\psi_{ik}=E_i\psi_{ik}\end{cases} \qquad (5-1-6)$$

显然这些$\psi_{ij}(j=1, 2, \cdots, k)$的任意线性组合，也是本征函数，即有

$$\hat{H}\sum_{j=1}^{k} a_{ij}\psi_{ij}=E_i\sum_{j=1}^{k} a_{ij}\psi_{ij} \tag{5-1-7}$$

另一方面，设R为分子所属点群所包含的一个对称操作，则由以上讨论可知$R\psi_{iL}$也是一个本征函数，即有

$$\hat{H}(R\psi_{iL})=E_i(R\psi_{iL}) \tag{5-1-8}$$

$R\psi_{iL}$一般也是ψ_{ij}的线性组合

$$R\psi_{iL}=\sum_{m=1}^{k} r_{jL}\psi_{ij} \tag{5-1-9}$$

对于群中另一操作S，类似地有

$$S\psi_{ij}=\sum_{j=1}^{k} S_{mj}\psi_{im} \tag{5-1-10}$$

设$SR=T$，T一定是群中又一个操作(封闭性)。对T类似地有

$$T\psi_{iL}=\sum_{m=1}^{k} T_{mL}\psi_{im} \tag{5-1-11}$$

$$T\psi_{iL}=SR\psi_{iL}=S\sum_{j=1}^{k} r_{jL}\psi_{ij}$$

$$=\sum_{m=1}^{k}\sum_{j=1}^{k} S_{mj}r_{iL}\psi_{im} \tag{5-1-12}$$

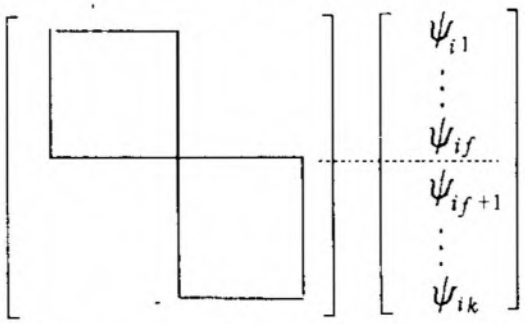
由(5-1-11)和(5-1-12)比较可知

$$T_{mL}=\sum_{j=1}^{k} S_{mj}r_{jL} \tag{5-1-13}$$

这恰好给出矩阵(T)作为矩阵(S)和(R)乘积的矩阵元表达式，R、S、T，…是分子所属点群所包含的元素(对称操作)，矩阵$(R)=(r_{iL})$，$(S)=(S_{mj})$，$(T)=(t_{ML})$，…组成一个矩阵群，由上述讨论可知，这两个群元素之间一一对应：$R\longleftrightarrow(R)$，$S\longleftrightarrow(S)$，$T\longleftrightarrow(T)$，…，且$SR(=T)\longleftrightarrow(SR)(=T)$，所以这两个群同构，矩阵群$\{(R), (S), (T), \cdots\}$构成点群的一个表示。

这些矩阵(R)，(S)，(T)，…是从哪里来的呢？它们是用点群中的对称操作作用在ψ_{i1}，ψ_{i2}，…，ψ_{ik}上得来的，这就清楚地表明$\{\psi_{i1}, \psi_{i2}, \cdots, \psi_{iL}\}$就是这个群表示的基。由于$\psi_{ij}$一共有$k$个，故这些表示矩阵是$k$维的。

这些 k 维表示一定是不可约的，因为它们如果是可约的，则相应地我们就可以把 k 个本征函数分成几个子集合，如ψ_{i1}，$\psi_{i2}, \cdots, \psi_{if}, \psi_{if+1}, \cdots, \psi$等。



由上述讨论及(5－1－9)可知，对称操作只能把子集合的一个成员变为子集合的线性组合，如 $R\psi_{iL}=\sum_{j=1}^{f} r_{jL}\psi_{ij}$，$R\psi_{im}=\sum_{j'=f+1}^{k} r_{j'k}\psi_{ij'}$，这样一个子集合的波函数的本征值就可以不同于另一个子集合的本征值。因为属于同一个本征值的不同本征函数的任意线性组合还是这个本征值的本征函数，所以 $R\psi_{iL}$ 和 ψ_{ij}($j=1, 2, \cdots, f$) 一定有相同的本征值，而 $R\psi_{iL}$ 和 ψ_{im} 的本征值则不一定相同，即 ψ_{ij} ($j=1, 2, \cdots, f$) 和 $\psi_{ij'}$ ($j'=f+1, \cdots, k$) 的本征值不一定相同，这就和我们最初的假设相矛盾：最初的假设是 $\psi_{ij}(j=1, 2, \cdots, k)$ 都对应于同一个本征值 E_i。

综上所述：一个分子属于同一个能级的本征函数一定构成分子所属点群某个不可约表示的基（k 维简并的本征函数，构成一个 k 维不可约表示的基)。反过来，只要考虑了分子的所有对称操作并且不存在偶然简并，则分子所属点群的某个不可约表示的基函数一定就是分子属于某个能级的本征函数，并且不可约表示的维数就是对应能级本征函数的简并度。这就是说，能级和不可约表示，波函数和不可约表示的基函数，简并度和不可约表示的基函数，简并度和不可约表示的维数之间存在一一对应的关系。

建立这种对应关系的条件首先要把分子的所有对称操作找全，从而正确地认清分子所属的点群，如分子本属于 O 群，R_x，R_y，R_z 属于它的 T_1 表示，对应同一个能量。若由于对称操作未找全，误认为属于 D_4 群，从而导致 R_x，R_y 属于 E 表示，P_z 属于 A_1

表示，似乎能量应有所不同了。实际上它们的能量是相同的。经验证明：如果发现不同的不可约表示的波函数有同一个能量本征值(而且证明不是偶然简并)，则必有其他对称操作未找到。所谓偶然简并，是指不是由于对称性所导致的简并，如果对应于两个不可约表示的能级随反应坐标而变化，可能在某一点发生交叉，在交叉点就产生了能级的偶然简并，显然这种简并是不能从对称性的考虑预见到的。

明确了这个关系，我们就可以把分子的全部波函数按对称性来进行分类，将分子的状态和能级用它所属的不可约表示来标记，并且还可以通过群表示理论的研究，来分析一个量子体系可能存在的能级和波函数。

下面举例说明：

我们已经知道：对点群 C_{3v}(以 NH_3 为代表)，如以 (p_x, p_y)为基，就得到不可约表示 E，如以 p_z 为基，就得到不可约表示 A_1。显然任何对称性操作作用到圆球上去都不会有什么变化，故以 S 轨道为基，总是得到全对称 A_1 表示，这样我们就把 NH_3 分子中的 N 原子的原子轨道s、p_x、p_y、p_z 按照对称性(即所属不同的不可约表示)来分类。

NH_3 分子属于C_{3v}，N 和三个 H 原子相连，如下图：

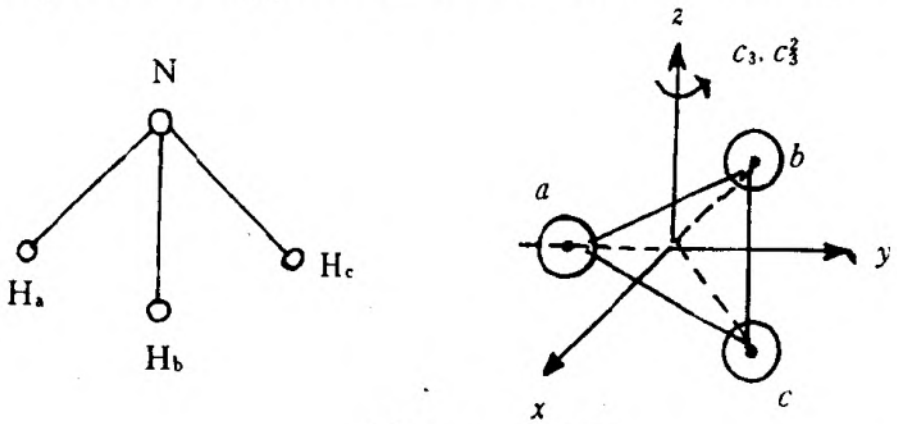


图 5－1－1 NH_3

形成 NH_3 分子时，除 N 的1s 轨道仍保留为原子轨道外，参与分子轨道组合的有7 个原子轨道，它们是：

N	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
Ha	*Hb*	*Hc*	三个	1s

为了得到正确的分子轨道，首先要分析这些原子轨道属于C_{3v}的哪些不可约表示。从上述讨论已经知道N的$2s$、$2p_z$属于A_1表示，($2p_x$，$2p_y$)属于E表示，下面讨论三个H原子：H_a、H_b、H_c的$1s$轨道各属何表示，首先我们考虑这三个$1s$原子轨道(波函数)：$\varphi_a(1s)\equiv a$，$\varphi_b(1s)\equiv b$，$\varphi_c(1s)\equiv c$。

C_{3v}含有六个对称操作，它们是：

$$E \qquad C_3 \qquad C_3^2 \qquad \sigma_v^{(a)} \qquad \sigma_v^{(b)} \qquad \sigma_v^{(c)}$$

如图5－1－1所示。

将上述对称性操作依次作用到$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$上去：

$$\left.\begin{aligned}
E\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \\
C_3\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} b \\ c \\ a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \\
C_3^2\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} c \\ a \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \\
\sigma_v^{(a)}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} a \\ c \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \\
\sigma_v^{(b)}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} c \\ b \\ a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \\
\sigma_v^{(c)}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} b \\ a \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}
\end{aligned}\right\} \qquad (5-1-14)$$

因此以$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$为基是一个3维表示，其特征标为$\begin{matrix} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 3 & 0 & 1 \end{matrix}$，由$C_{3v}$的不可约表示特征标表可知，以$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$为基是一个可约表示，相当于

A_1+E (因为 301=[1 1 1]+[2 −1 0])。这种方法称为观察法。

于是有下表:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	R_z
E	2	−1	0	(x, y)
$\Gamma=A+E$	3	0	1	

下面我们来进一步详细讨论这个问题。

我们把基向量重新组合一下:

$$\begin{cases} \sigma = \dfrac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c) \\ \pi_1 = \sqrt{\dfrac{2}{3}}\left(a-\dfrac{b}{2}-\dfrac{c}{2}\right) \\ \pi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(b-c) \end{cases}$$

(乘上 $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 等因子是为了使组合以后的波函数都归一化)

可以把(5−1−15)写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma \\ \pi_1 \\ \pi_2 \end{bmatrix} \qquad (5-1-16)$$

令

$$S = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} \\ 0 & \sqrt{\frac{1}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} \end{bmatrix}$$

则(5−1−16)可写成为:

$$\begin{bmatrix} \sigma \\ \pi_1 \\ \pi_2 \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} \qquad (5-1-16')$$

可以求得 S 的逆矩阵 S^{-1}(实际上 S 为酉矩阵)

$$S^{-1}=\begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}$$

不难验证:

$$SS^{-1}=S^{-1}S=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}=E$$

将 (5－1－14) 两边用 S 作用

$$SE\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}=S\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$Sc_3\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}=S\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$Sc_3^2\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}=S\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(a)}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}=S\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(b)}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}=S\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(c)}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}=S\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

两边中间再插入$S^{-1}S$，得

$$SES^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$Sc_3S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$Sc_3^2S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(a)}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(b)}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$S\sigma_v^{(c)}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=S\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}S^{-1}S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$$

$$S\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}$$

即从基$\begin{bmatrix}a\\b\\c\end{bmatrix}$变到基$\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}$，则$S^{-1}c_3S^{-1}=c_3'$，即经过这样一个相似变换，从$c_3$变到$c_3'$，从对称操作来说，$c_3'$也还是$c_3$这个对称操作，但表示矩阵和原来$c_3$的表示矩阵不一样，因为基发生了变化。

$$S\begin{bmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{bmatrix}S^{-1}=\begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{3}}&\frac{1}{\sqrt{3}}&\frac{1}{\sqrt{3}}\\\sqrt{\frac{2}{3}}&-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}&-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\\0&\sqrt{\frac{1}{2}}&-\sqrt{\frac{1}{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{3}}&\sqrt{\frac{2}{3}}&0\\\frac{1}{\sqrt{3}}&-\frac{1}{\sqrt{6}}&\frac{\sqrt{2}}{2}\\\frac{1}{\sqrt{3}}&-\frac{1}{\sqrt{6}}&-\frac{\sqrt{2}}{2}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}.$$

同样地，我们可以得到其他对称操作的表示矩阵经过相似变换以后的结果，全部结果如下：

$$E'\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}$$

$$C_3'\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}$$

$$C_3^{2\prime}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}\qquad(5-1-17)$$

$$\sigma_v^{(a)\prime}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}$$

$$\sigma_v^{(b)\prime}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\0&-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma\\\pi_1\\\pi_2\end{bmatrix}$$

$$\sigma_v^{(c)\prime}\begin{bmatrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{bmatrix}=\begin{matrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{matrix}\begin{matrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{matrix}$$

(5－1－17)说明:

(1) 经过相似变换后，矩阵约化了。但阵迹不变。

(2) 完成方块因子化过程后,可以明显看出,以$\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}$为基或以$\begin{bmatrix}\sigma\\ \pi_1\\ \pi_2\end{bmatrix}$为基的三维表示$\Gamma=A_1+E$, A_1是一维不可约表示, E是二维不可维表示。

(3) 利用(4－5－3)，不进行整个对角化过程，亦可完成Γ的分解:

C_{3v}	E	$2c_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

$$A_1:\quad a_1=\frac{1}{6}[1\times3\times1+2\times0\times1+3\times1\times1]=1$$

$$A_2:\quad a_2=\frac{1}{6}[1\times3\times1+2\times0\times1+3\times1(-1)]=0$$

$$E:\quad a_3=\frac{1}{6}[1\times3\times2+2\times0\times(-1)+3\times1\times0]=1$$

故
$$\Gamma=A_1\oplus E$$

这与上面直接视察的结果一致，当然对于比较复杂的情况，直接视察不容易一下子看出来，就必须要用(4－5－3)了。至于完成整个方块因子过程，一般并不是完全必要的。

3个H原子的1s轨道(a, b, c)经过上述线性组合构成了C_{3v}群的不可约表示的基: σ属于A_1不可约表示，(π_1, π_2)属于E不可约表示; N原子的$2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$也按照对称性进行了分类,分子轨道是原子轨道的线性组合，根据组成分子轨道的对称性匹配原则，组合时只要将属于同一不可约表示的轨道进行组合即可，在此例中，就是属于A_1表示的σ和属于A_1的N原子的$2s, 2p_z$组合。上述讨论的重要意义就在于此。至于像H原子的σ, π_1, π_2怎样获得呢？下节的投影算符方法就是解决这个问题的。

§5－2　对称性匹配函数的线性组合
——投影算符方法

前面我们讨论了一个可约表示可以分解为不可约表示之和，现在的问题是，如何把可约表示的基重新组合为各个不可约表示的基，解决这个问题就要用到投影算符。

上节中的 σ，π_1，π_2 被称为对称性匹配函数，亦称群轨道。

$$\sigma=\frac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c),\quad \pi_1=\sqrt{\frac{2}{3}}\left(a-\frac{b}{2}-\frac{c}{2}\right)$$

$$\pi_2=\sqrt{\frac{1}{2}}(b-c)$$

我们已经知道，如果从三个 H 的 1s 轨道 a，b，c 出发，按(5－2－1)式进行线性组合，则得到的表示矩阵是约化的，σ 正好构成 A_1 不可约表示的基，(π_1，π_2)正好构成 E 不可约表示的基。在量子化学中，我们总是希望得到这种对称性匹配函数，因为：

1．组成分子轨道时，要用这种函数，已如前述。

2．我们在下面即将阐明，只要将波函数的对称性按不可约表示的基明确定义后，我们就能很快地判断某些积分或矩阵元为零而不必进行数学计算。

那么怎样才能得到这种对称性匹配的线性组合呢？具体来说，以 NH_3 为例，怎样知道从原来的三个 H 的 1s 轨道 a，b，c 出发，按照(5－2－1)的方式进行线性组合，得到的 σ，π_1，π_2 正好是 C_{3v} 不可约表示的基呢？获得这种对称性匹配函数的最普遍的方法就是投影算符方法。

投影算符　投影算符 $P_{\lambda k}^{(j)}$ 的定义是：

$$P_{\lambda k}^{(j)}=\frac{L_j}{h}\sum_R \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda k}{}^{*}R \qquad (5-2-2)$$

其中 R 为群元素(对称操作)，$\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda k}$ 是第 j 个不可约表示操作 R 的第 λ 行第 k 列的矩阵元，L_j 是第 j 个不可约表示的维数，h 是群的阶。

关于投影算符，我们介绍3条定理。

定理5.1 设群G包含h个元素

$$G=\{E, A_2, \cdots, A_h\}$$

$\Gamma^{(j)}(R)$是第j个不可约表示，其基函数为$(f_1^{(j)}, f_2^{(j)}, \cdots, f_{L_j}^{(j)})$

即
$$Rf_\mu^{(j)}=\sum_{\lambda=1}^{L_j}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}\, f_\lambda^{(j)} \qquad \begin{matrix}\mu=1, 2, \cdots, L_j \\ \lambda=1, 2, \cdots, L_j\end{matrix} \qquad (5-2-3)$$

则
$$f_\lambda^{(j)}=P_{\lambda\mu}^{(j)}\, f_\mu^{(j)} \qquad (5-2-4)$$

(5－2－4)式说明通过投影算符的作用可以把第j个不可约表示的一个基变成为另一个基。

证明 首先说明(5－2－3)式的意义。我们用矩阵表示如下:

$$R\begin{bmatrix} f_1^{(j)} \\ \vdots \\ f_\mu^{(j)} \\ \vdots \\ f_{L_j}^{(j)} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} \Gamma^{(j)}(R)_{11} & \Gamma^{(j)}(R)_{12} & \cdots & \Gamma^{(j)}(R)_{1L_j} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Gamma^{(j)}(R)_{\mu 1} & \Gamma^{(j)}(R)_{\mu 2} & \cdots & \Gamma^{(j)}(R)_{\mu L_j} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Gamma^{(j)}(R)_{L_j 1} & \Gamma^{(j)}(R)_{L_j 2} & \cdots & \Gamma^{(j)}(R)_{L_j L_j} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} f_1^{(j)} \\ \vdots \\ f_\mu^{(j)} \\ \vdots \\ f_{L_j}^{(j)} \end{bmatrix}$$

即
$$Rf_\mu^{(j)}=\sum_{\lambda=1}^{L_j}\Gamma^{(j)}(R)_{\mu\lambda} f_\lambda^{(j)} \qquad \begin{matrix}\mu=1, 2, \cdots, L_j \\ \lambda=1, 2, \cdots, L_j\end{matrix} \qquad (5-2-5)$$

如果把基写成单行矩阵，则有:

$$R\left[f_1^{(j)}\cdots f_\mu^{(j)}\cdots f_{L_j}^{(j)}\right]=\left[f_1^{(j)}\cdots f_{L_j}^{(j)}\right]\begin{bmatrix} \Gamma^{(j)}(R)_{11}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{1\mu}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{1L_j} \\ \vdots \quad\quad \vdots \quad\quad \vdots \\ \Gamma^{(j)}(R)_{L_j1}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{L_j\mu}\cdots\Gamma^{(j)}(R)_{L_jL_j} \end{bmatrix}$$

即
$$Rf_\mu^{(j)}=\sum_{\lambda=1}^{L_j}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f_\lambda^{(j)} \qquad \begin{matrix}\mu=1, \cdots, L_j \\ \lambda=1, \cdots, L_j\end{matrix} \qquad (5-2-3)$$

可见(5－2－3)和(5－2－5)是完全等价的，这说明$f_\mu^{(j)}(\mu=1,\cdots,L_j)$是第$j$个不可约表示的基。下面我们来证明这条定理:

(5－2－3)两边乘以$\Gamma^{(j')}(R)^*_{\lambda'\mu'}$，对$R$求和

$$\sum_R\Gamma^{(j')}(R)^*_{\lambda'\mu'}\, Rf_\mu^{(j)}=\sum_R\sum_\lambda\Gamma^{(j')}(R)^*_{\lambda'\mu'}\,\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} f_\lambda^{(j)}$$

$$=\sum_\lambda\frac{h}{\sqrt{L_j^* L_j}}\delta_{j'j}\delta_{\mu'\mu}\delta_{\lambda'\lambda} f_\lambda^{(j)}$$

$$=\frac{h}{\sqrt{L_j^* L_j}}\delta_{j'j}\delta_{\mu'\mu} f_\lambda^{(j)}$$

当 $j'=j$，$\mu'=\mu$ 时，上式变成

$$\sum_R \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda'\mu} R f^{(j)}_\mu = \frac{h}{L_j} f^{(j)}_\lambda$$

把 λ' 变成 λ

$$\sum_R \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda\mu} R f^{(j)}_\mu = \frac{h}{L_i} f^j_\lambda$$

即

$$f^{(j)} = \frac{L_j}{h} \sum_R \Gamma^{(j)}(R)^*_{\lambda'\mu} R f^{(j)}_\mu = P^{(j)}_{\lambda\mu} f^{(j)}_\mu \tag{5-2-6}$$

证毕。

定理 5.2 若

$$f^{(j)}_\lambda = P^{(j)}_{\lambda\mu} f^{(j)}_\mu \tag{5-2-7}$$

则有

$$R f^{(j)}_\mu = \sum_{\lambda=1}^{L_j} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda'\mu} f^{(j)}_\lambda \quad \mu = 1, 2, \cdots, L_j \tag{5-2-8}$$

可见定理 5.2 是定理 5.1 的逆定理。

证明 将 $f^{(j)}_\lambda = P^{(j)}_{\lambda k} f^{(j)}_k$ $f^{(j)}_\mu = P^{(j)}_{\mu k} f^{(j)}_k$ 代入 (5－2－3)，即得

$$R P^{(j)}_{\mu k} f^{(j)}_k = \sum_\lambda \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} P^{(j)}_{\lambda k} f^{(j)}_k \tag{5-2-9}$$

两边的 $f^{(j)}_k$ 相同，故欲证 (5－2－9)，只需证明下式成立即可：

$$R P^{(j)}_{\mu k} = \sum^{\lambda} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} P^{(j)}_{\lambda k} \tag{5-2-10}$$

将投影算符公式代入，则有

$$R\left(\frac{L_j}{h} \sum_S \Gamma^{(j)}(S)_{\mu k} \cdot S\right) = \frac{L_j}{h} \sum_{\lambda S} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} \Gamma^{(j)}(S)^*_{\lambda k} S$$

上式两边左乘 R^{-1}，并消去 $\frac{L_j}{h}$；

$$\sum_S \Gamma^{(j)}(S)^*_{\mu k} S = \sum_{\lambda S} \Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu} \Gamma^{(j)}(S)^*_{\lambda k} R^{-1} S \tag{5-2-11}$$

我们可以认为群的表示矩阵都是酉矩阵 (广义正交定理成立的前提)，因此

$$\Gamma^{(j)}(R)^+ = \Gamma^{(j)}(R)^{-1} = \Gamma^{(j)}(R^{-1})$$

$$\Gamma^{(j)}(R) = (\Gamma^{(j)}(R)^+)^+ = \Gamma^{(j)}(R^{-1})^+$$

$$\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda k} = \Gamma^{(j)}(R^{-1})^*_{k\lambda}$$

所以 (5－2－11) 右端等于

$$\sum_{\lambda s}\Gamma^{(j)}(R^{-1})^{*}_{\mu\lambda}\,\Gamma^{(j)}(S)^{*}_{\lambda k}R^{-1}S=\sum_{S}\Gamma^{(j)}(R^{-1}S)^{*}_{\mu k}\,R^{-1}S$$

$$=\sum_{S'}\Gamma^{(j)}(S')^{*}_{\mu k}S'=\text{左端}$$

群的封闭性告诉我们: $R^{-1}S=S'$, S'也是群中元素。证明了(5－2－11)成立，由此(5－2－10)成立，最后(5－2－8)成立。

定理 5.3 若

$$P^{(j)}_{\mu k}f=f^{(j)}_{\mu}\neq 0,\quad \mu=1,2,\cdots,L_j$$

则

$$Rf^{(j)}_{\mu}=\sum_{\lambda=1}^{L_j}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}\,f^{(j)}_{\lambda}$$

式中f为任意函数。整个定理的意义是: 第j个不可约表示的投影算符作用到任意函数上去，只要不等于零，就得到第j个不可约表示的基函数。

证明 由(5－2－10)有

$$RP^{(j)}_{\mu k}=\sum_{\lambda}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}P^{(j)}_{\lambda k}$$

作用到任意函数f上

$$RP^{(j)}_{\mu k}\,f=\sum_{\lambda}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}P^{(j)}_{\lambda k}f$$

$$f^{(j)}_{\mu}=P^{(j)}_{\mu k}f,\qquad P^{(j)}_{\lambda k}f=f^{(j)}_{\lambda}$$

所以 $Rf^{(j)}_{\mu}=\sum_{\lambda=1}^{L_j}\Gamma^{(j)}(R)_{\lambda\mu}f^{(j)}_{\lambda}$。 证完。

$P^{(j)}_{\mu k}$作用到函数f上得到$f^{(j)}_{\mu}$, 就像几何学中把一个矢量投影到某一个坐标轴一样，所以把$P^{(j)}_{\mu k}$称为投影算符。由于实际上常常要用特征标定义的投影算符，故首先定义对角矩阵元的投影算符$P^{(j)}_{\lambda\lambda}$，而

$$P^{(j)}_{\lambda\lambda}=\frac{L_j}{h}\sum_{R}\Gamma^{(j)}(R)^{*}_{\lambda\lambda}\,R \tag{5－2－12}$$

定义

$$P^{(j)}=\sum_{\lambda}P^{(j)}_{\lambda\lambda} \tag{5－2－13}$$

显然有:

$$P^{(j)}=\sum_{\lambda}P^{(j)}_{\lambda\lambda}=\sum_{\lambda}\sum_{R}\frac{L_j}{h}\Gamma^{(j)}(R)^{*}_{\lambda\lambda}R$$

$$=\frac{L_j}{h}\sum_{R}\Big(\sum_{\lambda}\Gamma^{(j)}(R)^{*}_{\lambda\lambda}\Big)R=\frac{L_j}{h}\sum_{R}X^{(j)}(R)^{*}R$$

$$P^{(j)}=\frac{L_j}{h}\sum_R X^{(j)}(R)^* R \qquad (5-2-14)$$

$P^{(j)}$ 称为由第 j 个不可约表示的特征标定义的投影算符，$P^{(j)}$ 作用到任意函数 f 上也可以获得第 j 个不可约表示的基

$$P^{(j)}f=f^{(j)}$$

由于不可约表示的表示矩阵往往是不知道的，只知道其特征标，因此$P^{(j)}$是更常应用的。由于这种$P^{(j)}$类型的投影算符实际上是$P_{\lambda\lambda}^{(j)}$型投影算符相加的结果，因此所得的结果不像$P_{\lambda\lambda}^{(j)}$型的投影算符所得结果那样明确，虽然 $P^{(j)}f=f^{(j)}$ 只是第 j 个不可约表示基的某种线性组合。但在实际应用中(见下例)用它即可解决问题。

下面仍然以 NH_3 分子中 H 原子的 1s 轨道为例，来说明用投影算符怎样造出对称性匹配函数。

NH_3 属于C_{3v}群，其不可约表示已经得到：

	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(a)}$	$\sigma_v^{(b)}$	$\sigma_v^{(c)}$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1	−1
E	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$
Ra	a	b	c	a	c	b
$\Gamma^{(E)}_{(R)11}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	−1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\Gamma^{(E)}_{(R)12}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$
$\Gamma^{(E)}_{(R)22}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

为要得到对称性匹配函数，我们在$\varphi_a(1s)$、$\varphi_b(1s)$、$\varphi_c(1s)$中任选一个，如选 $\varphi_a(1s)\equiv a$ 作为 f，首先作出Rf，即Ra，如上表所示。先投影到 A_1 表示上去，因为矩阵元都是实数，故 $*$ 号可以去掉，另外所得函数最后还要归一化，故 $\frac{L_j}{h}$ 也可以不管，A_1 是一维表示，只有一个矩阵元，于是

$$\sum_R \Gamma^{(A_1)}(R)\ Rf = 1\times a+1\times b+1\times c+1\times a+1\times c+1\times b$$
$$= 2(a+b+c)$$

归一化后即得 $\psi(A_1)=\frac{1}{\sqrt{3}}(a+b+c)=\sigma$

投影到 A_2 上表示

$$\sum_R \Gamma^{(A_2)}(R)\ Rf = 1\times a+1\times b+1\times c+(-1)a+(-1)c+(-1)b$$
$$= 0$$

这和我们以前得到的结论一致。以后如果我们已经知道 $\Gamma = A_1 + E$，则投影到 A_2 表示就可以不必做了。

考虑投影到 E 表示，先用 $P_{11}^{(E)}$ 来做

$$\sum_R \Gamma^{(E)}(R)_{11} Rf = 1\times a+(-\frac{1}{2})\times b+(-\frac{1}{2})\times c+(-1)\times a+\frac{1}{2}\times c$$
$$+\frac{1}{2}\times b = 0$$

再用 $P_{12}^{(E)}$ 来做

$$\sum_R \Gamma^{(E)}(R)_{12} Rf = 0\times a+(-\frac{\sqrt{3}}{2})\times b+\frac{\sqrt{3}}{2}\times c+0\times a+\frac{\sqrt{3}}{2}\times c$$
$$+(-\frac{\sqrt{3}}{2})\times b$$
$$= -\sqrt{3}\,b+\sqrt{3}\,c = -\sqrt{3}\,(b-c)$$

归一化即得

$$\psi_2(E)=\frac{1}{\sqrt{2}}(b-c)=\pi_2$$

用 $P_{21}^{(E)}$ 来做同样等于 0。

用 $P_{22}^{(E)}$ 来做

$$\sum_R \Gamma^{(E)}(R)_{22} Rf = 1\times a+(-\frac{1}{2})\times b+(-\frac{1}{2})\times c+1\times a+(-\frac{1}{2})$$
$$\times c+(-\frac{1}{2})\times b$$
$$= 2a-b-c$$

归一化即得

$$\psi_1(E)=\sqrt{\frac{2}{3}}\,(a-\frac{b}{2}-\frac{c}{2})=\pi_1$$

如果改用 $f=b$ 或 $f=c$ 或 $f=c_1a+c_2b+c_3c$ 来做，得到同样的结果。

如果用特征标投影算符来做，显然对 A_1、A_2 表示是一回事，我们考虑 E 表示，E 表示的特征标为:

	E	c_3	c_3^2	$\sigma_v^{(a)}$	$\sigma_v^{(b)}$	$\sigma_v^{(c)}$
$X^{(E)}$	2	−1	−1	0	0	0
Rb	b	c	a	c	b	a

选 $f=a$

$$\sum_R X^{(E)}(R)Rf=2\times a+(-1)\times b+(-1)\times c+(-1)\times a+0\times c+0\times b$$
$$=2a-b-c$$

归一化给出 $\psi_1(E)=\sqrt{\frac{1}{6}}(2a-b-c)=\pi_1$

我们知道 E 表示应当有 2 个基，故再选 $f=b$，Rb 的结果如上表所列。

$$\sum_R X^{(E)}(R)Rf=2\times b+(-1)\times c+(-1)\times a+(0)\times c+0\times b+0\times a$$
$$=2b-c-a$$

归一化后给出函数为

$$\psi_2(E)=\sqrt{\frac{1}{6}}(2b-c-a)$$

但是 $\psi_1(E)$ 与 $\psi_2(E)$ 不正交，获得正交函数的方法称为施密特方法。§3−7 已作介绍，具体作法如下:

选新函数 $\psi_1'=\psi_1$

$\psi_2=\psi_2+c\psi_1$ 以使 ψ_1' 与 ψ_2' 正交即

$$\int\psi_1'\psi_2'd\tau=\int\psi_1\psi_2d\tau+c\int\psi_1\psi_1d\tau=0$$

显然若令 $c=-\int\psi_1\psi_2d\tau$，则上式为

$$\int\psi_1'\psi_2'd\tau=\int\psi_1\psi_2d\tau-\int\psi_1\psi_2d\tau\int\psi_1\psi_1d\tau=0$$

因为 ψ_1 是已经归一化的。现在

$$c=-\int\psi_1\psi_2d\tau=-\frac{1}{6}\int(2a-b-c)(2b-c-a)d\tau$$
$$=-\frac{1}{6}\int(c^2-2a^2-2b^2)d\tau=\frac{1}{2}$$

其中，利用了 a，b，c 本身都是正交归一化的波函数。于是我们得到

$$\psi_2' = \sqrt{\frac{1}{6}}(2b-c-a) + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{6}}(2a-b+c),$$
$$= \sqrt{\frac{1}{6}}\frac{3}{2}(b-c)$$

归一化得到

$$\psi_2'(E) = \sqrt{\frac{1}{2}}(b-c) = \pi_2$$
$$\psi_1(E) = \sqrt{\frac{1}{6}}(2a-b-c) = \pi_1$$

这个结果和前述完全一致。由上述讨论可见，用不同的第 j 个不可约表示的矩阵元的投影算符 $P_{\lambda\lambda}^{(j)}$ 作用到同一个函数 f 上去，所得到的一组基函数 $f_1^{(j)}$, $f_2^{(j)}$，…，$f_{L_j}^{(j)}$ 一定相互正交，但有时由于不可约表示的表示矩阵不知道。故使这种方法的使用受到限制。用第 j 个不可约表示的特征标的投影算符 $P^{(j)}$ 求第 j 个不可约表示的基函数，当 $L_j \geqslant 2$ 时，为求不同的基函数一定要选择不同的函数 f，因为只有一个 $P^{(j)}$，此时所得到的一组基函数不一定相互正交，最后需用施密特方法使之正交化。对一维表示 ($L_j=1$)，两种投影算符实际上是一样的，所得结果当然相同。

§5－3　原子轨道的分类

既然 **Schrödinger** 方程的解(波函数)可以作为不可约表示的基，那么对于一个在中心力场中运动的电子，其波函数(如原子轨道 s, p_x, p_y, p_z, dz^2, $dx-y$, dxy, dxz, dyz 等)当然也可以作为不可约表示的基。在我们讨论分子结构时，不论分子轨道还是杂化轨道，都是以原子轨道线性组合而构成的，因此，了解各个分子中的原子轨道在该分子所属点群的各种对称操作下的变换性质就显得非常重要。

因为分子是由原子所组成的，分子所属的对称群是由分子中各个原子的排列所决定的，以 AB_n 型分子为例，此类分子所属的对称群就是由 A 附近各原子排列所决定的。由于 A 原子的位

置非常特殊，因此它必须位于所有的对称轴和对称平面上，而在形成 A－(B_1，B_2，…，B_n) 键时，A 原子所有的原子轨道必须按照通过 A 原子的各个对称操作来分类，也就是必须按照分子的全部对称性来分类，因此，我们必须首先研究原子轨道的分类，即原子轨道属于哪个不可约表示，所谓属于某一不可约表示，就是指该原子轨道是哪个不可约表示的基。

对于类氢离子的波函数，它是径向波函数 R 和球谐函数 Y_{Lm} 的乘积。可表为

$$\psi_{n\cdot L\cdot m}(\gamma、\theta、\varphi)=R_n(r)\cdot Y_{Lm}(\theta\varphi)$$

因为没有对称操作可以改变 R 的数值，因此不需要考虑它在对称操作作用下的变化情况。由于对称操作只改变波函数的角度部分，因此，我们将把注意力集中在角度部分的变化上，因为 $Y_{Lm}(\theta\varphi)$ 与主量子数 n 无关，因此不同 n 的 s, p 和 d 轨道的角度部分都是相同的。

我们曾经讨论过经实数描述的原子轨道的下标问题，例如在 p_z 轨道中，由于它的角度部分为 $\cos\theta$(不包括归一化因子)，又因为常数乘 $\cos\theta$ 等于 z，所以 p 轨道的下标就注以 z。再例如 d_{xy} 轨道，它的角度部分为 $\sin\theta\sin2\varphi$，因为

$$\sin^2\theta\sin2\varphi=2\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi=2(\sin\theta\cos\varphi)(\sin\theta\sin\varphi)$$

$$=2\left(\frac{x}{r}\right)\left(\frac{y}{r}\right)=\frac{2}{r^2}x\cdot y$$

所以此轨道的下标就注以 xy，由此可知所有原子轨道的下标都

表 5－3－1　原子轨道下标和波函数的角度部分对照表

原子轨道		波函数的角度部分	
轨道类型	轨道下标	归一化因子	球谐函数
s		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	
p	z	$\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}$	$\cos\theta$
	x	$\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}$	$\sin\theta\cos\varphi$
	y	$\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}$	$\sin\theta\sin\varphi$
d	Z^2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}$	$(3\cos^2\theta-1)$

续表 5－3－1

d	$x\ z$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}$	$\sin\theta\sin2\varphi$
	$y\ z$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}$	$\sin\theta\cos2\varphi$
	x^2-y^2	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}$	$\sin^2\theta\cos2\varphi$
	$x\ y$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{\pi}}$	$\sin^2\theta\sin2\varphi$
f	$x\ y\ z$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}$	$\sin^2\theta\cos\theta\sin2\varphi$
	$x\ (z^2-y^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}$	$\sin\theta\cos\varphi\ (\cos^2\theta-\sin^2\theta\sin^2\varphi)$
	$y\ (x^2-z^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}$	$\sin\theta\sin\varphi\ (\cos^2\theta-\sin^2\theta\cos^2\varphi)$
	$z\ (x^2-y^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}$	$\sin^2\theta\cos\theta\cos2\varphi$
	$x(5x^2-3r^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}$	$\sin\theta\cos\varphi\ (5\sin^2\theta\cos^2\theta-3)$
	$y\ (5y^2-3r^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}$	$\sin\theta\sin\varphi\ (5\sin^2\theta\sin^2\varphi-3)$
	$z\ (5z^2-3r^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}$	$5\cos^2\theta-3\cos\theta$

是该轨道的角度部分所对应的笛卡儿坐标的表现形式。表 5－3－1 就列出了各个轨道的下标和波函数的角度部分的关系。

例 5.1 试说明水分子的氧原子的 s、p_x、p_y、p_z、d_{xy}、d_{xz}，d_{yz} 和 $d_{x^2-y^2}$、d_{z^2} 等轨道各属何种表示。

解 因为水分子属于C_{2v}群，从C_{2v}群的特征标表中得知，z，x^2, y^2, z^2 属于 A_1 表示，xy 属于 A_2 表示，x，xz 属于 B_1 表示，y 和 yz 属于 B_2 表示，因此氧原子的各个原子轨道分属于下列表示:

A_1： s， p_z， dz^2

A_2： d_{xy} ，

B_1： p_x，d_{xz} ，

B_2： p_y，d_{yz}

例 5.2 试说明PCl_3分子中磷原子的 s，p_x，p_y，p_z，d_{xy}，d_{xz} d_{yz} 和 $d_{x^2-y^2}$，d_{z^2} 等轨道各属何种表示。

解 因为PCl_3属于C_{3v}群，从C_{3v}群的特征标表中得知z，z^2属于A_1表示，而x，y，xy，xz，yz和x^2-y^2都属于E表示，因此磷原子各个轨道分属于下列表示：

$$A_1:\ s,\ p_z,\ d_{z^2}$$

$$E:\ (p_x\ p_y),\ (d_{xy}\ \ d_{x^2-y^2}),\ (d_{xz}\ d_{yz});$$

例5.3 考虑PF_5分子中的磷原子的各原子轨道各属何种表示，因为PF_5属于D_{3h}点群，因此马上可以看出P原子轨道属于下列不可约表示：

$$A_1':\ s,\ d_{z^2};$$

$$E':\ (p_x\ \ p_y),\ (d_{x^2-y^2}\ \ \ d_{xy})$$

$$A_2'':\ p_z$$

$$E'':\ (d_{xy}\ ,\ d_{yz})$$

我们用此法于所知轨道和所知点群，结果列于表5－3－2。

表5－3－2　s、p和d轨道对于不同点群的对称类

点群 / 轨道	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{5v}	C_{6v}	C_{2h}
s	A_g	A	A	A	A	A	A	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_g
p_x	A_u	B	E	E	E_1	E_1	B_3	E	E	E_1	E_1	B_1	E	E	E_1	E_1	B_u
p_y	A_u	B					B_2					B_2					B_u
p_z	A_u	A	A	A	A	A	B_1	A_2	A_2	A_2	A_2	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_u
d_{z^2}	A_g	A	A	A	A	A	A	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_1	A_g
$d_{x^2-y^2}$	A_g	A	E	B	E_2	E_2	A	E	B_1	E_2	E_2	A_1	E	B_1	E_2	E_2	A_g
d_{xy}	A_g	A		B			B_1		B_2			B_2		B_1			A_g
d_{xz}	A_g	B	E	E	E_1	E_1	B_2	E	E	E_1	E_1	B_1	E	E	E	E	B_g
d_{yz}	A_g	B					B_3					B_2					B_g

续表 5－3－2

点群 / 轨道	C_{3h}	C_{4h}	C_{5h}	C_{6h}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{5h}	D_{6h}	D_{2d}	D_{3d}	D_{4d}	D_{5d}	D_{6d}	S_4	S_6	T_d	O_h
s	A'	A_g	A'	A_g	A_g	A_1'	A_g	A_1'	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A	A_g	A_1	A_g
p_x	E	E_u	E'	E_{1u}	B_{2u}	E'	E_u	E_1'	E_{1u}	E	E_u	E_1	E_{1u}	E_1	E	E_u	T_2	T_{1u}
p_y					B_{1u}													
p_z	A''	A_u	A''	A_u	B_{1u}	A_2''	A_{2u}	A_2''	A_{2u}	B_2	A_{2u}	B_2	A_{2u}	B_2	B	A_u		
d_{y^2}	A'	A_g	A_g	A_g	A_g	A_1'	A_{1g}	A_1'	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A	A_g	E	E_g
$d_{x^2-y^2}$	E'	B_g	E_2'	E_{2g}	A_g	E'	B_{1g}	E'	E_{2g}	B_1	E_g	E_2	E_{2g}	E_2	B	E_g		
d_{xy}		B_g			B_{1g}		B_{2g}			B_2					B			
d_{xz}	E''	E_g	E_1''	E_{1g}	B_{2g}	E''	E_g	E_1''	E_{1g}	E	E_g	E_3	E_{1g}	E_3	E	E_g	T_2	T_{2g}
d_{yz}					B_{3g}													

§5－4　表示的直积

在物质结构中我们已经学过，在多电子体系中，我们常常用单电子波函数的乘积来表示体系的整体波函数，与此相联系的一个问题是若函数集合 $\{\psi_i\}$ $(i=1, 2, \cdots, m)$ 构成群 G 第 p 个不可约表示的基。函数集合 $\{\varphi_j\}$ $(j=1, 2, \cdots, n)$ 构成群 G 第 q 个不可约表示的基，即

$$R\psi_k=\sum_{i=1}^{m}\Gamma^{(p)}(R)_{ik}\psi_i \qquad (5-4-1)$$

$$R\varphi_L=\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(q)}(R)_{jL}\varphi_j \qquad (5-4-2)$$

下面的问题是：函数集合 $\{\psi_k\varphi_L\}$（总共有 $m\times n$ 个函数）是否也构成该群的表示的基，其特征标的形式又如何呢？我们有

$$\begin{aligned}R(\psi_k\varphi_L)&=R\psi_k R\varphi_L=\sum_{i=1}^{m}\Gamma^{(p)}(R)_{ik}\psi_i\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(q)}(R)_{jL}\varphi_j\\&=\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(p)}(R)_{ik}\Gamma^{(q)}(R)_{jL}(\psi_i\varphi_j)\\&=\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\Gamma^{(p\otimes q)}(R)_{ij,kL}(\psi_i\varphi_j)\end{aligned} \qquad (5-4-3)$$

可见函数集合 $\{\psi_k\varphi_L\}$ 是集合 $\{\psi_k\}$ 和集合 $\{\varphi_j\}$ 的直积，

它们也组成该群某一个表示的基。其表示矩阵的矩阵元为:

$$\Gamma^{(p\otimes q)}(R)_{ij,kL}=\Gamma^{(p)}(R)_{ik}\Gamma^{(q)}(R)_{jL}$$

我们把该矩阵称为矩阵的直积。矩阵的直积和矩阵的乘法不同，如

$$A=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12}\cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2}\cdots & a_{nn} \end{pmatrix},\qquad B=\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{m1} & b_{m2}\cdots & & b_{mm} \end{pmatrix}$$

A 和 B 的直积 $\qquad A\otimes B=C$

$$C=\begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B\cdots a_{1n}B \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1}B & a_{n2}B\cdots a_{nn}B \end{bmatrix}$$

如果 $n=2$, $m=3$, 则矩阵 C 就是 6 行 6 列的矩阵，例如

$$A=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix},\qquad B=\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix}$$

$$C=A\otimes B=\begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B \\ a_{21}B & a_{22}B \end{bmatrix}$$

$$=\left[\begin{array}{ccc:ccc} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} & a_{12}b_{13} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{11}b_{23} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} & a_{12}b_{23} \\ a_{11}b_{31} & a_{11}b_{32} & a_{11}b_{33} & a_{12}b_{31} & a_{12}b_{32} & a_{12}b_{33} \\ \hdashline a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{21}b_{13} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} & a_{22}b_{13} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{21}b_{23} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} & a_{22}b_{23} \\ a_{21}b_{31} & a_{21}b_{32} & a_{21}b_{33} & a_{22}b_{31} & a_{22}b_{32} & a_{22}b_{33} \end{array}\right]$$

$$c_{ij,kl}=a_{ik}b_{jl}$$

下面介绍有关表示直积的几条定理:

定理 5.4 直积表示的特征标等于单个函数集合作为基表示的特征标的乘积。

证明 $\chi_{\Gamma}^{(p\otimes q)}(R)=\sum_{i=1}^{m}\sum_{l=1}^{n}\Gamma^{(p\otimes q)}(R)_{ij,ij}$

$$=\sum_{i=1}^{m}\Gamma^{(p)}(R)_{ii}\sum_{j=1}^{m}\Gamma^{(q)}(R)_{jj}$$

$$=\chi_{\Gamma}^{(p)}(R)\cdot\chi_{\Gamma}^{(q)}(R) \qquad (5-4-4)$$

下表给出基、表示、特征标三者之间的关系:

表 5-3-3

基	表 示	特 征 标
f_A	Γ^A	χ_A
f_B	Γ^B	χ_B
$f_A\cdot f_B$	$\Gamma_A\otimes\Gamma_B$	$\chi_A\cdot\chi_B$

例如，下表是C_{4v}群的一些不可约表示的直积:

C_{4v}	E	c_2	$2c_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	1	1	−1	1	−1
B_2	1	1	−1	−1	1
E	2	−2	0	0	0
A_1A_2	1	1	1	−1	−1
B_1E	2	−2	0	0	0
A_1EB_2	2	−2	0	0	0
E_2	4	4	0	0	0
A_2^2	1	1	1	1	1

显然，关于两个表示的直积的有关定理，可以推广到多个表示的直积。一般说来，两个或多个不可约表示的直积是可约表示(但也不一定)，我们可以用上节介绍的定理(4-6-3)约化，如上例中

$$E^2=A_1\oplus A_2\oplus B_1\oplus B_2$$

$$A_1A_2=A_2,\quad B_1E=E,\quad A_2^2=A$$

从上例中可以看出，$A_2^2=A_1$，E^2包括A_1，这是一个一般性的结论，可表述为定理 5.5。

定理 5.5 只有当不可约表示 $\Gamma_A=$ 不可约表示 Γ_B 时，直积表示 Γ_{AB} 中才包含全对称表示 A_1。

证明 由上节定理(4-6-4)知Γ_i出现在可约表示 Γ_{AB} 中的次数 a_i 由

$$a_i=\frac{1}{h}\sum_R \chi_{AB}(R)\,\chi_i(R)$$

给出，若a_1和x_1对应于全对称表示A_1，由于所有的$x_1(R)$都等于1，我们得到

$$a_1=\frac{1}{h}\sum_R x_{AB}(R) \tag{5-4-5}$$

但由(5-4-4)知

$$x_{AB}(R)=x_A(R)\ x_B(R)$$

因而

$$a_1=\frac{1}{h}\sum_R x_A(R)\ x_B(R) \tag{5-4-6}$$

由§4-3节中定理4.3(4-3-1′)知

$$\frac{1}{h}\sum_R x_A(R)\,x_B(R)=\delta_{AB}$$

故$a_1=\delta_{AB}$，可见当A、B不同时$a_1=0$。证完。

由此，我们还可以看到，当a_1出现时($A=B$)，它总共只出现一次，因为$a_1=1$。

定理5.6 两个不等价不可约表示的基正交，也就是积分

$$\int f_A f_B\ d\tau=0$$

若f_A为不可约表示Γ_A的基，则f_B为不可约表示Γ_B的基，

$$\Gamma_A\neq\Gamma_B。$$

对这个定理我们作如下的说明：设$F=f_A f_B$，若$\int F d\tau\neq 0$，则F一定是全对称表示A_1的基，或者是一个包含A_1的可约表示的基。

设

$$\int F d\tau=c$$

若F是某个非全对称一维表示B的基，则必能找到点群中某一个对称操作S，对S，B的表示是-1。则一方面

$$S\int F d\tau=SC=C$$

另一方面，$S\int F d\tau=\int(SF)\ d\tau=\int(-F)\,d\tau=-\int F d\tau=-C$

$C=-C$，所以$C=0$

即

$$\int F d\tau=0$$

只有F是全对称A_1表示的基时，对点群中任何操作S都有

$$S\int F d\tau = \int (SF)\, d\tau = \int F d\tau = C$$

$$S\int F d\tau = SC = C, \quad C \equiv C,$$

故 C 可以不等于零。

而由定理 5.5，欲使 F 是 A_1 的基或是一个包含 A_1 的可约表示的基，则 Γ_A 必须等于 Γ_B，由此可见 $\Gamma_A \neq \Gamma_B$，则

$$\int f_A f_B d\tau = 0。$$

这个定理在量子力学中有很重要的作用，因为在量子力学中经常出现这样的积分：$\int \psi_i \hat{H} \psi_j d\tau$ 和 $\int \psi_i \psi_j d\tau$。

Hamiltion算符 $\hat{H}$ 代表分子的能量，我们知道对称操作 R 作用的结果，分子的能量不变，因此，H 属于全对称表示，整个积分因子 $\psi_i \hat{H} \psi_j$ 的对称性完全由 ψ_i 和 ψ_j 决定，由上述定理可知，只有当 ψ_i 和 ψ_j 属于同一不可约表示时，这个直积表示中才能出现全对称表示，$\int \psi_i \hat{H} \psi_j \cdot d\tau$ 才能不为零。因此结论是：当 ψ_i 和 ψ_j 分属于不同的不可约表示时，积分

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = 0 \ , \int \psi_i \hat{H} \psi_j d\tau = 0$$

由于分子总是具有某种对称性的，所以它属于某一点群，由此原子轨道以及由原子轨道线性组合而成的分子轨道也就是属于这种对称群的某一不可约表示。为此，只要我们求出组成分子轨道的原子轨道和那些对称性匹配函数属于何种不可约表示，再利用本节判断积分的方法可把久期方程简化。

例 5.4　设在水分子中，参与分子轨道组合的有氧原子的 2*s*, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 以及两个 H 原子的 1*s* 轨道（以 *Ha* (1*s*) 和 *Hb* (1*s*) 来标记），试简化由此 6 个原子轨道组合而成的分子轨道的久期方程。

解　从水分子的对称性得知它属于 C_{2v} 点群，应用前面所学

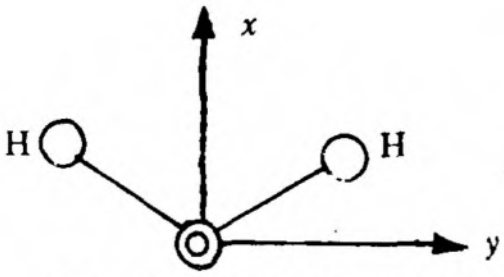


图5－3－1 水分子中原子的位置

的求对称性匹配函数的方法可以求出水分子中两个H原子的对称性匹配函数和它们所属的不可约表示，从原子轨道的分类已知氧原子的 $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 等轨道分属何种表示，现将它们的分类在 C_{2v} 的特征标表(表5－3－4)中。

表 5－3－4

C_{2v}	E	c_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	$2s, 2p_z$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(Ha\ (1s)+Hb(1s))$
A_2	1	1	−1	−1	
B_1	1	−1	1	−1	$2p_x$
B_2	1	−1	−1	1	$2p_y$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(Ha\ (1s)-Hb(1s))$

从表中得知 s, p_z $\frac{1}{\sqrt{2}}(Ha\ (1s)+Hb(1s))$ 属于 A_1 表示，p_x 属于 B_1，而 p_y, $\frac{1}{\sqrt{2}}(Ha\ (1s)-Hb(1s))$ 则属于 B_2

设 $\varphi_1=2s$, $\varphi_2=2p_z$, $\varphi_3=\frac{1}{\sqrt{2}}(Ha\ (1s)+Hb(1s))$, $\varphi_4=p_x$, $\varphi_5=p_y$, $\varphi_6=\frac{1}{\sqrt{2}}(Ha\ (1s)-Hb(1s))$，若水分子应用这6个原子轨道来组合成分子轨道，则可得到下列久期方程:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} & H_{16} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & H_{24} & H_{25} & H_{26} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & H_{34} & H_{35} & H_{36} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E & H_{45} & H_{46} \\ H_{51} & H_{52} & H_{53} & H_{54} & H_{55}-E & H_{56} \\ H_{61} & H_{62} & H_{63} & H_{64} & H_{65} & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (5-4-7)$$

式中 $H_{ik}=\int \varphi_i H \varphi_k d\tau$ $(i,k=1, 2, \cdots, 6)$，已知 ψ_i 和 ψ_j 属于不同的不可约表示时 $H_{ik}=0$。

从上面的讨论得知 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \in A_1$, $\varphi_4 \in B_1$, $\varphi_5, \varphi_6 \in B_2$，所以

(5－4－7)式就可简化为

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & 0 & 0 & 0 \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & 0 & 0 & 0 \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44}-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55}-E & H_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{65} & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (5-4-8)$$

显然(5－4－8)可分解为下列三个分块行列式

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E \end{vmatrix} \quad (5-4-9)$$

$$H_{44}-E=0 \quad (5-4-10)$$

$$\begin{vmatrix} H_{55}-E & H_{56} \\ H_{65} & H_{66}-E \end{vmatrix} \quad (5-4-11)$$

由此利用群论久期方程得到简化。

习　题　五

1. 已知c_{3v}的不可约表示A_1、A_2、E用投影算符方法，求出$f=xz+yz+z^2$组成各不可约表示的基。

2. (*i*) 若以CH_4分子中四个H的1*s*轨道为基，求该可约表示的特征标并将它分解为不可约表示。

   (*ii*) 将CH_4分子中的四个H的*1s*轨道组合成对称性匹配函数。

3. $A=\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 4 \end{bmatrix}$　　$B=\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 7 & 8 \end{bmatrix}$

   求A和B的直接乘积$A\otimes B$。

4. 由D_3、D_6和C_s的特征标表造出D_{3h}和D_{6h}的特征标表。

5. 对于所给定的点群，下列直积表示可约化为哪些不可约表示。

   (*a*) 对C_{3v}：$\Gamma^{A_1}\otimes\Gamma^{A_1}$，　$\Gamma^{A_1}\otimes\Gamma^{A_2}$，　$\Gamma^{A_2}\otimes\Gamma^{E}$，　$\Gamma^{E}\otimes\Gamma^{E}$

   (*b*) 对D_{3h}：$\Gamma^{E'}\otimes\Gamma^{E'}$　　$\Gamma_1^{A''}\otimes\Gamma_2^{A''}$，　$\Gamma_2^{A''}\otimes\Gamma^{E''}$

   (*c*) 对C_{5v}：$\Gamma^{E_1}\otimes\Gamma^{E_1}$　　$\Gamma^{E_2}\otimes\Gamma^{E_2}$　　$\Gamma^{E_1}\otimes\Gamma^{E_2}$

6. 对于所给定的点群确定下列实轨道所属的不可约表示。

(*a*) p_x , p_y , p_z 在 D_4 和 D_{2h} 中，

(*b*) d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 在 O_h 中，

(*c*) d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 在 T_d 中。

(*d*) d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 在 D_{3h} 中

第六章　分子振动与分子光谱

在本章里，我们要用群论知识来处理分子振动问题，并用来确定某一给定体系的红外光谱带应该存在与否的一般原理，要做到这样，还必须具备分子振动的量子力学知识，在处理分子振动体系时我们发现当把原子核的坐标，由直角坐标变到一种特别定义的称为正则坐标的新坐标，则这些方程将大为简化，这种坐标变换相似于求解 H 原子的 Schrödinger 方程时，将直角坐标变换到球极坐标的作用，能使数学处理比较容易。因此，我们先讨论正则坐标。

我们立即发现：每个正则坐标属于所论分子点群的一个不可约表示，并且是可用以构成该表示的一部分基。与基本振动能级相应的振动波函数，由于它们与正则坐标间的关联，它们和正则坐标具有相同的变换方式。因此，我们可以把正则坐标和基本振动波函数两者均按它们的对称类归类，并从特征标表预见其在原则上能存在的简并度和对称类型。

另外，应用振动波函数所属的不可约表示知识，结合零积分规则，可以告诉我们有关分子的红外和拉曼光谱的许多知识。

§6－1　正则坐标

可设想分子的振动模型是一系列 N 个点质量(即核)的集合，其中每个质点都围绕其平衡位置作振动。振动运动由与分子一起平动和转动的三个主轴 a, b, c 来描写。令 a_α, b_α, c_α 为核 α 在主轴坐标系中的坐标，$a_{\alpha\cdot e}$，$b_{\alpha\cdot e}$，$c_{\alpha\cdot e}$ 为这些坐标的平衡位置，则量度每一核相对其平衡位置的位移的 $3N$ 个直角位移坐标定义为:

$$x_\alpha = a_\alpha - a_{\alpha,e}, \quad y_\alpha = b_\alpha - b_{\alpha,e}, \quad z_\alpha = c_\alpha - c_{\alpha,e}$$

由于共有 $3N-6$(或 $3N-5$)个振动自由度，所以这些坐标并不是完全独立的。它们由规定与分子一起平动及转动的 a、b、c 轴的 6 个关系相联系。绕平衡位置振动的经典动能为:

$$T=\frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha\left[\left(\frac{dx_\alpha}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy_\alpha}{dt}\right)^2+\left(\frac{dz_\alpha}{dt}\right)^2\right] \qquad (6-1-1)$$

为简化此方程，定义质量-权重的笛卡儿位移坐标 $q_1, q_2, \cdots, q_{3N}$:

$$q_1=m_1^{\frac{1}{2}}x_1, \quad q_2=m_1^{\frac{1}{2}}y_1, \quad q_3=m_1^{\frac{1}{2}}z_1$$

$$q_4=m_2^{\frac{1}{2}}x_2, \quad q_5=m_2^{\frac{1}{2}}y_2, \quad \cdots, \quad q_{3N}=m_N^{\frac{1}{2}}Z_N$$

则动能表达式变为:

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{dq_i}{dt}\right)^2=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\dot{q}_i^2 \qquad (6-1-2)$$

$\dot{q}_i$ 表示对时间的微分。$\dot{q}$ 为具有组元 $\dot{q}_1$, $\dot{q}_2, \cdots, \dot{q}_{3N}$ 的列矢量。T 更为普遍的表达式可写为:

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N}\delta_{ij}\dot{q}_i\dot{q}_j \qquad (6-1-3)$$

而相对于核处于平衡位置的势能是 V，它可以用泰勒级数展开为:

$$V=\sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{\partial v}{\partial q_i}\right)_0 q_i+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial q_i\partial q_j}\right)_0 q_i q_j+\cdots \qquad (6-1-4)$$

式中下标 0 指明该偏微商取平衡位置时的值。因为按定义平衡组态时 V 值最小，所以，我们有

$$\left(\frac{\partial v}{\partial q_i}\right)_0=0 \qquad i=1, 2, \cdots, 3N \qquad (6-1-5)$$

如果用

$$B_{ij}=\left(\frac{\partial^2 v}{\partial q_i\partial q_j}\right)_0 \qquad \begin{matrix} i=1, 2, \cdots, 3N \\ j=1, 2, \cdots, 3N \end{matrix} \qquad (6-1-6)$$

代替二级偏微商(B_{ij} 被称为简谐力常数，是分子的固有性质)，展开式只取二次项(谐振子近似)，可得:

$$V=\sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N}B_{ij}q_i q_j^* \qquad (6-1-7)$$

对于运动的核，运动服从的经典方程是

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right)+\frac{\partial V}{\partial q_i}=0 \qquad i=1,\ 2,\cdots,\ 3N \tag{6-1-8}$$

应用方程(6-1-3)与(6-1-7)变为:

$$\sum_{j=1}^{3N}\delta_{ij}\frac{d^2q_j}{dt^2}+\sum_{j=1}^{3N}B_{ij}\,q_j=0 \qquad i=1,\ 2,\cdots,\ 3N \tag{6-1-9}$$

现在选取一组 $3N$ 个系数 $c_1, c_2, \cdots, c_{3N}$，使得当用适当的系数 c_i 乘每个方程(6-1-9)，并把这 $3N$ 个方程相加时，得到

$$\frac{d^2Q}{dt^2}+\lambda Q=0 \tag{6-1-10}$$

其中

$$Q=\sum_{j=1}^{3N}h_j\,q_j \tag{6-1-11}$$

即 Q 是质量加权位移坐标的线性组合，而 λ 是常数。事实上选取 $3N$ 个系数的方式应有$3N$种，考虑方程(6-1-9)与(6-1-10)之间存在的相等性，就可明白其道理，也就是必须有:

$$\sum_{i=1}^{3N}c_i\sum_{j=1}^{3N}\delta_{ij}\frac{d^2q_j}{dt^2}=\frac{d^2}{dt^2}\left(\sum_{j=1}^{3N}h_jq_j\right)$$

或

$$\sum_{i=1}^{3N}c_i\,\delta_{ij}=h_j \qquad j=1,\ 2,\cdots,\ 3N \tag{6-1-12}$$

和

$$\sum_{i=1}^{3N}c_i\sum_{j=1}^{3N}B_{ij}\,q_j=\lambda\sum_{j=1}^{3N}h_j\,q_j$$

或

$$\sum_{i=1}^{3N}c_iB_{ij}=\lambda h_j \qquad j=1,\ 2,\cdots,\ 3N \tag{6-1-13}$$

从方程(6-1-12)，我们得到

$$c_j=h_j$$

因此

$$Q=\sum_{j=1}^{3N}c_jq_j$$

我们容易从(6-1-3)式得到

$$\sum_{i=1}^{3N}c_iB_{ij}-\lambda h_j=0$$

再以(6-1-12)式代入 $\sum_{i=1}^{3N}c_iB_{ij}-\sum_{i=1}^{3N}c_i\,\delta_{ij}\lambda=0$

即 $$\sum_{i=1}^{3N}(B_{ij}-\lambda\delta_{ij})c_i=0,\quad j=1,2,\cdots,3N \qquad (6-1-14)$$

对这组 $3N$ 个联立方程，c_i 有非零解的条件是必须满足如下方程:

$$\det(B-\lambda E)=0 \qquad (6-1-15)$$

其中 B 是矩阵元 B_{ij} 组成的矩阵，E 是单位矩阵。方程(6－1－15)有 $3N$ 个根(λ 值)，当求得这些根后，可将它们依次代回(6－1－14)$3N$ 个联立方程，求解 c_i(为了确定全部 $3N$ 个 c 值还需要一个归一化方程 $\sum_{i=1}^{3N}c_i^2=1$)。既有 $3N$ 个 λ 值，就有(6－1－10)的 $3N$ 组 c_i。为了便于区别不同的解，我们给 λ 和 Q 加一个下脚标，并给 c 加另一个下脚标，以示和那个 λ 值相联系，即

$$\begin{aligned}
&\lambda_1 \quad c_{11}\ c_{21}\ c_{31}\ \cdots\ c_{3N_1}: && Q_1=\sum_{i=1}^{3N}c_{i1}\,q_i\\
&\lambda_2 \quad c_{12}\ c_{22}\ c_{32}\ \cdots\ c_{3N_2}: && Q_2=\sum_{i=1}^{3N}c_{i2}\,q_i\\
&\vdots \quad\ \vdots\ \ \vdots\ \ \vdots\ \ \ \ \vdots && \vdots\\
&\lambda_{3N}\ c_{13N}\ c_{23N}\ c_{33N}\ \cdots\ c_{3N3N}: && Q_{3N}=\sum_{i=1}^{3N}c_{i3N}\,q_i
\end{aligned}$$

Q_1，Q_2，…，Q_{3N} 称为正则坐标，也就是说，我们已经将坐标 q_i 变换为另一集合 Q_i 使(6－1－10)式成立。应用每个 λ 值的系数作为矩阵的列可以组成矩阵 C:

$$C=\begin{bmatrix}
c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdots & c_{13N}\\
c_{21} & c_{22} & c_{23} & \cdots & c_{23N}\\
c_{31} & c_{32} & c_{33} & \cdots & c_{33N}\\
\vdots & \vdots & \vdots & & \vdots\\
c_{3N1} & c_{3N2} & c_{3N3} & \cdots & c_{3N3N}
\end{bmatrix}$$

由于 B 是对称矩阵，矩阵 C 是正交矩阵。C 矩阵的每一列为 B 的本征向量。

正则坐标在满足方程

$$\frac{d^2Q_i}{dt^2}+\lambda Q_i=0 \qquad i=1,\ 2,\cdots,\ 3N \qquad (6-1-16)$$

之外，还满足

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}Q_i^2 \qquad (6-1-17)$$

和

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\lambda_i Q_i^2 \qquad (6-1-18)$$

不难求得运动方程(6－1－16)的解是:

$$Q_i=A_i\cos(\lambda^{\frac{1}{2}}t+\varepsilon_i) \qquad i=1,\ 2,\cdots,\ 3N \qquad (6-1-19)$$

式中 A_i 和 ε_i 是常数，t 是时间。由于

$$Q_i=\sum_{j=1}^{3N}c_{ji}\ q_j \qquad i=1,\ 2,\cdots,\ 3N \qquad (6-1-20)$$

而 C 是正交矩阵，则有

$$q_j=\sum_{i=1}^{3N}c_{ji}Q_i$$

$$=\sum_{i=1}^{3N}c_{ji}\ A_i\cos\left(\lambda_i^{\frac{1}{2}}\ t+\varepsilon_i\right)$$

如果全部的正则坐标中除了一个坐标假如是 Q_k 外其余都为零(即是除 $i=k$ 外，$A_i=0$)，则

$$q_j=c_{jk}A_k\cos(\lambda_k^{\frac{1}{2}}+\varepsilon_k) \qquad (6-1-21)$$

故每个质量加权直角位移坐标是随时间按频率 $\nu_k(2\pi\nu_k=\lambda_k^{\frac{1}{2}})$ 作正弦变化。这种运动称作正则模式，显然有 $3N$ 个这样的方式，且每一种方式与 $3N$ 个正则坐标中的一个相联系。

有些核位移可以使分子中的键长和键角的平衡值保持不变，因而 V 是不变的；分子整体的平动和转动就属于这种情况，对非直线型分子，分子的整体的刚性运动，可以用沿 3 个坐标轴的平动和绕 3 个轴的转动的组合来表示。要描述一般的平动--转动运动必须用 6 个坐标，所以至少需要 6 个正则坐标。因此，至少对 6 个不为零值的 Q_i，V 等于零。因为 V 是相对于最低势能(平衡核骨架时的 V 值)来度量的，所以 $V\geqslant 0$，又因为

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\lambda_i Q_i^2$$

我们有$\lambda_i \geqslant 0$(因为Q_i^2总是正值)，于是，对于至少6个非零的Q_i，而使$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\lambda_i Q_i^2$能等于零的唯一办法是至少有6个$\lambda_i$等于零。实际上，必须恰好有6个$\lambda_i$为零，因为要是多一个为零的话，就会得出一个正则方式，它不会是平动和转动的组合仍具有$V=0$，但这是不可能的，因为如果键长或键角改变了，那么必然会使$V>0$。

因此，我们把Q_1，Q_2，…，Q_{3N-6}和λ_1，λ_2，…，λ_{3N-6}(全部是正的)与振动相关联，而把Q_{3N-5}，Q_{3N-4}，…，Q_{3N}和$\lambda_{3N-5}=\lambda_{3N-4}=\lambda_{3N-3}=\cdots=\lambda_{3N}=0$与平动和转动相关联。并写为:

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}\lambda_i Q_i^2$$

对于直线型分子，只有两个独立的转动自由度，类似上面的讨论得到

$$V=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-5}\lambda_i Q_i^2$$

由直角坐标变为正则坐标的目的在于使振动方程大为简化，此外，我们将看到正则坐标提供了分子所属点群表示的基。

§6-2 振动方程

核运动方程完整的写出是:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{M_i}\nabla_i^2\psi_{Nue}(x_{nuc})+V_{nuc}\psi_{nuc}(x_{nuc})=E\psi_{nuc}(x_{nuc}) \qquad (6-2-1)$$

ψ_{nuc}——原子核坐标的函数;

x_{nuc}——代表$3N$个原子核坐标(N个核)。

x_{nuc}作为原子核组态，可以将波函数ψ_{nuc}近似为三个波函数的乘积: 一个是描述平动的坐标的波函数ψ^{tr}，另一个是描述转动的

坐标的波函数 ψ^{rot}，第三个是描述振动的正则坐标的波函数 ψ^{vib}，也就是

$$\psi_{nuc}=\psi^{tr}\cdot\psi^{rot}\cdot\psi^{vib}$$

于是方程(6－2－1)可以对应于这3类运动分离为3个本征方程，3个本征值 W^{tr}(平动能)，W^{rot}(转动能)和 W^{vib}(振动能)，而分子的总能量是

$$E=W^{tr}+W^{rot}+W^{vib}+W^{eq}$$

其中 W^{eq} 是核保持在平衡位置时分子的能量[方程(6－1－4)的 V 与 W^{eq} 有关]

3个本征方程中我们感兴趣是振动方程，当采用正则坐标时，它具有特别简单的形式，因为这时经典动能和势能没有交叉项(见方程(6－1－17)和(6－1－18)，因此导致与它们对应的量子力学的动能和位能算符也具有简单的形式。故振动方程是:

$$\sum_{i=1}^{3N-6}\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}\psi^{vib}(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N-6})+\frac{8\pi^2}{h^2}(W^{vib}-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}\lambda_iQ_i^2)\psi^{vib}(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N-6})=0 \quad (6-2-2)$$

如应用加和

$$W^{vib}=\sum_{i=1}^{3N-6}W_i$$

代替 W^{vib}，用乘积波函数

$$\psi^{vib}(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N-6})\prod_{i=1}^{3N-6}\psi_i(Q_i)$$

代替 $\psi^{vib}(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N-6})$，而每个波函数是单个振动正则坐标的函数，并用 $\psi^{vib}(Q_1,Q_2,\cdots,Q_{3N-6})$ 通除全式就得到:

$$\sum_{i=1}^{3N-6}\left\{\frac{1}{\psi_i(Q_i)}\frac{d^2\psi_i(Q_i)}{dQ_i^2}+\frac{8\pi^2}{h^2}(W_i-\frac{1}{2}\lambda_iQ_i^2)\right\}=0$$

这个加和的每一项正好是一个正则坐标的函数而与所有其他项无关。因为加和等于零，故每一项必须是零，即

$$\frac{1}{\psi_i(Q_i)}\frac{d^2\psi_i(Q_i)}{dQ_i^2}+\frac{8\pi^2}{h^2}(W_i-\frac{1}{2}\lambda_iQ_i^2)=0$$

$$\frac{d^2\psi_i(Q_i)}{dQ_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}(W_i - \frac{1}{2}\lambda_i Q_i^2)\psi_i(Q_i)=0$$

$$i=1, 2, \cdots, 3N-6 \qquad (6-2-3)$$

方程(6－2－3)与我们熟知的一维谐振子方程是相同的，因而有解

$$\psi_i(Q_i)=N_i\exp(-\frac{1}{2}\alpha_i Q_i^2)H_{ni}(\alpha_i^{\frac{1}{2}}Q_i) \qquad (6-2-4)$$

和

$$W^i=(n_i+\frac{1}{2})h\nu_i$$

式中 N_i 是归一化常数，由 $\int_{-\infty}^{+\infty}\psi_i^2(Q_i)dQ_i=1$ 确定，

$$\alpha_i=\frac{2\pi}{h}\lambda_i^{\frac{1}{2}}=\frac{4\pi^2\nu_i}{h}$$

$$\nu_i=\frac{\lambda^{\frac{1}{2}}}{2\pi}\ (\text{基本频率})$$

$$n_i=0, 1, 2, \cdots \qquad (\text{振动量子数})$$

$H_{ni}(x)=\alpha$ 为厄米正交多项式，即 $H_0(x)=1$，$H_1(x)=2x$，$H_2(x)=4x^2-2$ $H_3(x)=8x^3-12x$ 等等。基本频率 $\nu_i(i=1,2,\cdots,3N-6)$ 与 λ_i 有关，由于 λ_i 是 $\det(B-\lambda E)=0$ 的根，所以 ν_i 与矩阵 B 和分子力常数 B_{ij} 有关。因此非直线型多原子分子的振动能级在谐振子近似中是

$$W^{vib}=\sum_{i=1}^{3N-6}(n_i+\frac{1}{2})h\nu_i \qquad (6-2-6)$$

而相应的振动波函数是

$$\psi^{vib}=\psi n_1 n_2 \cdots n_{3N-6}$$

$$=N\exp(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}\alpha_i Q_i^2)\prod_{i=1}^{3n-6}n_{n_9}(\alpha^{\frac{1}{2}}Q_i) \qquad (6-2-7)$$

且 W^{vib} 和 ψ^{vib} 两者都是由 $3N-6$ 个振动量子数 $n_1, n_2, \cdots, n_{3N-6}$ 表征的。

从方程(6－2－7)可见当 $n_1=n_2=\cdots=n_{3N-6}=0$ 时，得最低能级，即基态，而基态的能量是

$$W_0^{vib}=\sum_{i=1}^{3N-6}\frac{1}{2}h\nu_i \qquad (6-2-8)$$

式中 W_0^{vib} 称之为零点能，基态波函数是

$$\psi_0^{vib}=N\exp(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}\alpha_i Q_i^2) \qquad (6-2-9)$$

式中 N 是归一化系数。

只有一个量子数是1，而其余所有量子数是零的振动能级称为基本能级。在原则上应有 $(3N-6)$ 个这种能级，第 p 个能级 $(n_1=0,\ n_2=0,\cdots,\ n_p=1,\ n_{3N-6}=0)$ 的能量应是

$$W_p^{vib}=\sum_{i\neq p}^{3N-6}\frac{1}{2}h\nu_i+(1+\frac{1}{2})h\nu_p=W_0^{vib}+h\nu_i \qquad (6-2-10)$$

因此在基态和基本能级间的跃迁中产生的吸收辐射或发射辐射的频率是

$$\psi_p^{vib}=\psi_{0,0\cdots p\cdots 0}\ \alpha\psi_0^{vib}H_1(\alpha_p^{\frac{1}{2}}Q_p)\ \alpha\psi_0^{vib}Q_p \qquad (6-2-11)$$

分子的红外光谱和拉曼光谱是受基态和基本能级间的跃迁支配的，但是实际上能观察到的基本频率数目还不到$3N-6$，这是因为：(*a*) 有些 λ_i 值是相同的(致使基本能级简并) (*b*) 选择定则限制了某些跃迁。(*a*) 和 (*b*) 都是由分子的对称性决定的。

§6-3 Γ^0 (或 Γ^{3N}) 表示

分子中的原子核偏离它们的平衡位置的质量加权位移 q_i 可以用来产生该分子所属点群的一个表示。如果经对称操作 R 的作用，核的质量加权位移

$$q_1,\ q_2,\cdots,\ q_{3N}$$

变为

$$q_1',\ q_2',\cdots,\ q_{3N}'$$

那么我们可以根据变换而写出

$$q_i'=\sum_{j=1}^{3N}D_{ij}^0(R)\ q_j,\qquad i=1,\ 2,\cdots,3N \qquad (6-3-1)$$

矩阵 $D^0(R)$形成该点群的一个表示 Γ^0，矩阵 $D^0(R)$ 是酉矩阵，Γ^0是酉表示。(实际上矩阵元是实数，$D^0(R)$ 是正交矩阵)

换而言之，我们可以建立以原子核的平衡位置为原点的质量

加权基向量，并用对称操作作用于这些基向量，因此

$$q_1,\ q_2,\cdots,\ q_{3N}$$

将变为(假定 N 个核中的每一个核均有 3 个基向量)

$$q_1',\ q_2',\cdots,\ q_{3N}'$$

即

$$Rq_i=q_i'=\sum_{j=1}^{3N} D_{ji}^{0}(R)\,q_j \qquad i=1,\ 2,\cdots,3N \tag{6-3-2}$$

同样得到点群的表示 Γ^0。

我们可以把上述表示的基变换到以正则坐标(或正则向量)为基得到与 Γ^0 等价的表示 Γ^n，这里基的变换由方程(6-1-20)

$$Q_i=\sum_{j=1}^{3N} c_{ji}q_j, \qquad i=1,\ 2,\cdots,\ 3N$$

或

$$Q_i=\sum_{j=1}^{3N} c_{ji}\,q_j, \qquad i=1,\ 2,\cdots,\ 3N$$

所定义而和 Γ^0 等价表示的 Γ^n，其矩阵 $D^n(R)$ 由下式求出

$$Q_k'=\sum_{r=1}^{3N} D_{kr}^{n}(R)Q_r \tag{6-3-3}$$

或

$$RQ_k=Q_k'=\sum_{r=1}^{3N} D_{rk}^{n}(R)Q_r \tag{6-3-4}$$

因为这两个表示是等价的，矩阵 $D^n(R)$ 可从矩阵 $D^0(R)$ 经过相似变换而求得，有

$$D^n(R)=C^{-1}D^0(R)C \quad (\text{全体 } R) \tag{6-3-5}$$

因为 C 与 $D^0(R)$ 是正交的，因此 $D^n(R)$ 也是正交的。

举个例子，考虑与3个相同核相联系的3组基向量，这3个核在平衡时，位于等边三角形的3个顶点上(属 D_{3h} 点群)由图 6-3-1 可见:

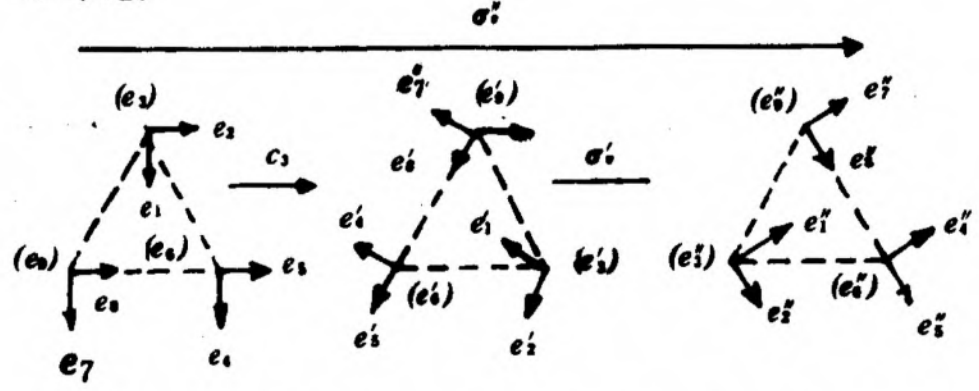


图 6-3-1　对称操作作用于位于对称 3 个脚上的基向量上
(e_3, e_6, e_9 等垂直于纸面，各组基向量不需要平行)

如在 c_3 作用下:

$$
\begin{aligned}
&c_3\, e_1 = e_1' = -e_4/2 - (\sqrt{3}/2)\, e_5 \\
&c_3\, e_2 = e_2' = (\sqrt{3}/2)\, e_4 - e_5/2 \\
&c_3\, e_3 = e_3' = e_6 \\
&c_3\, e_4 = c_4' = -e_7/2 - (\sqrt{3}/2)\, e_8 \\
&c_3\, e_5 = e_5' = (\sqrt{3}/2)\, e_7 - e_8/2 \\
&c_3\, e_6 = e_6' = e_9 \\
&c_3\, e_7 = e_7' = e_1/2 - (\sqrt{3}/2)\, e_2 \\
&c_3\, e_8 = e_8' = (\sqrt{3}/2) e_1 - e_2/2 \\
&c_3\, e_9 = e_9' = e_3
\end{aligned}
$$

因此，我们可以写出

$$
c_3 e_k = e_k' = \sum_{j=1}^{q} D_{jk}\,(c_3) e_j\,, \quad k = 1, 2, \cdots, 9\,.
$$

其矩阵 $D(c_3)$ 为:

$$
D(c_3) = \begin{vmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3/2 & -1/2 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0
\end{vmatrix}
$$

如果对这个构型中的 3 个原子核力常数 B_{ij} 做某些合理的假定并求解下列方程:

$$
\det(B - \lambda E) = 0
$$

$$
\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{3N} (B_{ij} - \lambda_k \delta_{ij})\, c_{ik} = 0 && j = 1, 2, \cdots, 3N \\
&&& k = 1, 2, \cdots, 3N \\
&\sum_{i=1}^{3N} c_{ik}^2 = 1 && k = 1, 2, \cdots, 3N
\end{aligned}
$$

我们可得到

$$Q_1=(-2q_1+q_4+\sqrt{3}\,q_5+q_7-\sqrt{3}\,q_8)/2\sqrt{3} \qquad (\lambda_1=f_1)$$

$$Q_2=(2q_2-\sqrt{3}\,q_4-q_5+\sqrt{3}\,q_7-q_8)/2\sqrt{3} \qquad (\lambda_2=f_2)$$

$$Q_3=(-2q_1+q_4-\sqrt{3}\,q_5+q_7+\sqrt{3}\,q_8)/2\sqrt{3} \qquad (\lambda_3=f_3)$$

$$Q_4=(2q_2+2q_5+2q_8)/2\sqrt{3} \qquad (\lambda_4=0)$$

$$Q_5=(-2q_1-2q_4-2q_7)/2\sqrt{3} \qquad (\lambda_5=0)$$

$$Q_6=(2q_2+\sqrt{3}\,q_4-q_5-\sqrt{3}\,q_7-q_8)/2\sqrt{3} \qquad (\lambda_6=0)$$

$$Q_7=(q_3+q_6+q_9)/\sqrt{3} \qquad (\lambda_7=0)$$

$$Q_8=(2q_3-q_6-q_9)/\sqrt{6} \qquad (\lambda_8=0)$$

$$Q_9=(q_6-q_9)/\sqrt{2} \qquad (\lambda_9=0)$$

其中 f_1 与 f_2 的数值与力常数的具体选择有关，λ_4 到 λ_9 对应于平动和转动，因此

$$C=\frac{1}{2\sqrt{3}}\begin{bmatrix} -2 & 0 & -2 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2\sqrt{2} & 0 \\ 1 & -\sqrt{3} & 1 & 0 & -2 & \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & -1 & -\sqrt{3} & 2 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -\sqrt{2} & \sqrt{6} \\ 1 & \sqrt{3} & 1 & 0 & -2 & -\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} & -1 & \sqrt{3} & 2 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -\sqrt{2} & -\sqrt{6} \end{bmatrix}$$

而且 C 矩阵是正交矩阵，故 $C^{-1}=C$，现在我们可从下列变换计算 $D''(c_3)$

$$D''(c_3)=C^{-1}D^0(c_3)C=C'D^0(c_3)C$$

明显可见，$D''(c_3)$ 是分块形式，并且相同的分块形式出现在点群的其他所有对称操作矩阵表示中，所以表示 Γ^0 借助变换到正则

$$D''(C_3)=\begin{bmatrix}
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2\\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & -1/2
\end{bmatrix}$$

则坐标基而被约化了。这样的约化总会存在，这种约化今后经常出现，这正是下一节要讨论的问题。不用说，对于所有的 R, Γ^0 和 Γ^n 具有相同的特征标，即 $x^0(R)=x^n(R)$。

我们或许注意到矩阵 C 一旦确定，就能借助 (6－1－12) 式而得出某个正则方式的图形，这种图描绘正则振动过程中瞬间每个核的位移用箭头表示，箭头之长度与位移成比例，图 6－3－2 绘出这个体系的 9 个正则振动方式

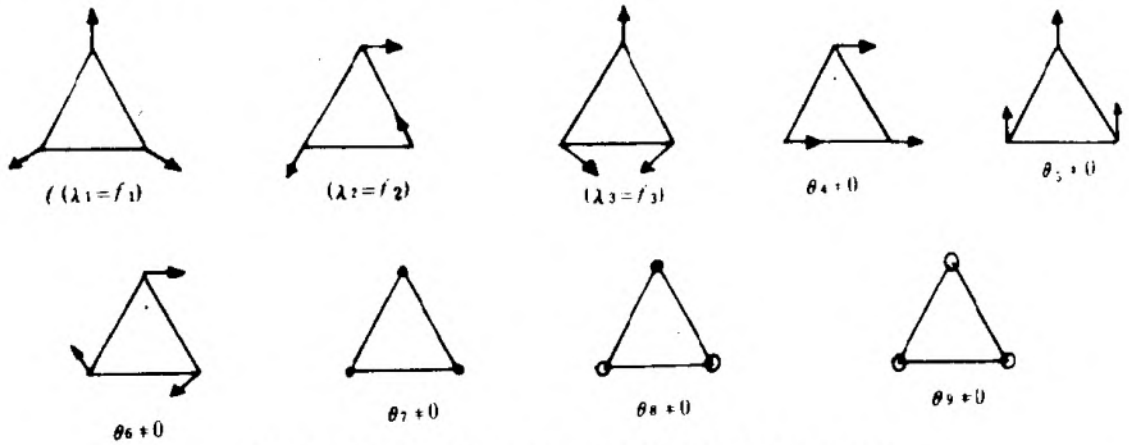


图 6－3－2　9 个正则方式中原子核的位移

从图中可以看出除 θ_1, θ_2, θ_3 为正则振动方式外，θ_4, θ_5, θ_7 为沿 x, y, z 方向的平动方式，θ_6, θ_8, θ_9 则是按 x, y, z 方向的轴的转动方式。

§6－4 Γ^0的约化

上述例子并非个别的，将坐标(或基向量)从 q 变换到 Q，能约化表示 Γ^0 的事实是普遍成立的。如前所述，在方程(6－1－15)的解中，相同的 λ 值可不止一次地出现(实际上我们已确知 $\lambda=0$ 会出现6次)，所以我们考虑，今有 M 个不同的 λ 值：λ_1，λ_2，…，λ_M，并把与同一 λ 值相联系的那些正则坐标归成一组，按如下方式标明下脚标：

$$
\begin{array}{llll}
Q_{1(1)} & Q_{1(2)} \cdots & Q_{1(n1)} : & \lambda_1 \\
Q_{2(1)} & Q_{2(2)} \cdots & Q_{2(n2)} : & \lambda_2 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
Q_{\nu(1)} & Q_{\nu(2)} \cdots & Q_{\nu(n\nu)} : & \lambda_\nu \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
Q_{M(1)} & Q_{M(2)} \cdots & Q_{M(nM)} : & \lambda_M
\end{array}
$$

其中 n_ν 是与 λ_ν 相联系的正则坐标数目，或是方程(6－1－15)的解中 λ_ν 出现的次数。于是我们可用

$$V=\frac{1}{2}\sum_{\rho}^{m}\sum_{m=1}^{n\rho}\lambda_\rho Q_{\rho(m)}^2 \qquad (6-4-1)$$

代替方程(6－1－18)，用

$$Q'_{\mu(i)}=\sum_{\nu=1}^{M}\sum_{j=1}^{n\nu}D^{n}_{\mu(i)\nu(j)}(R)\ Q_{\nu(j)} \qquad (6-4-2)$$

代替方程(6－3－3)，且如果 $\mu\neq\nu$，我们可证明

$$D^{n}_{\mu(i)\nu(j)}(R)=0 \quad (\text{对全部 } R) \qquad (6-4-3)$$

方程(6－4－3)的含义是：$D^n(R)$ 是方块形式，其中每个 $n_\nu\times n_\nu$ 的方块相应于 n_ν 个相等的 λ 值，也就是每个方块相当于一组简并的正则坐标。

方程(6－4－3)可证明如下：以 Q 代表一组正则坐标，它们表示某一般核组态 X_{nuc} 中相对于平衡位置的核位移，相仿地，以 Q' 代替经 R 变换转移到别的(然而是等同的)核后的位移。因

此，经过 R 变换之后核之间的相对位置不变，又因 V 只是这些相对位置的函数(见方程(6－1－7)的下脚标)，我们必然有 $V_{(Q)}=V_{(Q')}$，现有

$$V_{(Q')}=\frac{1}{2}\sum_{\rho=1}^{M}\sum_{m=1}^{n_\rho}\lambda_\rho Q^2_{\rho(m)}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\rho=1}^{M}\sum_{m=1}^{m_\rho}\lambda_\rho\left\{\sum_{\sigma=1}^{M}\sum_{k=1}^{n_\sigma}D^n_{\rho(m)\,\sigma(k)}(R)\;Q_{\sigma(k)}\right\}\cdot$$

$$\left\{\sum_{\nu=1}^{m}\sum_{j=1}^{n_\nu}D^n_{\rho(m)\nu(j)}(R)\;Q_{\nu(j)}\right\}$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{\rho=1}^{M}\sum_{m=1}^{n_\rho}\sum_{\sigma=1}^{m}\sum_{k=1}^{n_\sigma}\sum_{\nu=1}^{M}\sum_{j=1}^{n_\nu}\lambda_\rho D^n_{\rho(m)\,\sigma(k)}(R)\;D^n_{\rho(m)\nu(j)}\cdot$$

$$(R)Q_{\sigma(k)}Q_{\nu(j)}$$

和

$$V_{(Q)}=\frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{M}\sum_{j=1}^{n_\nu}\lambda_\nu Q^2_{\nu(j)}$$

因此比较各项可得

$$\sum_{\rho=1}^{M}\sum_{m=1}^{n_\rho}\lambda_\rho D^n_{\rho(m)\alpha(k)}(R)D^n_{\rho(m)\nu(j)}(R)$$

$$=\lambda_\nu\delta_{\nu\sigma}\delta_{jk}\qquad(6-4-4)$$

因为 $D^n(R)$ 是正交矩阵：

$$\sum_{\sigma=1}^{M}\sum_{k=1}^{n_\sigma}D^n_{\rho(m)\sigma(k)}(R)D^n_{\mu(i)\sigma(k)}(R)$$

$$=\sum_{\sigma=1}^{M}\sum_{k=1}^{n_\sigma}D^n_{\rho(m)\sigma(k)}(R)\left\{D_n(R)\right\}^{-1}_{\sigma(k)\,\mu(j)}$$

$$=\delta_{\rho\mu}\delta_{mi}$$

用 $D^n_{\mu(i)\sigma(k)}(R)$ 乘方程(6－4－4)两边并对σ和k求和，我们得到：

$$\sum_{\rho=1}^{m}\sum_{m=1}^{n_\rho}\lambda_\rho D^n_{\rho(m)\nu(j)}(R)\delta_{\rho\mu}\delta_{mi}$$

$$=\sum_{\sigma=1}^{M}\sum_{k=1}^{n_\sigma}\lambda_\nu D^n_{\mu(i)\sigma(k)}(R)\delta_{\nu\sigma}\delta_{jk}$$

或

$$\lambda_\mu D^n_{\mu(i)\nu(j)}(R)=\lambda_\nu D^n_{\mu(i)\nu(j)}(R)$$

所以，如果$\mu\neq\nu$，因而$\lambda_\mu\neq\lambda_\nu$，则

$$D^n_{\mu(i)\nu(j)}(R)=0$$

这就证明了方程(6－4－3)成立，因此

$$C^{-1}D^{0}(R)C=D^{n}(R)=\begin{bmatrix} D^{1}(R) & [0] & [0] & \cdots \\ [0] & D^{2}(R) & [0] & \cdots \\ [0] & [0] & D^{3}(R) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

对于所有的 R，都是相同的方块形式，其中 $D^{\nu}(R)$ 是与 λ_{ν} 相关联的 $n_{\nu}\times n_{\nu}$ 维矩阵，这个矩阵在表示 Γ^{ν} 中代表操作 R。[0] 是一个全部元素为零的矩阵列。在下节将提及 $D^{\nu}(R)$ 可以假定是有关点群的不可约表示。

前面所举的例子，即三个相同的核在平衡位置时，处在等边三角形三个顶点的体系，属于 D_{3h} 点群，方程(6－3－6)可写为:

$$D^{n}(C_3)=\begin{bmatrix} D^{A_1'}_{(c_3)} & [0] & [0] & [0] & [0] & [0] \\ [0] & D^{E'}_{(c_3)} & [0] & [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & D^{E'}_{(c_3)} & [0] & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] & D^{A_2'}_{(c_3)} & [0] & [0] \\ [0] & [0] & [0] & [0] & D^{A''}_{(c_3)} & [0] \\ [0] & [0] & [0] & [0] & [0] & D^{E''}_{(c_3)} \end{bmatrix}$$

该点群其他操作也有相似的方程。所以 Q_1 形成 Γ^{A_1} 表示的基，且是一个振动正则坐标；Q_2 和 Q_3 共同形成 Γ^{E} 表示的基，它们也是振动正则坐标；其余的相应于 $\lambda=0$，它们是平动正则坐标或转动正则坐标，其中 Q_4 和 Q_5 属于 $\Gamma^{E'}$ 表示，Q_6 属于 $\Gamma^{A_2'}$ 表示，Q_7 属于 $\Gamma^{A_2''}$ 表示，Q_8 和 Q_9 属于 $\Gamma^{E''}$ 表示。可见，我们已经将体系的九个正则坐标分属于点群相应的不可约表示了。

§6－5　正则坐标的分类

现在我们能确定不同的正则坐标所属的不可约表示了。根据这些知识，就能找出哪些基本频率是红外或拉曼活性的。Γ^{0} (与 Γ^{n} 等价)的约化可给出:

$$\Gamma^{0}(\equiv\Gamma^{n})=\Gamma^{1}\oplus\Gamma^{2}\oplus\cdots\oplus\Gamma^{m-1}\oplus\Gamma^{t,r}=\Gamma^{V}\oplus\Gamma^{t,r}$$

式中$\Gamma^{t,r}$相应于平移和转动正则坐标的表示($\lambda=0$)，而Γ^{V}相应于振动正则坐标的表示。当然，在上述Γ表示的序列中，有些表示可能是相同的，即使相应的正则坐标对应于不同的λ值。没有理由认为不会有一组以上的正则坐标属于同一个表示。如前所述，我们仍然假定Γ^{1}, Γ^{2}, …, Γ^{M-1}是不可约表示，也就是我们不考虑可能出现的偶然简并度(不是因为对称性而是因为存在力常数B_{ij}的偶然组合而使λ值相等的情况)，另一方面，$\Gamma^{t,r}$应是可约化的，由特征标$x^{0}(R)$, $x^{t,r}$应用公式

$$x^{V}(R)=x^{0}(R)-x^{t,r}(R)$$

可以求出$x^{V}(R)$，并且由标准的分解式(4-6-4)，我们可以求出不同的基本能级数目和它们的简并度。不可约表示Γ^{V}是由$Q_{V(i)}$ ($i=1, 2, \cdots, n_{v}$)产生，称为坐标$Q_{V(i)}$($i=1, 2, \cdots, n_{V}$)的对称类。它确定振动选择定则。

Γ^{0}的特征标可以用如下一个简单式子求出

$$x^{0}(R)=\sum_{i=1}^{3N} D_{ii}^{\circ}(R)$$

首先，只有未被对称操作R移动的核才对$D^{0}(R)$的对角元素有贡献。我们已知在三维空间中操作的矩阵表示为:

$$D(c_{n})=\begin{bmatrix}\cos\theta & \sin\theta & 0\\ -\sin\theta & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$D(\sigma_{xy})=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix},\quad D(i)=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$$

$$D(s_{n})=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\cos\theta & \sin\theta & 0\\ -\sin\theta & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos\theta & \sin\theta & 0\\ -\sin\theta & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$$

我们就有：每一个不动的原子核对特征标的贡献是:

R	E	$c(\theta)$	σ	$s(\theta)$	i
$x(R)$	3	$1+2\cos\theta$	1	$-1+2\cos\theta$	-3

因为$E=c(2\pi)$，$\sigma=s(2\pi)$和$i=s(\pi)$，我们可以更进一步缩写为：

$$x^{\circ}(R)=n_R x(R) \qquad (6-5-1)$$

$x(R)=1+2\cos\theta$，　　对 $R=c(\theta)$

$x(R)=-1+2\cos\theta$，　　对 $R=s(\theta)$

$n_R=$ 在 R 的操作下不动的原子核数目。

确定$\Gamma^{t,r}$的特征标亦有简单方法：对于非直线型分子，具有3个平动正则坐标和3个转动正则坐标，我们可以写为$\Gamma^{t,r}=\Gamma^{t}\oplus\Gamma^{r}$。平移运动相应于分子在任意方向上的位移。可以用一个向量表示质量中心的位移来描述，设这个向量为

$$xe_1+ye_3+ze_3$$

其中，x，y，z是笛卡儿坐标，前面我们证明，对称操作会变换这个向量为

$$x'e_1+y'e_2+z'e_3$$

此处x'，y'，z'是x，y，z的某种线性组合。3个平移坐标所产生的表示与实际空间中位置向量产生的表示完全相同。我们可以得出结论：坐标x，y和z的集合形成点群三维表示的基，我们称这表示为Γ^{t}，而$x^{t}(R)$将与(6－5－1)给出的$x(R)$相同。x，y，z所属的不可约表示通常给出在特征表中。但是要注意，在特征标表中“x，y”和“(x,y)”具有不同的含义，没有圆括号的是指出x形成一维不可约表示的基，y与x一样形成相同不可约表示的基。加了圆括号则表明x和y一起共同形成二维不可约表示的基。

我们还应找出转动的对称种类，遵照Levine的处理，分子的任何刚性转动是以不同角度绕三个平移轴x,y和z的旋转。我们用沿x轴指向的是一个向量Rx表示绕x轴的旋转。Rx的长度正比于旋转的角度，它的方向是当右手的四个手指弯曲成旋转方向时，大拇指所指的方向。任何对称操作施于旋转的核位移向量上的效果确定了该操作施于Rx上的效果。

例如：绕z轴的c_2旋转使绕x轴旋转的位移向量变成它们的负值，使这个旋转方向倒过来了。因此，按照旋转方向规定的Rx的方向也反过来了。在yz平面上的反映σ_{yz}对绕x轴旋转的位移

向量无效应。因此 R_x 对于 σ_{yz} 的反映是不变的。这样 σ_{yz} 对 Rx 的效果不同于 σ_{yz} 对沿 x 轴方向表示平移向量的效果，对于后者，经 σ_{yz} 平面反映后改变其符号(见图 6－5－1)，像 R_x 一样的向量称为轴向量，或赝向量。对称操作把表示分子绕 x，y 和 z 轴旋转的三个轴向量的每一个变成它们彼此的线性组合，因而产生了相

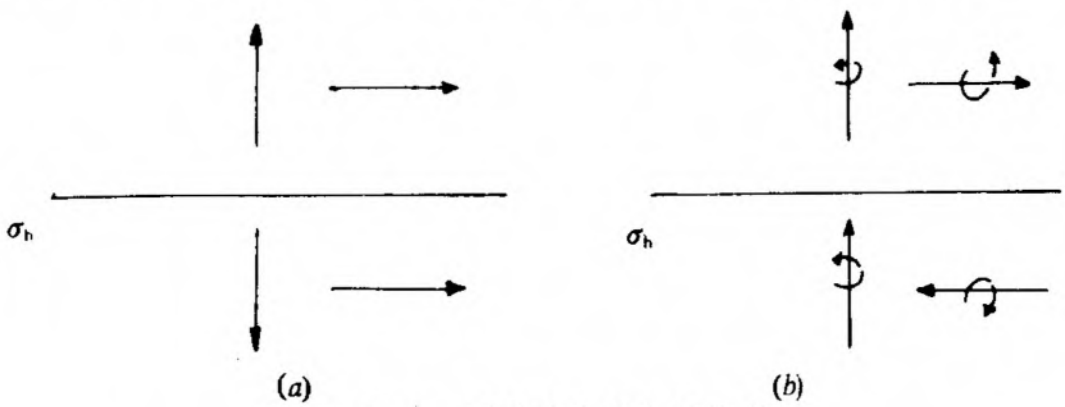


图 6－5－1　反映对各种矢量的作用

(a) 表示平动的极矢量　(b) 表示转动的轴向矢量。在 (b) 中，核的转动方式位移矢量的方向用曲线标记，决定轴向矢量的方向

应分子转动模式的表示 Γ'。

Γ' 的特征标与 Γ^t 的特征有联系。首先讨论绕某个轴而不一定是 x 轴的旋转 $c(\theta)$ 对于 R_x 的效应。正如上面所述，这个旋转会移动位移向量，于是 R_x 变换至 R_x'，其中 R_x' 是由直接应用旋转 $c(\theta)$ 作用于 R_x 所得出的向量。因此，对真轴旋转而言，描述 R_x，R_y，R_z 如何变换的矩阵就是描述普通位置向量如何沿 x，y 和 z 轴的这些矩阵，所以表示 Γ' 中相应于任何旋转 $c(\theta)$ 的矩阵与 Γ^t 中相应于 $c(\theta)$ 的矩阵相同，对于真轴旋转的特征标 Γ' 和 Γ^t 是相同的。

考虑 $s(\theta)$ 操作对 R_x 的效应，有

$$s(\theta)=\sigma c(\theta)$$

$c(\theta)$ 部分作用于 R_x 的效应与作用于沿 x 轴的平移向量的效应相同，但是反映操作对 R_x 的效应与它对沿 x 轴的平移向量的效应是相反的，因而描述 $s(\theta)$ 对旋转向量的效应的矩阵是描述 $s(\theta)$ 对平移向量的效应的矩阵的负值。Γ' 中任何 $s(\theta)$ 的特征标是它在 Γ^t 中特征标的负值。

总结起来，我们有:

$$x^{t}\{c(\theta)\}=x^{t}\{c(\theta)\}$$

$$x^{r}\{c(\theta)\}=-x^{t}\{c(\theta)\}$$

$$x^{t,r}(R)=2(1+2\cos\theta) \qquad \text{若 } R=c(\theta)$$

$$x^{t,r}(R)=0 \qquad \text{若 } R=s(\theta)$$

再来看等边三角形的例子，利用上面的规则与第四章中的对称操作的矩阵表示，可得出表 6－5－1 的数值。

表6－5－1　D_{3h} 点群中 Γ° 表示的特征标

D_{3h}	E	$2c_3$	$3c_2$	σ_h	$2s_3$	$3\sigma_v$
$x^{\circ}(c_i)$	9	0	−1	3	0	1
$x^{t}(c_i)$	3	0	−1	1	−2	1
$x^{r}(c_i)$	3	0	−1	−1	2	−1
$x^{v}(c_i)$	3	0	1	3	0	1

应用上表和表示的分解规则：我们有

$$a_i=\frac{1}{h}\sum_{R}x^{0}(R)x^{i}(R)^{*}=\frac{1}{h}\sum_{i=1}^{k}n_k\,x^{0}(c_i)x^{i}(c_i)^{*}$$

于是得到:

$$\Gamma^{t}=E'\oplus A_2''$$

$$\Gamma^{r}=A_1'\oplus E''$$

和

$$\Gamma^{v}=A_1\oplus E'$$

R_x，R_y，R_z 所属的不可约表示一般在特征标表中给出。在这里我们举几个正则坐标分类的例子，我们首先来看 H_2O, CO_3^{2-} 和 CH_4。

(1) H_2O：H_2O 分子属 C_{2v} 点群，其特征标表如下:

表 6－5－2　C_{2v} 的特征标表　　σ_v(分子平面)

C_{2v}	E	c_2	$\sigma_v(xz)$	σ_v
A_1　Z	1	1	1	1
A_2　R_Z	1	1	−1	−1
B_1　x_j Ry	1	−1	1	−1
B_2　y_j Rz	1	−1	−1	1
$x^{\circ}(c_i)-H_2O$	9	−1	1	3

其中 $x^0(c_i)$是Γ^0表示的特征标，它是这样求得的：先求出各对称操作作用下不动核的数目为：

R	E	c_2	σ_v	σ_v'
n_R	3	1	1	3

应用(6－5－1)式得到 H_2O 的Γ^0的特征标写于(6－5－2)表中下栏。由这些特征标，我们可以将Γ^0进行约化。

$$\Gamma^0 = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$$

我们从特征标表中可以直接得到Γ^t的约化表示

$$\Gamma^t = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

同样可以直接得到Γ^r为：

$$\Gamma^r = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

由此，从Γ^0中减去Γ^t和Γ^r，得到

$$\Gamma^v = 2A_1 \oplus B_2$$

因此水分子有三个不同的(具有不同的 λ 和 ν)非简并的振动正则模式，其对称类是Γ^{A_1}(2 个) 和Γ^{B_2}(1 个)

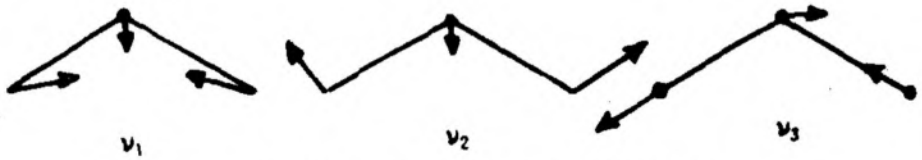


图 6－5－2　水分子的正则振动方式

(ν_3 中 H 原子沿 OH 键的方向振动，振动不产生转动角动量．ν_1 中 H 原子不与 OH 键一致．为清晰起见，H 原子相对于氧原子的振动幅被夸大了．)

(2) CO_3^{2-}

CO_3^{2-} 离子属于 D_{3h} 点群，表 6－5－3 列出了 D_{3h} 的特征标，表的下方是Γ^0的特征标。

表 6－5－3　D_{3h} 点群的特征标

D_{3h}	E	$2c_3$	$3c_2$	σ_h	$2s_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2' R_z	1	1	−1	1	1	−1
$E'(x, y)$	2	−1	0	2	−1	0
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1
A_2'' Z	1	1	−1	−1	−1	1
$E''(R_x, R_y)$	2	−1	0	−2	1	0
$x^0(c_i)$−CO_3^{2-}	12	0	−2	4	−2	2

由这些特征标，我们得到

$$\Gamma^0 = A_1' \oplus A_2' \oplus 3E' \oplus 2A_2'' \oplus E''$$

由特征标表直接可知：

$$\Gamma^t = E' \oplus A_2''$$

$$\Gamma^r = A_2' \oplus E''$$

因此

$$\Gamma^v = A_1' \oplus 2E' \oplus A_2''$$

即有两个不同的非简并振动方式，分别属于对称类 $\Gamma^{A_1'}$ 和 $\Gamma^{A_2'}$；有两个二重简并振动方式，属于相同对称类 $\Gamma^{E'}$。

(3) CH_4 分子

CH_4 分子属于 T_d 点群，表 6－5－4 列出了 T_d 的特征标，表的下方是 Γ^0 的特征标

表 6－5－4　　T_d 点群的特征标表

T_d	E	$8c_3$	$3c_2$	$6s_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
E	2	−1	2	0	0
$T_1(R_x, R_y, R_z)$	3	0	−1	1	−1
$T_2\ (x, y, z)$	3	0	−1	−1	1
$x°\ (c_i)$−CH_4	15	0	−1	−1	3

由这些特征标可得出

$$\Gamma^0 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

经考察特征得到

$$\Gamma^t = T_2$$

和

$$\Gamma^r = T_1$$

因此

$$\Gamma^v = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$$

这 9 个振动简正坐标可以分类如下：一个坐标导致 Γ^{A_1} 表示，两个坐标是二重简并，并且坐标导致 Γ^E 表示的生成，三个坐标是三重简并的，导致 Γ^{T_2}，还有三个坐标导致相同表示 Γ^{T_2} 的生成，但具有与前者不同的 λ(或 ν) 值。

(4) 线型分子的正则坐标

前面已经述及，线型分子属于对称性比较特殊的分子，可分为两类：如为不对称线型分子，则属于 $C_{\infty v}$ 点群，若是对称的，就属于 $D_{\infty h}$ 点群。我们只限于叙述其结果：线型分子有两类正则坐标：一类是轴向的，原子核沿分子轴向位移；另一类是横向的，原子核作垂直于分子轴的位移。

对于非对称线型分子，有 $N-1$ 个非简并振动正则坐标属于对称类 Σ^+（见 $C_{\infty v}$ 的特征标表），属于轴向型的；而有 $(N-2)$ 对双重简并的振动正则坐标，每对属于 π 对称类，且是横向型的。

对于一个对称的线型分子，若具有偶数个核，则有 $N/2$ 个振动正则坐标属于 Σ_g^+，$N/2$ 个属于 Σ_u^+（二者均为轴向型），而有 $\frac{N}{2}-1$ 对属于 πg，$\frac{N}{2}-1$ 对属于 πu（这些是横向型）。若有奇数个核，则有 $(N-1)/2$ 个振动正则坐标属于 Σ_g^+，$(N-1)/2$ 个属于 Σ_u^+（这些是横向型），而有 $(N-3)/2$ 对属于 πg，$(N-3)/2$ 对属于 πu（这些是横向型的）。

§6-6 振动能级分类

所谓振动能级分类，就是找出体系给定能级的振动波函数属于分子点群的不可约表示。

让我们首先考虑振动基态，相应的波函数（依据 6-2-9）可写为：

$$\psi_0^{Vib}=N\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}\alpha_i Q_i^2\right)$$

将它按 §6-4 形式就可写成：

$$\psi_0^{Vib}=N\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{\rho=1}^{M-1}\alpha_\rho\sum_{m=1}^{n\rho}Q_{p(m)}^2\right) \qquad (6-6-1)$$

式中 $$\alpha_p=\frac{2\pi}{h}\lambda_p^{\frac{1}{2}}=\frac{4\pi^2}{h}\nu_p$$

在对称操作 R 的作用下，正则坐标 $Q_{p(k)}$ 变换成 $Q'_{p(k)}$，它是 $Q_{p(1)}$，…，$Q_{p(n\rho)}$ 的线性组合。由于坐标 $Q_{p(1)}$，…，$Q_{p(np)}$ 构成第 p 个不可

约表示的基，则有

$$RQ_{p(k)}=\sum_{m=1}^{n_p} D^{p}_{k\,m}(R)Q_{p(m)}=Q'_{p(k)}$$

$$Q'_{p(k)}=\sum_{m=1}^{n_p} D^{p}_{k\,m}(R)Q_{p(m)} \qquad (6-6-2)$$

此式是方程(6－3－3)的“约化形式”，其中 $D^p(R)$ 是分子所属点群的第 p 个不可约表示中对称操作 R 的矩阵。因为 $D^n(R)$ 是正交的，各个方块例如 $D^p(R)$ 也必须是正交的。因此

$$Q_{p(m)}=\sum_{k=1}^{n_p} D^{p}_{k\,m}(R)Q'_{p(k)} \qquad (6-6-3)$$

如果以方程(6－6－3)代入方程(6－6－1)，则可得到

$$\psi_0^{Vib}(Q)=N\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{M-1}\alpha_p\sum_{m=1}^{n_p}\sum_{j=1}^{n_p}\sum_{k=1}^{n_p}D_{j\,m}^{p}(R)Q'_{p(j)}Q'_{p(k)}\right) \qquad (6-6-4)$$

波函数 $\psi_0^{Vib}(Q)$ 中的 Q 指明应用对称操作 R 前该波函数的正则坐标值。因为 $D^p(R)$ 是正交的，故

$$\sum_{m=1}^{n_p} D_{j\,m}^{p}(R)D_{k\,m}^{p}(R)=\delta_{jk}$$

(6－6－4)式可写为:

$$\psi_0^{Vib}(Q)=N\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{M-1}\alpha_p\sum_{j=1}^{n_p}\sum_{k=1}^{n_p}\delta_{jk}Q'_{p(j)}Q'_{p(k)}\right)$$

$$=N\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{M-1}\alpha_p\sum_{k=1}^{n_p}Q'^{2}_{p(k)}\right)=\psi_0^{Vib}(Q') \qquad (6-6-5)$$

若我们将对称操作 R 作用于 $\psi_0^{Vib}(Q')$ 就有

$$R\psi_0^{Vib}(Q)'=\psi_0^{Vib}(Q)$$

由方程 (6－6－5) 就有

$$R\psi_0^{Vib}(Q)'=\psi_0^{Vib}(Q)'$$

或

$$R\psi_0^{Vib}(Q)=\psi_0^{Vib}(Q) \qquad (对全体\ R)$$

从而 ψ_0^{Vib} 生成点群的恒等不可约表示 Γ^1，我们说基态的振动波函数是全对称的。

基本振动能级位于比基态高能量 $h\nu_p$ 处，每个能级有一定的频率 ν_p 与之相联系，从而有一定的 λ 值 λ_p，每个 λ_p 值有 n_p 个简正坐标 $Q_{p(m)}$($m=1, 2, \cdots, n_p$) 与之相联系。与这些简正坐标中

每一个匹配，就有振动波函数 ψ^{p}_{m}，从(6－2－11)式看，它正比于 $\psi^{Vib}_{0} Q_{p(m)}$，因此基本能级有 n_p 重简并，即是有 n_p 个能量相同的波函数。

如果我们写出这些简并波函数为:

$$\psi^{p}_{m}(Q)=N\psi^{Vib}_{0}(Q)\,Q_{p(m)} \qquad (m=1,\ 2,\cdots,\ n_p)$$

其中 N 是归一化常数，把(6－6－3)和(6－6－5)代入得

$$\psi^{p}_{m}(Q)=N\psi^{Vib}_{0}(Q)'\sum_{k=1}^{n_p} D^{p}_{km}(R)Q'_{p(k)}=\sum_{k=1}^{n_p} D^{p}_{km}(R)\psi^{p}_{k}(Q')$$

因此

$$R\psi^{p}_{m}(Q')=\psi^{p}_{m}(Q)=\sum_{k=1}^{n_p} D_{k}{}^{p}_{m}(R)\,\psi^{p}_{k}(Q')$$

和

$$R\psi^{p}_{m}=\sum_{k=1}^{n_p} D^{p}_{km}(R)\psi^{p}_{k}$$

故波函数 $\psi^{p}_{m}(m=1,\ 2,\cdots,\ n_p)$ 形成了不可约表示 Γ^{p} 的基。与基本频率 ν_p 相关联的正则坐标 $Q_{p(1)}$，$\cdots$，$Q_{p(n_p)}$ 属于此不可约表示 Γ^{p}。

这个结果是很有用的，它不仅引出振动光谱的选择定则，还能像电子波函数那样，由特征标表预见任何特定分子的基本振动波函数的简并度和对称性质。

§6－7 红外光谱

如果入射辐射以等于基本频率中的一个频率射入分子，就可能产生从基态到合适的基本能级的跃迁，这些正常的频率通常出现在红外光谱区域，但是出现这样的跃迁的几率取决于分子的电偶极矩(为核坐标的函数)与基态波函数以及基本能级波函数之间的关系。

考虑一组互相垂直的坐标轴系(由向量 e_1, e_2, e_3 规定)它们的原点取在分子中的一点上，该点对于分子点群的全部对称操作保持不动，让我们把任何核的位置参照一组与 e_1, e_2, e_3 平行的轴，它们的原点在核的平衡位置上。分子的电偶极矩是一个向量，在垂直轴的坐标系中有三个分量即 μ_1, μ_2, μ_3，当核和电子由某位移 x 所描述时，电偶极矩亦是这个位移 x 的函数，有

$$\mu_1(x)\,e_1+\mu_2\,(x)\,e_2+\mu_3\,(x)\,e_3$$

式中 $$\mu_k(x)=\sum_{p=1}^{n} x_k^p\,e^p。$$

x_k^p是第p个核在e_k方向上的坐标，e^p是第p个核上的有效核电荷。

从量子力学知：在ψ_n和ψ_m描述的状态之间，电偶极矩诱导跃迁的几率正比于

$$\sum_{k=1}^{3}\left(\int\psi_n^*\,\mu_k\,\psi_m d\tau\right)^2$$

式中积分遍及核坐标的整个区域。因此若对全部m值$(m=1, 2, \cdots, n_p)$和全部k值$(k=1, 2$和$3)$

$$\int\psi_0^{Vib*}\mu_k\psi_m^p\,d\tau=0$$

则振动基态到p个基本能级跃迁是禁阻的(跃迁几率为0)。向量e_1, e_2, e_3产生与平移简正坐标相同的表示Γ^t，所以

$$Re_j=\sum_{j=1}^{3} D_{j\,i}^t\,(R)e_j$$

容易证明

$$R\mu_k=\sum_{i=1}^{3} D_{i\,k}^t(R)\mu_i \qquad (k=1, 2, 3)$$

因此$\mu_k(x)$形成Γ^t表示的基。e_1, e_2和e_3轴将有某种选择以约化Γ^t成为它所含的不可约表示，这个选择与平移轴约化Γ^t相同。所以μ_1属于与x相同的不可约表示，这些可以查阅合适的特征标表而求出。

因为ψ^{Vib}属于不可约表示Γ^1，而ψ_m^p属于不可约表示Γ^p，而§5－4的定理5.6要求

$$\int\psi_0^{Vib*}\mu_k\psi_m^p\,d\tau=0$$

除非Γ^p与μ_k所属不可约表示相同。因此我们可以得到由基态到基本能级跃迁的选择定则：只有当Γ^p的对称类与包含于Γ^t中的一个不可约表示相同，ν_p才是红外活性的。

另外还有一个不那么普通的选择定则(只限于谐振子近似)是：

如果$\partial \mu_k / \partial Q_m^p$(对于平衡的核组态计算)等于零。亦即，如果偶极矩对正则坐标Q_m^p不存在线性相关关系，则$\int \psi_0^{Vib*} \mu_k \psi_m^p d\tau$等于零。

这个选择定则可通过$\mu_k(x)$按正则坐标$Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N-6}$作泰勒级数展开来求得：

$$\mu_k = \mu_k^\circ + \left(\sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial \mu_k}{\partial Q_L} \right)^0 Q_L + \cdots \qquad (k=1, 2, 3)$$

式中上指标"0"表示平衡组态的计算值。如果振动波函数写为$\prod_{i=1}^{3N-6} \psi_i(n_i Q_i)$，式中$n_i$为第$i$个振动量子数，则基态波函数是

$$\psi_0^{Vib} = \prod_{i=1}^{3N-6} \psi_i(0, Q_i)$$

在激发态中只有一个振动量子数不为0，它有波函数是

$$\psi_m = \left\{ \prod_{i \neq m}^{3N-6} \psi_i(0, Q_i) \right\} \psi_m(n_m, Q_m)$$

由于

$$\int \psi_i(j, Q_i)^* \psi_i(k, Q_i) dQ_i = \delta_{ik}$$

而谐振子波函数是正交归一的，故可以得到

$$\int \psi_0^{Vib*} \mu_k \psi_m d\tau$$

$$= \mu_k^0 \left\{ \prod_{i \neq m}^{3N-6} \int \psi_i(0, Q_i)^* \psi_i(0, Q_i) dQ_i \right\} \int \psi_m(0, Q_m)^* \psi_m(n_m,$$

$$Q_m) dQ_m + \sum_{i \neq m}^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_L} \right)^0 \left\{ \prod_{i \neq m, L}^{3N-6} \int \psi_i(0, Q_i)^* \psi_i(0, Q_i) dQ_i \right\}$$

$$\times \int \psi_L(0, Q_L)^* Q_L \psi_L(0, Q_L) dQ_L \int \psi_m(0, Q_m)^* \psi_m(n_m, Q_m) dQ_m$$

$$+ \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_m} \right)^0 \left\{ \prod_{i \neq m,}^{3N-6} \int \psi_i(0, Q_i)^* \psi_i(0, Q_i) dQ_i \right\} \int \psi_m(0, Q_m)^* Q_m \psi_m$$

$$(n_m, Q_m) dQ_m + \text{高级项}$$

从上式来看，如果$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial Q_m} \right)^0 = 0$，则从基态到该激发态的几率是0，也就是说，要有跃迁发生，偶极矩必须随正则坐标Q_m作线性变化。

$\psi_m(0, Q_m) Q_m$与$\psi_m(1, Q_m)$成正比，和函数$\psi_m(n_m, Q_m)$是正交

的，显然，除 $n_m=1$ 外，

$$\int \psi_m(0,\ Q_m)^* Q_m \psi_m(n_m,\ Q_m)\, dQ_m = 0$$

因此只有从基态到基本能级的跃迁是允许的。这个只在我们所做的近似中是严格正确的，实际上跃迁到泛音能级 ($n_m \neq 1$) 也是发生的 (见 §6－9)。

还有，对于从基态跃迁到激发态，激发态有一个以上的振动量子数不为零，这个跃迁是禁阻的，即是如果在激发态中 $n_1 \neq 0$ 和 $n_2 \neq 0$，则积分

$$\int \psi_1(0,\ Q_1)^* \psi_1(n_1,\ Q_1) dQ_1 \text{ 和} \int \psi_2(0,\ Q_2)^* \psi_2(n_2,\ Q_2) dQ_2$$

的任一个或两个将在方程 (6－9－1) 的每一项中出现，从而该跃迁几率为 0。这个选择定则也只有在谐振子近似中才是严格正确的。而所谓组合能级跃迁在实际中确是能发生的 (见 §6－10)。

§6－8　拉曼光谱

当辐射频率 ν 的入射线射到分子上，有些辐射被散射，在这种散射中，不但有频率 ν 而且有频率 $\nu+\nu_p$，其中 ν_p 是基本频率，这种散射称为拉曼效应，当基本频率出现在拉曼光谱中就称为拉曼活性。

入射辐射有电向量 E，它可以分解成 3 个分量，表示为:

$$E = E_1 e_1 + E_2 e_2 + E_3 e_3 = \sum_{i=1}^{3} E_i e_i$$

电向量 E 能诱导分子产生诱导偶极矩 M，即 $M=\alpha E$。M 亦可以分解成 3 个分量，E 的所有 3 个分量对 M 的 3 个分量的每个分量都有作用，用矩阵表示有

$$\begin{bmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}$$

即 M 的分量是

$$M_k=\sum_{j=1}^{3}\alpha_{kj}E_j \qquad (k=1,\ 2,\ 3) \qquad (6-8-1)$$

事实上，矩阵 α 是对称的

$$\alpha_{kj}=\alpha_{jk} \qquad (k=1,\ 2,\ 3;\ j=1,\ 2,\ 3)$$

只有 α_{11}, α_{22}, α_{33}, α_{12}, α_{13}, α_{23} 确定分子的极化率，对称操作及对极化率的变换与 x_1^2, x_2^2, x_3^2, x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3 的变换相同。这里 x_1, x_2 和 x_3 是实际空间中某一点的坐标。这 6 个极化率函数生成一个叫做 Γ^{α} 的可约表示。在特征标表中列有 x_1^2(或 x^2), x_2^2(或 y^2), x_3^2(或 z^2), $x_1'x_2$(或 xy), x_1x_3(或 xz), x_2x_3(或 yz) 或一些必要的组合所属的不可约表示，所以可使 Γ^{α} 分解。例如 $CH_4(T_d)$, $x^2+y^2+z^2$ 属于 Γ^{A_1}, $2z^2-x^2-y^2$ 和 x^2-y^2 属于 Γ^{E}, xy, xz 和 yz 属于 Γ^{T_2}, 因此 $\Gamma^{\alpha}=A_1\oplus E\oplus T_2$。量子力学告诉我们，包括基本频率 ν_p 的拉曼散射的几率决定于积分

$$\int \psi_0^{Vib*}\alpha_{ij}\psi_m^{p}d\tau \qquad (i=1,\ 2,\ 3;\ j=1,\ 2,\ 3)$$

我们已知 ψ_0^{Vib} 属于 Γ^1，因此，如果 Γ^p 至少与 Γ^{α} 中所包括的不可约表示之一相同时，ν_p 才是拉曼活性的。这项规则就等于说，如果极化率在第 p 个正则振动中有变化，ν_p 才是拉曼活性的。

在有对称中心的分子中，在 Γ' 中的不可约表示是 u 型对称型的，而属于 Γ^{α} 的不可约表示是 g 对称型的，由于 Γ^p 不可能与 u 型和 g 型不可约表示两者都相同，所以这类分子不可能有既是红外活性又是拉曼活性的基本频率。

§6－9 CH_4 和 CH_3D 分子的红外光谱和拉曼光谱

在这节里，我们将对 CH_4 和 CH_3D 找出它们的对称性和活性基本频率数，从而确定这两个分子在红外和拉曼光谱的区别。

CH_4 属于 T_d 群，它们的对称元素示于图 6－9－1 中。Γ^0 的约化已在 §6－4 节完成，结果是 $\Gamma^0=A_1\oplus E\oplus T_1\oplus 3T_2$，查特征标得：$\Gamma^t=T_2$，$\Gamma^r=T_1$，因此

$$\Gamma^v=A_1\oplus E\oplus 2T_2$$

$(C_2-S_4-S_4^3)$

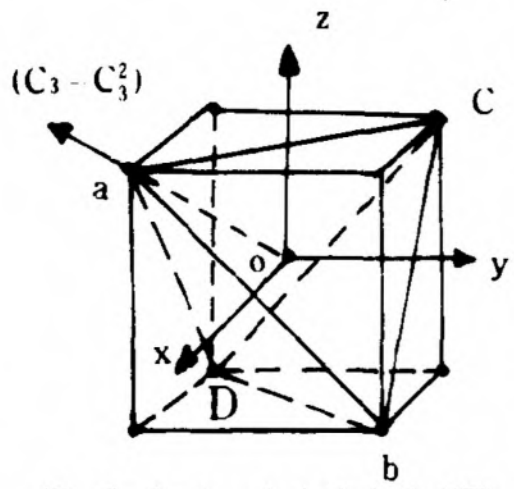


图 6-9-1 立方体内接正四面体，x, y, z 均为 $c_2-s_4-s_4^3$ 轴，通过 a, b, c, D 的四个体对角线是 $c_3-c_3^2$ 轴，6个垂直于立方体面并通过正四面体棱的对称面是 σ_d 面

从附录2的特征标表还可得出:

$$\Gamma^{\alpha}=A_1\oplus E\oplus T_2$$

这样属于Γ^{A_1}表示的非简并基本能级应只有拉曼活性(Γ^{A_1}含有Γ^{α}中而不含在Γ^{t}中)，属于Γ^{E}的两重简并基本能级亦只会是拉曼活性的(Γ^{E}含在Γ^{α}中而不含在Γ^{t}中)，属于Γ^{T_2}的两个三重简并能级将是红外和拉曼两重活性的(在Γ^{t}与Γ^{α}中均含有Γ^{T_2})。

CH_3D 属于 C_{3v} 点群，C-D 轴是 c_3 轴，Γ^0 表示的特征标由方程(6-5-1)求得：它们为:

C_{3v}	E	$2c_3$	$3\sigma_v$
$x^0(c_i)$	15	0	3

进行 Γ^0的约化，将这些特征标与这个点群的不可约表示特征标一起代入方程(4-6-3)，即可得到

$$\Gamma^0=4A_1\oplus A_2\oplus 5E$$

由特征标表查出

$$\Gamma^t=A_1\oplus E$$

和

$$\Gamma^r=A_2\oplus E$$

所以我们得到

$$\Gamma^v=3A_1\oplus 3E$$

此外，附录2中的特征标表得

$$\Gamma^{\alpha}=2A_1\oplus 2E$$

所以，属于 Γ^{A_1} 的3个非简并基本能级既有红外活性又有拉曼活性，属于Γ^{E}的3个二重简并基本能级也是红外和拉曼两重活性。因此，对 CH_3D, 出现在红外光谱和拉曼光谱中的基本频率是相同的，而对于CH_4是不同的，这是区别这两种分子的充分依据。

§6－10　组合能级、倍频能级和 Fermi 共振

如果有可能同时激发两个正则模式，则跃迁能出现在所谓组合能级上。这样的能级以一组振动量子数为特征。除两个是1外，其余都是零(见方程 6－2－6)。它位于比基态高 $h(\nu_p+\nu_\sigma)$处，其中ν_p和 ν_σ 是有关的基本频率，相应的振动波函数将是

$$N\psi_0^{Vib}(Q)\ Q_{p(i)}Q_{\sigma(j)} \qquad (i=1,\ 2,\cdots,\ n_p;\ j=1,\ 2,\cdots,\ n_\sigma)$$

的形式，并且由于 $Q_{p(i)}$和 $Q_{\sigma(j)}$的乘积有 $n_p\ n_\sigma$ 个，组合能级在谐振子近似中将有等于 $n_p\cdot n_\sigma$ 重简并度。一个给定的组合能级的 n_pn_σ个波函数共同组成直积表示$\Gamma^p\oplus\Gamma^\sigma$的基。这个表示一般是可约的。所以函数 $N\psi_0^{Vib}(Q)Q_{p(i)}Q_{\sigma(j)}$的线性组合将形成包含在 $\Gamma^p\otimes\Gamma^\sigma$中的不可约表示的基，在谐振子近似中这些组合都是简并的；但是，如果方程(6－1－7)中包含像这样的非谐振项，则这

$$\frac{1}{6}\sum_i^{3N}\sum_j^{3N}\sum_k^{3N}\left(\frac{\partial^3V}{\partial q_i\partial q_j\partial q_k}\right)q_iq_jq_k$$

个简并被消除了，并且取代这个组合能级的将是比基态约高$h(\nu_p+\nu_\sigma)$能量的一群能级。对于$\Gamma^p\oplus\Gamma^\sigma$中包含的每一个不可约表示会有一个这样的能级，如果任意的不可约表示与Γ^t或Γ^α中求出的不可约表示相同。则频率近似地等于$(\nu_p+\nu_\sigma)$而会在红外或拉曼光谱中出现。因为这些跃迁在谐振子近似中是禁阻的，它们比基本能级的谱线更弱。

倍频能级以一组振动量子数为特征，这组量子数中除一个量子数的值比 1 大(如为 m)外，其余均为零。如果不为零的量子数相应于基频 ν_p，则从(6－2－2)式可以看出，倍频能级将位于比基态高 $m\nu_p$处。可以证明：如果第 p 个基本能级是非简并的，对于 m 是偶数，倍频能级属于全对称表示；对于 m 是奇数，倍频能级与第 p 个基本能级属于相同的表示，如果 ν_p 是简并的，则倍频的对称类难于确定。非简并效应会再次消除由谐振子近似所预期的简并度，并产生属于某些确定对称类的新能级。虽然从基态到倍频能级的跃迁几率在谐振子近似中是零，但是当考虑到

非谐振项时，这个几率可能很高。

如果活性的基本能级遇到与相同的对称的倍频或组合能级很靠近时，则位能 V 式(见方程 6－1－4)的非谐项就有混合两种能级的效应，产生两个新能级，它的波函数由基本能级和倍频或组合能级所属的波函数以大致相等的量组成。在这种情况下则会有两个能级很接近的强跃迁，而不是一个强的(基本能级)和一个弱的(倍频能级或组合能级)跃迁，这个现象称为 Fermi 共振。

习　题　六

1. 对乙烯分子
   (*a*) 确定它的点群;
   (*b*) 确定振动正则坐标的数目和对称类;
   (*c*) 确定每个基本能级的光谱活性。
2. 根据红外光谱和拉曼光谱证明：对八氯代环辛烷的两种形式能予以区别，其一的 H 原子全是顺式的，且在赤道平面内(D_4d)另一的 H 原子是反式的，且交替于轴的赤道平面位置 (c_{4v})之间。
3. 讨论如何根据红外和拉曼光谱区分 N_2F_2 的顺式、反式两种异构体。
4. CO_3^{2-} 的四个基本能级中哪些具有红外活性与拉曼活性?
5. 对下列分子，确定 x^0 和约化 Γ^0
   (*1*) NH_3 (c_{3v})　　(2) $XeOF_4$ (c_{4v})
   (3) $PtCl_4^{2-}$ (D_{4h})　　(4) 乙二醛 (c_{2h})

第七章　群论在分子结构中的简单应用

在这一章中，我们将应用群论知识于分子结构的杂化轨道理论和简单分子轨道理论。首先讨论杂化轨道。

§7－1　杂化轨道

在《物质结构》中，我们已对杂化基本原理和杂化轨道的类型进行了一些学习，现在我们首先从分子离子的对称性出发，利用群论知识确定杂化轨道的可能类型，即分子中有哪些原子轨道参与组成杂化轨道。

一、杂化轨道的可能类型

设分子中有 n 个杂化轨道，把 n 个杂化轨道生成的 n 个不同方向的化学键看作 n 个基向量 $(\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_n)$，把对称动作 R 作用到这组基向量上，得到

$$R\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \vdots\\ \varphi_n\end{bmatrix}=D(R)\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \vdots\\ \varphi_n\end{bmatrix} \qquad (7-1-1)$$

$D(R)$ 就是与 R 相当的变换矩阵，对称动作构成一个点群，$D(R)$ 就是该点群的一个表示，这个表示往往是可约的。根据(4－6－4)，我们可以把它分解为不可约表示。同时，由第五章的讨论已知原子轨道可以作为不可约表示的基函数，如 s 轨道 $(x^2+y^2+z^2)$ 总是属于全对称表示 A_1，其他各个原子轨道分别属哪个不可约表示，都可以在有关特征表中查到。表中 $x \sim p_x$，$p \sim p_y$，$z \sim p_z$；$xy \sim dxy$，$xz - dxz$，$yz \sim dyz$；$x^2 \sim y^2 \sim dx^2 \sim y^2$，$2z^2 \sim x^2 \sim y^2$

$\sim dz^2$；由于f轨道不经常用到，故普通的特征标表里常常没有，但这里不存在任何新的原理，如xyz就对应于$fxyz$，只要我们需要，就可以把它添上。(读者可自己做一下，或者查更专门的特征标表。)

然后把两方面结合起来考虑，就可以得到杂化轨道可能类型的知识，这一点通过几个例子来说明会更清楚些。

设有一个平面分子(若在xy平面上)有3个σ键，也就是杂化轨道$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$，夹角为120°，如图7-1-1所示，考虑到$d$轨道为止，则它们可能由下面几个原子轨道线性组合而成：s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$。下面的问题是怎样用群论的方法找出哪几个轨道组成杂化轨道才是可能的。

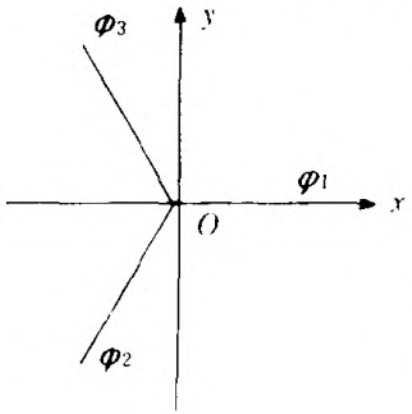


图 7-1-1

这个分子属于D_{3h}点群，其特征标表为：

D_{3h}			E	σ_h	$2c_3$	$2s_3$	$3c_2$	$3\sigma_v$
s, d_{z^2}	x^2+y^2, z^2	A_1'	1	1	1	1	1	1
	R_z	A_2'	1	1	1	1	−1	−1
		A_1''	1	−1	1	−1	1	−1
		A_2''	1	−1	1	−1	−1	1
$(p_x, p_y)(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$	(x^2-y^2, xy), (x, y)	E'	2	2	−1	−1	0	0
$(d_{xy}\ d_{yz})$	$(xz,\ yz)$	E''	2	−2	−1	1	0	0
$(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$		σ	3	3	0	0	1	1

可以看出，以$(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$为基的三维可约表示$\sigma$的特征标是

$$E\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\ 0&1&0\\ 0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix},\quad \text{故}\ \ x(E)=3$$

$$\sigma_h\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\ 0&1&0\\ 0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix},\quad \text{故}\ \ x(\sigma_h)=3$$

$$C_3\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&1&0\\ 0&0&1\\ 1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix},\quad \text{故 } x(C_3)=0$$

$$S_3\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}0&1&0\\ 0&0&1\\ 1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix},\quad \text{故 } x(S_3)=0$$

$$C_2'\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_3\\ \varphi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\ 0&0&1\\ 0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix},\quad \text{故 } x(C_2')=1\ (C_2\text{就是 } x \text{ 轴})$$

$$\sigma_v\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_3\\ \varphi_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\ 0&0&1\\ 0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\end{bmatrix},\quad \text{故 } x(\sigma_v)=1$$

可约表示的特征标求出了，下面用群表示理论的公式(4－6－4)把它分解为不可约表示:

$$a_i=\frac{1}{h}\sum_{k=1}^{L} n_k\, x_k^{(\sigma)}\, x_k^{(A_i)}$$

$$A_1'\text{: } a_1=\frac{1}{12}[1\times 3\times 1+1\times 3\times 1+0+0+3\times 1\times 1+3\times 1\times 1]=1$$

$$A_2'\text{: } a_2=\frac{1}{12}[1\times 3\times 1+1\times 3\times 1+0+0+3\times 1\times(-1)+3\times 1\times(-1)]=0$$

$$A_1''\text{: } a_3=\frac{1}{12}[1\times 3\times 1+1\times 3\times(-1)+0+0+3\times 1\times 1+3\times 1\times(-1)]=0$$

$$A_2''\text{: } a_4=\frac{1}{12}[1\times 3\times 1+1\times 3\times(-1)+0+0+3\times 1\times(-1)+3\times 1\times 1]=0$$

$$E'\text{: } a_5=\frac{1}{12}[1\times 3\times 2+1\times 3\times 2+0+0+0+0]=1$$

$$E''\text{: } a_6=\frac{1}{12}[1\times 3\times 2+1\times 3\times(-2)+0+0+0+0]=0$$

所以

$$\sigma=A_1'\oplus E'$$

由此可知，杂化轨道可以由3个原子轨道组成，第一个是 s 或者 d_{z^2}(来自 A_1' 表示)，第二、第三个是 p_x, p_y 或者 $d_{x^2-y^2}$，d_{xy} (来

自 E' 表示)。

具体写出来就是

1. $\sigma = s + p_x + p_y$ sp^2 杂化
2. $\sigma = s + dxy + dx^2 - y^2$ sd^2 杂化
3. $\sigma = dz^2 + p_x + p_y$ dp^2 杂化
4. $\sigma = dz^2 + dxy + dx^2 - y^2$ d^3 杂化

我们已经知道的是第一种 sp^2 杂化，对于轻原子(如 C 原子)，因为电子跃迁到较高能级需要吸收较多的能量，故一般后 3 种杂化不会出现。

下面我们再举正四面体分子为例，设正四面体分子 AB_4 中，原子 A 用来与 4 个 B 原子成键的 4 个杂化 σ 轨道为 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$，如图 7－1－2 所示。

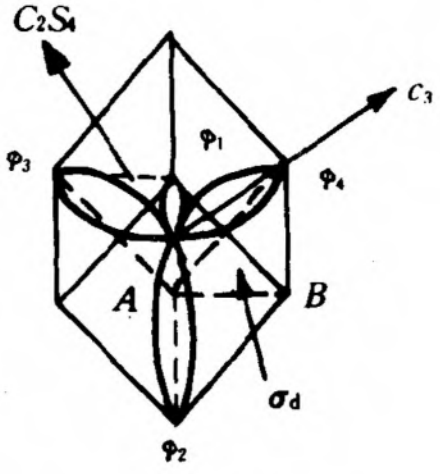


图7－1－2

用 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 作为基，其4维可约表示的特征标可同样得到：

$$E\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_4\end{bmatrix},\quad x=4;\qquad C_3\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_3\\ \varphi_4\\ \varphi_2\end{bmatrix},\ x=1;$$

$$C_3\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_3\\ \varphi_4\\ \varphi_1\\ \varphi_2\end{bmatrix},\quad x=0;\qquad S_4\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_4\\ \varphi_1\end{bmatrix},\ x=0;$$

$$\sigma_d\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\\ \varphi_3\\ \varphi_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varphi_1\\ \varphi_4\\ \varphi_3\\ \varphi_2\end{bmatrix},\quad x=2。$$

T_d 群的特征标表为:

T_d	E	$8c_3$	$3c_2$	$6s_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	
E	2	−1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)
σ	4	1	0	0	2	$(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4)$

显而易见: $\sigma = A_1 \oplus T_2$ (用视察法)

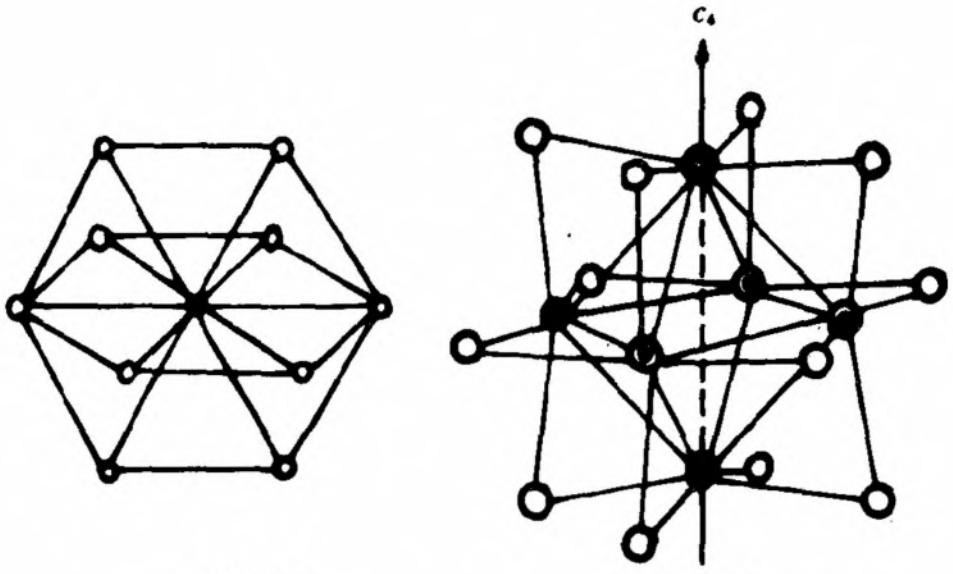
由此可知组成 4 个杂化轨道的原子轨道，必须有 1 个是属于 A_1 表示，有 3 个是属于 T_2 表示的原子轨道，特征标又告诉我们，分别属于上面两表示的原子轨道有:

A_1 表示的轨道	T_2 表示的轨道
S	p_x, p_y, p_z
	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}

因此，可能的杂化轨道是 sp^3 和 sd^3。

当A=C 原子(以及第一周期从 Li——F的元素)时，由于3d 轨道的能量比 2s、2p 高出很多，因此当形成正四面体 AB_4 型分子量，主要是 sp^3 杂化轨道，反之，在离子 MnO_4^{1-}，CrO_4^{2-} 中，锰和铬形成的 4 个 σ 键中，sd^3 杂化就可能是主要的了。因为这里最低可用的 d 轨道是 3d，而最高可用的 p 轨道是 4p，3d 比 4p 的能量更低一些，和 4s 轨道能量很相近，所以形成 sd^3 就更符合能量相近原理。

下面再举两个考虑 f 轨道的例子，首先讨论 MoS_{10} 分子的结构。结晶中 Mo 有 10 个 键，MoS_{10} 属于 D_{4h}，其构型如图 7−1−3 (*a*) 所示。



(a) MoS_{10}　　(b) $Ta_6C\,I_{12}^{6+}$

图 7−1−3

列出 D_{4h} 的特征标表(包括原子轨道和 σ 键轨道的特征标)如下:

D_{4h}			E	c_2	$2c_4$	$2c_2'$	$2c_2''$	i	σ_h	$2s_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
	x^2+y^2, z^2	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
		A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1
$z(5z^2-3)$	z	A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1
	xy	B_{1g}	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1
$z(x^2-y^2)$		B_{1u}	1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	−1	1
	x^2-y^2	B_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	−1
$x\ \ y\ \ z$		B_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	−1
$[x(x^2-3y^2)$												
$y(3x^2-y^2)]$	(xz, yz)	E_g	2	−2	0	0	0	2	−2	0	0	0
$[x(5z^2-1)]$	(x,y)	E_u	2	−2	0	0	0	−2	2	0	0	0
$y(5z^2-1)$												
		σ	10	2	2	0	0	0	0	0	6	2

该表中有关于 x、y、z 的3次方项的均属 f 轨道。

同样，我们可将 σ 分解:

$$\sigma = E_g \oplus E_u \oplus 2A_{1g} \oplus 2A_{2u} + B_{1g} \oplus B_{2u}$$

由表可知 E_g 有 2 个 d 轨道，2 个 f 轨道，E_u 有 2 个 p 轨道，2 个 f 轨道；B_{1g} 有 1 个 d 轨道；B_{2u} 有 1 个 f 轨道，A_{1g} 有 1 个 s 轨道和 1 个 d 轨道；A_{2u} 有 1 个 f 轨道和 1 个 p 轨道。因为 A_{1g}，A_{2u} 在 σ 轨道中都出现 2 次，因此杂化轨道可能是 $p^3d^4f^2s$ 这相当于：

$$A_{1g}：s, d；\quad A_{1u}：p, f；$$

$$B_{1g}：d；\quad B_{2u}：f；\quad E_g：d^2；\quad E_u：p^2$$

Mo 的 $Z=40$，电子组态为：

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^1(4d)^5(5p)^0(6s)^0(4f)^0$$

由于能量的原因，如 E_u 用 2 个 f 轨道，A_{2u} 用 2 个 f 轨道的可能性较小，但由于 B_{2u} 只有 f 轨道，故无论如何杂化轨道中总含有 f 轨道成分。

第二个例子是 $Ta_6Cl_{12}^{+6}$ 离子，经实验测定具有图 6－1－3(b) 的构型 Ta 原子(图中◎表示)位于正八面体的六个顶点，伸出 8 根键。

Ta_6Cl_{12} 属于 C_{4v} 群，其特征标表如下：

			E	c_2	$2c_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$Z(5Z^2-3)$	Z	A_1	1	1	1	1	1
		A_2	1	1	1	1	−1
$Z(x^2-y^2)$	x^2-y^2	B_1	1	1	1	1	−1
xyz	xy	B_2	1	1	1	1	1
$[x(5Z^2-1), y(5Z^2-1)]$	$(xz,$						
$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$	$yz)$	E	2	−2	0	0	0
		σ	8	0	0	4	0

同样，我们将 σ 分解：

$$\sigma = 2A_1 \oplus 2B_1 \oplus 2E$$

由表可知，A_1 有 1 个轨道，或 1 个 p 轨道，或一个 d 轨道，或 1 个 f 轨道，A_1 在 σ 中出现 2 次；B_1 中有1个 d 轨道或 1 个 f 轨道，B_1 在 σ 中也出现 2 次；E 有 2 个 p 轨道，或 2 个轨道，或 2 个 f

f轨道，在σ中出现2次，故杂化轨道可以有以下几种可能性:

$$A_1\begin{cases} sp \\ sd \\ sf \\ pd \\ pf \\ df \end{cases} \qquad B_1\,df \qquad E:\begin{cases} p^2\,d^2 \\ p^2\,f^2 \\ d^2\,f^2 \end{cases}$$

组合起来，可能有以下各种杂化轨道:

$sp^3\,d^3f$	$sp^3\,df^3$	$spd^3\,f^3$
$sp^2\,d^4f$	$sp^2\,d^2f^3$	$sd^4\,f^3$
$sp^2\,d^3f^2$	$sp^2\,df^4$	$sd^3\,f^4$
$p^3\,d^4f$	$p^3\,d^2f^3$	pd^4f^3
$p^3\,d^3f^2$	p^3df^4	pd^3f^4
$p^2\,d^4f^2$	$p^2\,d^2f^4$	d^4f^4

我们认为: $sp^3\,d^3f$, $sp^2\,d^3f^2$ 的可能性较大，由于 B_1 中有一个d轨道和一个f轨道。故杂化轨道中总含有f轨道成分。

二、杂化轨道的数学表达式

知道了某种几何构型的杂化该用哪些原子轨道构成，下一步是把杂化轨道表示为原子轨道的线性组合并确定其系数，确定系数的全过程，只用到两条原则:

1. 当属于构型的某个对称操作作用于杂化轨道时，它把每个杂化轨道变换成另一个等价的杂化轨道。

2. 杂化轨道的正交归一化条件。

现仍以平面三角形分子的 sp^2 杂化为例:

用φ_1, φ_2, φ_3表示正三角型的三个杂化轨道，图 7−1−1 所示，其线性组合记为:

$$\begin{cases} \varphi_1=a_1s+b_1p_x+c_1p_y \\ \varphi_2=a_2s+b_2p_x+c_2p_y \\ \varphi_3=a_3s+b_3p_x+c_3p_y \end{cases} \qquad (7-1-2)$$

从图 7－1－1 知：φ_1 指向 x 正向，则 φ_1 沿着 y 轴的分量为零。故 $c_1=0$，将 c_3 操作作用分子，逆时针旋转 $\frac{2\pi}{3}$，φ_2 变到 φ_1，故有

$$c_3\varphi_2=\varphi_1$$

或
$$c_3(a_2s+b_2p_x+c_2p_y)=a_2(c_3s+b_2(c_3p_x)+c_2(c_3p_y)$$
$$=a_1s+b_1p_x \qquad (7-1-3)$$

s 是全对称的，故 $c_3s=s$。从 (4－1－4) 知

$$C_3\begin{bmatrix}p_x\\p_y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos120^\circ & -\sin120^\circ\\ \sin120^\circ & \cos120^\circ\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\p_y\end{bmatrix}$$

我们有
$$c_3p_x=p_x\cos120^\circ-p_y\sin120^\circ=-\frac{1}{2}p_x-\frac{\sqrt{3}}{2}p_y$$

$$c_3p_y=p_x\sin120^\circ+p_y\cos120^\circ=\frac{\sqrt{3}}{2}p_x-\frac{1}{2}p_y$$

将上述结果代入 (7－1－3)

$$a_2s+(-\frac{1}{2}b_2+\frac{\sqrt{3}}{2}c_2)p_x+(-\frac{\sqrt{3}}{2}b_2-\frac{1}{2}c_2)p_y$$
$$=a_1s+b_1p_x$$

令两边对应项的系数相等得

$$\left.\begin{aligned}a_1&=a_2\\(-\frac{\sqrt{3}}{2}b_2-\frac{1}{2}c)&=0\\c_2&=-\sqrt{3}b_2\\b_1&=-\frac{1}{2}b_2+\frac{\sqrt{3}}{2}c\\b_1&=-2b_2\end{aligned}\right\} \qquad (7-1-4)$$

再考虑 σ_{xz} 平面的反映，它把 φ_3 变为 φ_2 故有

$$\sigma_{xz}\varphi_3=\varphi_2$$

或
$$\sigma_{xz}(a_1s+b_3p_x+c_3p_y)=a_2s+b_2p_x+c_2p_y$$

将 $\sigma_{xz}s=s$ $\sigma_{xz}p_x=p_x$ $\sigma_{xz}p_y=-p_y$ 代入上式可得：

$$a_3s+b_3p_x-c_3p_y=a_2s+b_2p_x+c_2p_y$$

$$\left.\begin{aligned}a_2&=a_3\\b_2&=b_3\\c_2&=-c_3\end{aligned}\right\} \qquad (7-1-5)$$

在(7－1－2)式里有8个未定系数(c_1已经为0)。我们已经列出了有关这些系数的6个独立的方程式(7－1－4)和(7－1－5)，还需要两个方程式，它由杂化轨道的正交归一化条件提供，例如从φ_2的归一化条件和φ_3与φ_2的相互正交条件有:

$$\left.\begin{aligned} a_2^2+b_2^2+c_2^2&=1 \\ a_2a_3+b_2b_3+c_2c_3&=0 \end{aligned}\right\} \qquad (7-1-6)$$

将(7－1－2)、(7－1－5)、(7－1－6)的8个方程联立求解得

$$a_1=a_2=a_3=\frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$b_1=\frac{2}{\sqrt{6}}$$

$$b_2=b_3=-\frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$c_2=-c_3=\frac{1}{\sqrt{2}}$$

最后得到三个正交归一化的sp^3杂化轨道为

$$\begin{aligned} \varphi_1&=\frac{1}{\sqrt{3}}s+\frac{2}{\sqrt{6}}p_x \\ \varphi_2&=\frac{1}{\sqrt{3}}s-\frac{1}{\sqrt{6}}p_x+\frac{1}{\sqrt{2}}p_y \\ \varphi_3&=\frac{1}{\sqrt{3}}s-\frac{1}{\sqrt{6}}p_x-\frac{1}{\sqrt{2}}p_y \end{aligned} \qquad (7-1-7)$$

上述过程还可按《物质结构》中所讲方法求出波函数来，不再赘述。

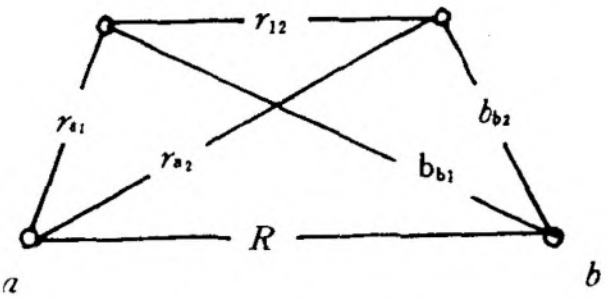
§7－2　简单分子轨道理论

分子轨道理论是从1928年开始由慕利肯、洪特、斯莱脱等人提出来的，在处理简单分子时，取得了令人满意的结果。我们首先将其理论大意介绍如下:

对一个包含A个原子核和k个电子的一般分子，我们总可以把核看作固定不动的(玻恩－奥本海默尔近似)然后写出整个体系的Hamilton算符$\hat{H}$

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{k}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\right)-\sum_{i=1}^{k}\sum_{p=1}^{A}\frac{z_pe^2}{r_{ip}}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{k}\sum_{j=1}^{k}\frac{e^2}{r_{ij}}+\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{A}\sum_{q=1}^{A}\frac{z_pz_qe^2}{R_{pq}} \qquad (7-2-1)$$

第一项代表电子的动能，第二项代表电子受原子核吸引的位能，第三项代表电子之间的排斥能，第四项代表核之间的排斥能。如H_2。



采用原子单位后

$$\hat{H}=-\frac{1}{2}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-\left(\frac{1}{r_{a_1}}+\frac{1}{r_{a_2}}+\frac{1}{r_{b_1}}+\frac{1}{r_{b_2}}\right)+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}$$

由于第三项中出现 $r_{ij}=|r_i-r_j|$，不能分离变量，故方程

$$\hat{H}\psi=E\psi \qquad (7-2-1')$$

$$\psi=\psi(x_1 y_1 z_1,\ x_2 y_2 z_2,\cdots,x_k y_k z_k)$$

不能严格求解。

MO 法的第一个近似是单电子波函数近似(或称轨道近似)，即认为这 k 个电子的近似是彼此独立的，每个电子都在核和其他电子所形成的稳定的平均势场中运动，从而每个电子的状态可以用一个单电子波函数 ψ_i 来描述。ψ_i 称为分子轨道。它满足

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\sum_{p=1}^{A}\frac{Z_p e^2}{r_p}+V_e+V_p\right)\psi_i=E\psi_i \qquad (7-2-2)$$

V_e 代表其余 $k-1$ 个电子对所考虑电子的平均排斥能，V_p 代表每个单电子所分摊到的核平均排斥能(它是一个常数)。

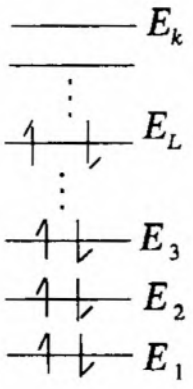
通常(7－2－2)也不能精确求解，而要用近似方法，如变分法。解(7－2－2)式可得一系列的分子轨道和对应的单电子能量：

$$\psi_1\quad\psi_2\quad\psi_3\cdots\psi_k$$

$$E_1\quad\psi_2\quad E_3\cdots E_k$$

按照能量最低原理和保里原理，可以把 k 个电子依次填入这些单电子能级，分子的总能量 E 是各单电子能量之和，而分子的总波函数是各单电子波函数的乘积。

若求出 k 个单电子能级，电子的填充情况为:



因为 $L=\frac{k}{2}$，则

$$E=2E_1+2E_2+\cdots+2E_L$$
$$\psi=\psi_1^2\cdot\psi_2^2\cdot\cdots\cdot\psi_L^2$$

在用变分法求解(7－2－2)时，通常采用的分子轨道 ψ 是原子轨道 φ 的线性组合

$$\psi=\sum_{n=1}^{k}c_n\varphi_n \qquad (7-2-3)$$

根据量子力学原理知:

$$\overline{E}=\frac{\int\psi^{*}H\psi\,d\tau}{\int\psi^{*}\psi\,d\tau}=\frac{\sum\limits_{m,\,n=1}^{k}C_m^{*}C_n\int\varphi_m^{*}\hat{H}\varphi_n\,d\tau}{\sum\limits_{m,\,n=1}^{k}C_m^{*}C_n\int\varphi_m^{*}\varphi_n\,d\tau} \qquad (7-2-4)$$

设

$$H_{mn}=\int\varphi_m^{*}\hat{H}\varphi_n\,d\tau$$

$$S_{mn}=\int\varphi_m^{*}\varphi_n\,d\tau$$

对 E 求极小值，则得:

$$\sum_{n=1}^{k}(H_{mn}-\overline{E}S_{mn})\,c_n=0 \qquad (m=0,\ 1,\ 2,\cdots,\ k) \qquad (7-2-5)$$

c_n 具有不全为零解的条件为:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\bar{E}S_{11} & H_{12}-\bar{E}S_{12} & \cdots & H_{1k}-\bar{E}S_{1k} \\ H_{21}-\bar{E}S_{21} & H_{22}-\bar{E}S_{22} & \cdots & H_{2k}-ES_{2k} \\ \cdots & \cdots & & \cdots \\ H_{k1}-\bar{E}S_{k1} & H_{k2}-\bar{E}S_{k2} & \cdots & H_{kk}-\bar{E}S_{kk} \end{vmatrix} = 0 \qquad (7-2-6)$$

将上列久期行列式展开，就得出 $\bar{E}$ 的 k 次多项式，该多项式有 k 个根，解出这 k 个根，就是单电子对应的 k 个能量: $E_1, E_2, E_3, \cdots, E_k$。

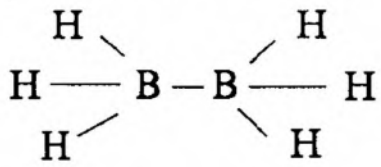
将 k 个 E 中的任意一个代入(7－2－5)可得到一组系数 c_n，就可立即确定一个 ψ_i，重复作下去，可以得出 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_k$。这就得到了相应于 E_k 的单电子近似波函数，即分子轨道。

所求出的 E_1，E_2，$\cdots$，E_k 应是单电子能量的可能值，根据保里原理，每个能级最多可能填充两个电子(自旋相反)，这样整个分子中各个单电子能量也就知道了，从而就可以求得分子的能量 E 和体系波函数。

下面我们用群论的方法来研究乙硼烷的结构。

对乙硼烷结构的研究是很有意义的，因为它是“缺电子分子”的代表。价键理论认为：在一般情况下，每对键合的原子应该有两个电子在它们之间形成一个化学键。若分子由 n 个原子结合而成，则至少需要 $(n-1)$ 个化学键，这就需要 $2(n-1)$ 个价电子参与成键。就 B_2H_6 来说，就要有 7 个键，14 个价电子，但在实际上，B_2H_6 分子只有 12 个价电子，其中 B 原子的电子组态为 $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$，它只有 3 个价电子，两个 B 原子共有 6 个价电子，加 6 个 H 原子有 6 个价电子。

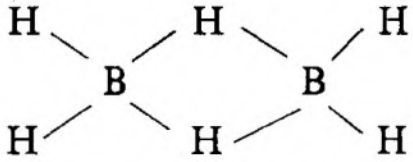
起初人们认为 B_2H_6 的结构与乙烷相似，为:



(Ⅰ)

显然，该结构不好解释 B 是 3 价——具有 3 个价电子的

情况，另外在化学性质方面，按上述结构，B_2H_6 中 6 个 H 应当是共同的，而实验发现 B_2H_6 分子中只有 4 个 H 能够被甲基取代生成 $B_2H_2(CH_3)_4$，当其余两个 H 原子进一步被 CH_3 取代时，B_2H_6 就分解成两分子的 $B(CH_3)_3$，说明 6 个 H 原子不是等同的。据此又有人提出了桥式结构如下：



（Ⅱ）

桥式结构有点类似于乙烯结构。究竟那种结构正确？曾经争论过很长一段时间，1933 年慕利肯(Mulliken)从群论分析指出，若为构型(I)，其基态应为三重态，属 D_{3h} 或 D_{3d} 点群；若为构型(Ⅱ)，其基态应为单重态，则属于 D_{2h} 点群。从光谱实验知道 B_2H_6 的基态是个单重态，按此分析 B_2H_6 应属构型(Ⅱ)。1937 年，鲍尔(Bauer)用电子衍射研究 B_2H_6 气体分子，给出了构型(I)，并计算了键长，致使这个问题长期得不到解决。直到 1951 年，希伯格(Heaberg)和休梅克(Schomaker)用电子衍射研究肯定了桥式结构，并测得键长和键角如下图所示：

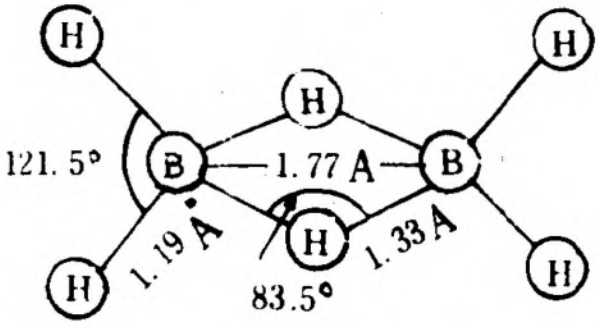


图 7－2－1　B_2H_6 分子的结构

同时由光谱核磁共振等实验结果都证实了 B_2H_6 的结构为(Ⅱ)，结构(Ⅱ)又被称为桥式结构。桥式结构肯定下来之后，又出现

又出现了如何用化学键理论来解释的问题。此结构从外观来解释8个化学键，按经典理论需要16个电子(比原来14个电子更多了)。这如何用化学键理论解释呢？我们仅以分子轨道理论来予以说明。

桥式结构属于 D_{2h} 群，其特征标表为:

表 7－2－1　　桥式结构的特征标表

D_{2h}	E	$c_2(Z)$	$c_2(y)$	$c_2(x)$	I	$\sigma_{(xy)}$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1
B_{2g}	1	−1	+1	−1	1	−1	1	−1
B_3g	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1
Au	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1
B_1u	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1
B_2u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1
B_3u	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1

在分子轨道的处理中，一般应取6个H原子的1s轨道和B原子的2s2p轨道线性组合，为此首先要将这些轨道组合成按 D_{2h} 群的不可约表示变换的群轨道，然后按照对称性匹配原则，将属于同一不可约表示的群轨道进行线性组合。

为简单起见，我们首先利用 B_2H_6 与乙烯结构相似，且其末端的H－B－H键角为120°的实验结果，从而得出：B原子提供 sp^2 杂化轨道与H原子的1s轨道重迭生成末端的H－B－H键，共有4个键用掉了8个价电子。然后重点讨论桥式结构。

每个B原子在形成末端的H－B－H键后还有两个指向桥式H的杂化轨道，如图7－2－2所示。

在图7－2－2中，h_1, h_2 为已知的H原子的1s轨道，σ_1, σ_2, σ_3, σ_4 为B原子形成桥键的杂化轨道。它的轨道成分怎样呢？我们知道，在每个B原子中有2个 sp^2 杂化轨道形成末端B－H键，每个杂化轨道的 s 成分即 $\alpha=\frac{1}{2}$，p 成分 $\beta=\frac{2}{3}$，共用去 s

成分为 $\frac{1}{3}\times 2$ 故还剩下 $\frac{1}{3}$ 个 s 个轨道，分摊组 σ_1 与 σ_2，故 $\sigma_1(\sigma_2)$ 的 s 成分为 $\frac{1}{6}$。其余 $\frac{5}{6}$ 为 p 成分(或这样考虑，3 个 p 轨道，2 个 sp^2 杂化轨道中用去 $\frac{4}{3}$ 个 p 轨道，总共还剩下 $(2-\frac{4}{3})+1=\frac{5}{3}$ 个 p 轨道，平摊给 σ_1 与 σ_2，故 p 的成分为 $\frac{5}{6}$

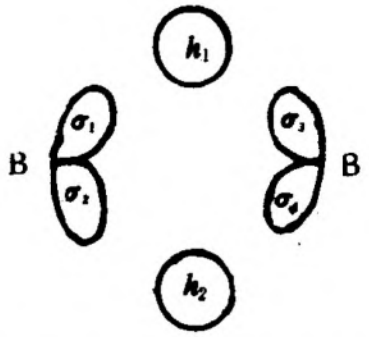


图 7-2-2 B_2H_6 中形成桥键的轨道

于是

$$\sigma_1=\sqrt{\frac{1}{6}}\,s+\sqrt{\frac{5}{6}}\,(ap_x+bp_z)$$

$$\sigma_2=\sqrt{\frac{1}{6}}\,s+\sqrt{\frac{5}{6}}\,(ap_x-bp_z) \qquad (7-2-7)$$

因为 σ_1 与 σ_2 和 p_y 垂直，故 p_y 对波函数没有贡献。

从正交条件有:

$$\int\sigma_1\sigma_2\,d\tau=\frac{1}{6}+\frac{5}{6}\,(a^2-b)^2=0$$

$$a^2-b^2=-\frac{1}{5}$$

由归一化条件有:

$$\int\sigma_1^2\,d\tau=\frac{1}{6}+\frac{5}{6}\,(a^2+b)^2=1$$

$$\frac{5}{6}\,(a^2+b^2)=\frac{5}{6}$$

$$a^2+b^2=1$$

$$a=\sqrt{\frac{2}{5}},\quad b=\sqrt{\frac{3}{5}}$$

所以

$$\sigma_1=\sqrt{\frac{1}{6}}\,s+\sqrt{\frac{5}{6}}\,(\sqrt{\frac{2}{5}}\,p_x+\sqrt{\frac{3}{5}}\,p_z)$$

$$=\sqrt{\frac{1}{6}}\,s+\sqrt{\frac{1}{3}}\,p_x+\sqrt{\frac{1}{2}}\,p_z \qquad (7-2-8)$$

$$\sigma_2=\sqrt{\frac{1}{6}}s+\sqrt{\frac{1}{3}}p_x-\sqrt{\frac{1}{2}}p_z \qquad (7-2-9)$$

σ_3、σ_4的形式和σ_1、σ_2相同。

用投影算符方法可以将上述 6 个轨道 h_1、h_2，σ_1，σ_2，σ_3，σ_4 按对称性匹配原则构成对称性匹配轨道，即群轨道:

$$\left.\begin{array}{ll}
\sqrt{\frac{1}{2}}\ (h_1+h_2) & A_g \\
\sqrt{\frac{1}{2}}\ (h_1-h_2) & B_{1u} \\
\frac{1}{2}\ (\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4) & A_g \\
\frac{1}{2}\ (\sigma_1+\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4) & B_{2u} \\
\frac{1}{2}\ (\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3+\sigma_4) & B_{1u} \\
\frac{1}{2}\ (\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4) & B_{3g}
\end{array}\right\} \qquad (7-2-10)$$

将属于同一不可约表示的群轨道进行线性组合，可以获得形成桥键的分子轨道。

两个属于 A_g 不可约表示的轨道形成一个成键分子轨道和一个反键分子轨道，可写为:

$$\psi_{(ag)}=c_1(h_1+h_2)+c_2\ (\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4) \qquad (7-2-11)$$

同样两个属于 B_{1u} 不可约表示的轨道亦可形成一个成键分子轨道和一个反键分子轨道，可写为:

$$\psi_{(b1u)}=c_3\ (h_1-h_2)+c_4\ (\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3+\sigma_4) \qquad (7-2-12)$$

B_{2g} 轨道和 B_{3u} 轨道基本上是属非键轨道。

我们可将上述结果归纳得出 B_2H_6 桥键的分子轨道能级图 7-2-3。

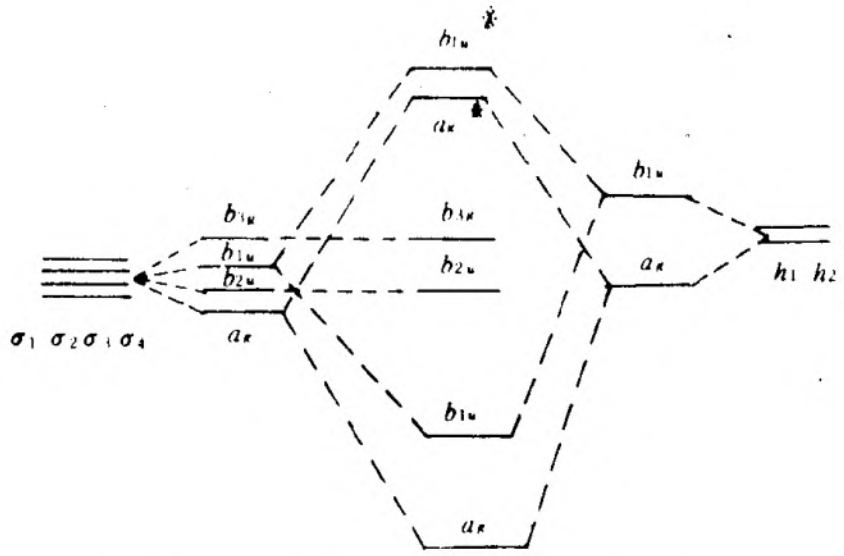


图 7−2−3　B_2H_6 桥键的 MO能级图

成键分子轨道 ψ_{ag} 和 ψ_{b1u} 可用图7−2−4 表示。

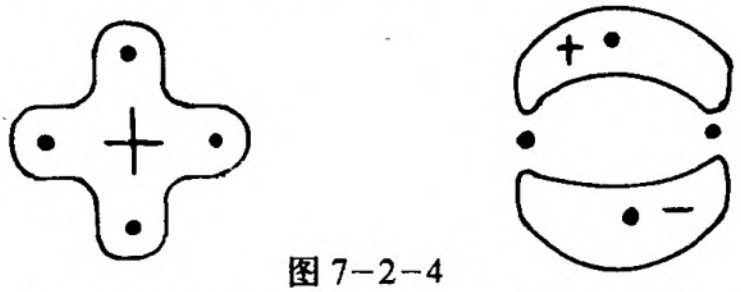


图 7−2−4

也可以把 ψ_{ag} 和 ψ_{b1u} 进行线性组合，得到等价的定域分子轨道，如图 7−2−5 所示。



图 7−2−5　B_2H_6 桥键的定域分子轨道

等价轨道定域在桥的两侧，形成三中心成键轨道。

由图7−2−3 可知: B_2H_6 桥键实质上包括 2 个成键轨道，2 个反键轨道和 2 个非键轨道。从电子填充情况来看，仅需4 个电子进入 ψ_{ag} 和 ψ_{b1u} 构成 2 个三中心键。即使再增多电子也不可能提

高键的强度。

§7－3　休克尔(Hücke1)分子轨道法

1930 年，休克尔(Hücke1)应用了 LCAO－MO近似，采用简化手续处理了大量的有机共轭分子，形成Hücke1 分子轨道法，简称为 HMO法。

具体说来，HMO 第一个近似是单电子近似，这与普遍 MO 法一样。HMO 所采用的第二个近似是 LCAO－MO 近似，并且在这个基础上进一步简化久期方程式的计算，从而使能级计算变得相当容易，这些近似如下：

1．$s_{ij}=\delta_{ij}$

即　　$i=j$，　$s_{ij}=1$

　　$i\neq j$，　$s_{ij}=0$

2．当 $i\neq j$ 时，H_{ij} 称为交换积分。HMO 只考虑相邻原子之间的成键交换积分，一般用 β 表示。不相邻原子之间的交换积分为零。

3．当 $i=j$ 时，$H_{ij}=\alpha$，称为库仑积分。

经过上述近似(7－2－6)式变为：

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \cdots 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \cdots 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \cdots 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \cdots \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \quad (7-3-1)$$

休克尔在处理有机共轭分子时，只考虑 π 电子，这就是所谓 π 电子近似。这是因为有机共轭分子都是共平面的，所有 σ 键都在分子平面上，是轴对称的，所有组成 π 键的原子轨道对分子平面都是反对称的，对称性不同，故 σ 分子轨道的 π 分子轨道是属于两个不可约表示的基函数，从而可以实现“$\sigma-\pi$ 分离”。另一方面，由于 π 电子处于较高能级，在化学反应中主要是 π 电子

起变化，这样可以只考虑 π 电子而把其他电子连同核一起当作一个刚性的骨架。而 π 电子就是在其他电子和核共同组成的刚性骨架的势场中运动的。HMO 法的成功证明这种想法的正确性。下面具体讨论几个典型例子。

一、丁二烯

实验测定，丁二烯的 4 个C原子采用 sp^2 杂化与 6 个氢原子形成 σ 骨架，处在同一个平面上，每个C原子还剩下一个 $2p_z$ 轨道，垂直于分子平面，根据对称性匹配原则，它们可以单独组成分子轨道，可表为：

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4 \qquad (7-3-2)$$

式中 $\varphi_i (i=1,2,3,4)$ 代表每个C 原子的 $2p_z$ 轨道，c_i 是待定常数。

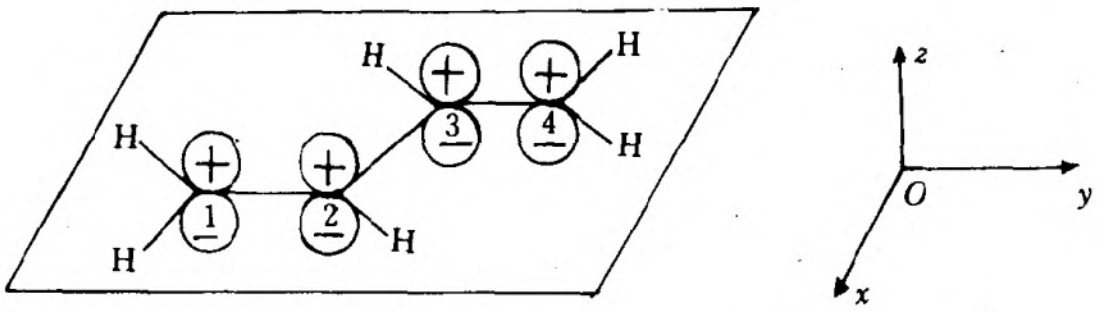
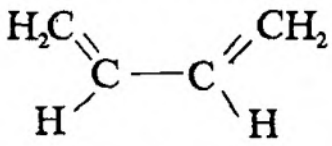
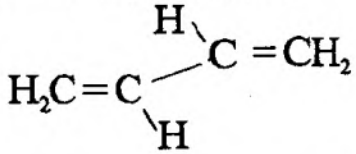


图 7-3-1　丁二烯

我们应用群论方法可以求出分子轨道 ψ。丁二烯有顺式



和反式



构型，反式构型比较稳定（图 7-3-1 是反式构型），顺式属于 C_{2v} 反式属于 C_{2h}，这两个点群的特征标表如下：

表 7-3-1

C_{2h} / C_{2v}	E / E	c_2 / c_2	σ_h / σ_v	I / σ_v'
Ag A_1	1	1	1	1
Bg B_2	1	−1	−1	1
A_u A_2	1	1	−1	−1
B_u B_1	1	−1	1	−1

为要得到体系波函数，我们首先必须找出体系的可约表示特征标。我们可以用4个$2p_z$轨道作为基函数，将对称操作作用到基函数上，求得相应于该对称操作的表示矩阵，再求出它的特征标。

$$R\begin{bmatrix}\rho_z^{(1)}\\ \rho_z^{(2)}\\ \rho_z^{(3)}\\ \rho_z^{(4)}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}R_{11} & R_{12} & R_{13} & R_{14}\\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & R_{24}\\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & R_{34}\\ R_{41} & R_{42} & R_{43} & R_{44}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\rho_z^{(1)}\\ \rho_z^{(2)}\\ \rho_z^{(3)}\\ \rho_z^{(4)}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\rho_z^{(a)}\\ \rho_z^{(b)}\\ \rho_z^{(c)}\\ \rho_z^{(d)}\end{bmatrix} \qquad (7-3-3)$$

其中：

$$\rho_z^{(a)}=R_{11}\rho_z^{(1)}+R_{12}\rho_z^{(2)}+R_{13}\rho_z^{(3)}+R_{14}\rho_z^{(4)}$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\rho_z^{(d)}=R_{41}\rho_z^{(1)}+R_{42}\rho_z^{(2)}+R_{43}\rho_z^{(3)}+R_{44}\rho_z^{(4)}$$

若我们的目的仅在于求表示的特征标即求对角线元素之和，则我们又需要知道R_{11}, R_{22}, R_{33}, R_{44}，其余矩阵元就无所谓了。这样我们实际上不必求出整个表示矩阵，只需抓住对称操作作用到$\rho_z^{(i)}$上去，如果$\rho_z^{(i)}$不动，为$\rho_z^{(a)}=\rho_z^{(1)}$，则$R_{11}$就是1，即对特征标贡献1个1；如果$\rho_z^{(i)}$动了，为$\rho_z^{(a)}=\rho_z^{(2)}$，则$R_{11}$就是0，即对特征标贡献一个0；如果$\rho_z^{(i)}$改变方向，为$\rho_z^{(a)}=-\rho_z^{(1)}$，则$R_{11}$就是−1，即对特征标贡献1个−1。这样，我们就能迅速地求出以4个$\rho_z^{(i)}$轨道作基函数的可约表示特征标。用(4−5−3)式可将它进行分解：

$$a_1=\frac{1}{h}\sum_{k=1}^{l}n_k\chi_k^{\Gamma}\chi_k^{(i)}$$

下面对2个点群作出具体处理：

1. C_{2h}　E　c_2　σ_h　I

　χ^{Γ}　4　0　−4　0

$$a_{Au}=\frac{1}{4}[1\times4\times1+1\times0\times1+1\times(-4)\times(-1)+1\times0\times(-1)]=2$$

$$a_{Bg}=\frac{1}{4}[1\times4\times1+1\times0\times(-1)+1\times(-4)\times(-1)+1\times0\times1]=2$$

其余均为0，故

$$\Gamma=2Au\oplus 2Bg$$

2. C_{2v} E c_2 σ_v σ_v'

x^{Γ} 4 0 0 −4

$$a_{B_1}=\frac{1}{4}[1\times4\times1+0+0+1\times(-4)\times(-1)]=2$$

$$a_{A_2}=\frac{1}{4}[1\times4\times1+0+0+1\times(-4)\times(-1)]=2$$

其余均为 0,

$$\Gamma=2B_1\oplus 2A_2$$

上面我们已将可约表示进行了约化，现在可以用投影算符方法来求对称性匹配函数，以反式(C_{2h})丁二烯为例:

$$\Gamma=2Au\oplus 2Bg$$

设 $f=c_1\varphi_1+c_2\varphi_2+c_3\varphi_3+c_4\varphi_4$ $(\varphi_i=\rho_z^{(i)})$

$$\begin{aligned}\sum_R \Gamma^{(Au)}(R)Rf&=1Ef+1c_2f+(-1)\sigma_h nf+(-1)If\\&=c_1\varphi_1+c_2\varphi_2+c_3\varphi_3+c_4\varphi_4\\&+(c_1\varphi_4+c_2\varphi_3+c_3\varphi_2+c_4\varphi_1)\\&-(-c_1\varphi_1-c_2\varphi_2-c_3\varphi_3-c_4\varphi_4)\\&-(-c_1\varphi_4-c_2\varphi_3-c_3\varphi_2-c_4\varphi_1)\\&=2(c_1+c_4)(\varphi_1+\varphi_4)+2(c_2+c_3)(\varphi_2+\varphi_3)\\&=c_1'(\varphi_1+\varphi_4)+c_2'(\varphi_2+\varphi_3)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sum_R \Gamma^{(Bg)}(R)Rf&=1Ef+(-1)c_2f+(-1)\sigma nf+1If\\&=c_1\varphi_1+c_2\varphi_2+c_3\varphi_3+c_4\varphi_4\\&-(c_1\varphi_4+c_2\varphi_3+c_3\varphi_2+c_4\varphi_1\\&-(-c_1\varphi_1-c_2\varphi_2-c_3\varphi_3-c_4\varphi_4)\\&+(-c_1\varphi_4-c_2\varphi_3-c_3\varphi_2-c_4\varphi_1)\\&=2(c_1-c_4)(\varphi_1-\varphi_4)+2(c_2-c_3)(\varphi_2-\varphi_3)\\&=c_1''(\varphi_1-\varphi_4)+c_2''(\varphi_2-\varphi_3)\end{aligned}$$

所得对称性匹配函数就是丁二烯的分子轨道。

$$\left.\begin{aligned}\psi^{(Au)}&=c_1'(\varphi_1+\varphi_4)+c_2'(\varphi_2+\varphi_3)\\\psi^{(Bg)}&=c_1''(\varphi_1-\varphi_4)+c_2''(\varphi_2-\varphi_3)\end{aligned}\right\}\qquad(7-3-4)$$

对顺式丁二烯(C_{2v})，$\Gamma=2B_1\oplus 2A_2$,同样可得:

$$\psi^{(B_1)}=c_1'(\varphi_1+\varphi_4)+c_2'(\varphi_2+\varphi_3)$$

$$\psi^{(A_2)}=c_1''(\varphi_1-\varphi_4)+c_2''(\varphi_2-\varphi_3) \qquad (7-3-5)$$

若要求出待定系数和相应的能量本征值，就要求解定态Schrödinger方程，对反式丁二烯为:

$$\hat{H}\psi^{(Au)}=E_{An}\psi^{(Au)} \qquad (7-3-6)$$

$$\hat{H}\psi^{(Bg)}=E_{Bg}\psi^{(Bg)} \qquad (7-3-7)$$

先求$\psi^{(Au)}$和相应的E_{Au}，我们从对称性相同的 AO 出发，用求标积的办法，使微分方程变为代数方程。对(7－3－6)两边同乘$(\varphi_1+\varphi_4)^*$后积分，有

$$\int(\varphi_1+\varphi_4)\hat{H}\psi^{(Au)}d\tau=\int(\varphi_1+\varphi_4)E_{Au}\psi^{(A)}d\tau$$

$$=E_{Au}\int(\varphi_1+\varphi_4)\psi^{(Au)}d\tau \qquad (7-3-8)$$

同理有:

$$\int(\varphi_2+\varphi_3)\hat{H}\psi^{(Au)}d\tau=E_{Au}\int(\varphi_2+\varphi_3)\psi^{(Au)}d\tau \qquad (7-3-9)$$

将$\psi^{(Au)}$的表达式(7－3－4)代入(7－3－8)有

$$\int(\varphi_1+\varphi_4)\hat{H}\psi^{(Au)}d\tau=\int(\varphi_1+\varphi_4)\hat{H}[c_1'(\varphi_1+\varphi_4)+c_2'(\varphi_2+\varphi_3)]d\tau$$

$$=c_1'\left[\int\varphi_1\hat{H}\varphi_1d\tau+\int\varphi_1\hat{H}\varphi_4d\tau+\int\varphi_4\hat{H}\varphi_1d\tau+\int\varphi_4\hat{H}\varphi_4d\tau\right]$$

$$+c_2'\left[\int\varphi_1H\varphi_2d\tau+\int\varphi_1H\varphi_3d\tau+\int\varphi_4H\varphi_2d\tau+\int\varphi_4H\varphi_3d\tau\right]$$

$$=E_{Au}\int(\varphi_1+\varphi_4)\psi^{(Au)}d\tau$$

$$=E_{Au}\int(\varphi_1+\varphi_4)[c_1'(\varphi_1+\varphi_4)+c_2'(\varphi_2+\varphi_3)]d\tau$$

$$=E_{Au}\left\{c_1'\left[\int\varphi_1\varphi_1d\tau+\int\varphi_1\varphi_4d\tau+\int\varphi_4\varphi_1d\tau+\int\varphi_4\varphi_4d\tau\right]+c_2'\cdot\right.$$

$$\left.\left[\int\varphi_1\varphi_2d\tau+\int\varphi_1\varphi_3d\tau+\int\varphi_4\varphi_2d\tau+\int\varphi_4\varphi_3d\tau\right]\right\}$$

根据 HMO 的基本假定

$$\alpha=\int\varphi_i\ \hat{H}\varphi_i d\tau=\int\varphi_1\hat{H}\varphi_1 d\tau=\int\varphi_2\hat{H}\varphi_2 d\tau=\int\varphi_3\hat{H}\varphi_3 d\tau=\int\varphi_4\hat{H}\varphi_4 d\tau$$

$$\beta=\int\varphi_i\ \hat{H}\varphi_j d\tau=\int\varphi_1\hat{H}\varphi_2 d\tau=\int\varphi_2\hat{H}\varphi_1 d\tau=\int\varphi_3\hat{H}\varphi_4 d\tau=\int\varphi_4\hat{H}\varphi_3 d\tau$$

而 $$\int\varphi_1\hat{H}\varphi_4 d\tau=\int\varphi_4\hat{H}\varphi_1 d\tau=\int\varphi_1\hat{H}\varphi_3 d\tau_1=\int\varphi_4\hat{H}\varphi_2 d\tau=0$$

S_{ij}

$$\int\varphi_1\varphi_1 d\tau=\int\varphi_4\varphi_4 d\tau=1$$

$$\int\varphi_1\varphi_4 d\tau=\int\varphi_4\varphi_1 d\tau=\int\varphi_1\varphi_2 d\tau=\int\varphi_1\varphi_3 d\tau_1=\int\varphi_4\varphi_2 d\tau=\int\varphi_4\varphi_3 d\tau=0$$

得到 $$2c_1'\alpha+2c_2'\beta=2E_{Au}c_1'$$

即 $$(\alpha-E_{Au})c_1'+\beta c_2'=0$$

由(7－3－9)式同样可得

$$c_1'\beta+c_2'(\alpha+\beta)=E_{Au}c_2'$$

即 $$\beta c_1'+(\alpha+\beta-E_{Au})c_2'=0$$

令 $\alpha=0$，即选 α 为能量零点，就有

$$\begin{cases}-E_{Au}c_1'+\beta c_2'=0\\ \beta c_1'+(\beta-E_{Au})c_2'=0\end{cases}\qquad(7-3-10)$$

要使 c_1'，c_2 有不全为零的解，必须

$$\begin{vmatrix}-E_{Au} & \beta\\ \beta & \beta-E_{Au}\end{vmatrix}=0\qquad(7-3-11)$$

有 $$E_{Au}^2-\beta E_{Au}-\beta^2=0\qquad(7-3-11')$$

解(7－3－11′)可得

$$E_{Au}^{①}=\frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta=1.618\beta$$

$$E_{Au}^{②}=\frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta=-0.618\beta$$

把 $E_{Au}^{①}$ 代回(7－3－10)得

$$-1.618\beta c_1'+\beta c_2'=0$$

即　　$1.618\beta c_1'=\beta c_2'$，　　$1.618c_1'=c_2'$

由 $\psi^{(Au)}$ 的归一化条件

$$\int \psi^{(Au)}\psi^{(Au)}d\tau=\int\left[c_1'(\varphi_1+\varphi_4)+c_2'(\varphi_2+\varphi_3)\right]\left[c_1'(\varphi_1+\varphi_4)+c_2'(\varphi_2+\varphi_3)\right]d\tau$$

$$=c_1'^2\left[\int\varphi_1\varphi_1d\tau+\int\varphi_1\varphi_4d\tau+\int\varphi_4\varphi_1d\tau+\int\varphi_4\varphi_4d\tau\right]$$

$$+c_2'^2\left[\int\varphi_2\varphi_2d\tau+\int\varphi_2\varphi_3d\tau+\int\varphi_3\varphi_2d\tau+\int\varphi_3\varphi_3d\tau\right]$$

$$=2c_2'^2+2c_2'^2=1$$

即　　$c_1'^2+c_2'^2=0.5$

所以　　$c_1'^2+1.618^2c_1'^2=0.5$

得　　$c_1'=0.3717$，　$c_2'=0.6015$

就有：

$\psi^{(Au)}=0.3717(\varphi_1+\varphi_4)+0.6015(\varphi_2+\varphi_3)$ 对应于 $E_{Au}^{①}=1.618\beta$

同样可将　$E_{Au}^{①}=-0.618$ 代回 (7－3－10) 求得

$$0.618\beta c_1'+\beta c_2'=0$$

$$c_1'^2+c_2'^2=0.5$$

$$c_1'^2+(-0.618\beta c_1')^2=0.5$$

可求　$c_1'=0.6015$，$c_2'=-0.3717$

$\psi^{*(Au)}=0.6015(\varphi_1+\varphi_2)-0.371(\varphi_2+\varphi_3)$ 对应于 $E_{Au}^{①}=-0.618\beta$，

$\psi^{*(Au)}$ 的能量升高，为反键轨道。

同样可求得 $\psi^{(Bg)}$ 和 E_{Bg}

$E_{Bg}^{①}=0.618\beta$，　$\psi^{(Bg)}=0.6015(\varphi_1-\varphi_4)+0.3717(\varphi_2-\varphi_3)$

$E_{Bg}^{②}=-1.618\beta$，$\psi^{*(Bg)}=0.3717(\varphi_1-\varphi_4)-0.6015(\varphi_2-\varphi_3)$

对于顺式丁二烯，也可得到同样结果，总结如下表 (表 7－3－2)：

表 7－3－2

	本征值	本征函数	反式 C_{2h}	顺式 C_{2v}
ψ_1	1.618β	$c_1(\varphi_1+\varphi_4)+c_2(\varphi_2+\varphi_3)$	a_u	b_1
ψ_2	0.618β	$c_2(\varphi_1-\varphi_4)+c_1(\varphi_2-\varphi_3)$	b_g	a_2
ψ_3	-0.618β	$c_2(\varphi_1+\varphi_4)-c_1(\varphi_2+\varphi_3)$	a_u^*	b_1^*
ψ_4	-1.618β	$c_1(\varphi_1-\varphi_4)-c_2(\varphi_2-\varphi_3)$	b_g^*	a_2^*

其中，$c_1=0.3717$，　$c_2=0.6015$

近代文献中通常用相应不可约表示的小写字母表示分子轨道，表中采用了这种符号。由表可见，在HMO法中，顺式和反式丁二烯 π 分子轨道及能量实际上都一样(若我们采用群论符号，分子轨道符号就会有所不同。)

由表7－3－2中的本征值数据可以画出丁二烯的能级图(图7－3－2)：E_1, E_2低于α代表成键，E_3, E_4高于α代表反键。4个π电子填入成键轨道。这样，形成丁二烯大π键后总的来说能量降低了，为：$1.618\beta\times2+0.618\beta\times2=4.472\beta$。若将丁二烯的$\pi$键看成是2个类似于乙烯的定域双键，则能量只降低$4\beta$，可见由于大$\pi$键的形成，产生了额外的稳定化学能

$$D_E=4.472\beta-4\beta$$
$$=0.472\beta$$

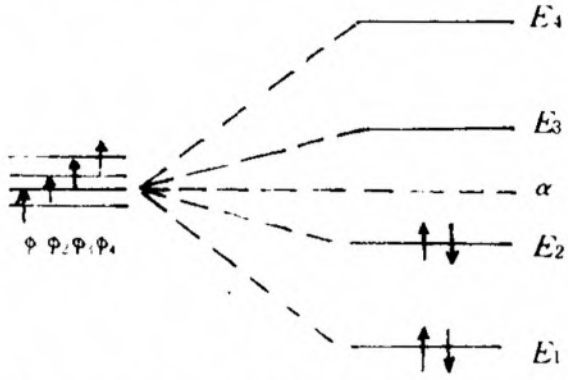


图 7－3－2　丁二烯能级示意图

这个能量称为共轭能或非定域能。

由表7－3－2的本征函数表达式可以画出丁二烯四个π分子轨道图形(图7－3－3)。图中把各$2p_z$轨道的大小画成与各ψ_i中相应的系数成比例，因为这些系数的平方代表了各个$2p_z$轨道对该分子轨道的贡献。各个$2p_z$轨道对该分子轨道的贡献，$2p_z$轨道的正负号，体现出各相邻轨道间是起成键作用还是起反键作用。图中的虚线称为包络线，包络线和键轴的交点称为节点，由图可见，ψ_1, ψ_2 ψ_3和ψ_4的节点为0, 1, 3, 节点愈多，能量愈高。

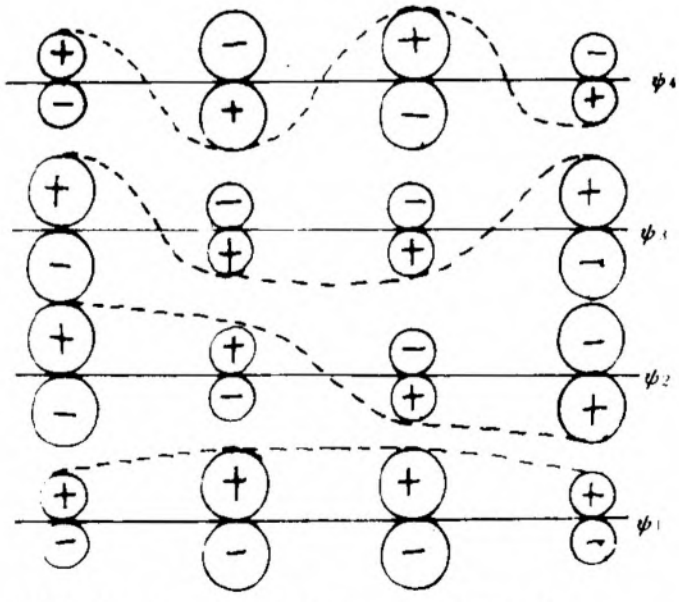


图 7－3－3　丁二烯的 π 分子轨道图

若在键轴上有一个节点就反映了在此点附近，电子云密度等于0；相当于有一个反键。ψ_1没有节点，表明ψ_1在4个C原子之间都起成键作用，为全成键轨道，能量最低。ψ_2轨道在c_2与c_3之间有一个节点，表明2，3之间是反键，1，2之间，3，4之间是成键，总的结果还是成键，但较ψ_1能量升高了。依此类推，ψ_3的能量高于ψ_2，ψ_4的能量高于ψ_3，ψ_4为能量最高的全反键轨道。

在丁二烯分子中，ψ_2是最高填充轨道(HOMO)，ψ_3是最低空轨道(LUMO)，在化学反应中，尤其是刚开始一瞬，主要是这两种轨道起变化。故称他们为前线轨道。

从图7－3－3可知，两个前线轨道C原子点的电子云都比中间大，按照最大重迭原则，同步的加成反应应该发生在1.4位置上（另外从空间效应来看，也有利于端点）。这一性质，早就为实验证实。

二、苯

苯环是最常见的环烯烃分子，具有特殊的稳定性，易于发生取代反应而很难发生加成反应，这种特性是苯分子具有芳香性的结构特征在性质上的体现。

苯是平面型分子，6个C－H键和C－C6元环位于同一个平面内，根据价键理论，每个C原子采用sp^2杂化生成C－H键与C－C环，用去2s，2p_x，2p_y轨道后，还剩下一个2p_z轨道垂直于分子平面，彼此能进行“肩并肩”重迭，形成一个6中心大π键，我们可以设大π键分子轨道ψ为：

$$\psi=\sum_{i=1}^{6}c_i\varphi_i \qquad (7-3-12)$$

式中φ_i (i=1, 2, 3, 4, 5, 6)代表每个C原子上的2p_z轨道，c_i是待定组合系数。用变分法可得久期方程

$$\sum_{n=1}^{6}(H_{mn}-ES_{mn})c_n=0 \quad (m=1, 2, 3, 4, \cdots, 6) \quad (7-3-13)$$

应用Hückel的基本假设，上式可写为：

$$\begin{cases}(\alpha-E)c_1+\beta c_2+\cdots+\beta c_6=0\\ \beta c_1+(\alpha-E)c_2+\beta c_3+\cdots+0=0\\ 0+\beta c_2+(\alpha-E)c_3+\beta c_4+\cdots+0=0\\ 0+0+\beta c_3+(\alpha-E)c_4+\beta c_5+\cdots+0=0\\ 0+0+0+\beta c_4+(\alpha-E)c_5+c_6=0\\ \beta c_1+0+0+0+\beta c_5+(\alpha-E)c_6=0\end{cases} \qquad (7-3-14)$$

令 $x=\dfrac{\alpha-E}{\beta}$，于是(7－1－14)变为

$$\begin{cases}xc_1+c_2=c_6=0\\ c_1+xc_2+c_3=0\\ c_2+xc_3+c_4=0\\ c_3+xc_4+c_5=0\\ c_4+xc_5+c_6=0\\ c_1+c_5+c_6x=0\end{cases} \qquad (7-3-15)$$

可得久期行列式为:

$$\begin{vmatrix}x&1&0&0&0&1\\1&x&1&0&0&0\\0&1&x&1&0&0\\0&0&1&x&1&0\\0&0&0&1&x&1\\1&0&0&0&1&x\end{vmatrix}=0 \qquad (7-3-16)$$

这是一个6行6列的行列式，展开后得到一个关于 x 的6次方程式。要解6次方程，具体计算是相当麻烦的。因而应用群论方法来简化计算就显得非常必要了。群论的方法总是先求出体系波函数，再求出相应的能量。

苯有一个6重轴，一个 σ_h 平面，为 D_{6h} 点群。但是我们在处理问题时可以不考虑分子平面上的对称元素 c_2' 和 σ_h，就用 D_{6h} 的子群 C_6 来讨论，这种做法不限于苯分子，可以这样做的条件是:

1. 大群(如 D_{6h})的每一个不可约表示，拿到子群(如 C_6)中仍为不可约表示，即不可约表示的性质不变。

C_6的特征标表如下:

表 7-3-3

C_6	E	c^6	c^3	c^2	c_3^2	c_6^5	$\varepsilon=e^{\frac{2\pi i}{6}}$
A	1	1	1	1	1	1	Z
B	1	−1	1	−1	1	−1	
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	

我们知道(见第四章第5节)，C_6群属循环群，当采用实基时，E_1，E_2可视为2维表示，其特征标相当于两个一维表示相对应的特征标之和，即C_6群中的E_1表示在采用实基时则可看作二维表示，其特 征标为:

$$\varepsilon+\varepsilon^*=e^{\frac{2\pi i}{6}}+e^{-\frac{2\pi i}{6}}=(\cos\frac{2\pi}{6}+i\sin\frac{2\pi}{6})+\cos\frac{2\pi}{6}-$$

$$i\sin\frac{2\pi}{6}=2\cos\frac{2\pi}{6}=2\times\frac{1}{2}=1$$

同样: C_6群中的E_2表示的特征标亦为:

$$-\varepsilon^*-\varepsilon=-(\varepsilon+\varepsilon^*)=-1$$

D_{6h}的特征标表如下:

表 7-3-4

	E	$2c_6$	$2c_3$	c_2	$3c_2'$	$3c_2''$	i	$2s_3$	$2s_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	−1	−1	2	0	0	
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	+1	−1	1	−1	1	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	−1	
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0	

在 D_{6h} 群中的 $2c_6$ 为 c_6 与 c_6^5，A_{1g}，A_{2g}，A_{1u}，A_{2u} 表示的特征标都是 1，在 C_6 群中，A 表示的 c_6 与 c_6^5 的特征标亦为 1；在 D_{6h} 群中 B_{1g}，B_{1u}，B_{2u} 表示 $2c_6$ 的特征标为 -1，C_6 群中 B 表示的 c_6 与 c_6^5 的特征标 亦为 -1；D_{6h} 中的 E_{1g}，E_{2u} 表示 $2c_6$ 的特征标为 1，C_6 群中 E_1 表示的特征标采用实基时亦为 1，D_{6h} 中的 E_{2g}、E_{2u} 表示 $2c_6$ 的特征标为 -1。C_6 群中 E_2 表示的特征标采用实基时亦为 -1。对其他元素作类似的讨论，可得同样结果。可知，大群中的 A_{1g} 拿到子群中为 A，B_{1g} 拿到子群中为 B，E_{1g} 拿到子群中为 $E_1\cdots$，用下列相关表表示为：

表 7-3-5

D_{6h}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_{1g}	E_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u}	E_{2u}
C_6	A	A	B	B	E_1	E_2	A	A	B	B	E_1	E_2

从而得出：大群中的每一个不可约表示拿到子群中仍为不可约表示，亦即不可约表示性质不变。

必须指出，由于大群包含的元素多，一般而言，大群中某一个表示本来是不可约的，拿到子群中，由于元素少了，就有可能变为可约表示，如 C_{3v} 点群的不可约表示 E 为

$$E: \quad \overset{E}{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}} \quad \overset{c_3}{\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}} \quad \overset{c_3^2}{\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}}$$

$$\overset{\sigma_v^{(1)}}{\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}} \quad \overset{\sigma_v^{(2)}}{\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}} \quad \overset{\sigma_v^{(3)}}{\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}}$$

如拿到它的子群 $cs=\{E, \sigma_v^{(1)}\}$ 中，则显然就可以约化为两个一维表示 A' 与 A'' 了。又如 O 和 D_{4h} 都是 O_h 的子群，其相关表如下：

表 7-3-6

O_h	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_u	E_u	T_{1u}	T_{2u}
O	A_1	A_2	E	T_1	T_2	A_1	A_2	E	T_1	T_2
D_{4h}	A_{1g}	B_{1g}	$A_{1g}+B_{1g}$	$A_{2g}+E_g$	$B_{2g}+E_g$	A_{1u}	B_{1u}	$A_{1u}+B_{1u}$	$A_{2u}+E_u$	$B_{2u}+E_u$

明显可见，在 O_h 群中的每一个不可约表示拿到子群 O 中仍然为不可约表示；但是拿到子群 D_{4h} 中，有的就变为可约表示了。因此在讨论 O_h 群时，常常可用子群 O 来代替 O_h 进行讨论，但不能用 D_{4h} 代替。

2．用子群 C_6 来讨论已足够解决问题。

进一步的讨论告诉我们，用 C_6 处理苯分子，可以把苯的大 π 键的 6 个分子轨道的对称性质分清楚，故用 C_6 可以解决问题。

只要满足上述两个条件，就可用子群来讨论和解决问题。因子群所含元素少，讨论起来简单多了。下面我们就用 C_6 群来讨论苯分子。

用苯分子的 6 个 AO: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ 作为基函数，将 C_6 的对称操作作用到这组基函数上，可以求出可约表示的特征标为:

	E	c_6	c_3	c_2	c_3^2	c_6^5
x:	6	0	0	0	0	0

将它分解为不可约表示

$$\Gamma = A \oplus B \oplus E_1 \oplus E_2$$

这个约化结果告诉我们，在以 $(\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_6)$ 作为基的可约表示中，C_6 群的每个不可约表示各出现一次(从表 7-3-3中可见)。

现在我们用投影算符方法来求苯的分子轨道，求出的 MO 是原子轨道 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$ 的线性组合，而且是对称匹配的不可约表示的基。具体求法如下:

令 $f=\varphi_1$，$R\varphi_1$ 的结果列表如下:

表 7-3-7

R	E	c_6	c_3	c_2	c_3^2	c_6^5
$R\varphi_1$	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6

$$\psi_A=\sum_R x_A(R)R\varphi_1=x_A(E)E\varphi_1+x_A(c_6)c_6\varphi_1+x_A(c_3)c_3\varphi_1$$
$$+x_A(c_2)c_2\varphi_1+x_A(c_3^2)c_3^2\varphi_1+x_A(c_6^5)c_6^5\varphi_1$$
$$=\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6$$
$$\psi_B=\sum_R x_B(R)R\varphi_1=\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6$$
$$\psi_{E_1}^{(1)}=\sum_R x_{E_1}^{(1)}(R)R\varphi_1=\varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2-\varepsilon\varphi_3-\varphi_4-\varepsilon^*\varphi_5+\varepsilon\varphi_6$$

在这里我们将 E_1 视为 2 个一维表示，$E_1^{(1)}$ 表示是 E_1 的第一个一维表示，$E_1^{(2)}$ 是 E_1 的第二个一维表示，$E_2^{(1)}, E_2^{(2)}$ 具有同样的意义。

$$\psi_{E_1}^{(2)}=\sum_R x_{E_1}^{(2)}(R)R\varphi_1=\varphi_1+\varepsilon\varphi_2-\varepsilon^*\varphi_3-\varphi_4-\varepsilon\varphi_5+\varepsilon^*\varphi_6$$
$$\psi_{E_2}^{(1)}=\sum_R x_{E_2}^{(2)}(R)R\varphi_1=\varphi_1-\varepsilon\varphi_2-\varepsilon^*\varphi_3+\varphi_4-\varepsilon\varphi_5-\varepsilon^*\varphi_6$$
$$\psi_{E_2}^{(2)}=\sum_R x_{E_2}^{(2)}(R)R\varphi_1=\varphi_1-\varepsilon^*\varphi_2-\varepsilon\varphi_3+\varphi_4-\varepsilon^*\varphi_5+\varepsilon\varphi_6$$

所得波函数还有两个缺点：(1) 含有虚系数，(2) 尚未归一化。现在我们先将 E_1 表示的两个波函数进行线性组合化为实系数。

$$\psi_{(E_1a)}=\psi_{E_1}^{(1)}+\psi_{E_1}^{(2)}=2\varphi_1+(\varepsilon+\varepsilon^*)(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_5+\varphi_6)-2\varphi_4$$
$$=2\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-2\varphi_4-\varphi_5+\varphi_6$$
$$\psi_{(E_1b)}=\frac{\psi_{E_1}^{(2)}-\psi_{E_1}^{(1)}}{i}=\frac{\varepsilon-\varepsilon^*}{i}(\varphi_2+\varphi_3)+\frac{\varepsilon^*-\varepsilon}{i}(\varphi_5-\varphi_6)$$
$$\varepsilon-\varepsilon^*=e^{\frac{2\pi i}{6}}-e^{\frac{-2\pi i}{6}}=(\cos\frac{2\pi}{6}+i\sin\frac{2\pi}{6})-(\cos\frac{2\pi}{6}$$
$$-i\sin\frac{2\pi}{6})=2i\sin\frac{2\pi}{6}=\sqrt{3}\,i$$

所以，
$$\psi_{(E_{1b})}=\sqrt{3}(\varphi_2+\varphi_3-\varphi_5-\varphi_6)$$

同理可得:

$$\psi_{(E_2a)}=\psi_{E_2}^{(1)}+\psi_{E_2}^{(2)}=2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6$$
$$\psi_{(E_2b)}=\frac{\psi_{E_2}^{(1)}-\psi_{E_2}^{(2)}}{i}=\sqrt{3}(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_6)$$

下面来求它们的归一化系数。以 ψ_A 为例:

$$\int(c\psi_A)^2d\tau=1$$

$$c^2\int(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)^2d\tau=c^2[\int\varphi_1^2\,d\tau+\int\varphi_2^2d\tau$$

$$+\int\varphi_3^2\,d\tau+\int\varphi_4^2\,d\tau+\int\varphi_5^2\,d\tau+\int\varphi_6^2\,d\tau]$$

$$=c_1^2\,[1+1+1+1+1+1]=6c^2=1$$

得

$$c=\frac{1}{\sqrt{6}}$$

同样可求出其余5个波函数的归一化系数，最后我们得到苯分子的归一化的实系数的波函数为:

$$A\text{类}\quad \psi_1=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)$$

$$B\text{类}\quad \psi_2=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6)$$

$$E_1\text{类}\begin{cases}\psi_3=\dfrac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1+\varphi_2-\varphi_3-2\varphi_4-\varphi_5+\varphi_6)\\ \psi_4=\dfrac{1}{2}(\varphi_2+\varphi_3-\varphi_5-\varphi_6)\end{cases}$$

$$E_2\text{类}\begin{cases}\psi_5=\dfrac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)\\ \psi_6=\dfrac{1}{2}(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_5+\varphi_6)\end{cases}$$

根据以上波函数可以绘出苯的大π键分子轨道图(图7-3-4)。

从图中可见，每个分子轨道中各个原子轨道前系数的大小和正负号均在图中有所反映；并且由图可以大体上估计出各分子轨道对应的能量高低。如ψ_1是全成键轨道，能量最低；ψ_2为全反键轨道，能量最高，ψ_3与ψ_4的能量差不多，基本上是成键，但高于ψ_1；ψ_5与ψ_6的能量差不多，属反键轨道，但能量低于ψ_2。它们分别对应的能级为多少呢？下面来具体求算。

用群论方法处理分子，总是用严格的群论方法先直接求出较为精确的波函数，然后再求能级，这与普通HMO法的程序正好相反。

有了波函数再求能级就比较容易，而且有多种方法。下面先

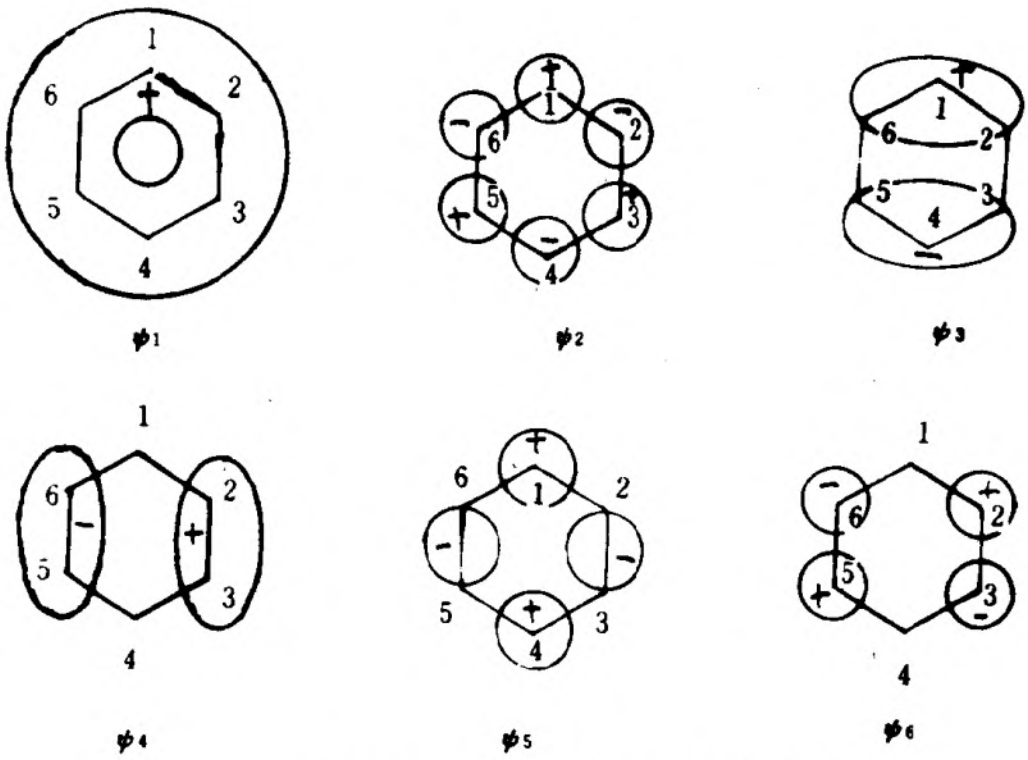


图 7－3－4　苯的大 π 键分子轨道图

介绍一种比较标准的方法。

设苯的分子轨道 ψ 为:

$$\psi=\sum_{i=1}^{6} c_i\,\varphi_i$$

利用变分法可求得 c_i 满足

$$\sum_{n=1}^{6}(H_{mn}-ES_{mn})\,c_n=0 \quad (m=1\rightarrow 6) \qquad (7-3-18)$$

相应的久期行列式为

$$|H_{mn}-E\delta_{mn}|=0 \quad \text{(应用了 HMO 的基本假定)} \qquad (7-3-19)$$

上式中　$H_{mn}=\int \varphi_m\,\hat{H}\varphi_n\,d\tau$

φ_m，φ_n 是每个 C 原子上的形成大 π 键的 $2p_z$ 轨道，当 m 和 n 相邻时 $H_{mn}=\beta$，因此 (7－3－19) 不是对角化的，展开后为 E 的 6 次方程求解麻烦。现在我们把基函数变一下，改用归一化的 ψ_A，ψ_B，$\psi_{E_1}^{(1)}$，$\psi_{E_1}^{(2)}$，$\psi_{E_2}^{(1)}$ 与 $\psi_{E_2}^{(2)}$ 代替 φ_1，φ_2，φ_3，φ_4，φ_5，φ_6，用它们来

计算矩阵元 H'_{mn}，我们知道，只有当 ψ_m 和 ψ_n 属于同一不可约表示时，$\int \psi_m \hat{H} \psi_n d\tau$ 才可能不为零，而 ψ_A, ψ_B, $\psi_{E_1}^{(1)}$, $\psi_{E_1}^{(2)}$, $\psi_{E_2}^{(1)}$, $\psi_{E_2}^{(2)}$ 都分别属于不同的一维不可约表示，因此久期行列式只有对角元不为零，其余矩阵元均为零。这样久期行列式就较易解出，对角元 H'_{mn} 也就可直接算出。以 H'_{11} 为例：

$$H'_{mn} = H'_{11} = \int \psi_A \hat{H} \psi_A d\tau = \frac{1}{6} \int (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$
$$\hat{H}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) d\tau$$
$$= \frac{1}{6} \left[\int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 d\tau + \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_2 d\tau + \cdots + \int \varphi_6 \hat{H} \varphi_6 d\tau \right.$$
$$\left. + \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 \, d\tau + \int \varphi_2 \hat{H} \varphi_1 d\tau + \cdots \right]$$
$$= \frac{1}{6} [6\alpha + 12\beta] = \alpha + 2\beta \quad \text{(应用了 HMO 基本假定)}$$

其他对角元亦可用同样方法求出，于是得到久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} \alpha+2\beta-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha-2\beta-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha+\beta-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha+\beta-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha-\beta-E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha-\beta-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (7-3-20)$$

展开可得

$$(\alpha+2\beta-E)(\alpha-2\beta-E)(\alpha+\beta-E)^2(\alpha-\beta-E)^2 = 0$$
$$E_1 = \alpha + 2\beta \qquad E_2 = \alpha - 2\beta$$
$$E_3 = E_4 = \alpha + \beta \qquad E_4 = E_6 = \alpha - \beta$$

E_1 对应 ψ_1；E_2 对应 ψ_2；ψ_3 和 ψ_4 的能量都是 $(\alpha+\beta)$，ψ_5 和 ψ_6 的能量都是 $(\alpha-\beta)$。下面再介绍两种更简便的求能量办法：

(1) 直接代入

$$E=\frac{\int \psi \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi \psi \, d\tau}$$

如将 ψ_1 代入上式，$\int \psi_1^2 d\tau = 1$

$$E_1=\int \psi_1 H \psi_1 d\tau = \frac{1}{6} \int (\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6) H$$
$$(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)\, d\tau = \frac{1}{6}\,(6\alpha+12\beta)$$
$$=\alpha+2\beta$$

其他能量同样可求。

(2) 把相应的系数 c_i 代回 (7－3－14) 可求出 E。

如 $\psi_2=\frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1-\varphi_2+\varphi_3-\varphi_4+\varphi_5-\varphi_6)$，欲求 E_2，我们有:

$$c_1=\frac{1}{\sqrt{6}},\quad c_2=-\frac{1}{\sqrt{6}},\quad c_6=-\frac{1}{\sqrt{6}}$$

将 c_1, c_2, c_6 代入 (7－3－14) 的第一式

$$(\alpha-E)\frac{1}{\sqrt{6}}+\beta(-\frac{1}{\sqrt{6}})+\beta(-\frac{1}{\sqrt{6}})=0$$
$$\alpha-E-2\beta=0$$

得 $$E=\alpha-2\beta=E_2$$

其他能量同样可求出。

求出能量后可以画出苯的能级图 (图 7－3－5)。

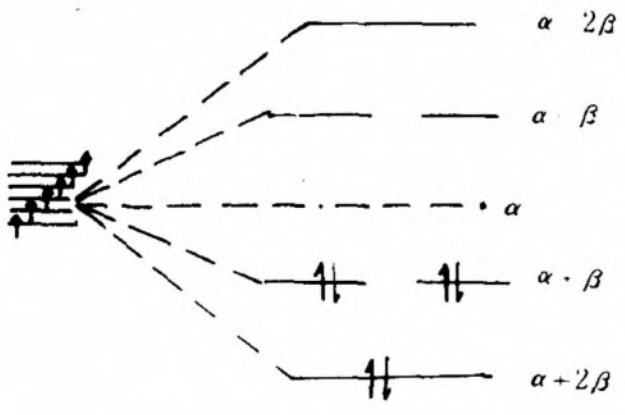


图 7－3－5 苯的能级图

从图可见，能量的高低次序与前面波函数图形分析的结论一致。6 个电子填入 3 个成键轨道。体系的总能量为:

$$E=2E_1+4E_3$$
$$=2(\alpha+2\beta)+4(\alpha+\beta)$$
$$=6\alpha+8\beta$$

与 3 个定域双键体系相比：$6\alpha+8\beta-(6\alpha+6\beta)=2\beta$。苯分子的离域能为 2β，这是一个很大的数值，也是苯环的高度稳定性(芳香性)的原因。

苯环具有特殊的稳定性还可以从它的内角为 120° 进行解释，sp^2 杂化轨道的夹角正好也是 120°，这样，对苯来说，正好形成“直链”，即沿键轴方向电子云有最大重迭，而其他平面环状化合物(非六元环)其内角不正好是 120°，因此只好形成“弯链”，从而电子云重迭较小，故它们没有苯环稳定。

三、三乙烯甲基

三乙烯甲基 $C(CH=CH_2)_3$ 有 7 个 C 原子，7 个 C 原子处于同一个平面上，还有 7 个 $2p_z$ 轨道垂直于分子平面为 π 电子占有。如图 7－3－6 所示：

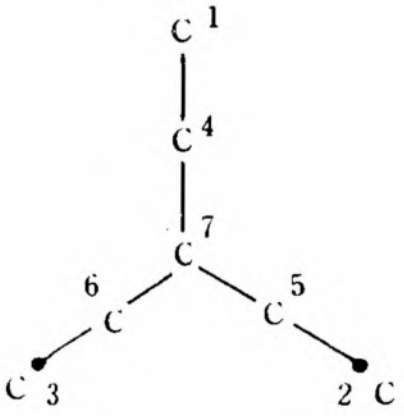


图 7－3－6　三乙烯甲基

三乙烯甲基按对称性属 D_{3h} 点群，我们像处理苯分子一样可以用 D_{3h} 的子群 C_3 来处理。

用原子轨道 φ_1，φ_2，φ_3，φ_4，φ_5，φ_6，φ_7 代表分子中各个 $2p_z$ 轨道作基函数。将 C_3 群的对称操作作用到这组基函数上，可得出基函数的变换情况和可约表示特征标。

表 7-3-8　在C_3的R作用下三乙烯甲基的φ_i的变换

	E	c_3	c_3^2
φ_1	φ_1	φ_3	φ_2
φ_2	φ_2	φ_1	φ_3
φ_3	φ_3	φ_2	φ_1
φ_4	φ_4	φ_6	φ_5
φ_5	φ_5	φ_4	φ_6
φ_6	φ_6	φ_5	φ_4
φ_7	φ_7	φ_7	φ_7
$X(R)$	7	1	1

表 7-3-9　C_3点群特征标表

C_3	E	c_3	c_3^2
A	1	1	1
$E\begin{cases}E_1\\E_2\end{cases}$	1	ε	ε^*
	1	ε^*	ε

上表中　$\varepsilon=e^{2\pi i/3}=\frac{1}{2}(\sqrt{3}i-1)$，$e^*=e^{-2\pi i/3}-\frac{1}{2}(1+\sqrt{3}i)$

$$\varepsilon+\varepsilon^*=-1$$

注意到E同苯分子一样被分为 2 个一维表示E_1与E_2，用约化公式(4-6-4)可得

$$\Gamma=3A\oplus 2E_1\oplus 2E_2$$

这就说明在以φ_1, φ_2, φ_3, φ_4, φ_5, φ_6, φ_7作为基的可约表示中，C_3群的不可约表示A_1出现 3 次，E_1与E_2各出现两次。

现在我们用投影算符方法求分子轨道。首先得到的是由φ_1, φ_2, φ_3, φ_4, φ_5, φ_6, φ_7线性组合而成的属于上述不可约表示的对称性匹配轨道。

令$f=\varphi_1$，$R\varphi_1$列于下表:

表 7-3-9

R	E	c_3	c_3^2
$R\varphi_1$	φ_1	φ_2	φ_3

φ_1 投影到 A 上可得:

$$\psi_A^{(1)}=\sum_R x_A(R)R\varphi_1$$

$$=x_A(E)E\varphi_1+x_A(c_3)c_3\varphi_1+x_A(c_3^2)\,c_3^2\varphi_1=\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3$$

令 $f=\varphi_4$，同理得:

$$\psi_A^{(2)}=\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6$$

令 $f=\varphi_7$，可得:

$$\psi_A^{(3)}=\varphi_7+\varphi_7+\varphi_7$$

若令 $f=\varphi_1$，投影到 E_1 上，则有

$$\psi_{E_1}^{(1)}=\varphi_1+\varepsilon\varphi_2+\varepsilon^*\varphi_3$$

令 $f=\varphi_4$，投影到 E_1 上，有

$$\psi_{E_1}^{(2)}=\varphi_4+\varepsilon\varphi_5+\varepsilon^*\varphi_6$$

又令 $f=\varphi_1$，投影到 E_2 上，则有

$$\psi_{E_2}^{(1)}=\varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2+\varepsilon\varphi_3$$

又令 $f=\varphi_4$，投影到 E_2 上，有

$$\psi_{E_2}^{(2)}=\varphi_4+\varepsilon^*\varphi_5+\varepsilon\varphi_6$$

我们先将上述对称性匹配轨道归一化，可得

$$\psi_A'^{(1)}=(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3)/\sqrt{3}\qquad(\text{属于 }A)$$

$$\psi_A'^{(2)}=(\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)/\sqrt{3}\qquad(\text{属于 }A)$$

$$\psi_A'^{(3)}=\varphi_7\qquad(\text{属于 }A)$$

$$\psi_{E_1}'^{(1)}=(\varphi_1+\varepsilon\varphi_2+\varepsilon^*\varphi_3)/\sqrt{3}\qquad(\text{属于 }E_1')$$

$$\psi_{E_2}'^{(2)}=(\varphi_4+\varepsilon\varphi_5+\varepsilon^*\varphi_6)/\sqrt{3}\qquad(\text{属于 }E_1)$$

$$\psi_{E_2}'^{(1)}=(\varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2+\varepsilon\varphi_3)/\sqrt{3}\qquad(\text{属于}E_2)$$

$$\psi_{E_2}'^{(2)}=(\varphi_4+\varepsilon^*\varphi_5+\varepsilon\varphi_6)/\sqrt{3}\qquad(\text{属于}E_2)$$

对称性匹配轨道求出后，我们采用另一种方法来求分子轨道，即从约化的久期行列式出发，计算矩阵元，代回久期方程求出分子轨道来。

上述对称性匹配轨道属C_3群不可约表示，因此它的 $\det(H'_{mn}-E^{\pi}S'_{mn})$ 将具有下列方块形式。

$$\begin{vmatrix} +\,+\,+ & & & 0 \\ +\,+\,+ & & & \\ +\,+\,+ & & & \\ & +\,+ & & \\ & +\,+ & & +\,+ \\ 0 & & & +\,+ \end{vmatrix}$$

第一个方块对应于不可约表示 A 的 3 个对称轨道，第二个方块对应于不可约表示 E_1 的两个对称轨道，第三个方块对应于 E_2 的两个对称轨道。

若采用Hückel近似，又将 $\psi_A'^{(1)}$，$\psi_A'^{(2)}$，$\psi_A'^{(3)}$，$\psi_{E_1}'^{(1)}$，$\psi_{E_1}'^{(2)}$，$\psi_{E_2}'^{(1)}$，$\psi_{E_2}'^{(2)}$代替原子轨道 φ_1，φ_2，φ_3，φ_4，φ_5，φ_6，φ_7就可计算矩阵元 $\hat{H}_{mn}'$，例如

$$\hat{H}_{44}'=\int \psi_E'^{*(1)}\hat{H}\psi_E'^{(1)}d\tau=\frac{1}{3}\int(\varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2+\varepsilon\varphi_3)\hat{H}(\varphi_1+\varepsilon\varphi_2+\varepsilon^*\varphi_3)d\tau$$

$$=\frac{1}{3}\left[\int\varphi_1\hat{H}\varphi_1d\tau+\int\varepsilon\varphi_2\hat{H}\varepsilon^*\varphi_2d\tau+\int\varepsilon\varphi_3\hat{H}\varepsilon^*\varphi_3d\tau\right]$$

$$=\frac{1}{3}[\alpha+\alpha+\alpha]=\alpha$$

$$H_{45}'=\int\psi_{E_1}'^{*(1)}\hat{H}\psi_E'^{(2)}d\tau=\frac{1}{3}\int(\varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2+\varepsilon\varphi_3)\hat{H}(\varphi_4+\varepsilon\varphi_5+\varepsilon^*\varphi_6)d\tau$$

$$=\frac{1}{3}[\beta+\beta+\beta]=\beta$$

又如

$$H_{23}'=\int\psi_A'^{(2)}\hat{H}\psi_A'^{(3)}d\tau=\int(\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)/\sqrt{3}\ \hat{H}\varphi_7d\tau$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}\left[\int\varphi_4\hat{H}\varphi_7d\tau+\int\varphi_5\hat{H}\varphi_7d\tau+\int\varphi_6\hat{H}\varphi_7d\tau\right]$$

$$=\frac{1}{\sqrt{3}}[\beta+\beta+\beta]=\sqrt{3}\beta$$

其余矩阵元同样可以算出。

若令 $x=\dfrac{\alpha-E}{\beta}$，则上述的 7 行 7 列行列式按照不可约表示 A，E_1，E_2 可以简化为：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{3} \\ 0 & \sqrt{3} & x \end{vmatrix}=0 \qquad (7-3-21)$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}=0 \qquad (7-3-22)$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}=0 \qquad (7-3-23)$$

显然解一个 3 × 3 和 2 × 2 行列式方程，比求解不利用对称性的 7 × 7 行列式容易得多。将行列式(7－3－21)展开得

$$x^3-4x=0$$

解之得: $x_1=0,\quad x_2=2,\quad x_3=-2$

也可写为: $E_1^{\pi}=\alpha,\quad E_2^{\pi}=\alpha-2\beta,\quad E_3^{\pi}=\alpha+2\beta$

将所得能量 E^{π} 依次代入

$$\sum_n(\hat{H}'_{mn}-E_i^{\pi}S'_{mn})c'_{ni}=0$$

并利用归一化条件

$$\sum_n c'^2_{ni}=1$$

对于 $E_1^{\pi}=\alpha$，我们得到

$$c_{11}'=-\frac{\sqrt{2}}{2},\qquad c_{21}'=0,\qquad c_{31}'=\frac{1}{2}$$

我们可得分子轨道为:

$$\psi_1^{\pi}=-(\frac{\sqrt{3}}{2})\psi_A'^{(1)}+0\times\psi_A'^{(2)}+\frac{1}{2}\psi_A'^{(3)}$$

$$=(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-\varphi_7)/2$$

对于 $E_2^{\pi}=\alpha-2\beta$ 得到

$$c_{12}'=\sqrt{2}/4,\qquad c_{22}'=-1/2,\qquad c_{32}'=\sqrt{6}/4$$

和 $\psi_2^{\pi}=(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3-2\varphi_4-2\varphi_5-2\varphi_6+3\varphi_7)/2\sqrt{6}$

对于 $E_3^{\pi}=\alpha+2\beta$ 得到

$$c_{13}'=\frac{\sqrt{2}}{4},\qquad c_{23}'=\frac{1}{\sqrt{2}},\qquad c_{33}'=\frac{\sqrt{6}}{4}$$

$$\psi_3^{\pi}=(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+2\varphi_4+2\varphi_5+2\varphi_6+3\varphi_7)/2\sqrt{6}$$

将行列式(7－3－22)展开，得

$$x^2-1=0$$

解之得 $x_4=1,\quad x_5=-1$

或 $E_4^{\pi}=\alpha-\beta,\quad E_5^{\pi}=\alpha+\beta$

对于 $E_4^{\pi}=\alpha-\beta$

有 $\psi_4^{\pi}=(\varphi_1+\varepsilon\varphi_2+\varepsilon^*\varphi_3-\varphi_4-\varepsilon\varphi_5-\varepsilon^*\varphi_6)/\sqrt{6}$

对于 $E_5^{\pi}=\alpha+\beta$

有　　$\psi_5^{\pi}=(\varphi_1+\varepsilon\varphi_2+\varepsilon^*\varphi_3+\varphi_4+\varepsilon\varphi_5+\varepsilon^*\varphi_6)$

将行列式(7－3－23)展开，得

$$E_6^{\pi}=\alpha-\beta,\qquad E_7^{\pi}=\alpha+\beta$$

和　　$$\psi_6^{\pi}=(\varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2+\varepsilon\varphi_3-\varphi_4-\varepsilon^*\varphi_5-\varepsilon\varphi_6)/\sqrt{6}$$

$$\psi_7^{\pi}=(\varphi_1+\varepsilon^*\varphi_2+\varepsilon\varphi_3+\varphi_4+\varepsilon^*\varphi_5+\varepsilon\varphi_6)/\sqrt{6}$$

π 电子分子轨道$\psi_{E_1}^{(1)\pi}$与$\psi_{E_2}^{(1)\pi}$是简并的，它们对应相同的 π电子能量为$(\alpha-\beta)$。与任何简并的波函数情况一样，$\psi_{E_2}^{(1)\pi}$ 和 $\psi_{E_2}^{(1)\pi}$ 的任何线性组合将同样地成立。我们将 $\psi_{E_1}^{(1)\pi}$ 与 $\psi_{E_2}^{(1)\pi}$ 组合得到实分子轨道。

$$\psi_4^{\pi}=(\psi_4^{\pi}+\psi_6^{\pi})/\sqrt{2}=\psi_4^{\pi}(\text{实})$$

$$=(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3-2\varphi_4+\varphi_5+\varphi_6)/\sqrt{12}$$

$$(\psi_4^{\pi}-\psi_6^{\pi})/\sqrt{2i}=\psi_6^{\pi}(\text{实})$$

$$=(\varphi_2-\varphi_3-\varphi_5+\varphi_6)/2$$

注意到 $\varepsilon+\varepsilon^*=-1$，对于 $\psi_{E_1}^{(2)\pi}$ 与 $\psi_{E_2}^{(2)\pi}$ 同样能求出下列两个实分子轨道：

$$(\psi_5^{\pi}+\psi_7^{\pi})/\sqrt{2}=\psi_5^{\pi}(\text{实})$$

$$=(2\varphi_1-\varphi_2-\varphi_3+2\varphi_4-\varphi_5-\varphi_6)/\sqrt{12}$$

$$\psi_7^{\pi}(\text{实})=(\psi_6^{\pi}-\psi_7^{\pi})/\sqrt{2i}=(\varphi_2-\varphi_3+\varphi_5-\varphi_6)/2$$

π电子轨道能级图如下：(用小字母a,e来标明能级的不可约表示)

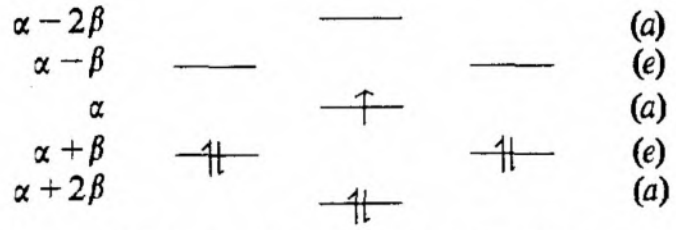


图 7－3－7　π 电子轨道能级图

如果我们要区别对称性相同的分子轨道，在不可约表示符号的前面标以数字，数字的大小按轨道能量增加的顺序，那么，基态 π 电子组态就是

$$1(a)^2(1e)^4(2a)^1$$

体系的总 π 电子能量为

$$E=2(\alpha+2\beta)+4(\alpha+\beta)+\alpha$$

$$=7\alpha+8\beta$$

如果我们考虑 D_{3h} 点群，便发现在操作 σ_h 作用下，全部分子轨道改变符号(因为 $2p_z$ 垂直于平面 σ_h，因此 $\sigma_h\varphi_i=-\varphi_i$)：

$$\sigma_h\psi_i^{\pi}=-\psi_i^{\pi} \qquad i=1,\ 2,\ \cdots,\ 7$$

如果在 c_2 操作作用下，ψ_1^{π}，ψ_2^{π} 与 ψ_3^{π} 改变符号：

$$c_3\psi_i^{\pi}=-\psi_i^{\pi} \qquad i=1,\ 2,\ 3$$

而在 σ_v 作用下，φ_1^{π}，φ_2^{π} 和 φ_3^{π} 不变：

$$\sigma_v\psi_i^{\pi}=\psi_i^{\pi} \qquad i=1,\ 2,\ 3$$

这些知识已足以将分子轨道按 D_{3h} 的不可约表示分类。应用特征标表，我们看出 ψ_1^{π}，ψ_2^{π}，ψ_3^{π} 属于 A_2'' 不可约表示，ψ_4^{π}，ψ_5^{π}，ψ_6^{π}，ψ_7^{π}，属于 E'' 不可约表示，因此，基态电子组态为 $(1a_2'')^2(1e'')^4(2a'')^1$。

习　题　七

1. 证明：对于正八面体对称的分子，其中心原子的 σ 键杂化轨道由 S，p_x，p_y，p_z，d_{z^2}，$d_{x^2-y^2}$ 六个原子轨道构成。

2. 证明：平面正方形分子 AB_4 的 A 原子上可能的四个 σ 键杂化轨道是由 S，$d_{x^2-y^2}$，p_x 和 p_y 组成的，并求出这四个杂化轨道的表达式。

3. 用投影算符方法构成 B_2H_6 分子中桥键式的群轨道。

4. 求出顺式丁二烯的对称性函数即分子轨道。

5. 用一般HMO方法求烯丙基(CH_2—CH—CH_2)π电子能级和分子轨道，比较烯丙基、烯丙基阳离子和烯丙基阴离子的热稳定性。

6. (1) 对苯分子，求以(φ_1，φ_2，φ_3，φ_4，φ_5，φ_6)为基的可约表示特征标并把它们约化为不可约表示。

(2) 对苯分子，具体计算 H_{22}'，H_{44}'，H_{12}'，H_{14}'，计算时波函数都要用已经归一化的。

7. 对萘分子大 π 键，用投影算符方法求对称性匹配波函数。

8. 用群论方法求环丙烯基 c_3H_3 的 π 分子轨道。

第八章　过渡金属化学

50 年代以来，无机化学发生了引人注目的重大发展，人们相继合成了许多过渡金属化合物和配合物，为了解释他们的性质，促进理论研究的蓬勃开展。人们发现，所有这些化合物都具有高度的对称性。在应用群论方法处理其结构时，可以使计算的工作量大大减少。在某些情况下，减少的工作量是非常惊人的。

所谓过渡金属，定义为具有部分充满 d 壳层或 f 壳层的那些元素，但是更普遍的是将那些在其任何常见氧化态中具有部分充满 d 壳层或 f 壳层的元素也包括在定义中。在过渡金属化合物中的与金属结合的原子或分子称为配体。像这样由金属原子和配体结合而形成的化合物叫配合物。

大体上说：现在有两种用来解释过渡金属化合物性质的理论，分子轨道理论和晶体场理论。在两种理论中：分子轨道理论是较为普通的，而且是能给出最佳结果的一种理论。但是，应用分子轨道理论所要做的计算是非常冗长的，并且，只有在现在应用了高速计算机才能给出可靠的结果。

在本章中我们首先了解用分子轨道理论处理八面体 MX_6 分子和四面体分子 MX_4 时，对称性原理是何等重要。我们选择处理这两种类型的分子是因为在过渡金属化合物中常常遇到它们，同时也因为他们可以作为许多对称性较低的分子的典型代表。再者，我们建造二茂铁的分子轨道是作为一种夹心化合物的例子，这个例子中，配体是碳环，可以采用 HMO 法所使用的技巧。

晶体场理论起源于 1919 年 Hans、Bethe 的著名论文“晶体内的能级分裂”。在该论文中，Bethe 指出：“当将离子放在具有确定对称性的晶体环境中时，发生了不同状态。”后来范夫利克(Johu Van　Vleek) 指出，如果把过滤金属化合物近似为金属离子被配位

体所包围并且它们之间只有静电相互作用时，Bethe 研究的结果可以完全应用于过渡金属化合物。

应用晶体场理论于过滤金属化合物的关键步骤，就是建造能级相关图。相关图是在一组配体的微扰作用下，过滤金属离子状态的分裂同反映离子和配体之间静电相互作用强度的参数相联系。它们类似于众所周知的双原子分子的分离原子形成联合原子的相关图，并且也和这些相关图一样，它们取决于相同对称性和多重态的不相交规则。在本章中为具有两个 d 电子的和被八面体配体组和四面体配体组所包围的金属离子建立相关图之前，我们还给出了一些必要的预备知识，然后我们用相关图预测过渡金属配合物的光学和磁学性质的方法。

首先应当指出：应用晶体场理论于过渡金属化合物所做的近似是一种极端的情况，分子轨道理论的结果也证实了这一点。只是在极少数情况下才可把配体简单地看成同金属离子只有静电相互用的点荷或点偶极。一般而言，配体的电子会分布于整个分子，不但有静电相互作用，还有共价结合(共用电子)，然而晶体场理论可以作某种程度的修改，通过重新解释所出现的参数来讨论这个真实情况，使这些参数成为精确的半经验量，给定他们的值不再单纯属于静电相互作用。这一修改被称之为配位场理论。将在本章末略作介绍。

§8－1 正八面体配合物的原子轨道线性组合分子轨道

设正八面体分子或离子为MX_6，M 是过渡金属，X 配体只与M键合，让我们从原子轨道的线性组合构造体系的分子轨道，从选择所要用的原子轨道着手。过渡金属在基态有惰性气体电子构型的内层电子，假定它们不参与成键，并且具有若干占有 nd 和 $(n+1)s$ 原子轨道的价电子，因为过渡金属的 $(n+1)p$ 轨道在能量上接近于 nd 和 $(n+1)s$ 轨道，所以我们假定金属 M 贡献给分子轨道5个 d、1个 s 和3个 p 轨道。我们假定每个配体X贡献一个s轨道和3个 p 轨道。我们用指示配体的下标(1, 2, …, 6) 作为

配体原子轨道的下标以与金属的原子轨道相区别。每个X配体上的3个 p 轨道可用 σ，π 和 π' 符号来表示，并且与一组三个相互垂直的向量组相关联。如图 8－1－1 所示，指向 M 的 σ 型 p 轨道选为正叶瓣。

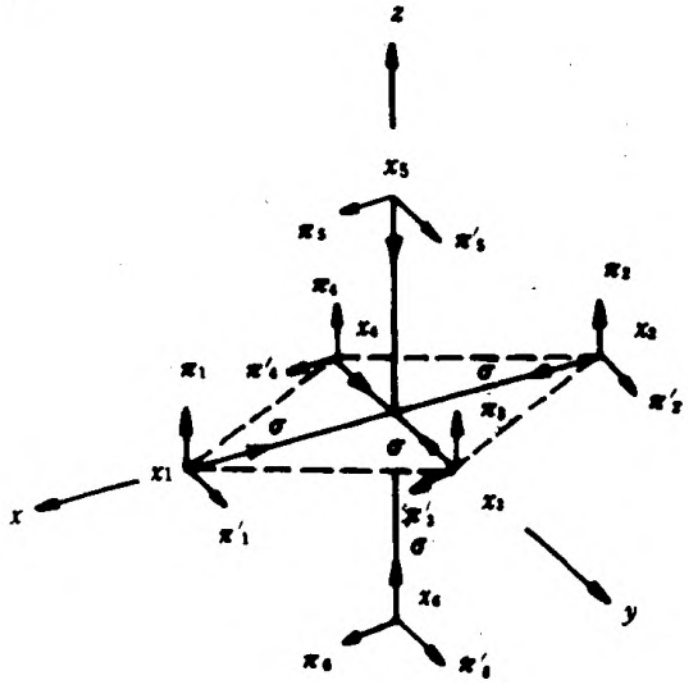


图 8－1－1　八面体 MX_6 配合物的 p 型配体轨道

因此体系总有33个原子轨道：s，p_x，p_y，p_z，d_{z^2}，$d_{x^2-y^2}$，d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}，s_i，σ_i，π_i，π_i'（$i=1, 2, \cdots, 6$），应用原子轨道线性组合成分子轨道方法而不使用对称性原理就可引出方程（见7－2－5）

$$|H_{mn}-ES_{mn}|=0 \qquad (8-1-1)$$

它是一个 33×33 行列式，按照前面使用过的技巧，我们可以避免解这种方程的艰巨工作。我们要做的是由 33 个原子轨道造出一些线性组合，使之成为这个分子所属 o_h 点群的不可约表示的基。用这些对称性匹配的线性组合轨道来代替原来的 33 个原子轨道，就可直接分解(8－1－1)，如同苯的问题一样。

为了求出对称性匹配组合，我们将点群 o_h 的全部对称性操作作用到体系的 33 个原子轨道上去，我们马上看出中心原子保

持不变，因任何操作作用的结果是：只变换金属轨道到金属轨道(或金属原子轨道的组合)，变换配位体轨道到配位体轨道(或配体轨道的组合)。因此，我们可以直接约化 Γ^{AO}(使用全部 33 个 AO 的可约表示)成为下面形式:

$$\Gamma^{AO}=\Gamma^{M}\oplus\Gamma^{X}$$

式中 Γ^{M} 是用 M 的9 个原子轨道为基函数的可约表示，Γ^{X}是用 6 个配位体的 24 个原子轨道为基函数的可约表示。

Γ^{M} 的进一步约化，我们根据不同点群的将原子轨道分类，对于o_h 点群从其特征标表，或表(5－3－2)知:

s	属于 A_{1g}
(p_x, p_y, p_z)	属于 T_{1u}
$(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$	属于 E_g
(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})	属于 T_{2g}

因此我们可以写出:

$$\Gamma^{M}=A_{1g}\oplus E_g\oplus T_{2g}\oplus T_{1u}$$

Γ^{x} 的进一步约化是比较复杂的，我们仍然利用对称操作来区分它们的对称性。首先 o_h的全部对称操作中任一操作不能将配体的 s 轨道变换成配体的 p 轨道(或配体 p 轨道的组合)，所以 s 轨道本身形成 o_h 点群的一个表示 Γ^{s}，而且对于图 8－1－1 中特定选择的 p 轨道(或向量)取向。同样，对称操作不使一个 σ 型 p 轨道变成一个 π 型 p 轨道(或 π 型 p 轨道的线性组合)，这样我们就获得了另外的两个表示 Γ^{σ} 和 Γ^{π}，总起来，我们可以写出:

$$\Gamma^{x}=\Gamma^{s}\oplus\Gamma^{\sigma}\oplus\Gamma^{\pi}$$

为要约化 Γ^{s}，Γ^{σ} 和 Γ^{π}，我们只能将 o_h点群的全部对称操作作用到$(s_1, s_2, \cdots, s_6)$，$(\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_6)$，$(\pi_1, \pi_1', \pi_2, \pi_2', \cdots, \pi_6, \pi_6')$这 3 组基函数上，求出这 3 个可约表示的特征标(R_i 表示第 i 类的任意操作)。

o_h	E	$8c_3$	$3c_2$	$6c_4$	$6c_2'$	i	$8s_6$	$3\sigma_h$	$6s_4$	$6\sigma_d$
$x^{s}(R_i)$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2
$x^{\sigma}(R_i)$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2
$x^{\pi}(R_i)$	12	0	−4	0	0	0	0	0	0	0

应用(4－5－4)式将它们分解为不可约表示

$$\Gamma^{s}=A_{1g}\oplus E_g\oplus T_{1u}$$

$$\Gamma^{\sigma}=A_{1g}\oplus E_g\oplus T_{1u}$$

$$\Gamma^{\pi}=T_{1g}\oplus T_{2g}\oplus T_{1u}\oplus T_{2u}$$

这些符号方程是什么意义？作为例子考虑第一式，这式表示可能求出 Γ^{s} 表示的新基，其中基函数是 $s_1, s_2, \cdots, s_6$ 的线性组合，以使 Γ^{s} 的矩阵 $D^{s}(\hat{R})$ 具有完全的约化形式，有一个线性组合属于不可约表示 A_{1g} 的基，两个线性组合形成不可约表示 E_g 的基，三个线性组合形成不可约表示 T_{1u} 的基。其他两个方程可以同样予以解释。

约化 Γ^{s}，Γ^{σ} 和 Γ^{π} 的真实线性组合可以用投影算符的技巧求出，但是由于 o_h 包含许多对称操作并涉及多维表示问题，这样做就需要很多时间和较大的耐心，幸好，用观察的方法就可以求出合适的组合。

o_h 群中的每一个对称操作只不过是使 $s_1, s_2, \cdots, s_6$ 在它们内部作置换排列。即操作 $\hat{R}$ 作用于 $(s_1+s_2+s_3+\cdots+s_6)$ 只是使括号内的轨道次序发生变化。对于恒等表示 A_1g 的归一化基函数是

$$\psi^{s}_{A_{1g}}=(s_1+s_2+s_3+s_4+s_5+s_6)/\sqrt{6}$$

要求得一对形成不可约表示 E_g 的基可以有许多 $s_1, s_2, \cdots, s_6$ 的线性组合，我们可以查看反映出中心原子的 E_g 原子轨道，即 d_{z^2} 和 $d_{x^2y^2}$ 轨道的对称性，从其按对称性匹配重迭成键情况可知：

$$\psi^{s}_{E_g(1)}=(2s_5+2s_6-s_1-s_2-s_3-s_4)/\sqrt{12}$$

$d_{x^2-y^2}$ 轨道沿 x 轴正、负方向具有正叶瓣，沿 y 轴的正、负方向有负叶瓣。因此，E_g 表示的另一个基为：

$$\psi^{s}_{E_g(2)}=(s_1+s_2-s_3-s_4)/2$$

$s_1, s_2, \cdots, s_6$ 的三个线性组合形成不可约表示 T_{1u} 的基，可以选择像金属原子 M 的 p_x, p_y, p_z（因为亦形成不可约表示 T_{1u} 的基）的行为，由观察得出：

$$\psi^{s}_{T_1u(1)}=(s_1-s_2)/\sqrt{2} \qquad (像\ p_x)$$
$$\psi^{s}_{T_1u(2)}=(s_3-s_4)/\sqrt{2} \qquad (像\ p_y)$$
$$\psi^{(s)}_{T_1u(3)}=(s_5-s_6)/\sqrt{2} \qquad (像\ p_z)$$

这些线性组合的性质确实同它们的中心原子的对应轨道一样。这可以用对称操作 R 来验证。我们还可以证实，像 M 的 AO 一样，这些组合彼此是正交的。

显然，若要求出 σ_1, σ_2, …, σ_6 的线性组合，只要将上面组合中的 s_i 用 σ_i 直接代替即可。

对于以 π 和 π' 轨道为基的表示，我们必须求出对 T_1g、T_{2g}, T_{1u} 和 T_{2u} 的组合。T_{1u} 组合必须反映 M 的 p_x, p_y 和 p_z 原子轨道。配位体轨道 π_3'、π_4' 和 π_5、π_6 都指向 x 方向，π_1', π_2', π_5', π_6' 全部指向 y 方向，而 π_1, π_2, π_3 和 π_4 全部指向 z 方向，因此，合适的归一化组合为:

$$\psi^{\pi}_{T_1u(1)}=(\pi_3'+\pi_4'+\pi_5+\pi_6)/2 \qquad (像\ p_x)$$
$$\psi^{\pi}_{T_1u(2)}=(\pi_1'+\pi_2'+\pi_5'+\pi_6')/2 \qquad (像\ p_y)$$
$$\psi^{\pi}_{T_1u(3)}=(\pi_1+\pi_2+\pi_3+\pi_4)/2 \qquad (像\ p_z)$$

同样将 T_2g 组合与 d_{xy}, d_{xz} 和 d_{yz} 比较，我们可得到

$$\psi^{\pi}_{T_2g(1)}=(\pi_1'-\pi_2'-\pi_3'+\pi_4')/2 \qquad (像\ d_{xy})$$
$$\psi^{\pi}_{T_2g(2)}=(\pi_1-\pi_2+\pi_5-\pi_6)/2 \qquad (像\ d_{xz})$$
$$\psi^{\pi}_{T_2g(3)}=(\pi_3-\pi_4+\pi_5'-\pi_6')/2 \qquad (像\ d_{yz})$$

对于 T_{1g} 和 T_{1u} 的线性组合，中心原子没有对应轨道，所以它们不与中心原子“混合”，从而不参与键合。然而合适的 T_{1g} 组合仍可以求出。轴向量 R_x, R_y, R_z 形成 T_{1g} 的基，用这部分知识，我们就可以找到如下的 T_{1g} 的组合:

$$\psi^{\pi}_{T_1g(1)}=(\pi_3-\pi_4-\pi_5'+\pi_6')/2 \qquad (像\ R_x)$$
$$\psi^{\pi}_{T_1g(2)}=(\pi_1-\pi_2+\pi_5+\pi_6)/2 \qquad (像\ R_y)$$
$$\psi^{\pi}_{T_1g(3)}=\pi_1'-\pi_2'-\pi_3'+\pi_4'/2 \qquad (像\ R_z)$$

3 个 T_{2u} 组合必须同前面的组合正交，利用正交关系可以找出为:

$$\psi^{\pi}_{Tu(1)}=(\pi_3'+\pi_4'-\pi_5-\pi_6)/2$$

$$\psi^{\pi}_{T_1u(2)}=(\pi_1'+\pi_2'-\pi_5'-\pi_6')/2$$
$$\psi^{\pi}_{T_1u(3)}=(\pi_1+\pi_2-\pi_3-\pi_4)/2$$

现在我们可以说：假如我们用 M 的 9 个原子轨道的组合和配位体的 24 个原子轨道的组合($\psi^{s}_{A_{1g}}$, $\psi^{s}_{E_g(i)}$, $i=1, 2$; $\psi^{s}_{T_1u(i)}$, $i=1, 2, 3$; $\psi^{\sigma}_{A_{1g}(i)}$, $\psi^{\sigma}_{E_g(i)}$, $i=1, 2$; $\psi^{\sigma}_{T_1u(i)}$, $\psi^{\pi}_{T_1u(i)}$, $\psi^{\pi}_{T_2g(i)}$, $\psi^{\pi}_{T_1g(i)}$, $\psi^{\pi}_{T_2u(i)}$, $i=1, 2, 3$)代替最初的 33 个原子轨道作为基，那么方程式(8－1－1)的行列式将具有方块形式，这个方程式能被分解。发生这种情况的原因，如同苯分子一样，零积分规则与有效哈密顿属于 Γ^{1}(任何点群的全对称表示)相结合，因此我们有：

(1) 一个对应于 A_{1g} 的 3 × 3方块，它产生 3 个非简并能级(a_{1g} 型)，相应的分子轨道由金属的 s 轨道，配位体 s 轨道的组合($\psi^{s}_{A_1g}$)和配位体 σ 型 p 轨道的组合($\psi^{\sigma}_{A_1g}$)所形成。

(2) 3 个等价的对应于 T_{1u} 的 4×4 方块，一个方块产生 4个能级，相应的分子轨道由金属原子的 p_x 轨道，配位体 s 轨道的组合($\psi^{s}_{T_1u(1)}$)，一个配体 σ 型 p 轨道组合($\psi^{\sigma}_{T_1g(1)}$)和配位体 π 型 p 轨道的组合 $\psi^{\pi}_{T_1u(1)}$ 所形成。其他两个方块会产生相等的能级，并且对于对称匹配的基函数(一组是 p_y, $\psi^{s}_{T_1u(2)}$, $\psi^{\sigma}_{T_1u(2)}$, $\psi^{\pi}_{T_1u(2)}$，另一组是 p_z, $\psi^{s}_{T_1u(3)}$, $\psi^{\sigma}_{T_1u(3)}$, $\psi^{\pi}_{T_1u(3)}$)有相同的系数值，从而我们只需对一方块解(8－1－1)式，我们共有 4 个三重简并能级(t_{1u} 型)

(3) 两个等价的 3×3 方块对应于 E_g，一个方块包含 dz^2, $\psi^{s}_{Eg(1)}$, $\psi^{\sigma}_{Eg(1)}$，另一个方块包含 $d_{x^2-y^2}$, $\psi^{s}_{Eg(2)}$ 和 $\psi^{\sigma}_{Eg(2)}$。它们二者产生相同的能级，并且在 MO 中对称匹配的基函数有相同系数值。故只需要对一方块解(8－1－1)式，总的来看，我们有 3 个二重简并能级(e_g 型)。

(4) 3 个等价的 2×2 方块相应于 T_{2g}，一个包含 d_{xy} 和 $\psi^{\pi}_{T_2g(1)}$，另一包含 d_{xz} 和 $\psi^{\pi}_{T_2g(2)}$，第三个包含 d_{yz} 和 $\psi^{\pi}_{T_2g(3)}$，这 3 个方块引出相同的能级和系数，这些结果合在一起，有两个三重简并能级(t_{2g} 型)。

(5) 6 个1×1方块，3个相应于 T_{1g}，3个相应于 T_{2u}，这些提供了每种型式(t_{1g} 和 t_{2u})的1个三重简并能级，最后的分子轨道只包含

配位体π型p轨道，并且只是他们本身的对称匹配结合[$\psi^{\pi(i)}_{T_1\theta(i)}$和$\psi^{\pi(i)}_{T_{2u}(i)}$，$i=1, 2, 3$]。

所有这些结果是令人惊异的，最初包含33×33行列式的问题约化为含有3个4×4，3个3×3和3个2×2，6个1×1行列式。

这只是就对称性进行论证所得到的结果。下一步是用半经验来计算矩阵元H_{mn}和S_{mn}。这不属于本书的内容，但是这一步一经完成，(8－1－1)式就可以解出，从而能级就被确定。主要的近似常常是在求H_{mn}和S_{mn}时作的。例如常常将准对角元简单地正比于相应的重迭积分S_{mn}。因此，应审慎地对待这类原子轨道线性组合分子轨道的结果，只是在最近才尝试了过渡金属化合物从头算原子轨道线性组合的分子轨道计算。

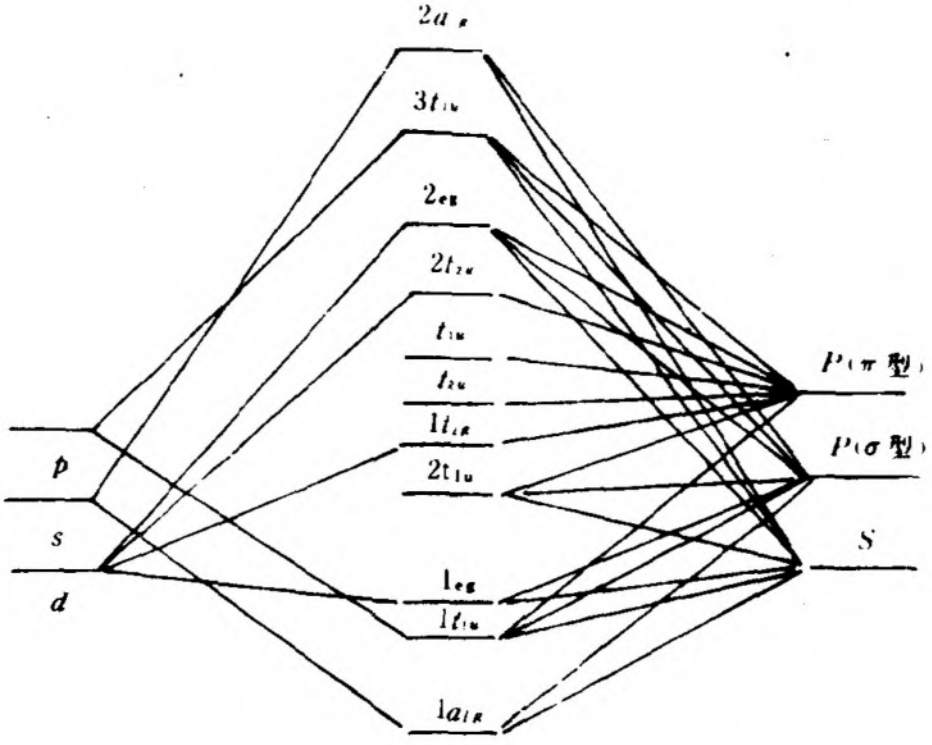


图8－1－2　八面体分子的能级图

图8－1－2中所表示的能级图是上述各项结论的一个摘要。虽然该图仅仅是概略性的，但图上的能级次序是为大多数无机化学工作者所接受的。

§8－2　正四面体配合物的原子轨道线性组合分子轨道

我们简要地讨论四面体分子MX_4的原子轨道线性组合分子轨道，因为它们的建造步骤和处理MX_6的步骤基本上是相同的，中心原子 M 可使用 s, p 和 d 轨道，从特征标表知 Td 点群中有如下的分类:

s	(属于 A_1)
$(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$	(属于 E)
(p_x, p_y, p_z)	(属于 T_2)
(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})	(属于 T_1)

如果我们仅在于讨论 σ 键，4 个配体每一个使用一个 s 轨道和一个 σ 型 p 轨道(指向 M 的那个)。这些配体轨道形成 T_d 点群的可约表示 Γ^x 的基，它们可以分解为:

$$\Gamma^x = \Gamma^s \oplus \Gamma^\sigma$$

式中

$$\Gamma^s = A_1 \oplus T_2$$
$$\Gamma^\sigma = A_1 \oplus T_2$$

采用处理 MX_6 时的相同方法，求出 8 个配位体轨道的对称性匹配线性组合形成这些不可约表示的基，它们是:

$\psi^s_{A_1} = (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)/2$	
$\psi^s_{T_2(1)} = (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)/2$	(如同 p_x)
$\psi^s_{T_2(2)} = (s_1 - s_2 - s_3 + s_4)/2$	(如同 p_y)
$\psi^s_{T_2(3)} = (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)/2$	(如同 p_z)

以及 σ_1, σ_2, σ_3 和 σ_4 的相似组合 $\psi^\sigma_{A_1}$, $\psi^\sigma_{T_2(1)}$, $\psi^\sigma_{T_2(2)}$, $\psi^\sigma_{T_2(3)}$。因此，忽略应用配位体上的 π 型 p 轨道，我们有:

(1) 3 个非简并的 a_1 型能级，相应的分子轨道由 s, $\psi^s_{A_1}$ 和 $\psi^\sigma_{A_1}$ 轨道形成。

(2) 1 个二重简并的 e 型能级，相应的分子轨道就是金属原子的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。

(3) 4个三重简并的 t_2 型能级，对于每个能级，三重简并 MO 由

下列 组合所构成: (a) p_x, d_{yz}, $\psi^s_{T_2(1)}$和$\psi_{T_1(1)}\sigma$; (b) p_y, d_{xz}, $\psi^s_{T_2(2)}$, 和$\psi^\sigma_{T_2(2)}$; (c) p_z, d_{xy}, $\psi^s_{T_2(3)}$和$\psi^\sigma_{T_2(3)}$。

对于四面体金属配合物，已有几个从头算原子轨道线性组合分子轨道自洽场计算，例如，Hilier 和 Saunders 的工作，(molecular physics 22, 1025(1970))，Demuynck 和 Vaillard (theoretica chimica acta 28, 241(1973) 关于羰基镍 $Ni(CO)_4$ 的研究。

§8－3 夹心化合物的原子轨道线性组合分子轨道

有机金属化合物的一个重要类型是所谓金属夹心化合物，这类化合物的化学式是$(C_nH_n)_2M$，过渡金属原子M对称地夹在两个平行碳环之间，例如二茂铁，$[(C_5H_5)_2Fe]$ 以及二苯铬$[(C_6H_6)_2Cr]$。我们以二茂铁为代表来构造这类化合物的分子轨道。

假定两个碳环的位置是交错的，二茂铁属于 D_{5d} 点群，我们由形成两个碳环的 10 个 π 型 p 轨道的线性组合开始，它们属 D_{5d} 的不可约表示，然后我们根据对称性匹配，组合这些 πMO 与金属的 AO 以建立整个体系的分子轨道。在我们的处理中排除了铁原子和碳环间通过应用后者的 σ 电子的任何可能键合。

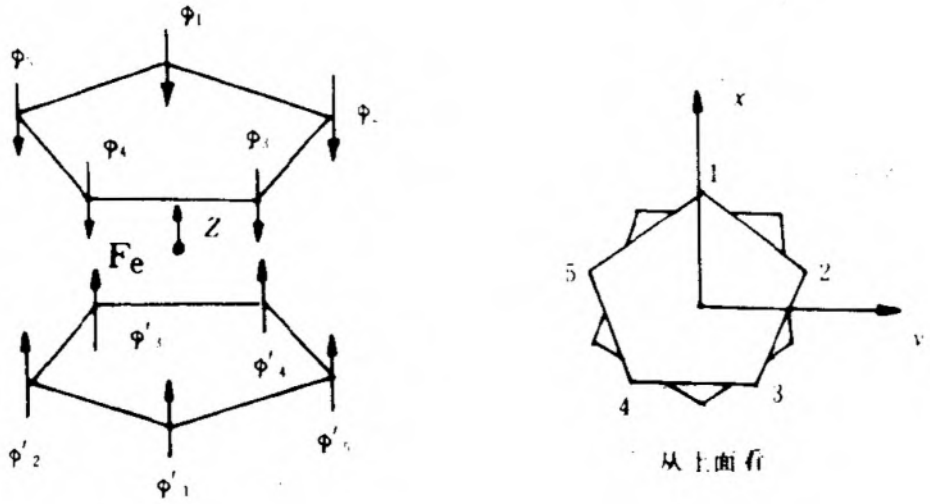


图 8－3－1 二茂铁 π 型 p 轨道的方向和记号以及 x, y, z 轴

10 个 π 型 p 轨道形成 D_{5d} 点群的可约表示 Γ^{π} 的基，有下列特征标:

D_{5d}	E	$2c_5$	$2c_5^2$	$5c_2'$	i	$2s_{10}^2$	$2s_{10}$	$5\sigma_d$
$x^{\pi}(R)$	10	0	0	0	0	0	0	2

应用标准约化处理得到

$$\Gamma^{\pi}=A_{1g}\oplus A_{2u}\oplus E_{1g}\oplus E_{1u}\oplus E_{2g}\oplus E_{2u}$$

属于这 6 个不可约表示的线性组合匹配函数的形式，可以用苯中用过的技巧求出。如果 π 型 p 轨道标记为 φ_1，φ_2，…，φ_5，φ_1'，φ_2'，…，φ_5'（见图 8－3－1），并且它们的正瓣指向对面的环，那么，归一化的 π 分子轨道是:

$$\psi_{A1g}=(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5+\varphi_1'+\varphi_2'+\varphi_3'+\varphi_4'+\varphi_5')/\sqrt{10}$$

$$\psi_{A2u}=[(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\varphi_5)-(\varphi_1'+\varphi_2'+\varphi_3'+\varphi_4'+\varphi_5')]/\sqrt{10}$$

$$\psi_{E_{1g(1)}}=\psi_1+\psi_1'$$

$$\psi_{E1g(2)}=\psi_2+\psi_2'$$

$$\psi_{E_{1u(1)}}=\psi_1-\psi_1'$$

$$\psi_{E_{1u(2)}}=\psi_2-\psi_2'$$

$$\psi_{E_{2g(1)}}=\psi_3+\psi_3'$$

$$\psi_{E_{2g(2)}}=\psi_4+\psi_4'$$

$$\psi_{E_{2u(1)}}=\psi_3-\psi_3'$$

$$\psi_{E_{2u(2)}}=\psi_4-\psi_4'$$

其中，$\psi_1=\sqrt{\frac{1}{5}}\,[\varphi_1+(\cos\omega)\varphi_2+(\cos2\omega)\varphi_3+(\cos2\omega)\varphi_4+(\cos\omega)\varphi_5]$

$$\psi_2=\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(\sin\omega)\varphi_2+(\sin2\omega)\varphi_3-(\sin2\omega)\varphi_4-(\sin\omega)\varphi_5]$$

$$\psi_3=\sqrt{\frac{1}{5}}\,[\varphi_1+(\cos2\omega)\varphi_2+(\cos\omega)\varphi_3+(\cos\omega)\varphi_4+(\cos2\omega)\varphi_5]$$

$$\psi_4=\sqrt{\frac{1}{5}}\,[(\sin2\omega)\varphi_2-(\sin\omega)\varphi_3+(\sin\omega)\varphi_4-(\sin2\omega)\varphi_5]$$

式中，$\omega=\frac{2\pi}{5}$。ψ_n'可将 ψ_n 中的 φ_i 换成 φ_i' 而求得 $i=1,2,\cdots,5$。对于金属原子铁，价层轨道有 5 个 3d 轨道，一个 4s 轨道和 3 个 4p 轨道。它们属于 D_{5d} 的下列不可约表示（见D_{5d}的特征标表）。

$4s,\ 3d_{z^2}$ （属于 A_{1g}）

$(3d_{xz},\ 3d_{yz})$ （属于 E_{1g}）

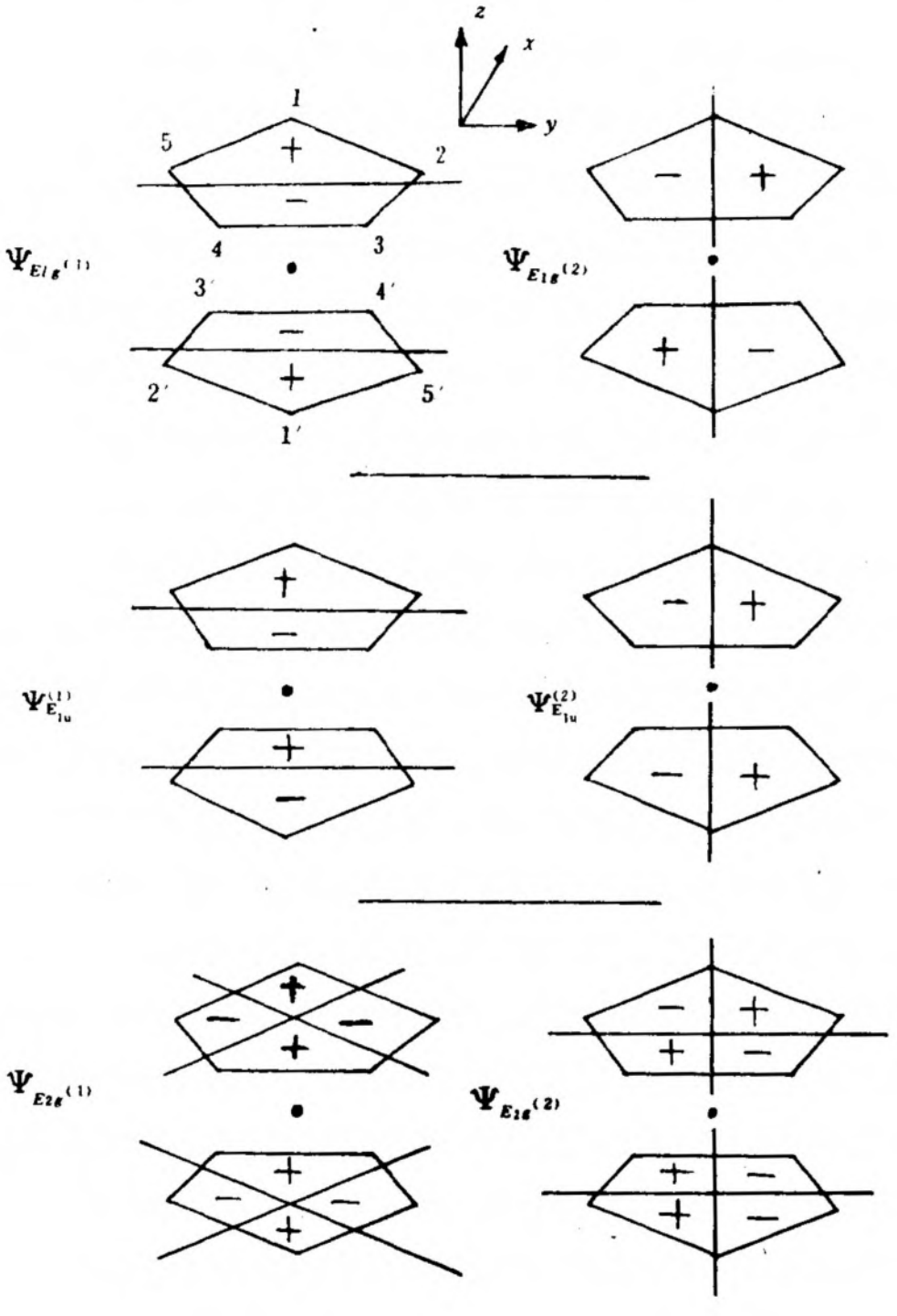


图 8−3−2　二茂铁的二碳环 π 分子轨道的正区和负区

$(3d_{xy},\ 3d_{x^2-y^2})$	(属于 E_{2g})
$4p_z$	(属于 A_{2u})
$(4p_x,\ 4p_y)$	(属于 E_{1u})

原来的 19 个轨道组合将导致一个 19 × 19 行列式，现在用同等有效的对称匹配轨道来代替，于是有:

(1) 一个 3×3 行列式相应于 A_{1g}，它将产生 3 个非简并能级(a_{1g}型)并且相应的一组分子轨道由 4s, $3d_{z^2}$ 和 $\psi_{A_{1g}}$ 组合而形成。

(2) 两个等价的 2×2 行列式相应于 E_{1g}。一个行列式产生两个能级，两个分子轨道由$3d_{xy}$ 和 $\psi_{E_{1g}(1)}$轨道形成。[这是E_{1g}的正确分子轨道与 $3d_{xy}$ 匹配成对，可通过观察图8－3－2 予以验证，即$\psi_{E_{1g}(1)}$是正(负)处，$3d_{xy}$ 也是正(负)处。] 另一个行列式产生相同的能级组，分子轨道由 $3d_{xz}$ 和 $\psi_{E_{1g}(2)}$形成(这些组 分函数的系数与从第一行列式所得的系数相同)。总合起来有e_{1g} 型的两个二重简并能级。

(3) 两个等价的 2 × 2 行列式相应于 E_{2g}，一个是 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $\psi_{E_{2g}(1)}$ 轨道“混合”，另一个是 $3d_{xy}$ 与 $\psi_{E_{2g}(2)}$ 轨道“混合”(见图 8－3－2)，这些提供 e_{2g} 型的两个二重简并能级。

(4) 一个 2× 2 行列式相应于 A_{2u}。所形成的两个分子轨道是 $4p_z$ 和 ψ_{A2u}的“混合”，两个能级是 a_{2u} 型和非简并的。

(5) 两个等价的 2×2 行列式相应于 E_{1u}，一个是 $4p_x$ 和 $\psi_{E_{1u}(1)}$ 轨道“混合”而成，另一个是 $4p_y$ 与 $\psi_{E_{1u}(2)}$ 轨道“混合”，这些引出 e_{1u} 型的两个二重简并能级。

(6) 两个等价的 1×1 行列式相应于 E_{2u}，它产生 e_{2u}型的二重简并能级，分子轨道是纯配位体 MO，即 $\psi_{2u(1)}$ 和 $\psi_{2u(2)}$ (没有E_{2u} 对称的金属轨道)，从而它们不参与铁原子对环的键合。

在这些行列式中，如果对矩阵元 H_{mn} 和 S_{mn} 作出某些假设，就可以算出二茂铁的价电子能级，并可给出能级图 8－3－3。

这个能级图告诉我们，二茂铁 18 个键合电子的电子组态是 $(1a_{1g})^2\,(1a_{2u})^2\,(1e_{1u})^4\,(1e_{1g})^4\,(2a_{1g})^2\,(1e_{2g})^4$，每一个分子轨道容纳 2 个自旋相反的电子。这个图为一些著作所采用，但可能有许多不

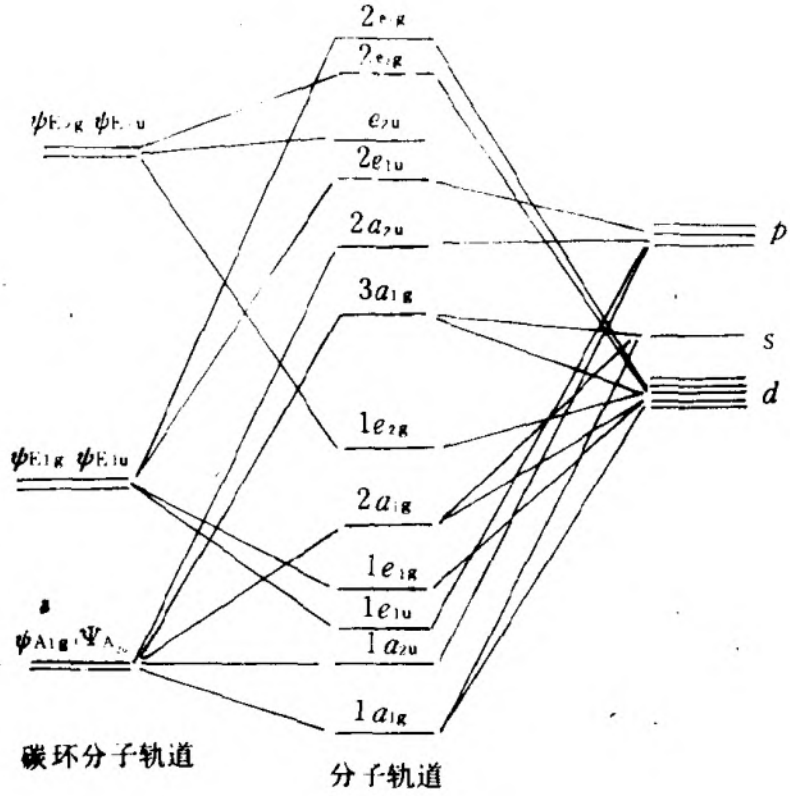


图 8-3-3　二茂铁能级图

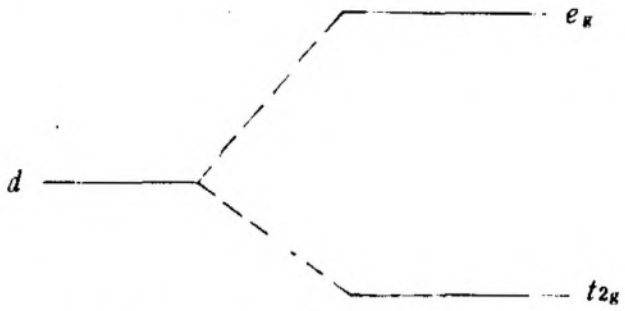
符合二茂铁中 MO 能级的正确顺序，因为它取决于 $H_{m\,n}$ 和 $S_{m\,n}$ 所做的假设。1972 年，Veillard 及其合作者进行了严格的从头算法而没有做这类假定。他们的结果可能比以前的结果更为可靠。

§8-4　晶体场的能级分裂和晶体场理论中的轨道能级顺序

在晶体场理论中，其中心问题是：将离子置于对称的微扰环境中时，离子的电子状态会发生什么变化。如果我们设想一配体组对称地安置在一个过渡金属离子周围，配体与离子的电子之间只有静电相互作用。对这个问题的答复，关系到我们对过渡金属化合物的研究。

我们首先考虑离子处于自由状态，那么，该 d 轨道是完全等价的 5 个简并的 d 轨道 d_{z^2}，$d_{x^2-y^2}$，d_{xy}，d_{xz} 和 d_{yz} 中的任何一

个。然而若将该离子置于正八面体的环境中，那么这 5 个 d 轨道就不再是等价的了。因为我们知道，它们属于 O_h 点群的不同不可约表示，即前 2 个属于 E_g 不可约表示，而后 3 个则属于 t_{2g} 不可约表示。这样它们与八面体环境的相互作用就有所不同，使该电子本来只有一组单一的五重简并能级，变为现在两组可能能级，一组是二重简并的，另一组是三重简并的。我们说该能级发生了发裂。可用简图表示这一过程:



新能级用与它们联系的不可约表示的符号(用小写字母)来标记。

与此相同，在四面体环境中的 5 个 d 轨道会分裂为二重简并的 e 组(d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$)和三重简并的 t_2 组(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})。

在表 5−3−2 中，我们曾把全部原子轨道按照不同的分子点群的不可约表示加以分类，运用此表，就可以确定任何微扰环境中单一电子能级的分裂。

若在闭壳层电子组态之外，具有一个以上的 d 电子，那么，自由离子通常会有几种电子状态，处在这些状态的电子具有不同的能量，并用谱项符号 $^{2s+1}T_J$ 来标记。在一已知的谱项符号中，依照总电子轨道角动量量子数 L 是 0, 1, 2, 3 或 4 等等，T 记为 S, P, D, F 或 G 等等，例如具有轨道角动量量子数 $L=2$ 的单个电子具有五重简并的 d 轨，在 $D(L=2)$ 状态的多电子原子或离子也具有五个简并的总电子波函数。更进一步，可以证明这 5 个属于 D 状态的总电子波函数的对称性质是和 5 个 d 轨道的对称性质相同的。这样处于 O_h 微扰环境中的 D 状态必然要分

裂为两种状态。这两种新状态，也可用相应的不可约表示来标记。但现在使用大写字母。在表 8－4－1 中列出了自由离子电子状态在各种对称环境中作用下分裂产生的状态。

因为化学环境通常并不直接发生作用，状态的多重性不因分裂而影响，所以分裂状态与原先的自由离子状态有相同的多重性，量子数 J 亦维持不变。由于这个原因，在表 8－4－1 中略去了多重性和 J 值。

现在我们来看晶体场理论中的能级顺序。在晶体场理论的讨论中，我们的目的是要建造能级相关图。它表示自由离子项分裂成各种电子状态的能量取决于离子与它的环境相互作用的强度。但是在我们能做到这点以前，必须有关于四面体和八面体环境中

表 8－4－1　电子状态在不同对称环境下的分裂

自由离子状态	O_h	T_d	D_{4h}	D_3	D_{2d}
S	A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
P	T_{1g}	T_1	A_{2g}　E_g	A_2，　E	A_2 ，E
D	E_g ，T_{2g}	E，T_2 ，	A_{1g}，B_{1g}，	A_1，$E(2)$	A_1 ，B_1
			B_{2g} ，E_g		B_2 ，E
F	A_{2g}，T_{1g}	A_2，T_1，T_2，	A_{2g}，B_{1g}	A_1，$A_{2(2)}$	B_1 ，A_2，
	T_{2g}		B_{2g} ，$E_{g(2)}$	$E_{(2)}$	B_2，$E_{(2)}$
	A_{1g} ，E_g	A_1，E，T_1	$A_{1g(2)}$ ，A_{2g}	$A_{1(2)}$，A_2，	$A_{1(2)}$，A_2
G	T_{1g} ，T_{2g}	T_2	B_{1g} ，B_{2g}	$E_{(3)}$	B_1，B_2
			$B_{g(2)}$		$E_{(2)}$
	E_g，$T_{1g(2)}$	E，$T_{1(2)}$，T_2	A_{1g}，$A_{2g(2)}$ B_{1g}	A_1，$A_{2(2)}$	A_1，$A_{2(2)}$，B_1
H	T_{2g}		B_{2g}，$E_{g(3)}$	$E_{(4)}$	B_2，$E_{(3)}$
I	A_{1g}，A_{2g}，E_g	A_1，A_2，E	$A_{1g(2)}$，A_{2g}，$B_{1g(2)}$	$A_{1(3)}$，$A_{2(2)}$	$A_{1(2)}$，A_2，$B_{1(2)}$
	T_{1g}，$T_{2g(2)}$	T_1，$T_{2(2)}$	$B_{2g(2)}$，$E_{g(3)}$	$E_{(4)}$	$B_{2(2)}$，$E_{(3)}$

d 轨道能级的相对顺序的一些知识(我们对相关图的讨论将限制于 d^n 组态的离子以及 T_d 和 O_h 对称的环境)。这样的相对顺序涉及到量子力学而不是对称性或群论。并且严格的处理超出本书范围。如果我们不追求严格性，用晶体场原理的简单模型会得出为

作相关图所需要的知识。

在八面体或四面体中，我们已知原来简单的 d 轨道分裂成两组。它们有不同的能量，一组是 dz^2 和 $d_{x^2-y^2}$（称为 E_g 或 e 轨道取决于环境），另一组是 d_{xz}，d_{yz}，d_{xy}（称为 t_{2g} 或 t_2 轨道），要研究这两个新能级的相对顺序，只需要观察环境对每一组中的一个轨道，比如说 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 即可。在晶体场理论中每个配位体近似地作为一个点电荷或一个点偶极子，而且每一金属－配体相互作用都看成是纯粹静电性质的，这样我们的问题就简化为研究按四面体或八面体排列的点电荷（或偶极子）对 $d_{x^2-y^2}$ 轨道或 d_{xy} 轨道中的一个电子的作用。

因为电子带负电荷，我们假设配位体是阴离子或者偶极分子，以它们负端指向中心离子，显然，配位体的八面体排列对 $d_{x^2-y^2}$ (e_g) 轨道上电子比对 d_{xy} (t_{2g}) 轨道上电子产生较大的静电斥力（见图 8－4－1），所以在八面体环境中，t_{2g} 轨道应比 e_g 轨道较稳定，能量相差的精确差值取决于配位体的性质（只是诸因素之一），通常符号 $\triangle_O$ 或 $10Dq$ 表示，见图 8－4－2。

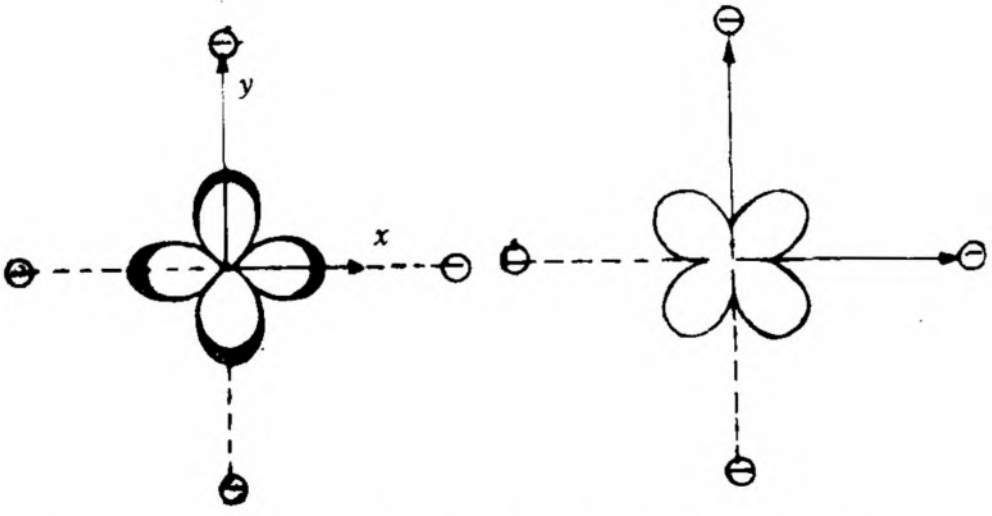


图 8－4－1　$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道被八面体配位体排列所包围
（在原点正上方与正下方的两个配位体没有示出）

配位体的四面体排列对 $d_{x^2-y^2}$ (e 型) 轨道上电子和对 d_{xy} (t_2 型) 轨道上电子之间在效用上的差别，不如前者那样明显，因为它们没有顶头相撞的强烈相互作用状态。但是从图 8－4－3 可知，

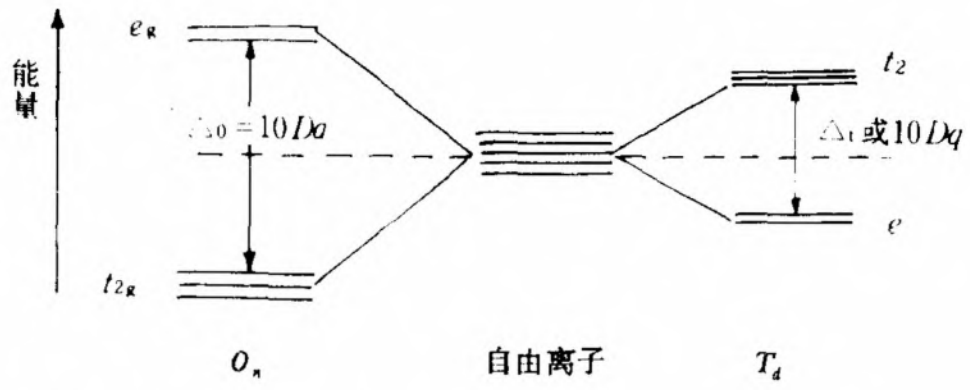
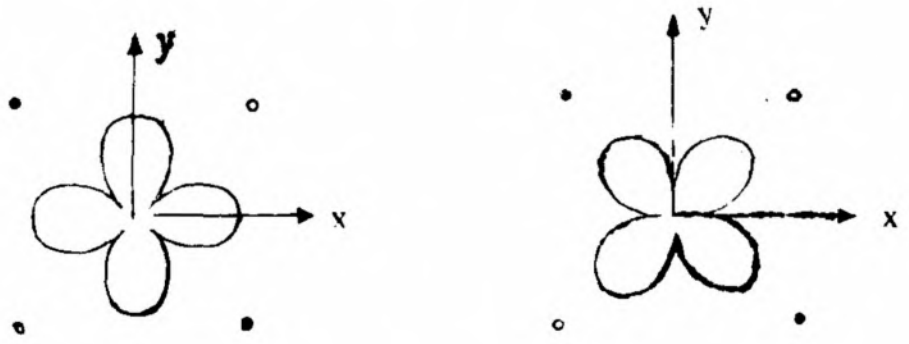


图 8−4−2　在正八面体 O_h 和正四面体 T_d 环境中的 d 轨道相对能量

电子在$d_{x^2-y^2}$轨道上会比电子在 d_{xy} 轨道上来得稳定。能量差别以符号$\triangle t$ 或 $10Dq$ 表示出。见图8−4−3。



• 表示 xy 平面下方的配体；○ 表示 xy 平面上的配体。

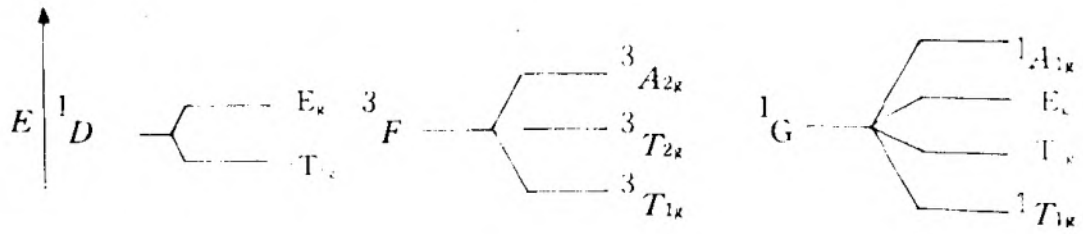
图 8−4−3　$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道周围为配位体的四面体排列

§8−5　相关图

现在我们开始建造相关图，相关图表明自由离子因环境配体的作用而分裂得到的各种状态的能量，怎样依赖于离子和配体间相互作用的强度。这些图从定性着手，当引出 d 轨道两种状态的某种分裂的 $\triangle t$ 或$\triangle o$值作为相互作用强度的量度（$\triangle t$ 对四面体环境，$\triangle o$对八面体环境)时，它们成为较定量的。我们限制对离子为 d^n电子组态和环境为 T_d 和 O_h 对称场的讨论。

首先我们必须建立相关图的支持点。也就是说光谱项在无限弱的相互作用和无限强的相互作用的极端情况下的相对位置。考

虑 d^2 电子组态的离子，自由离子的状态按照能量增加的顺序是 ^3F，^1D，^3P，^1G 和 ^1S，这个顺序和精确的能量由原子光谱测定而得出。但是应用洪特规则：(*a*) 最大多重性的状态能量最低，(*b*) 如果有几个最大多重性状态，则 L 有最大值的状态能量最低。由这两点可以部分地建立状态的顺序。如果我们应用弱的八面体场于这些状态，它们就会按照表 8－4－1 所给出的结果分裂成新的状态。因为对离子的微扰是小的，新状态的能量可以通过称为微扰理论的量子力学方法来具体计算。求出新状态的能量排列顺序表示如下(s_1 和 ^3p 状态未分裂)：



其中，状态间的能量间隔的大小是 $\triangle o$ 的函数。

对于 d^2 离子在八面体环境中的相关图的左边(弱场)就说到这里。现在我们必须考虑无限强的相互作用，在这里，情况与前者正好相反。现在我们假设离子中电子间的排斥与无限强的晶体场相比是小的。换言之，自由离子状态的分裂比电子间的分裂要大得多。根据电子间相当强的排斥所建立的波函数，对于自由离子这个新情况完全不合适，无限强场的组态成为自然的选择，把每个 d 电子指定给 t_{2g} 或 eg 轨道，而得出无限强场的组态，对于在八面体环境中的 d^2 离子，两个电子进入 t_{2g} 轨道成为最低的组态 t_{2g}^2，能量次高的组态是 $t_{2g}^1\ e_{g1}$，最高组态是 e_{g^2}，这些组态间的能量间隔是 $\triangle o$ 或 $10Dq$。

现在我们考虑这样一个问题，当减弱与环境的无限强的相互作用恰到强的相互作用时，将会发生什么情况。在相对意义上来说，电子间的排斥开始增加，电子开始彼此相互影响，当它们开始耦合时，产生整个组态的一组状态，即分裂成强场状态，把电

子间排斥当作对无限强场组态的微扰处理，就可以求出新状态和它们的能量。但是定性的图象可以借助群论用下列方法得出。假定由一个给定组态所发生的状态是知道的，那么，该组态多加一个电子的组态，所产生的状态必定具有初始状态和该外加电子的不可约表示之间的直积中所含不可约表示的对称性标记。若只有一个d电子，没有电子间的排斥，那么d^1状态的对称标记和电子的对称标记相同。例如，O_h中的d^1的t_{2g}和e_g电子分别产生$^2T_{2g}$和^2E_g状态。

对于d^2组态，为得出t_{2g}^2和状态，必须取T_{2g}(T_{2g}^1状态的对称符号)和T_{2g}(所加电子的对称符号)间的直积，使用§5－4中建立的方法得到

$$T_{2g}\otimes T_{2g}=T_{1g}\oplus T_{2g}\oplus E_g\oplus A_{1g}$$

所以无限强场组态t_{2g}^2产生对称性T_{1g}，T_{2g}，E_g和A_{1g}。同样第一激发态组态$t_{2g}^1e_g^1$导得T_{1g}和T_{2g}状态，因为，

$$E_g\otimes T_{2g}=T_{1g}\oplus T_{2g}$$

第二激发的组态e_g^2引出E_g，A_{1g}和A_{2g}状态，因为

$$E_g\otimes E_g=E_g\oplus A_{1g}\oplus A_{2g}$$

我们不但要知道这些强场状态的对称符号，还需知道它们的多重性。确定多重性的完整的一般方法超出本书的范围。我们限于考虑一种用一些简单论证就可解决问题的情况。首先考虑组态t_{2g}^2，设三个t_{2g}轨道以三个匣子代替，在图8－5－1中，如果电子有自旋量子数$m_s=\frac{1}{2}$，以箭头向上表示，电子有自旋量子数$m_s=-\frac{1}{2}$，以箭头向下表示。这图表示，在匣子中排列箭头的方式数目是15，这相应于t_{2g}^2的不同波函数的数目。

当场强降低，这个总简并度必然保持15，我们已知T型状是三重简并，E型状态是二重简并，A型状态是非简并的。并且还知道由两个电子所引起的多重性只能是1或3。如果所要求出的多重性a，b，c，d以下面的方式与状态相联：

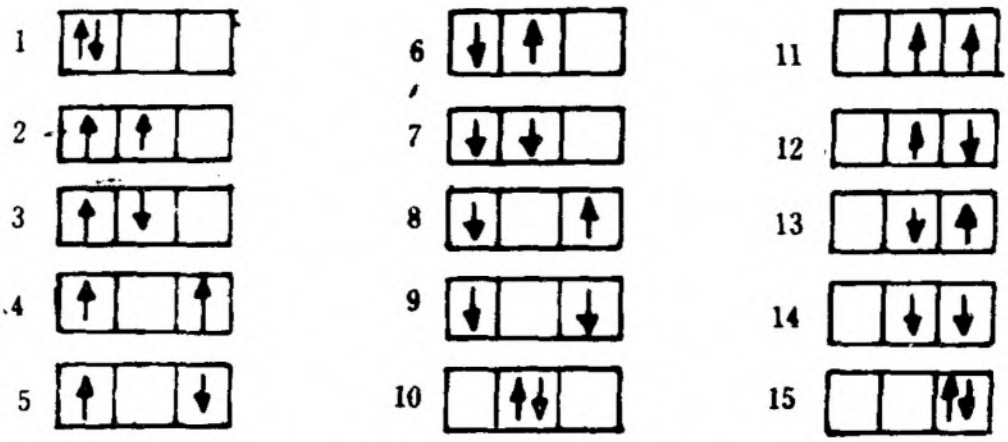


图 8－5－1 t_{2g}^2 组态构型的符号波函数

$^aT_{2g}$ $^bT_{1g}$ ^cE_g $^dA_{1g}$

同时，要求强场情况时的简并度保持为 15，则

$$3a+3b+2c+d=15$$

对于 a, b, c 和 d，每个必须是 1 或 3，这个方程有三个可能的解：

	a	b	c	d
(Ⅰ)	3	1	1	1
(Ⅱ)	1	3	1	1
(Ⅲ)	1	1	3	3

第二个解是正确的，只有当我们最后建造相关图时才能看出来。对于组态 $^1t_{2g}\ ^1e_g$，可能写出 24 个波函数(电子放进 t_{2g} 组中有 6 个方式，对于其中每个方式，有电子放进 e_g 组的 4 个方式)，因此，如果 a 和 b 分别是状态 T_{1g} 和 T_{2g} 的多重性，就有

$$3a+3b=24$$

例如 $a=4$，$b=4$，上式即被满足。但是我们已经知道多重性限制为 1 和 3，这个结果是不能接受的，我们可以假定实际上有 4 个状态：$^3T_{1g}$，$^3T_{2g}$，$^1T_{1g}$ 和 $^1T_{2g}$，那么，我们可摆脱这一困境，即既不违背前面所导出的状态，又符合了简并度。在这里应指出的是，选择 8 个单重态是被排除的，因为这样会使强场的状态数多于弱场的状态数。

对于组态 e_g^2，可以构成 6 个波函数，如果 a, b 和 c 分别是 E_g，

A_{1g} 和 A_{2g} 的多重性，则

$$2a+b+c=6$$

这方程有两个解

	a	b	c
(Ⅰ)	1	1	3
(Ⅱ)	1	3	1

相关图也会指出解(Ⅰ)是正确的。

以给定的无限强场组态所导出的状态的能量顺序由修正的洪特规则确定：(1) 多重态最高的状态能量最低；(2) 对于多重态相等的状态，轨道简并度($T>E>A$)最高的状态能量往往比较低。应用这个规则后仍有某些模糊不清的，只能依赖于详细的量子力学计算来解决。

相关图的两边一旦建立，遵照不相交规则，随着相互作用的改变，相同的状态不能相交，以这样的方法把相同对称性和多重性的状态用直线联系起来，这样，我们就完成了相关图。

现在，指定多重态问题就能够解决了，对于八面体环境中的 d^2 离子，在弱晶体场中不存在 $^3A_{1g}$ 状态。因此，由于 t_{2g} 组态的解(Ⅲ)含有这个状态，所以解(Ⅲ)应予以排除。同样，弱晶体场最高的 $^3T_{1g}$ 状态必须与强场中最高的 $^3T_{1g}$(即，由 $t_{2g}^1\ e_g^{\ 1}$ 状态只能与 t_{2g}^2 的 T_{1g} 状态相关联，因而这个 T_{1g} 状态必定是三重态，而解(Ⅱ)才是正确的解。最后弱晶体场中唯一的一个 A_{2g} 状态是一个三重态，这要求 e_g 组态必须接受解(Ⅰ)。

对于 d^2 离子(例如 V^{3+})在八面体环境中的相关图表示在图 8－5－2 中，这个图指出了离子的能级行为，如何表示为离子同一组八面体排列的配位体相互作用的强度($\triangle o$)的函数。如果对于某种离子和一组配位体知道 $\triangle o$，则相关图能马上断定离子能级的顺序。

对于 d^2 离子在四面体环境中，可以进行同样的处理。自由离子状态与八面体的情况相同，从某种自由离子状态因弱晶体场所产生的状态型式与前面的相同。只需去掉下标 g 即可(见

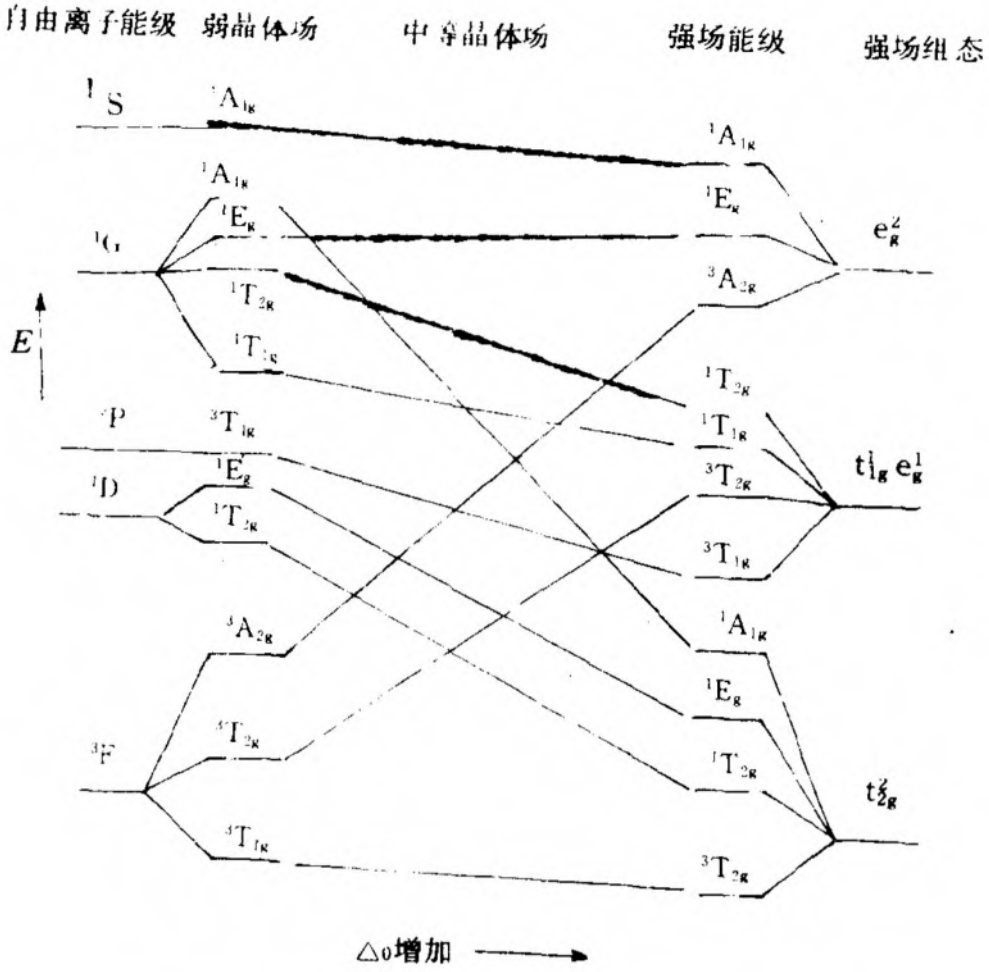


图 8－5－2　正八面体环境中 d^2 离子的相关图

表 5－3－2)。但是由特定的原有状态所得到的诸状态将按图8－4－2颠倒过来。从特定无限强场组态推引得到的强场状态的能量次序将和以前一样。完整的相关图示如图 8－5－3。

从这两个相关图马上可以做出结论，在这两种情况中，无论相互作用的强度如何，基态均保持三重态（O_h 场中为 $^3T_{1g}$，T_d 场中为 $^3A_2$），所以我们可预料如 V^{3+} 的四面体和八面体配合物在晶体场近似中有两个未成对电子。确实，对于八面体配合物，例如 $(NH_4)V(SO_4)_2 12H_2O$ 就是这种情况。

对于构造其他 d^n 型的离子的相关图，一个有用的关系是空穴规则，根据这个规则，d^{10-n} 电子组态与 d^n 组态的行为是一样

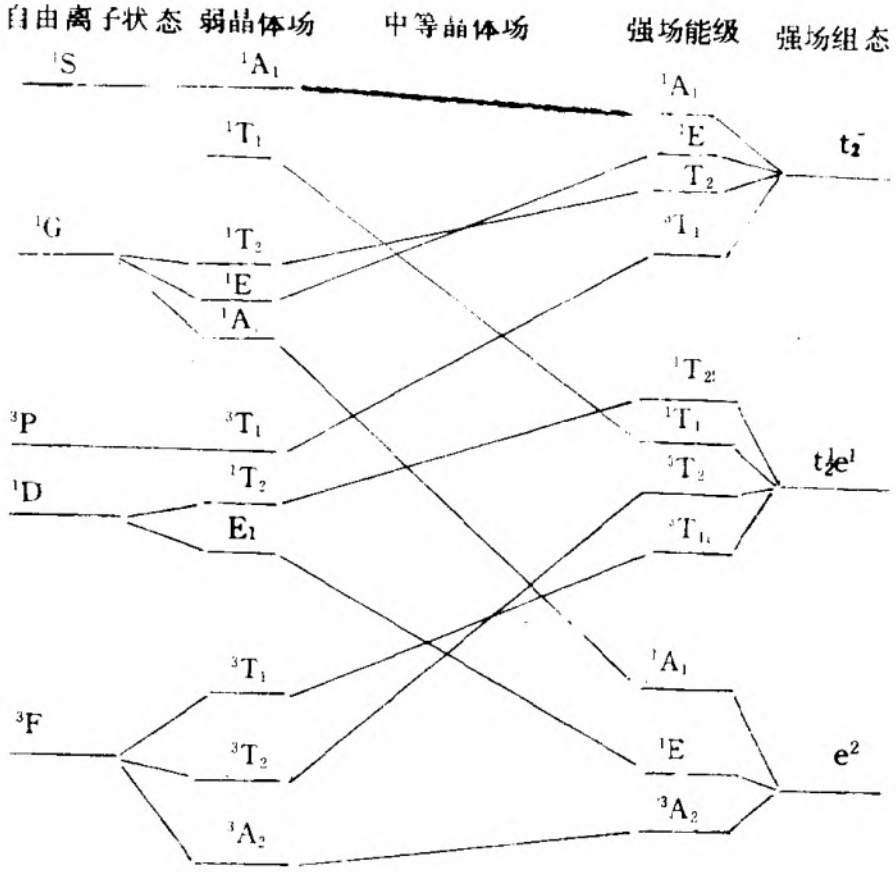
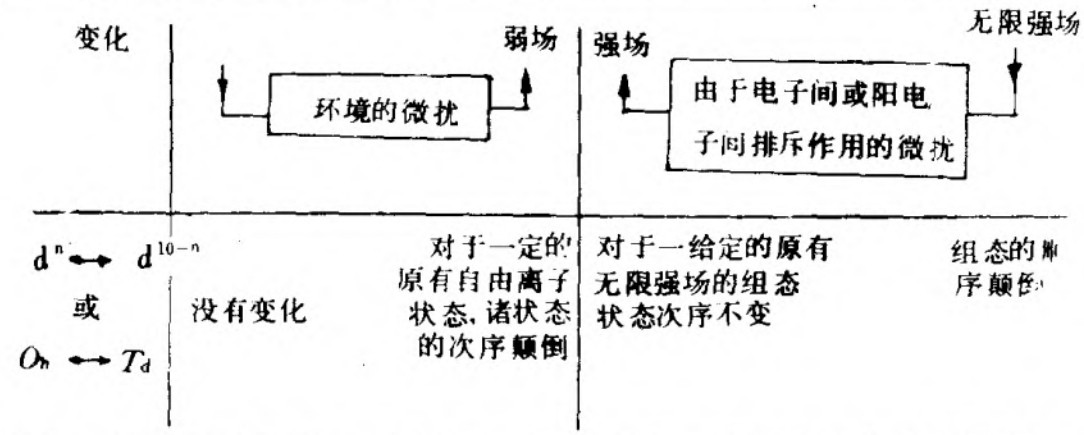


图 8－5－3　正四面体环境中 d^2 离子的相关图

的，不过与环境相互作用的能量应取相反的符号。在本质上把 d 层中的 n 个空穴当作 n 个阳电子处理。相互作用的符号改变，将产生颠倒无限强场组态的顺序的效应（e_g 与 t_{2g} 能级的稳定性颠倒），但是，由于阳电子间的排斥与电子之间的排斥相同，所以，在减小无限强场时它们所引起的微扰是相同的。同时，在强场中的一个特定的原有组态的状态次序对于 d^n 离子和 d^{10-n} 离子是一样的。在两种情况下的自由离子状态是相同的，但在弱场环境微扰的符号是相反的，所以，对于任何给定的原有状态弱场状态的顺序是颠倒的，这些关系总结于表 8－5－1 中。

上面对 d^n 相关图改变到具有相同环境的 d^{10-n} 相关图所述的全部内容，同样适应于八面体的 d^n 图改变至四面体的 d^n 图，我们已经看到无限强场组态因为这样的环境改变而颠倒（图 8－4－2），

表 8-5-1



所以，我们可以假定，从自由离子过渡到弱场时环境的微扰也颠倒，那么我们可以断定，从一特定的原有自由离子状态所得到的诸状态，在弱场条件下它们在 T_d 环境中的次序和它们在 O_h 场中的次序是相反的。自由离子的状态和电子间排斥作用在两种情况下是相同的，因此，表 8-5-1 也可应用于 $O_h \longleftrightarrow T_d$ 间的改变。

现在很明显了，如果我们同时改变组态 $d^n \longleftrightarrow d^{10-n}$（即改变离子）和环境的对称性 $T_d \longleftrightarrow O_h$，则相关图不变（除在各种符号上加上或除去附标 g 的明显的和小的改变外），我们可以表示这种关系为

$$d^n\text{（八面体）} = d^{10-n}\text{（四面体）}$$

与

$$d^n\text{（四面体）} = d^{10-n}\text{（八面体）}$$

这些关系告诉我们，从头建造的各别的相关图比预料的要少得多。

§8-6 光谱学性质

相关图的一个最重要的应用，是关于过渡金属配合物的光谱学性质的说明。过渡金属配合物的可见光谱和紫外光谱一般可认定为金属离子的基态到激发态的跃迁（主要是 $d-d$ 跃迁），对于这些跃迁有两个选律，即自旋选律和拉普特（Laporte）定则。

自旋选律指出，不同多重性的状态间没有跃迁可以发生，即 $\Delta s = 0$。违背这个选律的跃迁一般是如此弱，我们通常可以

不予考虑。

拉普特规则指出：相同宇称 u 或 g 的状态间的跃迁是禁阻的，即 $u \nrightarrow g$ 和 $g \nrightarrow u$，但是 $g \nrightarrow g$，$u \nrightarrow u$。这个规则从环境的对称性和玻恩-奥本海默尔近似而得出。由于振动，环境不会总是完全对称的，这些禁阻的跃迁事实上会发生，虽然很弱(10^{-4}数量级的振子强度)，过渡金属离子在八面体环境中的所有状态是 g 态，所以这是一些弱的对称禁阻跃迁(称为 $d-d$ 跃)，当我们研究八面体配合物光谱时，对于这些跃迁是最感兴趣的。

我们将不讨论所谓电荷-转移谱带。这些是有关电子从周围的配位体到金属离子或者相反的跃迁。它们是完全允许的。因此比 $d-d$ 跃迁有较大的强度。它们通常出现在足够高的能量区，而且具有如此高的强度以致不大容易与 $d-d$ 谱带相混淆。还有第三种跃迁是发生在配位体内部的跃迁，我们也不予考虑。

查看合适的相关图，可能了解过渡金属离子应该具有怎样的 $d-d$ 光谱。对于定性的预测，我们可利用上节所讨论的相关图。但是对于定量的预测，就必须利用所谓的 Tanabe-Sugano 相关图[J.phy, soc, Japan 9, 753(1954)]。

这种相关图是以在既有电子间排斥作用又有中等强度晶体场存在的条件下对 d^n 体系的能级作适当的量子力学计算为基础的。这种计算是相当困难的，所以我们只对其结果作粗略讨论。结果表明每一状态的能量不仅依赖于场强(以 Δo 或 Δt 度量)，同时也依赖于两个称为 Racah 参数的电子间排斥作用参数 B 和 C。(B 和 C 通过方程式 $B=F_2-5F_4$，$C=35F_4$ 与 Slate-Condon参数关联)。在 Tanabe-Sugano 相关图中，假定C 正比于B，每张图具有一个确定的比例常数(这些相关图对于该比例常数显然不是太灵敏的)。再有，这些相关图是用 E/B 对 $\Delta o/B$(或 Δ_t/B)而不是用能量 E 对 Δo(或 Δt)作图，从而使他们不依赖于 B 值。因此要想从一给定的相关图上得到一金属离子-配位体体系诸状态的相对能量，就必须同时规定 B 和 Δo(或 Δt)，通常的做法是使用两个实验数据，例如，将两个 $d-d$ 跃迁与适当的 Tanabe-

Sugano 相关图相配合。

现在让我们考虑某些特殊情况。$[V(H_2O)_6]^{3}$ 是八面体环境中的 d^2 离子，相关图 8－5－2 指出，应有三个自旋允许的跃迁，即从基态 $^3T_{1g}(F)$ 到激发态 $^3T_{2g}(F)$，$^3T_{1g}(p)$ 和 $^3A_{2g}(F)$，在每种情况中括号内的符号表示自由离子的原有状态。在实验中，三价钒盐的水溶液显示出两个吸收带，一个在 17200cm^{-1}，另一个在25600cm^{-1}；它们使溶液呈现绿色。若我们指定配合物为适合 $^3T_{1g}(F)\rightarrow{}^3T_{2g}(F)$ 和 $T_{1g}(F)\rightarrow{}^3T_{1g}(p)$ 跃迁分别为17200cm^{-1} 和 25600cm^{-1}，则求出 Δo 是 186cm^{-1} 和 665cm^{-1}。以这些数据判断 $T_{1g}(F)\rightarrow{}^3A_{2g}(F)$ 应位于 36000cm^{-1} 区域，不幸的是未能加以证实。因为在同一个区域有一个非常强的电荷——转移谱带。但是在固态中，特别是在 Al_2O_3 的 V^{3+} 中，电荷－转移跃迁发生在较高的能级，在正确位置的附近发现了弱的谱带。因为已知 Al_2O_3 结构中的氧配体原子能产生和水分子大致相同的Δo值，所以这可作为肯定$[V(H_2O)_6]^{3+}$为上述规定的部分实验证据。V^{3+} 盐的一种水溶液还在 20000～30000cm^{-1}区域显示几个非常弱的谱带 ($f=10^{-7}$)，这些被认为是由于自旋禁阻的激发到单重态的跃迁。

研究得很充分的一类配合物是 d^3 组态在八面体环境中的配合物。对于 d^3 在八面体环境中的相关图，它的重要特点是 $^4A_{2g}(F)$ 基态和另外三个激发的四重态，它们按照能量增加的顺序是：$^4T_{2g}(F)$，$^4T_{1g}(F)$和 $^4T_{1g}(p)$，而且随着相互作用强度改变，这些状态没有一个彼此相交，作为例子，我们取$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$来讨论，三价铬盐的水溶液是绿色，这是由于吸收带在 17000, 24000 和 37000cm^{-1}(还有两个很弱的自旋禁阻带在 15000 和 22000cm^{-1})。如果配合物指定为适合 $^4A_{2g}(F)\rightarrow{}^4T_{2g}(F)$ 和 $^4A_{2g}(F)\rightarrow{}^4T_{1g}(F)$ 跃迁分别是 17000cm^{-1} 和 24000cm^{-1}，则 Δo 必须是 17000cm^{-1}，B 必须是 695cm^{-1}，则 $^4A_{2g}(F)\rightarrow{}^4T_{1g}(p)$ 的跃迁被预测位于 37000cm^{-1}，它与所观察的光谱符合得很好。

相同的相关图可以用 Co^{2+} (d^7) 的四面体配合物作为例子，我讨论 $[CoCl_4]^{2-}$，$[CoCl_4]^{2-}$ 在HCl溶液的光谱显示在5800cm^{-1}和

15000cm^{-1}谱带和在 17000～23000cm^{-1}区域的弱吸收，如果$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$跃迁指定给 5800cm^{-1}，则不可能找出适合其余的带，但是指定

$$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F) \qquad 5800\text{cm}^{-1}$$
$$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(p) \qquad 15000\text{cm}^{-1}$$

可以适合于相关图，这可得出$\Delta t = 3200\text{cm}^{-1}$，$B$ 值为 730cm^{-1}。以这些值判断$^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$位于 3300cm^{-1}。红外区的研究指出有 3500cm^{-1}的谱带存在，它也许可以指定为这个跃迁。没有其他自旋允许跃迁，所以在 17000cm^{-1}区域的带必须指定是自旋禁阻跃迁。

§8－7 磁学性质

过渡金属离子的有效磁矩μ_{eff}由下式定义

$$\mu_{eff} = 2.84(xT)^{\frac{1}{2}}，\text{(Bohr 磁子)}$$

式中 x 是摩尔磁化率，T 是温度，μ_{eff}与离子的角动量量子数 $L.S.J$ 有关，它可以导出不同的式子，某式被采用，取决于离子的激发态位于基态之上与 KT 相比有多高。

如果激发态距基态间隔比 KT 大得多，则

$$\mu_{eff} = g\{J(J+1)\}^{1/2}$$

式中 g 为朗德因子，由下式给出

$$g = \frac{1+[s+(s+1)-L(L+1)+J(J+1)]}{2J(J+1)}$$

因此，对于离子没有轨道角动量的体系

$$L=0, \qquad J=S, \quad g=2$$
$$\mu_{eff} = 2[(s(s+1)]^{\frac{1}{2}}$$

并且在这些情况下，如果 n 是离子中未配对电子数，则 $s=\frac{n}{2}$，于是有

$$\mu_{eff} = [n(n+2)]^{\frac{1}{2}}$$

这个公式称为唯自旋(spin－only)公式。许多离子在自由态中有轨道角动量，当结合成为配合物时，轨道角动量完全失去或部分失

去。这种现象称为轨道角动量猝灭。可以证明，对于 A 和 E 状态猝灭是完全的，对于 T 状态，猝灭是不完全的，由于这个原因，唯自旋公式可以应用的情况比预料的要多。

对于离子在基态中，自旋未配对电子数 n 显然由该状态的多重性 $(2s+1)$ 来确定，反过来亦如此，多重性写在符号的左上角，基态符号可以从合适的相关图中看出。如果应用唯自旋的条件，有效磁矩可以马上确定。

就八面体 d^1, d^2, d^3, d^8 和 d^9 的情况而言，对于晶体场强度(由 Δo 规定)的一切值，基态从自由离子的最低项导出。因此，无论离子与配位体间的相互作用有多强，多重性、自旋未成对电子数，以及如果应用唯自旋式子所得的有效磁矩，都与自由离子的这些值相同。对于八面体 d^4、d^5、d^6 和 d^7 的情况，只有在某一临界 Δo 值以下的基态可由最低自由离子状态求得。超过此临界

表 8-7-1　一些过渡金属离子的磁学性质

d电子数目	离子	化合物	基态	$n\sqrt{n(n+2)}$	μ_{ess}(实验) 300K
1	Ti^{3+}	$CsTi(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	$^2T_{2g}$	1　1.73	1.84
2	V^{3+}	$(NH_4)V(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	$^3T_{1g}$	2　2.83	2.80
3	Cr^{3+}	$KCr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	$^4A_{2g}$	3　3.87	3.84
	Mo^{3+}	K_3MoCl_6	$^4A_{2g}$	3　3.87	3.79
	Mn^{4+}	$BaMnF_6$	$^4A_{2g}$	3　3.87	3.80
	Re^{4+}	Cs_2ReCl_6	$^4A_{2g}$	3　3.87	3.35
4	Cr^{2+}	$CrSO_4\cdot 6H_2O$	^5E_g	4　4.90	4.82
	Mn^{3+}	$Mn(acac)_3$	^5E_g	4　4.90	4.86
		$K_3Mn(CN)_6$	$^3T_{1g}$	2　2.83	3.50
	Ru^{4+}	K_2RuCl_4	$^3T_{1g}$	2　2.83	2.96
	Os^{4+}	K_2OsCl_6	$^3T_{1g}$	2　2.83	1.50
5	Mn^{2+}	$K_2Mn(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	$^6A_{1g}$	5　5.92	5.92
		$K_4Mn(CN)_6\cdot 3H_2O$	$^2T_{2g}$	1　1.73	2.18
	Fe^{3+}	$KFe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$	$^6A_{1g}$	5　5.92	5.89
		$K_3Fe(CN)_6$	$^2T_{2g}$	1　1.73	2.25

续表8－7－1

d电子数目	离子	化合物	基态	$n\sqrt{n(n+2)}$	μ_{eff}(实验) 300K
	Ru^{3+}	$Ru(NH_3)_6Cl_3$	$^2T_{2g}$	1 1.73	2.13
	Os^{3+}	$Os(NH_3)_6Cl_3$	$^2T_{2g}$	1 1.73	1.81
6	Fe^{2+}	$K_4Fe(CN)_6$	$^1A_{1g}$	0 0.0	0.35
		$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	$^5T_{2g}$	4 4.90	5.47
	Co^{3+}	$Co(NH_3)_6Cl_3$	$^1A_{1g}$	0 0.0	0.46
	Rh^{3+}	$Rh(NH_3)_3Cl_3$	$^1A_{1g}$	0 0.0	0.35
	Ir^{3+}	$K_3IrCl_6\cdot 3H_2O$	$^1A_{1g}$	0 0.0	0.0
	Pt^{4+}	K_2PtCl_4	$^1A_{1g}$	0 0.0	0.0
7	Co^{2+}	$K_2Ba_2Co(NO_2)_6$	^2E_g	1 1.73	1.81
		$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	$^4T_{1g}$	3 3.87	5.10
8	Ni^{2+}	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	$^3A_{2g}$	2 2.83	3.23
		$[(C_2H_5)_4N]_2NiCl_4$	$^3T_1$	2 2.83	3.89
9	Cu^{2+}	$K_2Cu(SO_4)_2\cdot 6H_2O$	^2E_g	1 1.73	1.91

值时，在较高自由离子状态的多重态中，其相对低的状态会降落下来而成为基态，所以在这些状态中，多重性，自旋未配对电子数以及有效磁矩取决于Δ_O，从而决定于配位体的本性，对于离子与其环境间的强相互作用（Δ_O大）比弱相互作用（Δ_O小）有较少的自旋未配对电子数，对于正四面体环境中的离子，可以做出类似的判断。

在表8－7－1中，列出了许多金属离子的有效磁矩的计算值(唯自旋公式算出)和实验值。它们与前面讨论相符。

§8－8 配位场理论

在本章开始时已经说过，应用晶体场理论于多数过渡金属配合物和化合物时所做的近似是一个极端。于是问题发生了，我们是否可以修正理论以便考虑到它所存在的缺点，答复是肯定的。在本质上，我们必须做的是去掉所作的金属离子的部分充满壳层只包含其d轨道或f轨道的假定，而允许离子的轨道与配体轨道间的重迭(MO计算证明存在这种重迭)。这样做有两个结果：第一，我们可以不再在简单静电相互作用的体系内考虑晶体场参数

Δo或 Δt（如果应用Tanabe－Sugano图还有B），它们失去了最初的意义而成为完全任意的参数，必须按任何所需要的方式去调整。换言之，因近似方法而所做的改正都被融合在这些参数里了。第二，在建造相关图时，自由离子状态的能量间隔变为可作调整的，同时也不取原子光谱所给的观察值。除了这些改变之外，配位场理论和晶体场理论的实际发展是相同的。

习　题　八

1. 确定平面正方形配离子$Ni(CN)_4^{2-}$分子轨道的定性形式，假设每一Cn^-配位体提供给体系一个σ型和两个π型轨道。

2. 确定四面体配离子$M_nO_4^{-}$分子轨道的定性形式。[假定每个氧原子恰好提供三个p轨道（将它们安置成一个指向Mn，另外两个互相垂直且垂直于Mn－O轴）而Mn原子提供$4S$和$3d$轨道]，若求得

$$\Gamma^{\sigma}=A_1\oplus T_2$$

$$\Gamma^{\pi}=E\oplus T_1\oplus T_2$$

则所走的路子就对了。

3. 确定二茂铁重迭构象分子轨道的定性形式。

4. 八面体环境中的d轨道分裂为两组（d_{e_g}与$d_{t_{2g}}$）；在平面四方形环境中它们会怎样分裂？

5. 建立八面体环境中d^6构型的定性相关图。

附录 1　广义正交定理的证明

舒尔引理 1　如果群 G 的某一个表示 Γ 是不可约的，则与所有算符 $\Gamma(R)$ $(R\in G)$ 都可变换的线性算符 A 一定是一个数乘单位算符，即 $A=\lambda E$。

证明　设 Γ 是线性空间 V 上的表示，V 上的线性算符 A 至少有一个特征值 λ，从而有一个或多个特征向量 x，使 $Ax=\lambda x$，记 A 的与 λ 相应的特征空间为 V_1。

任取 $x\in V_1$，

$$A\Gamma(R)x=\Gamma(R)Ax=\Gamma(R)\lambda x=\lambda\,\Gamma(R)x$$

说明 $\Gamma(R)x$ 仍在 A 的特征空间中，即 $\Gamma(R)x\in V_1$，V_1 是 Γ 的不变子空间。但是由于 Γ 是不可约表示，不可约表示没有真的不变子空间，故

$$V_1=V_0$$

这就证明在 V 上，$Ax=\lambda x$，即 $A=\lambda E$。

定理 1　有限群 G 的 L 维不可约酉表示 $\Gamma(R)$ 所产生的 L^2 个矩阵元 $\Gamma(R)_{mn}$ $(R\in G)$ $(m=1,2,\cdots,L;\ n=1,2,\cdots,L)$ 之间满足

$$\sum_R[\Gamma(R)_{mn}][\Gamma(R)_{m'n'}]^*=\frac{h}{L}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \qquad (A-1-1)$$

即相互正交。

证明　设 G 是 h 阶群，定义 $A=\frac{1}{h}\sum_R\Gamma(R)B\Gamma(R^{-1})$，其中 B 是 L 维空间 V_1 上的某个线性算符，则 A 也是 V_1 上的线性算符。对任何

$$g\in G$$

$$\Gamma(g)A=\frac{1}{h}\sum_R\Gamma(g)\Gamma(R)B\Gamma(R^{-1}) \qquad (A-1-2)$$

$$\Gamma(g)\Gamma(R)=\Gamma g(R),\quad gR=f,\quad R\in G,\quad f\in G$$

且 $R=g^{-1}fR^{-1}=f^{-1}g$，代入 (A−1−2) 得

$$\Gamma(g)A=\frac{1}{h}\sum_f\Gamma(f)B\Gamma(f^{-1}g)$$

$$=[\frac{1}{h}\sum_{f}\Gamma(f)B\Gamma(f^{-1})]\Gamma(g)=A\Gamma(g) \qquad (A-1-3)$$

根据舒尔引理1　$A=\lambda E$。

即　$$A=\frac{1}{h}\sum_{R}\Gamma(R)B\Gamma(R^{-1})=\lambda E \qquad (A-1-4)$$

在 V_1 中取定一组基向量，则可以把(A－1－4)写成矩阵形式:

$$\frac{1}{h}\sum_{R}\sum_{\alpha\beta}\Gamma(R)_{m\alpha}B_{\alpha\beta}\Gamma(R^{-1})_{\beta m'}=\lambda_B\delta_{mm'} \qquad (A-1-5)$$

λ 的值与 B 有关，故用下标注明。取一个特殊的 B，它的矩阵元除了 $B_{m'}=1$ 外，其余均为0，则(A－1－5)成为

$$\frac{1}{h}\sum_{R}\Gamma(R)_{mn}\Gamma(R^{-1})_{n'm'}=\lambda_B\delta_{mm'} \qquad (A-1-6)$$

因为 $\Gamma(R^{-1})=\Gamma(R)^{-1}=\Gamma(R)^{+}$，又由于是酉表示，所以(A－1－6)又可写为:

$$\frac{1}{h}\sum_{R}[\Gamma(R)_{mn}][R_{m'n'}]^{*}=\lambda_B\delta_{mm'} \qquad (A-1-7)$$

为求 λ_B，在(A－1－7)中令 $m=m'$，并对 m 求和，再一次利用酉矩阵的性质得

$$L\lambda_B=\delta_{m'}$$

将(A－1－8)式代入(A－1－7)即得

$$\frac{1}{h}\sum_{R}[\Gamma(R)_{mn}][\Gamma(R)_{m'n'}]^{*}=\frac{1}{L}\delta_{mm'}\delta_{nn'}$$

或　$$\sum_{R}[\Gamma(R)_{mn}][\Gamma(R)_{m'n'}]^{*}=\frac{h}{L}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \qquad (A-1-9)$$

证完。

舒尔引理2　设 Γ_i 和 Γ_j 是群 G 的两个不等价不可约表示。算符 $\Gamma_i(R)$ 作用在空间 V_i 上，而算符 $\Gamma_j(R)$ 作用在空间 V_j 上，如果将 V_j 中向量变到 V_i 中向量的算符 A 满足

$$\Gamma_i(R)A=A\Gamma_j(R) \qquad (R\in G) \qquad (A-1-10)$$

则 $A=0$。

证明　设空间 V_i 的维数为 L_i，空间 V_j 的维数为 L_j。

i)　$L_i>L_j$

算符 A 作用 V_j 中的向量 x_j 所得的向量为 x_i，即

$$x_i=Ax_j \qquad (x_j\in V_j)$$

用 $M\subset V_i$ 表示向量 x_i 的总和。M 是一个不变子空间，因为

$$\Gamma_i(R)x_i=\Gamma_i(R)Ax_j=A\Gamma_j(R)x_j\in M$$

又由于 $\Gamma_i(R)$ 是不可约的，它没有真正的不变子空间，故 M 或者与 V_i 相重合，或者仅由零向量组成。子空间 M 的维数不能大于 L_j，因此小于 L_j，所以 M 不可能和 V_i 相重合，因而它只能由零向量组成。这就证明了 $A=0$。

ii) $L_i=L_j$

这时算符 A 是奇异的。 (det $A=0$，不存在 A^{-1})

因为若 A 是非奇异的，则存在 A^{-1}，(A−1−10)两边作用于 A^{-1} 得

$$A^{-1}\Gamma_i A=\Gamma_j,$$

则 Γ_i 和 Γ_j 成为等价的了。同样，用 M 表示算符 A 作用于 V_j 中向量所得向量的总和，M 的维数小于 L_i，且是一个不变子空间。由于 $\Gamma_i(R)$ 是不可约的，它没有真正的不变子空间，M 的维数小于 L_i，故它又不能与 V_i 相重合，故它只能由零向量组成，这就证明了 $A=0$。

iii) $L_i<L_j$

$$x_i=Ax_j \qquad (x_j\in V_j)$$

这里 A 一定是奇异的，用 $N\subset V_j$ 表示在算符 A 作用下变为0的向量所组成的子空间，

$$Ax_j=0 \qquad (x_j\in N)$$

另一方面，空间 N 是算符 $\Gamma_j(R)$ 的不变子空间，要证明 N 是 $\Gamma_j(R)$ 的不变子空间，需证对任何 $x_i\in N$

$$\Gamma_j(R)x_j\in N$$

事实上 $A\Gamma_j(R)x_j=\Gamma_i(R)Ax_j=0 \qquad (x_j\in N)$

说明 $\Gamma_j(R)x_j\in N$

由于 Γ_j 是不可约表示，不变子空间 N 应该与整个空间 V_i 相重合，即现在有 $Ax_i=0$ $(x_j\in V_j)$，这就证明算符 $A=0$。整个引理证完。

定理2 有限群 G 的两个不等价不可约酉表示 Γ_i 和 Γ_j 所产生的矩阵元 $\Gamma_i(R)_{mn}$ $(R\in G)$ $(m=1,2,\cdots;\ n=1,2,\cdots,L_i)$ 和 $\Gamma_j(R)_{m'n'}$ $(R\in G)$ $(m=1,2,\cdots,L_{ij};\ n=1,2,\cdots,L_i)$ 正交，即

$$\frac{1}{h}\sum_{R}[\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m',n'}]=0 \qquad (A-1-11)$$

证明 与定理 1 的证明类似，令

$$A=\frac{1}{h}\sum_{R}\Gamma_i(R)B\Gamma_j(R^{-1})$$

容易看出：对任何 $g\in G$，有

$$\begin{aligned}\Gamma_i(g)A&=\frac{1}{h}\sum_{R}\Gamma_i(g)\Gamma_i(R)B\Gamma_j(R^{-1})\\&=\frac{1}{h}\sum\Gamma_i(f)B\Gamma_i(f^{-1}g)\\&=[\frac{1}{h}\sum_{f}\Gamma_i(f)B\Gamma_j(f^{-1})]\Gamma_j(g)=A\Gamma_j(g)\end{aligned}$$

根据舒尔引理 2

$$\frac{1}{h}\sum_{K}\Gamma_i(R)B\Gamma_j(R^{-1})=0 \qquad (A-1-12)$$

把(A－1－12) 写成矩阵形式

$$\frac{1}{h}\sum_{R}\sum_{\alpha\beta}\Gamma_j(R)_{m\alpha}B_{\alpha\beta}\Gamma_i(R^{-1})_{\beta m'}=0 \qquad (A-1-13)$$

同样，令 $$B_{\alpha\beta}=\begin{cases}1, & \alpha=n, \quad \beta=n'\\0, & \alpha\neq n, \quad \beta\neq n'\end{cases}$$

则 (A－1－13) 变为

$$\frac{1}{h}\sum_{R}\Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_j(R^{-1})_{n',m'}=0 \qquad (A-1-14)$$

因为 $$\Gamma_j(R^{-1})=\Gamma_j(R)^{-1}=\Gamma_j(R)^{+}$$

所以 (A－1－14) 式变为：

$$\frac{1}{h}\sum_{R}[\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m',n'}]^{*}=0 \qquad (A-1-11)$$

证完。

将定理 1、2 合并，即得广义正交定理

$$\sum_{R}[\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m',n'}]^{*}=\frac{h}{\sqrt{L_iL_j}}\delta_{ij}\delta_{mn}\delta_{m',n'} \qquad (A-1-15)$$

上式就是广义正交定理，它表明一个有 h 个元素的群，它的不可约表示矩阵的对应的矩阵元 $\Gamma_i(R_1)_{mn}$，$\Gamma_i(R_2)_{mn}$，…，$\Gamma_i(R_L)_{mn}$ 可以看作是 h 维空间中的矢量分量，所有的这些矢量都是相互正交

的。具体要记住下列三点:

(1) 不同的不可约表示矩阵对应的矩阵元生成的不同的向量相互正交即(A－1－11)式所表达的情况。

(2) 同一不可约表示矩阵对应的矩阵元生成的不同向量相互正交即(A－1－11)式中的 $i=j$, $m\neq m'$, $n\neq n'$ 时

$$\frac{1}{h}\sum_{R}[\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_i(R)_{m'n'}]=0$$

(3) 同一不可约表示矩阵对应的矩阵元生成的同一向量的模的平方公式即(A－1－15)中的 $i=j$, $m=m'$, $n=n'$ 时

$$\sum_{R}[\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_i(R)_{mn}]=\frac{h}{L_i}$$

附录 2　化学上重要点群的特征标表

1. 无轴群

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	$x,\ y,\ R_z$	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy$
A''	1	−1	$z,\ R_x\ R_y$	$yz,\ xz$

C_i	E	i		
Ag	1	1	$R_x, R_y, R_z,$	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy,\ xz,\ yz$
A_u	1	−1	$x,\ y,\ z$	

2. C_n 群

C_2	E	c_2		
A	1	1	z, R_z	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy$
B	1	−1	$x,\ y,\ R_z, R_y$	$yz,\ xz$

C_3	E	c_3	c_3^2		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{3})$
A	1	1	1	$z;\ R_z$	$x^2+y^2,\ z^2$
E	1	ε	ε^*	$(x, y)\ \ (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (yz,\ xz)$
	1	ε^*	ε		

C_4	E	c_4	c_2	c_4^3		
A	1	1	1	1	$z\quad R_z$	$x^2+y^2,\ z^2$
B	1	−1	1	−1		$x^2-y^2,\ xy$
E	1	i	−1	$-i$	$(x,\ y)\ \ (R_x, R_y)$	(yz, xz)
	1	−i	−1	i		

C_5	E	c_5	c_5^2	c_5^3	c_5^4			$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{5})$
A	1	1	1	1	1	z_j	R_{zj}	$x^2+y^2,\ z^2$
E_1	1	ε	ε^2	ε^{*2}	ε^*	$(x,\ y)_j$	(R_x, R_y)	$(yz,\ xz)$
	1	ε^*	ε^{*2}	ε^2	ε			
E_2	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{*2}			$(x^2-y^2,\ xy)$
	1	ε^{*2}	ε	ε^*	ε^2			

C_6	E	c_6	c_3	c_2	c_3^2	c_6^5		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{6})$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	ε	$-\varepsilon^*$		(x^2-y^2, xy)

C_7	E′	c_7	c_7^2	c_7^3	c_7^4	c_7^5	c_7^6		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{7})$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^3	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	(xz, yx)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^3	ε^2	ε	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)
E_2	1	ε^2	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^{3*}	ε^2		
	1	ε^{2*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^2		
E_3	1	ε^3	ε^*	ε^2	ε^{2*}	ε	ε^{3*}		
	1	ε^{3*}	ε	ε^{2*}	ε^2	ε^*	ε^3		

C_8	E	c_8	c_4	c_2	c_4^3	c_8^3	c_8^5	c_8^7		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{8})$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	1	1	−1	−1	−1		
E_1	1	ε	i	−1	−i	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y)	(xz, yz)
	1	ε^*	−i	−1	i	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε	(R_x, R_y)	
E_2	1	i	−1	1	−1	−i	i	−i		
	1	−i	−1	1	−1	i	−i	i		
E_3	1	$-\varepsilon$	i	−1	−i	ε^*	ε	$-\varepsilon^*$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon^*$	−i	−1	i	ε	ε^*	$-\varepsilon$		

3. D_n群

D_2	E	$c_2(z)$	$c_2(y)$	$c_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	E	c_3	c_3^2			
A_1	1	1	1			$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	−1	$z,\ R_z$		
E	2	−1	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$		$(x^2-y^2,\ xy)$ $(xz,\ yz)$

D_4	E	$2c_4$	$c_2(=c_4^2)$	$2c_2'$	$2c_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	$z,\ R_z$	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

D_5	E	$2c_5$	$2c_5^2$	$5c_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	$z,\ R_z$	
E_1	2	2cos72°	2cos144°	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_2	2	2cos144°	2cos72°	0		$(x^2-y^2,\ xy)$

D_6	E	$2c_6$	$2c_3$	c_2	$3c_2'$	$3c_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	$z,\ R_z$	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_2	2	−1	−1	−2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$

4. C_{nv} 群

C_{2v}	E	c_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}'$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2,\ y^2,\ z^2$
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B^1	1	−1	1	−1	$x,\ R_y$	xy
B_2	1	−1	−1	1	$y,\ R_x$	yz

C_{3v}	E	$2c_3$	$2\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
	−1	1	−1	R_z	
	2	−1	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)\ (xz,\ yz)$

A_2
E

C_{4v}	E	$2c_4$	c_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x, R_y)$	$(xz,\ yz)$

C_{5v}	E	$2c_5$	$2c_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	$(x,\ y)\ (R_x, R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_2	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0		$(x^2-y^2,\ xy)$

C_{6v}	E	$2c_6$	$2c_3$	c_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$

5. C_{nh}群

C_{2h}	E	c_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy$
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	$xz,\ yz$
A_h	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	$x,\ y$	

C_{3h}	E	c_3	c_3^2	σ_h	s_3	s_3^5		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{3})$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
E'	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	$(x,\ y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A''	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E''	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

C_{4h}	E	c_4	c_2	c_4^3	i	s_4^3	σ_h	s_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		$x^2-y^2,\ xy$
E_g	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	1	−1	−1	1	1		
E_u	1	i	−1	$-i$	−1	$-i$	1	i	$(x,\ y)$	
	1	$-i$	−1	i	−1	i	1	$-i$		

C_{5h}	E	c_5	c_5^2	c_5^3	c_5^4	σ_h	s_5	s_5^7	s_5^3	s_5^9		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{5})$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
E_1'	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^2	(x,y)	
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^*	ε	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2''	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		$(x^2-y^2,\ xy)$
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		
A''	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_1''	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	$(R_x,$	$(xy,\ yz)$
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	$R_y)$	
E_2''	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	−1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	−1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		

C_{6h}	E	c_6	c_3	c_2	c_3^2	c_6^5	i	s_3^5	s_6^5	σ_h	s_6	s_3		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{6})$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	$(R_x,$	$(xz,\ yz)$
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	$R_y)$	
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		$x^2-y^2,\ xy)$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	ε	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	−1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x,y)	
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	−1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	−1	ε^*	ε	−1	ε^*	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	−1	ε	ε^*	−1	ε	ε^*		

6. D_{nh} 群

D_{2h}	E	$c_2(z)$	$c_2(y)$	$x_2(x)$	i	$\sigma_{(xy)}$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2,\ y^2,\ z^2$
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xy
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3g}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2c_3$	$3c_2$	σ_h	$2s_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	$(x,\ y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	$(xz,\ yz)$

D_{4h}	E	$2c_4$	c_2	$2c_2'$	$2c_2''$	i	$2s_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	$(x,\ y)$	

D_{5h}	E	$2c_5$	$2c_5^2$	$5c_2$	σ_h	$2s_5$	$2s_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(x,y)	$(x^2-y^2,\ xy)$
E_2''	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos72°	−2cos144°	0	$(R_x,$	$(xz,\ yz)$
E_2''	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0	$R_y)$	

D_{6h}	E	$2c_6$	$2c_3$	c_2	$3c_2'$	$3c_2''$	i	$2s_3$	$2c_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	Rz	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	$(R_x,$	$(xz,\ yz)$
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0	$R_y)$	(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	$(x,\ y)$	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

D_{8h}	E	$2c_8$	$2c_8^3$	$2c_4$	c_2	$4c_2'$	$4c_2''$	i	$2s_8$	$2s_8^3$	$2s_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	$(xz,\ yz)$
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	$(x,\ y)$	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

7. D_{nd} 群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	$(x^2-y^2,\ xy)\ (xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	$(xz,\ yz)$

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(R_x, R_y)	
E_{2g}	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos72°	−2cos144°	0	(x, y)	
E_{2u}	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0		

D_{6d}	E	$2s_{12}$	$2c_6$	$2s_4$	$2c_3$	$2s_{12}^5$	c_2	$6c_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	$(x,\ y)$	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	+2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

8. S_n 群

S_4	E	s_4	c_2	s_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
B	1	−1	1	−1	z	$x^2-y^2,\ xy$
E	1	i	−1	$-i$	$(x\ y)\ (R_x,\ R_y)$	(xz, yz)
	1	$-i$	−1	i		

S_6	E	c_3	c_3^2	i	s_6^5	s_6		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{3})$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2+y^2,\ z^2$
E_g	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(R_x, R_y)	$(x^2-y^2,\ xy)$ $(xz,\ yz)$
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A_u	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E_u	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$(x,\ y)$	
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

S_8	E	s_8	c_4	s_8^3	c_2	s_8^5	c_4^3	s_8^7		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{8})$
A	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1	1	ε	i	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	$-i$	ε^*	$(x,\ y)$ $(R_x,\ R_y)$	
	1	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	i	ε		
E_2	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$		$(x^2-y^2,\ xy)$
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
E_3	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	−1	ε^*	i	$-\varepsilon$		$(xz,\ yz)$
	1	$-\varepsilon$	i	ε^*	−1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*$		

9. 立方体群

T	E	$4c_3$	$4c_3^2$	$3c_2$		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{3})$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1		
T	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	$(xy,\ xz,\ yz)$
					$(x,\ y,\ z)$	

T_h	E	$4c_3$	$4c_3^2$	$3c_2$	i	$4s_6$	$4s_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon=\exp(\frac{2\pi i}{3})$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	1		
E_u	1	ε	ε^*	1	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1		
	1	ε^*	ε	1	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1		
T_g	3	0	0	-1	1	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	$(xy,\ xz,\ yz)$
T_u	3	0	0	-1	-1	0	0	1	$(x,\ y,\ z)$	

T_d	E	$8c_3$	$3c_2$	$6s_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x,\ y,\ z)$	$(xy,\ xz,\ yz)$

O	E	$6c_4$	$3c_2(=c_4^2)$	$8c_3$	$6c_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		
E	2	0	2	-1	0	(R_x, R_y, R_z)	$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	1	-1	0	-1	$(x,\ y,\ z)$	
T_2	3	-1	-1	0	1		$(xy,\ xz,\ yz)$

O_h	E	$8c_3$	$6c_2$	$6c_4$	$3c_2(2c_4^2)$	i	$6s_4$	$8s_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	$(R_x, R_y$	
T_{2g}	3	0	−1	1	−1	3	−1	0	−1	1	$R_z)$	$(xy,\ xz,\ yz)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	$(x,\ y,$	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1	$z)$	

10. 线性分子的C_{∞}群和$D_{\infty h}$群

$C_{\infty v}$	E	$c_{\infty v}^{\varphi}$	⋯	$\infty\ \sigma$		
$A_1\equiv\Sigma^+$	1	1	⋯	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
$A_2\equiv\Sigma^-$	1	1	⋯	−1	R_z	
$E_1\equiv\Pi$	2	$2\cos\varphi$	⋯	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$
$E_2\equiv\delta$	2	$2\cos 2\varphi$	⋯	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
$E_3\equiv\varphi$	2	$2\cos 3\varphi$	⋯⋯⋯⋯			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		

$D_{\infty h}$	E	$2c_2(\varphi)$	⋯	$\infty\ \sigma_v$	i	$2s$	⋯	$\infty\ c_2'$		
Σ_g^+	1	1	⋯	1	1	1	⋯	1		$x^2+y^2,\ z^2$
Σ_g^-	1	1	⋯	−1	1	1	⋯	−1	R_z	
π_g	2	$2\cos\varphi$	⋯	0	2	$-2\cos\varphi$	⋯	0	$(R_x,$	$(xz,\ yz)$
Δ_g	2	$2\cos 2\varphi$	⋯	0	2	$-2\cos 2\varphi$	⋯	0	$R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)$
⋯	⋯⋯									
Σ_u^+	1	1	⋯	1	−1	−1	⋯	−1	z	
Σ_u^-	1	1	⋯	−1	−1	−1	⋯	1	$(x,\ y)$	
π_u	2	$2\cos\varphi$	⋯	0	−2	$-2\cos\varphi$	⋯	0		
Δ_u	2	$2\cos 2\varphi$	⋯	0	−2	$-2\cos 2\varphi$	⋯	0		
⋯	⋯⋯									

11. 正二十面体群

I_h	E	$12c_5$	$12c_5^2$	$20c_3$	$15c_2$	i	$12s_{10}$	$12s_{10}^2$	$20s_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1		
G_g	4	−1	−1	1	0	4	−1	−1	1	0		
H_g	5	0	0	−1	1	5	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2$
												$xy, yz, xz)$
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	x, y, z	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	4	−1	−1	1	0	−4	1	1	−1	0		
H_u	5	0	0	−1	1	−5	0	0	1	−1		

主要参考文献

[1] D.M.Bishop(毕晓普)著，新民、胡文海等译，群论与化学，高等教育出版社，1983年。

[2] 科顿著，刘万春等译，群论在化学中的应用，科学出版社，1975年。

[3] 封继康，基础量子化学原理，高等教育出版社，1987年10月。

[4] Ira N. 赖文著，徐文智等译，分子光谱学，高等教育出版社，1985年。

[5] W. 密勒著，栾德怀等译，对称性群及其应用，科学出版社，1981年。

[6] 程云鹏，线性代数，国防工业出版社，1982年。

[7] 曹阳，量子化学引论，人民教育出版社，1980年。

[8] 金松寿，量子化学基础及其应用，上海科学出版社，1980年。

[9] 朱永等，量子有机化学，上海科学技术出版社，1983年。

[10] 徐光宪，物质结构，第二版，高等教育出版社，1987年。

[11] 唐敖庆，戴树珊，东北人民大学自然科学学报，2，215，1956年。

目　录

第一章　群论的基本概念 …… (1)

§1－1　群的定义和乘法表 …… (1)
§1－2　子群及其陪集 …… (7)
§1－3　群的同构与同态 …… (10)
§1－4　元素的类 …… (12)
§1－5　不变子群和商群 …… (15)
§1－6　直接乘积 …… (17)

第二章　点　群 …… (20)

§2－1　对称操作的乘积 …… (20)
§2－2　对称元素的组合定理 …… (24)
§2－3　各类点群 …… (25)
§2－4　确定分子点群的一般步骤 …… (38)
§2－5　分子的对称性与偶极矩和光学性质 …… (40)

第三章　矩　阵 …… (45)

§3－1　矩阵的定义及矩阵运算 …… (45)
§3－2　行列式 …… (55)
§3－3　逆矩阵 …… (59)
§3－4　线性变换与矩阵 …… (63)
§3－5　几类特殊矩阵 …… (68)
§3－6　向量空间 …… (73)
§3－7　方阵的本征值 …… (79)
§3－8　相似变换与方阵的对角化 …… (84)

第四章　群的表示 …… (93)

§4－1　对称操作的矩阵表示 …… (93)
§4－2　群的表示 …… (96)
§4－3　群的表示理论 …… (105)
§4－4　特征标表和它们的构造 …… (110)
§4－5　循环群的表示 …… (114)
§4－6　可约表示的约化 …… (116)

第五章　群的表示与量子力学 …… (124)

§5－1　波函数作为不可约表示的基 …… (124)
§5－2　对称性匹配函数的线性组合——投影算符方法 …… (135)
§5－3　原子轨道的分类 …… (142)
§5－4　表示的直积 …… (146)

第六章　分子振动与分子光谱 …… (154)

§6－1　正则坐标 …… (154)
§6－2　振动方程 …… (159)
§6－3　Γ^0(或 Γ^{3N})表示 …… (162)
§6－4　Γ^0的约化 …… (167)
§6－5　正则坐标的分类 …… (169)
§6－6　振动能级分类 …… (176)
§6－7　红外光谱 …… (178)
§6－8　拉曼光谱 …… (181)
§6－9　CH_4 和 CH_3D 分子的红外光谱和拉曼光谱 …… (182)
§6－10　组合能级、倍频能级和 Fermi 共振 …… (184)

第七章　群论在分子结构中的简单应用 …… (186)

§7－1　杂化轨道 …… (186)
§7－2　简单分子轨道理论 …… (195)
§7－3　休克尔(Hückel)分子轨道法 …… (204)

第八章　过渡金属化学 …… (229)

§8－1　正八面体配合物的原子轨道线性组合分子轨道 …… (230)
§8－2　正四面体配合物的原子轨道线性组合分子轨道 …… (237)
§8－3　夹心化合物的原子轨道线性组合分子轨道 …… (238)
§8－4　晶体场的能级分裂和晶体场理论中的轨道能级顺序 … (242)
§8－5　相关图 …… (246)
§8－6　光谱学性质 …… (253)
§8－7　磁学性质 …… (256)
§8－8　配位场理论 …… (258)

附录 1　广义正交定理的证明 …… (260)
附录 2　化学上重要点群的特征标表 …… (265)
主要参考文献 …… (278)

群论及其在分子结构中的应用

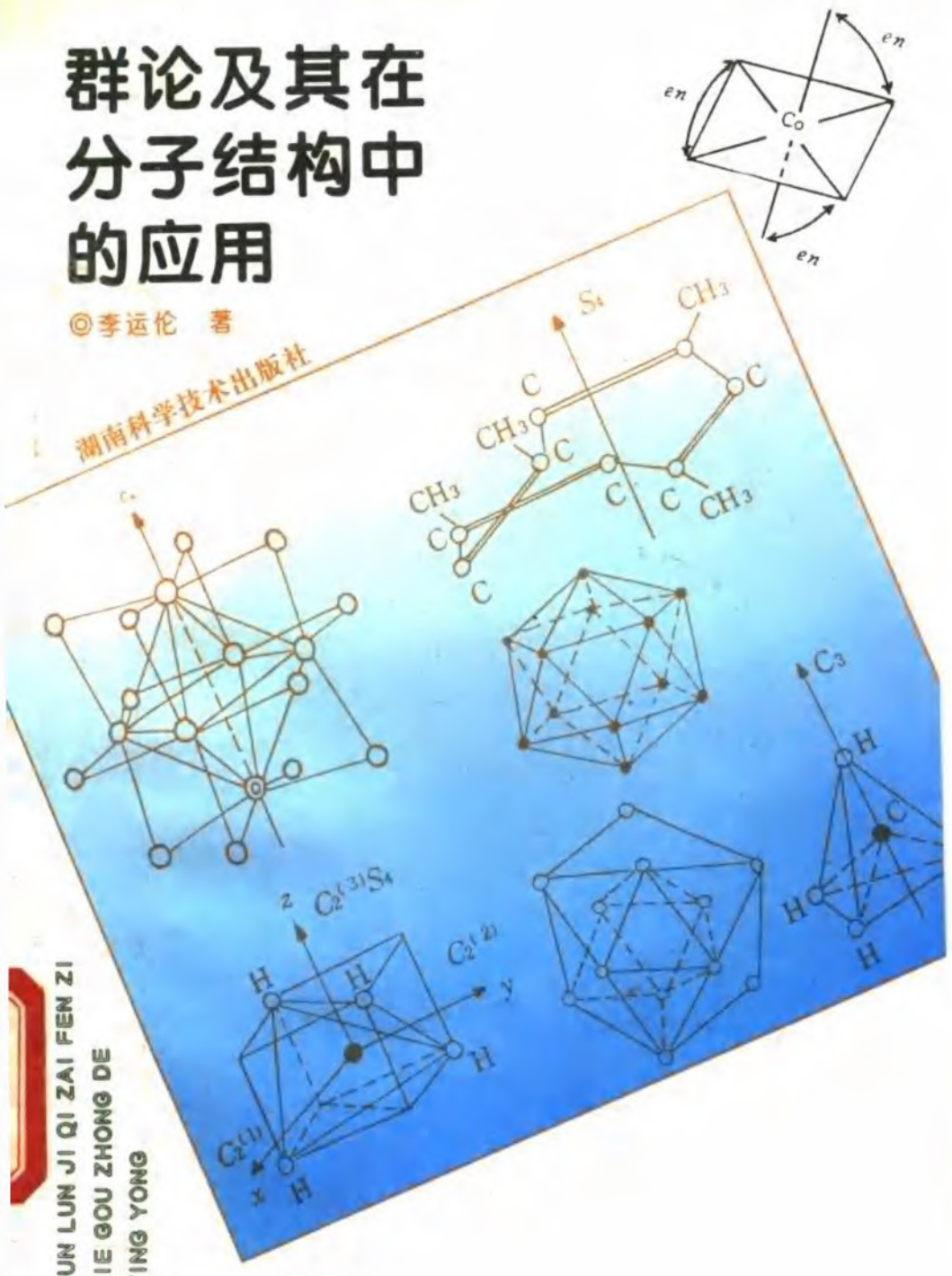
李运伦　著

湖南科学技术出版社

群论及其在分子结构中的应用

◎李运伦 著

湖南科学技术出版社



QUN LUN JI QI ZAI FEN ZI JIE GOU ZHONG DE YING YONG

前　言

随着科学和社会的发展，化学将成为满足人类日益增长的物质需要的中心学科。这首先体现在它与数学、物理学、生物学等学科的结合越来越紧密，在应用方面已与人们的衣、食、住、行、生、老、病、医密切相关。不仅如此，它还在天体、海洋、人类的生态环境以及新材料的合成、新能源的寻找以及人体生命奥秘的研究等领域起着越来越重要的作用。而在化学本身的理论研究方面，正处在从宏观到微观，从定性到定量，从体相到表相，从静态到动态的急骤变革中。这就形成了现代化学领域中的应用开发与理论研究紧密配合和相互促进的发展趋势。

为了顺应和引导这种发展趋势，化学工作者掌握现代数学工具是很有必要的。本书是为使化学专业的学生通晓群论如何应用于化学问题而编写的，目的在于加强本专业学生的理论基础知识，以适应现代化学迅猛发展的需要。

本书介绍了群论的基本原理以及在分子结构中的一些应用。为了教学上的方便和减轻读者在学习上的困难。除将矩阵单独作为一章进行讲授外，并着重在数理的推导上尽量以实例引路，简明易懂，在文字叙述上，通俗好读。每章附有一定数量的习题，供读者消化和掌握书中内容使用。经过几年的教学实践，取得了良好的效果。

D. M. Bishop 说得好："与推导群论理论相反，实际中应用群论理论公式所涉及的数学是很平常的，几乎和加法乘法运算没有差别。甚至无需了解公式从何而来，按例行方法，填入必要的公式即可作这些应用，事实上这是可能的。虽然，我并不提倡这

样做。”这对于害怕数理的人是个很好的鼓励。

本书错误是难免的，祈望读者不吝指正。

编　者

1995年6月23日

内 容 简 介

本书介绍了群论基本原理及其在分子结构中的应用，全书共分八章，即群论的基本概念，点群，矩阵，群的表示，群的表示与量子力学，分子振动与光谱，群论在分子结构中的简单应用（包括杂化轨道，简单 MO 和 HMO 法），过渡金属化学．本书深入浅出，以实例引出理论，文字通俗易懂，可作为高等院校化学系高年级学生和研究生的教材，亦可供高等院校化学系教师和其他有关专业师生、研究人员学习参考．

群论及其在分子结构中的运用

李运伦 著

责任编辑：陈一心

*

湖南科学技术出版社出版发行

（长沙市展览馆路3号）

长沙铁道学院印刷厂印刷

（印装质量问题请直接与本厂联系）

*

1996年3月第1版第1次印刷

开本：850×1168毫米 1/32 印张：9 字数：23,4000

印数：1——2,000

ISBN 7—5357—2001—3

O·151 定价：12.80元