



# Quantum Chemistry II

## 量子化学基本原理

作者：杨春雨

组织：USTC

时间：December 27, 2022

版本：1.0



天生我材必有用，千金散尽还复来。——李白

## 前言

本文档是笔者 2022 年春季学期，廖结楼量子化学课程的笔记。

本文档使用的  $\text{\LaTeX}$  模板来自  $\text{\Elegant\LaTeX}$ ，在此感谢  $\text{\Elegant\LaTeX}$  编者的无私奉献。

由于笔者能力有限，本文中的错误不可避免，如果对本文档内容有任何疑问或者想要指出文中的笔误，欢迎通过邮件（[yang200876@mail.ustc.edu.cn](mailto:yang200876@mail.ustc.edu.cn)）与笔者联系。

杨春雨

2022 年 5 月于中国科大

# 目录

<b>第 1 章 分子对称性和群论基础</b>	<b>1</b>
1.1 对称元素和对称操作	1
1.2 群的基本知识	2
1.3 分子点群	5
1.4 点群与分子性质	8
1.5 对称操作和对称操作的矩阵表示	8
1.6 群的表示及其性质	11
1.7 不可约表示的性质	14
1.8 群论与量子力学	18
<b>第 2 章 多原子分子</b>	<b>22</b>
2.1 分子轨道定性处理方法	22
2.2 电子谱项	26
2.3 分子的振动 *	27
2.4 久期行列式	28
2.5 Hückel 分子轨道法 (HMO)	29
<b>第 3 章 配合物的结构理论</b>	<b>36</b>
3.1 价键理论	36
3.2 晶体场理论 (Crystal Field Theory, CFT)	36
3.3 分子轨道理论 (MO)	43
<b>参考文献</b>	<b>49</b>

# 第 1 章 分子对称性和群论基础

## 内容提要

- 对称元素和对称操作
- 群的基本知识
- 分子点群
- 点群与分子性质
- 对称操作和对称操作的矩阵表示
- 群的表示及其性质
- 不可约表示的性质
- 群论与量子力学

## 1.1 对称元素和对称操作

### 定义 1.1

**对称操作:** 指对物体(分子)施加这样的变换,其最后位置与最初位置是**物理上不可分辨的**,同时物体中各对点的距离保持不变。

**对称元素:** 与一定的对称操作相联系的几何元素(对称轴、对称面、对称中心)。

对称元素有旋转轴(真转轴)、对称面、对称中心、旋转反演和象转轴,相应的对称操作为旋转、反映、反演、反轴和象转动(非真转动)。

### 1.1.1 旋转轴和旋转(真转轴和真转动)

记  $n$  次真转轴为  $C_n$ , 旋转角为  $\frac{2\pi}{n}$ , 记  $n$  次真转动为  $\hat{C}_n$ 。一般我们称阶次最高的旋转轴为主旋转轴(主轴)。比如  $BF_3$  有一个三重轴, 3 个二重旋转轴, 其中三重旋转轴为主轴。

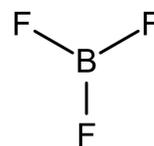


图 1.1:  $BF_3$  的分子结构

### 1.1.2 对称面和反映操作

反映操作记为  $\hat{\sigma}$ , 对称面这一对称元素记为  $\sigma$ , 包含主轴的对称面记为  $\sigma_v$ , 或者  $\sigma_d$ (vertical or dihedral), 垂直于主轴的对称面记为  $\sigma_h$ (horizontal)。

### 1.1.3 对称中心和反演操作

反演操作的作用是将整个分子沿对称中心交换位置。反演操作记为  $\hat{i}$ , 对称中心记为  $i$ 。

### 1.1.4 象转轴与象转动(非真转轴与非真转动)

我们记  $n$  次象转轴(也叫映轴)为  $S_n$ ,  $n$  次象转动为  $\hat{S}_n$ 。

### 定义 1.2

$\hat{S}_n$  操作为先绕  $S_n$  轴旋转  $2\pi/n$ , 再按垂直于  $S_n$  轴的平面做镜面。

$$\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h \quad (1.1)$$

- 当  $n$  为奇数时,  $\hat{S}_n, \hat{S}_n^2 = \hat{C}_n^2, \dots, \hat{S}_n^n = \hat{\sigma}_h, \dots, \hat{S}_n^{2n} = \hat{E}$
- 当  $n$  为偶数时,  $\hat{S}_n, \hat{S}_n^2 = \hat{C}_n^2, \dots, \hat{S}_n^n = \hat{E}$

### 1.1.5 旋转反演和反轴

旋转反演操作为  $\hat{I}_n$ ，相应的对称元素为  $I_n$

#### 定义 1.3

$\hat{I}_n$  操作为先绕  $I_n$  轴旋转  $2\pi/n$ ，再按  $I_n$  轴的中心做中心对称。

$$\hat{I}_n = \hat{C}_n \hat{i} = \hat{i} \hat{C}_n \quad (1.2)$$

反轴和象转轴有着类似的运算规律：

- 当  $n$  是奇数时， $\hat{I}_n^2, \hat{I}_n^4 = \hat{C}_n, \dots, \hat{I}_n^n = i, \hat{I}_n^{2n} = \hat{E}$ ；
- 当  $n$  是偶数时， $\hat{I}_n^2, \hat{I}_n^4 = \hat{C}_n, \dots, \hat{I}_n^n = \hat{E}$ 。

### 1.1.6 对称元素的组合

一些对称元素同时存在时就等价于另一些对称元素，我们称之为**对称元素的组合**。在随后我们讨论了对称元素的矩阵表示之后，这些结果会变得很清晰。

#### 1.1.6.1 旋转轴的组合

交角为  $2\pi/2n$  的两个  $C_2$  轴组合，在交点上一定会出现垂直于两个  $C_2$  轴的  $C_n$  轴。而垂直于  $C_n$  轴通过交点的平面上一定有  $n$  个  $C_2$  轴。类似的，由旋转轴  $C_n$  和与之垂直的  $C_2$  轴组合，垂直于  $C_n$  轴通过交点的平面上一定会出现  $n$  个  $C_2$  轴，夹角为  $2\pi/2n$ 。

#### 1.1.6.2 两个镜面的组合

两个镜面相交，若交角为  $2\pi/2n$ ，交线一定是  $C_n$  轴。同理  $C_n$  轴和过  $C_n$  轴的镜面组合一定会有  $n$  个镜面。

#### 1.1.6.3 偶次旋转轴和与之垂直的镜面的组合

一个偶次旋转轴与垂直于该轴的镜面组合，交点一定是对称中心。

## 1.2 群的基本知识

### 1.2.1 群的基本概念

#### 定义 1.4

考虑一组元素的集合  $G\{A, B, C, D, E, \dots\}$ ，元素之间可以定义**结合规则**（比如：乘法，加法等），若满足以下条件，则称该组元素的集合构成一个**群**：

(1) 封闭性

若  $A$  和  $B$  是该集合的任意两个元素，则它们的积  $AB$  也一定是该集合的元素；

(2) 结合性

结合规则满足结合律： $(AB)C=A(BC)$ ；

(3) 恒等元素

该集合必须含有一个元素  $E$ ，对于该集合中的任何元素  $A$ ，都有： $AE=EA=A$ ；

(4) 逆元素

对于该集合的任何元素  $A$ ，一定有一个逆元素  $A^{-1}$ ，它也是该集合的一个元素，使得： $AA^{-1} = A^{-1}A = E$ 。

我们可以取整数一到十，定义加法为结合规则，容易发现它不满足封闭性。我们也可以取全体自然数，定义加法为结合规则，容易发现这时满足了封闭性，恒等元为0，但是，群里的元素除了0之外都找不到逆元素。取全体整数为一个群，恒等元为0，逆元素为 $-A$ ，这就满足了群的条件。

**例题 1.1** 取集合  $\{1, -1, i, -i\}$ ，定义结合规则为乘法，这是一个群吗？

### 定义 1.5

**交换群**：如果所有的群元素间的乘法全都对易（即  $AB=BA, AC=CA, \dots$ ），则称为阿贝尔群 (Abelian 群) 或交换群。

交换群的一个特例是循环群，即群中的所有元素都可以由某一个元素自身的乘积产生，比如  $C_3$  群。

### 定义 1.6

**分子点群**：分子的全部对称操作构成一个群，称之为分子点群。

- 1) 封闭性：若  $\hat{R}_1, \hat{R}_2$  是分子的对称操作，则  $\hat{R}_1\hat{R}_2$  一定是分子的对称操作；
- 2) 单位元：恒等操作  $\hat{E}$ ；
- 3) 逆元素：逆操作： $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}, \hat{C}_n = \hat{C}_n^{n-1}, \dots$
- 4) 结合律： $(\hat{R}_1\hat{R}_2)\hat{R}_3 = \hat{R}_1(\hat{R}_2\hat{R}_3)$

## 1.2.2 群的乘法表

将群元素之间的乘法关系按照一定的顺序列成表格，称之为群的乘法表（群表）比如表1.1。群的全部重要性质都包含在它的乘法表中。

G	E	A	B	C	...
E	E	A	B	C	
A	A	AA	AB	AC	
B	B	BA	BB	BC	
C	C	CA	CB	CC	
⋮					

表 1.1: 群元素的乘法表

### 定理 1.1 (重排定理)

群的元素在乘法表的每一行或每一列出现且只出现一次。

利用反证法，证明是容易的。这个定理实际上是群的封闭性的自然结果。

## 1.2.3 子群和类

### 定义 1.7

**子群**：若一个群的子集合按照与原群相同的结合规则（乘法）构成一个群，则称该子集合形成原群的子群。

平凡子群：(1) 群  $G$  本身、(2) 由单位元（恒等元素）构成的一阶群。

真子群：平凡子群以外的其他子群。

**定理 1.2**

子群的阶必是母群阶的整数因子。

**定义 1.8**

如果群中的元素  $P$  和  $Q$  满足关系

$$P = X^{-1}QX$$

其中  $X$  也是此群中的元素，则称  $P$  是  $Q$  的共轭变换，或称  $P$  与  $Q$  共轭。

**定理 1.3 (共轭关系的可传递性)**

若群的元素  $A$  与  $B$  共轭， $B$  与  $C$  共轭，则  $A$  与  $C$  共轭。

证明是显然的。

根据定理 1.3，我们可以把相互共轭的群元素组成一个封闭的子集，称之为一个类（共轭类）。从而可以把一个群的元素按共轭类划分，不同的类没有共同元素。

我们容易发现若  $PA = AP, PB = BP$  就一定有  $A^{-1}PA = P, B^{-1}PB = P$  所以元素  $P$  不可能和  $A、B$  共轭。所以如果是群的某个元素与其他元素的乘积都可以交换，则该元素自成一类（不和其他元素共轭）。

**定理 1.4**

对于分子点群：恒等操作和反演操作自成一类。

交换群的每一个元素都自成一类。

## 1.2.4 同构和同态

### 1.2.4.1 同构

**定义 1.9**

若群  $G$  与群  $H$  的元素一一对应，且群  $G$  的元素的乘积对应于群  $H$  的相应元素的乘积，则称群  $G$  与群  $H$  同构。

群  $G$  和群  $H$  同构，则两者的阶相同，且乘法表相同。同构的两个群，从抽象的观点上来看显然具有相同的性质。

所有的二阶群都是同构的，所有的三阶群也都是同构的。

### 1.2.4.2 同态

**定义 1.10**

考虑群  $G$  和群  $H$ ，若  $G$  的一组元素对应与  $H$  的一个元素，且群  $G$  的元素的乘积对应于群  $H$  的相应元素的乘积，则称群  $H$  是群  $G$  的一个同态映像。

$$\text{群 } G: \dots, \{A_{ik}\}, \dots, \{A_{jl}\}, \dots, \{A_{ik}A_{jl}\}, \dots$$

$$\text{群 } H: \dots, B_i, \dots, B_j, \dots, B_iB_j, \dots$$

† 同态的群，其群元素的乘法关系相同；

‡ 若两个同态的群的阶相同，则两者同构；

比如：群  $G = \{1, -1, i, -i\}$ ，群  $H = 1, -1$ 。群  $H$  是群  $G$  的一个同态映像： $G$  元素  $\{-1, 1\}$  对应  $H$  的  $\{1\}$ ， $\{i, -i\}$  对应  $H$  的  $\{-1\}$ ，且“乘积对应乘积”。

由数 {1} 构成的一阶群（按照数的乘法），是任何群的同态映像。

## 1.3 分子点群

### 1.3.1 无轴群

#### 1.3.1.1 $C_1$ 点群

$C_1$  点群没有对称元素，只有一种对称操作  $\hat{E}$ 。

#### 1.3.1.2 $C_s$ 点群

$C_s$  点群只有一个对称面  $C_{1v} = C_{1h} = C_s$ 。拥有两种对称操作  $\hat{E}, \hat{\sigma}$

#### 1.3.1.3 $C_i$ 点群

$C_i$  点群只有一个对称中心，没有其他的对称元素。也拥有两种对称操作  $\hat{E}, \hat{i}$

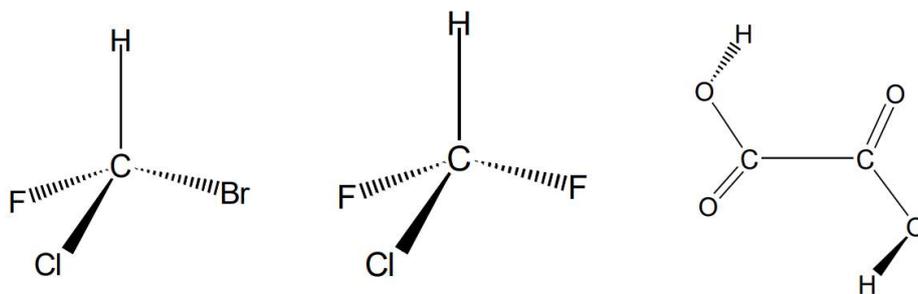


图 1.2: 无轴群的几个示例分子

### 1.3.2 单轴群

#### 1.3.2.1 $C_n$ 点群

$C_n$  点群只有一个  $C_n$  轴，有  $n$  个对称操作： $\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}$ ，比如过氧化氢就属于  $C_2$  点群， $CH_3CF_3$  属于  $C_3$  群。

#### 1.3.2.2 $C_{nv}$ 点群

$C_{nv}$  点群有一个  $C_n$  轴和  $n$  个包含该轴的对称面，有  $2n$  个对称操作： $\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, n\hat{\sigma}_v$ ，比如  $NH_3$  是  $C_{3v}$ ，水是  $C_{2v}$ 。

#### 1.3.2.3 $C_{nh}$ 点群

$C_{nh}$  点群有一个  $C_n$  轴和垂直于该轴的对称面。所以有  $2n$  个对称操作： $\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}_h \hat{C}_n, \hat{\sigma}_h \hat{C}_n^2, \dots, \hat{\sigma}_h \hat{C}_n^{n-1}$ 。比如  $B(OH)_3$  是  $C_{3h}$

### 1.3.2.4 $S_{2n}$ 点群

$S_{2n}$  点群只有一个  $S_{2n}$  轴, 有  $2n$  个对称操作:  $\hat{E}, \hat{S}_{2n}, \hat{S}_{2n}^2, \dots, \hat{S}_{2n}^{2n-1}$ 。

🔴 练习 1.1  $S_{2n+1}$  和  $C_{(2n+1)h}$  是等价的, 证明之。

## 1.3.3 双面群

### 1.3.3.1 $D_n$ 点群

有一个  $C_n$  轴和  $n$  个垂直于该轴的  $C_2$  轴, 有  $2n$  个对称操作:  $\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, n\hat{C}_2$ 。  $Co(en)_3^{3+}$  就属于  $D_3$  点群。

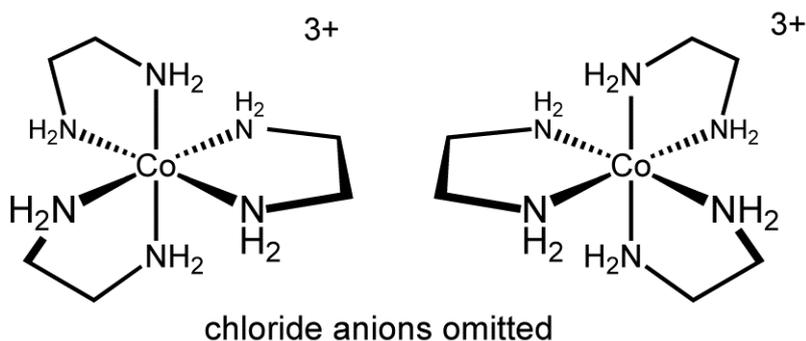


图 1.3: 三乙二胺合钴 (III)

### 1.3.3.2 $D_{nh}$ 点群

$D_{nh}$  点群有一个  $C_n$  轴和  $n$  个垂直于该轴的  $C_2$  轴, 一个垂直主轴的对称面和  $n$  个包含主轴的对称面, 以及一个垂直主轴的对称面。有  $4n$  个对称操作:  $\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, n\hat{C}_2, \sigma_h\hat{C}_n, \sigma_h\hat{C}_n^2, \dots, \sigma_h\hat{C}_n^{n-1}, n\hat{\sigma}_v$ 。在  $D_{nh}$  点群中, 过主轴的对称面同时也经过  $C_2$  轴。比如  $BF_3$  就属于  $D_{3h}$  点群。

### 1.3.3.3 $D_{nd}$ 点群

$D_{nd}$  点群有一个  $C_n$  轴,  $n$  个垂直于该轴的  $C_2$  轴和  $n$  个包含该轴的对称面。

- ▶ 当  $n$  是奇数是,  $D_{nd}$  点群有  $\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, n\hat{C}_2, I_n, I_n^2, \dots, I_n^{n-1}$  共  $4n$  个对称操作;
- ▶  $D_{nd}$  点群有  $\hat{E}, n\hat{C}_2, I_{2n}, I_{2n}^2, \dots, I_{2n}^{n-1}$  共  $4n$  个对称操作。 $D_{nd}$  点群中, 过主轴的对称面平分相邻两个  $C_2$  轴的夹角。交错二茂铁就属于  $D_{5h}$  点群。

## 1.3.4 线性分子

### 1.3.4.1 $C_{\infty v}$ 点群

有一个  $C_{\infty}$  轴和无穷个包含该轴的对称面。比如  $HCN$

### 1.3.4.2 $D_{\infty h}$ 点群

有一个  $C_{\infty}$  轴, 无穷个包含该轴的对称面, 一个对称中心, 和一个垂直该轴的对称面。比如  $CO_2$

### 1.3.5 立方群

具有多个高次轴 ( $C_n, n > 2$ ) 的群, 对应于凸正多面体。四面体分子比如  $CH_4$  有 24 个对称操作:  $E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$  属于  $T_d$  点群。八面体形分子比如  $SF_6$  有 48 个对称操作:  $E, 8C_3, 6C_2 = 3C_4^2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$ 。削角二十面体分子比如  $C_{60}$  有 120 种对称操作

#### 定义 1.11

正多面体指的是表面由同样的正多边形组成, 各个顶点, 各条棱等价。

数学上已经证明了有且只有五种正多面体——正四面体、立方体、正八面体、正十二面体、和正二十面体。最后, 球属于  $K_h$  点群。

### 1.3.6 分子点群的判断方法

分子点群的判断方法可以总结如下图

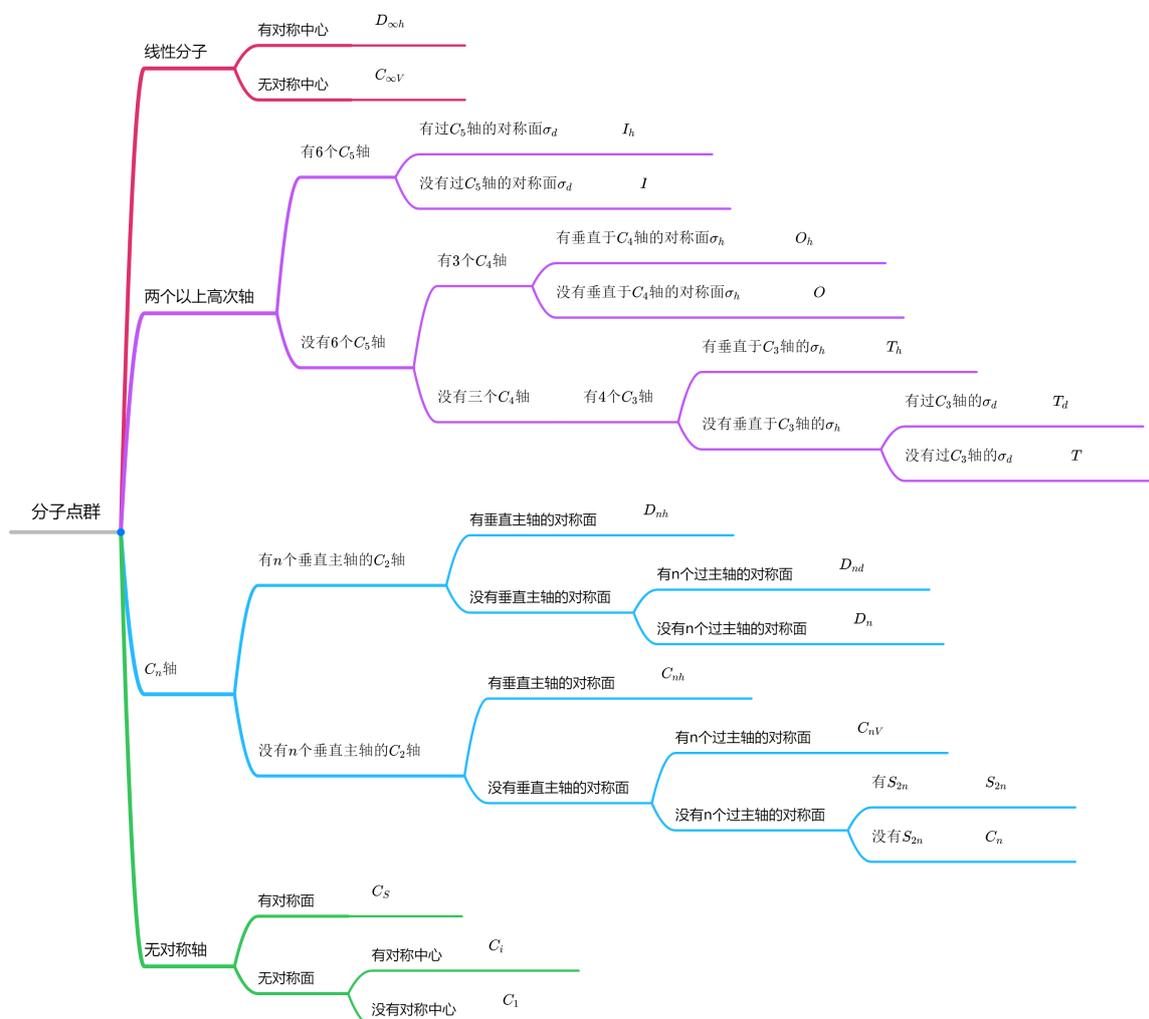


图 1.4: 分子点群的判断方法

练习 1.2 判断下列分子的点群  $BCl_3, B(OH)_3, NH_3$

## 1.4 点群与分子性质

### 1.4.1 分子的电偶极矩

电偶极矩是矢量性质，若不为零，则分子的任何对称操作均不能改变其大小和方向，并且电偶极矩满足如下性质

#### 分子电偶极矩的判断：

- 若分子拥有一个  $C_n$  轴，其偶极矩必位于该轴上（不包括同核双原子分子），那么垂直于  $C_n$  轴的方向上电偶极矩的分量为 0；
- 若分子仅有一个对称面（如分子平面），则其偶极矩必位于此平面上；
- 如果分子有几个对称面，则其偶极矩必位于对称面的交线上；
- 如果分子有两个或多个互不重合的旋转轴，则这个分子不会存在偶极矩；
- 若分子有对称中心，无电偶极矩。

电偶极矩不为零的分子，一定是  $C_n$  群或者  $C_{nv}$  群。

### 1.4.2 分子的旋光性

分子具有旋光性的条件是具有对映异构体。即：分子的几何结构不能借助任何纯转动与其镜像重合。没有  $S_n$  轴对称性的分子有旋光性。

## 1.5 对称操作和对称操作的矩阵表示

### 1.5.1 对称操作的矩阵表示

#### 1.5.1.1 恒等操作

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

#### 1.5.1.2 真转动

取主轴为  $z$  轴真转动  $\hat{C}_n$  对应的旋转角度为  $\frac{2\pi}{n}$ （逆时针）

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

 **笔记** 这里可以假定物体未发生转动而坐标轴顺时针旋转了  $2\pi/2n$ ，这样可以比较方便地构造这个矩阵。

所以  $\hat{C}_n$  的矩阵表示为：

$$C_n = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

所以有

$$C_n^k = \begin{pmatrix} \cos \frac{2k\pi}{n} & -\sin \frac{2k\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2k\pi}{n} & \cos \frac{2k\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

### 1.5.1.3 中心反演

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

所以  $\hat{i}$  的矩阵表示为:

$$\mathbf{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

### 1.5.1.4 反映操作

1.  $\sigma_h(xy)$

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

因此  $\sigma_h(xy)$  的矩阵表示为

$$\sigma_h(xy) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

2.  $\sigma_v$  (与  $xz$  平面的夹角为  $\beta$ )

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

### 1.5.1.5 象转动

$$\hat{S}_n(z) = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma}_h$$

$$S_n(z) = C_n \sigma_h = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

故  $\hat{S}_n(z)$  的矩阵表示为

$$S_n(z) = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

**例题 1.2** 证明:  $C_n$  轴和同过  $C_n$  轴的镜面组合一定会有  $n$  个镜面。

 **练习 1.3** 当  $n$  满足什么条件时,  $S_n$  轴中包含对称元素  $i$ 。

## 1.5.1.6 反轴

$$\begin{aligned}
 I_n = C_n i &= \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos \frac{2\pi}{n} & \sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{n} & -\cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\
 \therefore I_n &= \begin{pmatrix} -\cos \frac{2\pi}{n} & \sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{n} & -\cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.11)
 \end{aligned}$$

在完成了上述的对称操作矩阵化的工作之后，我们会发现1.1.6节中的结果是比较显然的。

 **练习 1.4** 证明 1.16 节中的结论。

## 1.5.2 对称操作作用于函数

对称操作下一个函数的变换，相当于对函数的图形施加一个**对称操作**。

**定义 1.12 (对称操作算符)**

数学上，定义对称操作算符：

$$\hat{R}f(\mathbf{r}) = f(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

即：对函数  $f(\mathbf{r}) = f(x, y, z)$  进行变换，具体的运算规则就是把函数的变量  $\mathbf{r}$  用  $\hat{R}^{-1}\mathbf{r}$  代替，函数的形式不变。当然我们的对称操作也可以作用于球坐标系下的函数。

## 1.5.3 函数空间作为对称操作的表示空间

考虑一组线性独立的函数： $f_1, f_2, \dots, f_n$ ，这组函数所有的线性组合构成一个线性空间： $H\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$ 。如果在对称操作下满足**封闭性**，即

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

则称该函数空间构成对称操作  $\hat{R}$  的一个表示空间（不变空间或荷载空间），称  $\{f_i\}$  为  $H$  的**基函数**。根据一组基函数在对称操作下的变换性质，可以得到对称操作的一个矩阵表示：

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

**例题 1.3** 求  $\hat{C}_3$  在  $(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$  下的表示矩阵

**Solution:**

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

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

所以  $\hat{C}_3$  在  $(f_1, f_2, f_3) = (x^2 - y^2, 2xy, x^2 + y^2)$  下的表示矩阵为

$$\mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

### 练习 1.5

- (1) 写出描写  $D_2$  群对称操作对点  $(x, y, z)$  作用的  $3 \times 3$  矩阵, 并将此表示约化为不可约表示的直接和;
- (2) 写出  $C_4$  群对称操作对应的  $3 \times 3$  矩阵, 并将此表示表达为一些不可约表示的直接和。

**结论** 一般的, 对称操作在基函数  $(f_1, f_2, f_3), (g_1, g_2, g_3)$  下变换关系矩阵分别为  $\mathbf{F}, \mathbf{G}$  若基函数有变换关系

$$(f_1, f_2, f_3) = (g_1, g_2, g_3)\mathbf{P}^{-1}$$

则对称操作矩阵有变换关系

$$\mathbf{G} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{F}\mathbf{P}$$

**证明** 假定  $\hat{R}(f_1, f_2, f_3) = (f_1, f_2, f_3)\mathbf{F}$ ,  $\hat{R}(g_1, g_2, g_3) = (g_1, g_2, g_3)\mathbf{G}$ , 考虑到  $(f_1, f_2, f_3) = (g_1, g_2, g_3)\mathbf{P}^{-1}$  那么我们就有

$$\begin{aligned}\hat{R}(f_1, f_2, f_3) &= \hat{R}(g_1, g_2, g_3)\mathbf{P}^{-1} \\ &= (g_1, g_2, g_3)\mathbf{G}\mathbf{P}^{-1} \\ &= (f_1, f_2, f_3)\mathbf{P}\mathbf{G}\mathbf{P}^{-1} = (f_1, f_2, f_3)\mathbf{F}\end{aligned}$$

所以  $\mathbf{F} = \mathbf{P}\mathbf{G}\mathbf{P}^{-1}$ 。

称  $\mathbf{F}$  和  $\mathbf{G}$  为等价表示, 等价表示本质上是相同的表示, 它们都表达了一个对称操作 (算符) 在同一个函数空间 ( $x, y$  的二次齐次函数) 的作用效果, 只是基函数的选取是不同的。

## 1.6 群的表示及其性质

### 1.6.1 群的表示

#### 定义 1.13

若矩阵群  $\Gamma\{E, A, B, C, \dots\}$  是抽象群  $G\{\hat{E}, \hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$  的一个同态映像, 则  $\Gamma$  成为  $G$  的一个矩阵表示。称矩阵的阶为表示的维数。

#### 笔记

- 矩阵群的元素是同阶方阵;
- 矩阵群的运算规则为矩阵的乘法, 单位元为单位矩阵;

- ▶ 由数字 1 构成的矩阵群是任何群的一个同态映像；
- ▶ 由数字 1 构成的矩阵群是任何群  $G$  的一个同态映像，称全对称表示。任何标量函数是全对称表示的基函数；
- ▶ 一个抽象群可以有无穷多个矩阵表示。

矩阵和群元素之间不必一一对应，一个给定的矩阵可以和一个以上的群元素对应。

#### 定义 1.14

如果群的表示  $\Gamma$  和  $\Gamma'$  的矩阵以同一个相似变换相关联，则  $\Gamma$  和  $\Gamma'$  为**等价表示**。

两个矩阵  $A$  和  $B$  等价，指的是，存在一个非奇异方阵  $P$  使得  $A = P^{-1}BP$ ，很显然等价表示的维数相同。由于相似变换不改变矩阵的迹，因此等价表示的相应矩阵的迹相同。

**例题 1.4** 请证明相似变换不改变矩阵的迹。

#### 引理 1.1

对于矩阵  $A$  和矩阵  $B$ ，如果它们的乘法存在，那么有

$$\text{tr}(AB) = \text{tr}(BA)$$

所以对于一个相似变换

$$\text{tr}(F) = \text{tr}(PGP^{-1}) = \text{tr}(GP^{-1}P) = \text{tr}(G)$$

### 1.6.2 可约表示与不可约表示

考虑  $C_{3v}$  的六个对称操作对应的矩阵

$$\begin{aligned} \hat{E} : \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = I & \quad \hat{C}_3 : \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = A & \quad \hat{C}_3^2 : \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = B \\ \hat{\sigma}_a : \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = C & \quad \hat{\sigma}_b : \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = D & \quad \hat{\sigma}_c : \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = F \end{aligned}$$

上式中的矩阵都是对角块形的，即

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & O \\ O & M_{22} \end{pmatrix}$$

我们就可以把上面的乘法规律分解为相应子矩阵的乘法规律，比如对  $AC = F$  就有

$$AC = \begin{pmatrix} A_{11}C_{11} & O \\ O & A_{22}C_{22} \end{pmatrix} = F = \begin{pmatrix} F_{11} & O \\ O & F_{22} \end{pmatrix}$$

矩阵相等意味着对应的矩阵元相等，相等矩阵必然意味着它们对应子矩阵相等。所以

$$A_{11}C_{11} = F_{11} \quad A_{22}C_{22} = F_{22}$$

同样的规律任意两个矩阵都是成立的。我们回顾一下群的表示的定义 1.13 容易发现

$$\begin{aligned} I_{11} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & A_{11} &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & B_{11} &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ C_{11} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & D_{11} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} & F_{11} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.14)$$

和

$$I_{22} = (1), \quad A_{22} = (1), \quad B_{22} = (1), \quad C_{22} = (1), \quad D_{22} = (1), \quad F_{22} = (1) \quad (1.15)$$

都是  $C_{3v}$  群的表示。

### 定义 1.15

任何维数大于 1 的表示都可以用相同的相似变换转换为同样的对角块形式，我们称这样的表示为**可约表示**，反之则是**不可约表示**

每一个群都有一个像式 1.15 的不可约表示，其中每一个元素都对应一个一维单位矩阵，这个不可约表示叫做**全对称不可约表示**。

### 定义 1.16

对于任意两个方阵  $\mathbf{M}$  和  $\mathbf{N}$ ，定义它们的直和为

$$\mathbf{H} = \mathbf{M} \oplus \mathbf{N} = \begin{pmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{N} \end{pmatrix}$$

### 定义 1.17

我们把群表示中矩阵的迹称为**特征标**： $\chi(\hat{R}) = \text{Tr}R$ 。

**注** 这里我们是从代数观点引入特征标和特征标表的概念，如果你想要看到几何观点下的引入方式，可以参考 Molecular symmetry and group theory a programmed introduction to chemical applications by Alan Vincent<sup>[1]</sup>

两个表示等价的**充要条件**是特征标相同。

### 定理 1.5

同一共轭类的群元素，其特征标相同。

## 不可约表示的 Mulliken 记号:

对于非线性分子的点群，我们有：

- 一维表示： $A$  或  $B$ ，二维表示： $E$ ，三维表示： $T(F)$ ，四维表示  $G$ ，五维表示  $H$ ；
- 上标 '  $\Rightarrow \chi(\sigma_h) = 1$ ；下标 ''  $\Rightarrow \chi(\sigma_h) = -1$ ；
- $A \Rightarrow \chi(C_n) = 1$ ； $B \Rightarrow \chi(C_n) = -1$ ；
- 下标 1  $\Rightarrow \chi(\sigma_v) = 1, \chi(C_2') = 1$ ；下标 2  $\Rightarrow \chi(\sigma_v) = -1, \chi(C_2') = -1$ ；
- 下标  $g \Rightarrow \chi(i) = 1$ ；下标  $u \Rightarrow \chi(i) = -1$ 。

对于高维不可约表示  $E, T, \dots$ ，下标的数字  $1, 2, \dots$  和  $C_2, \sigma_v$  无关，只是用于识别。大写字母  $A, B, E, \dots$  用于表示整体的对称性，而小写字母  $a, b, e, \dots$  则是用于表示单个轨道的对称性。

对于线性分子，即  $C_{\infty v}$  和  $D_{\infty h}$  点群，我们有

- $\Sigma^+$ ：一维，对  $\sigma_v$  或者  $C_2$  为对称，即  $\chi(E) = 1, \chi(\sigma_v) = 1, \chi(C_2) = 1$ ；
- $\Sigma^-$ ：一维，对  $\sigma_v$  或者  $C_2$  为反对称，即  $\chi(E) = 1, \chi(\sigma_v) = -1, \chi(C_2) = -1$ ；
- $\Pi, \Delta, \Phi$ ：二维，即  $\chi(E) = 2$ 。

### Tips:

对于非线性分子点群，我们可以采用如下的记忆方式：

主轴  $A$ ——主轴对称， $B$ ——主轴反对称；

镜面 '——镜面对称，''——镜面反对称；

$C_2$  轴 or  $\sigma_v$  1—— $C_2$  轴对称，2—— $C_2$  轴反对称（ $C_2$  轴和  $\sigma_v$  有一致的对称性）；

中心  $g$ ——中心对称， $u$ ——中心反对称。

### 1.6.3 特征标表

群论告诉我们，一个分子如果属于一个点群，那么这个分子的每一个电子或者振动的波函数都必须具有该点群不可约表示之一的对称性。每一个不可约表示的性质都包含在它的特征标中，一个分子点群全部的不可约表示的特征标都包含在特征标表中。我们以  $C_{3v}$  点群为例展示一下特征标表的基本特征

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2 \hat{C}_3$	$3 \hat{\sigma}_v$	linear, rotations	quadratic
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	$xy$
$E$	2	1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
I	II			III	IV

表 1.2:  $C_{3v}$  点群

如表 1.2 所示，一个点群的特征标表可以分为四个部分，I 区是属于这个分子点群的不可约表示，在 II 区中  $C_{3v}$  点群的 6 个对称操作组成 3 个操作类。

#### 定理 1.6

任意一个群不可约表示的数目等于对称操作类（共轭类）的数目。

## 1.7 不可约表示的性质

### 1.7.1 广义正交定理

#### 定理 1.7 (广义正交定理)

我们将第  $i$  个不可约表示中对应称操作  $\hat{R}$ （群的元素）的的矩阵的  $m$  行  $n$  列记作  $\Gamma_i(\hat{R})_{mn}$ 。若  $\Gamma_i, \Gamma_j$  是群的不可约表示，则

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{li l_j} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad (1.16)$$

其中  $h$  为群的阶（对称操作的数目）， $l_j$  为  $\Gamma_j$  的维数（该表示中每个矩阵的阶数）。

定理可以改写为：

$$(\Gamma_i(\hat{R}_1)_{mn}, \Gamma_i(\hat{R}_2)_{mn}, \dots, \Gamma_i(\hat{R}_h)_{mn})^* \begin{pmatrix} \Gamma_j(\hat{R}_1)_{m'n'} \\ \vdots \\ \Gamma_j(\hat{R}_h)_{m'n'} \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{h}{l_i}} \cdot \sqrt{\frac{h}{l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

#### 推论 1.1

群的不等价不可约表示的维数平方和等于矩阵的阶

$$\sum_i l_i^2 = h \quad (1.17)$$

**例题 1.5** 试求具有如下阶和类数的群不可约表示的维数：

- 12 阶，4 类；
- 24 阶，5 类；
- 32 阶，11 类 (有两种可能的答案)。

Hint: 群类的数就等于群的不等价不可约表示的数量。

## 例题 1.6

## 定理 1.8 (特征标的正交定理)

若  $\chi_i(\hat{R}), \chi_j(\hat{R})$  是群  $G$  的不可约表示的特征表, 则

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R}) = h \delta_{ij} \quad (1.18)$$

**证明** 令 1.16 式中  $m = n, m' = n'$ , 那么就有

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm}^* \Gamma_j(\hat{R})_{m'm'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{i l_j}$$

考虑到

$$\begin{aligned} \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R}) &= \sum_{\hat{R}} \left( \sum_m \Gamma_i(\hat{R})_{mm}^* \right) \left( \sum_{m'} \Gamma_j(\hat{R})_{mm} \right) \\ &= \sum_m \sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mm}^* \Gamma_j(\hat{R})_{mm} \\ &= \sum_m \sum_{m'} \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{i l_j} \end{aligned}$$

若  $i = j$ , 那么结果为  $h$ , 如果  $i \neq j$  那么结果为 0, 所以

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R}) = h \delta_{ij}$$

**例题 1.7** 若  $\chi_i(\hat{R})$  为非全对称不可约表示的特征标, 则  $\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})$  的值为?

**Solution:**  $\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) = 0$

容易发现

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R}) = \sum_{\hat{R}} \chi_{Holosymmetric}(\hat{R})^* \chi_i(\hat{R}) = 0$$

## 推论 1.2

不可约表示的特征标的平方和等于群的阶数。

$$\sum_{\hat{R}} |\chi_i(\hat{R})|^2 = h \quad (1.19)$$

其逆命题也成立, 特征标的平方和等于群的阶数的表示为不可约表示。

## 1.7.2 可约表示的分解 (约化)

对于任意一个可约表示  $\Gamma$ , 我们总可以找到某一个相似变换  $P$ , 使得

$$P^{-1}AP = \Gamma = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 & & & & \\ & \mathbf{A}_2 & & & \\ & & \mathbf{A}_3 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

这里的每一个方块都属于群的不可约表示。因为对于任意相似变换, 矩阵的特征标是不发生改变的, 所以有

$$\chi_{\Gamma}(\hat{R}) = \sum_i a_i \chi_i(\hat{R})$$

现在我们需要考虑的问题是  $\chi_{\Gamma}(\hat{R})$  的系数  $a_i$  是多少?

**定理 1.9 (可约表示的分解定理)**

可约表示可以通过相似变换转换为不可约表示的直和，第  $i$  个不可约表示出现的次数为

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} b_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_{\Gamma}(\hat{R}) \quad (1.20)$$

其中  $b_{\hat{R}}$  为该对称操作的共轭类数。



**证明** 因为  $\chi_{\Gamma}(\hat{R}) = \sum_i a_i \chi_i(\hat{R})$ ，两边同时乘以  $\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^*$  就得到

$$\begin{aligned} \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_{\Gamma}(\hat{R}) &= \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \sum_j a_j \chi_j(\hat{R}) \\ &= \sum_j a_j \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \chi_j(\hat{R}) = \sum_j a_j (h \delta_{ij}) = h a_i \end{aligned}$$

**例题 1.8** 对于  $C_{3v}$  点群，将可约表示  $\Gamma_a, \Gamma_b$  分解为不可约表示

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2 \hat{C}_3$	$3 \hat{\sigma}_v$
$\Gamma_a$	5	2	-1
$\Gamma_b$	7	1	-3

**Solution:**  $\Gamma_a = A_1 \oplus 2A_2 \oplus E$ ,  $\Gamma_b = 3A_2 \oplus 2E$

这里只分解一下  $\Gamma_a$ ， $\Gamma_b$  分解的结果已经展示在上面，读者可以自行分解验证

$$a_{A_1} = 1 \times 5 + 2 \times 1 \times 2 + 3 \times 1 \times (-1) = 1$$

$$a_{A_2} = 1 \times 5 + 2 \times 1 \times 2 + 3 \times (-1) \times (-1) = 2$$

$$a_E = 2 \times 5 + 2 \times (-1) \times 2 + 3 \times 0 \times (-1) = 1$$

**练习 1.6** 求  $C_{3v}$  群的  $13A_1 \oplus 46A_2 \oplus 287E$  表示的  $\chi(\hat{C}_2)$ 。

**1.7.3 直积表示****定义 1.18 (矩阵的直积)**

矩阵  $A$  和  $B$  直积的结果是先将  $B$  矩阵当作常数，运算得到以  $B$  为子矩阵，以  $A$  中相应元素为子矩阵系数的新的矩阵。例如

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}\mathbf{B} & a_{12}\mathbf{B} \\ a_{21}\mathbf{B} & a_{22}\mathbf{B} \end{pmatrix}_{6 \times 6}$$



## 直积表示的基本性质:

- (1)  $k(A \otimes B) = (kA) \otimes B = A \otimes (kB)$ ;
- (2)  $(A \otimes B) \otimes C = A \otimes (B \otimes C)$ ;
- (3)  $A \otimes (B + C) = A \otimes B + A \otimes C$ ,  $(B + C) \otimes A = B \otimes A + C \otimes A$ ;
- (4)  $(A \otimes B)^T = A^T \otimes B^T$ ;
- (5)  $(A \otimes B)^H = A^H \otimes B^H$ ;
- (6) 若  $A \in C^{m \times n}$ ,  $B \in C^{p \times q}$ ,  $C \in C^{n \times s}$ ,  $D \in C^{q \times x}$ , 则  $(A \otimes B)(C \otimes D) = (AC) \otimes (BD)$ ;
- (7) 若  $B = E_g$ ,  $C = E_n$ , 则  $(A \otimes E_g)(E_n \otimes D) = A \otimes D$ ;
- (8) 若  $A, B$  均可逆, 则  $A \otimes B$  可逆, 且  $(A \otimes B)^{-1} = A^{-1} \otimes B^{-1}$ ;
- (9) 若  $A$  和  $B$  都是对角矩阵、上(下)三角矩阵、实对称矩阵、Hermite 矩阵、正交矩阵、酉矩阵, 则  $A \otimes B$  也分别是这种类型的矩阵。

若  $(f_1, f_2)$  和  $(g_1, g_2, g_3)$  分别可以作为  $\hat{R}$  的基函数且满足

$$(f_1, f_2) \rightarrow \hat{R}(f_1, f_2) = (f_1, f_2) (\mathbf{R}_f)_{2 \times 2}$$

$$(g_1, g_2, g_3) \rightarrow \hat{R}(g_1, g_2, g_3) = (g_1, g_2, g_3) (\mathbf{R}_g)_{3 \times 3}$$

以全部乘积函数为基:

$$(f_1 g_1, f_1 g_2, f_1 g_3, f_2 g_1, f_2 g_2, f_2 g_3)$$

可以支撑起一个  $2 \times 3 = 6$  维的函数空间, 它是对称操作的不变空间。

$$\hat{R}(f_1 g_1, \dots, f_2 g_3) = (f_1 g_1, \dots, f_2 g_3) (\mathbf{R}_{fg})_{6 \times 6}$$

且可以证明:

$$\mathbf{R}_{fg} = \mathbf{R}_f \otimes \mathbf{R}_g$$

**证明**

$$\begin{aligned} \hat{R}(f_1 g_1, \dots, f_2 g_3) &= \hat{R}[(f_1, f_2) \otimes (g_1, g_2, g_3)] \\ &= (\hat{R}f_1, \hat{R}f_2) \otimes (\hat{R}g_1, \hat{R}g_2, \hat{R}g_3) \\ &= (f_1, f_2) \mathbf{R}_f \otimes (g_1, g_2, g_3) \mathbf{R}_g \end{aligned}$$

利用上面的性质 (6) 容易得到

$$(f_1, f_2) \mathbf{R}_f \otimes (g_1, g_2, g_3) \mathbf{R}_g = (f_1, f_2) \otimes (g_1, g_2, g_3) \mathbf{R}_f \otimes \mathbf{R}_g$$

**定理 1.10**

直积表示的特征标等于直积因子表示的特征标的普通乘积

$$\chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j} = \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}) \chi_{\Gamma_j}(\hat{R})$$

证明是显然的, 比如对上面的例子:  $\chi(\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}) = a_{11}\chi(\mathbf{B}) + a_{22}\chi(\mathbf{B}) = \chi(\mathbf{A})\chi(\mathbf{B})$

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$2 \hat{C}_3$	$3 \hat{\sigma}_v$	
$A_1$	1	1	1	
$A_2$	1	1	-1	
$E$	2	1	0	
$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1	$A_2$
$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	$A_1$
$E \otimes E$	4	1	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$

表 1.3: 以  $C_{3v}$  点群为例

特别的, 一维表示与自身的复共轭直积是全对称表示。

**定理 1.11**

只有当不可约表示  $\Gamma_i$  和  $\Gamma_j^*$  等价时, 直积表示  $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$  才含有全对称表示。



**证明** 由不可约表示分解定理 1.9, 第  $k$  个不可约表示出现的次数为

$$a_k = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_k^*(\hat{R}) \chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j}(\hat{R})$$

全对称表示出现的次数

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i \otimes \Gamma_j}(\hat{R}) = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}) \chi_{\Gamma_j}(\hat{R}) \\ &= \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}) [\chi_{\Gamma_j^*}(\hat{R})]^* = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}) [\chi_{\Gamma_j^*}(\hat{R})]^* \\ &= \delta_{\Gamma_i, \Gamma_j^*} \end{aligned}$$

**推论 1.3**

只有不可约表示的直积  $\Gamma_h \otimes \Gamma_j$  包含不可约表示  $\Gamma_i$  时,  $\Gamma_i^* \otimes \Gamma_h \otimes \Gamma_j$  才包含全对称表示。



## 1.8 群论与量子力学

### 1.8.1 对称操作与哈密顿算符

我们很容易发现分子哈密顿算符在分子对称操作作用下不发生改变, 或者说哈密顿算符是点群的对称算符。因而  $\hat{H}$  和  $\hat{R}$  对易。

$$[\hat{H}, \hat{R}] = 0 \quad (1.21)$$

在量子物理课程中, 我们已经知道如果两个哈密顿算符对易, 那么它们有相同的本征函数系, 但是在这里我们还是将详细的证明罗列如下

► 非简并情形:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_i &= \varepsilon_i \psi_i \\ \hat{R}\hat{H}\psi_i &= \varepsilon_i \hat{R}\psi_i \quad [\hat{H}, \hat{R}] = 0 \\ \therefore \hat{H}\hat{R}\psi_i &= \varepsilon_i (\hat{R}\psi_i) \end{aligned}$$

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

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

对称操作不改变函数的归一性，所以有

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

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

这表明非简并本征波函数构成点群的一个一维表示的基。

► 简并情形：

$$\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad n = 1, 2, \dots, g$$

$$\hat{H}(\hat{R}\psi_i) = \varepsilon_i(\hat{R}\psi_i), \quad n = 1, 2, \dots, g$$

因为  $\hat{R}\psi_n$  仍然是哈密顿算符本征值为  $\varepsilon$  的本征函数，于是

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

式中展开系数  $\Gamma(\hat{R})_{mn} = R_{mn}$  是常数，因此这组简并波函数在对称操作  $\hat{R}$  作用下满足封闭性，以它为基，可得对称操作  $\hat{R}$  的矩阵表示：

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

易见，若：

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

则：

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

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

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

一般来说，这个  $g$  维表示是点群的不可约表示。其前提是：能级的简并完全是由体系的几何对称性决定的。若能级的简并不是由体系的几何对称性引起的（称偶然简并），则这个  $g$  维表示是可约表示。这种情形在分子体系中极为罕见。

#### 定理 1.12

若分子哈密顿算符是点群的对称算符，则其本征波函数按点群的不可约表示分类。

#### 推论 1.4

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

## 1.8.2 不可约表示基函数的正交性

## 定理 1.13 (基函数正交定理)

设  $\varphi_n^i$  和  $\varphi_{n'}^j$  属于群  $G$  的不可约表示  $\Gamma_i$  和  $\Gamma_j$ , 则

$$\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \delta_{ij} \delta_{nn'} \quad (1.22)$$

证明:

根据群表示基函数的定义

$$\begin{aligned} \hat{R}\varphi_n^i &= \sum_m^{l_i} \varphi_m^i \Gamma(\hat{R})_{mn}^i \\ \hat{R}\varphi_{n'}^j &= \sum_{m'}^{l_j} \varphi_{m'}^j \Gamma(\hat{R})_{m'n'}^j \end{aligned}$$

不妨先假设  $\int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = A$ , 因为  $A$  是一个常数, 所以  $\hat{R} \int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \hat{R}A = A$ 。

又因为

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

将上式对所有的对称操作求和, 得到

$$\begin{aligned} LHS &= \sum_{\hat{R}}^h \int (\varphi_n^i)^* \varphi_{n'}^j d\tau = \sum_{\hat{R}}^h A = hA \\ RHS &= \sum_m^{l_i} \sum_{m'}^{l_j} \left\{ \sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn}^i \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'}^j \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau \right\} \\ &= \delta_{ij} \delta_{nn'} \left( \frac{h}{l_j} \sum_m^{l_i} \sum_{m'}^{l_j} \delta_{mm'} \int \varphi_m^{i*} \varphi_{m'}^j d\tau \right) = h\delta_{ij} \delta_{nn'} \end{aligned}$$

所以  $A = \delta_{ij} \delta_{nn'}$ 。(证毕)

## 推论 1.5

设分子的波函数  $\psi_i$  和  $\psi_j$  属于分子点群的不可约表示  $\Gamma_i$  和  $\Gamma_j$ , 物理量  $\hat{Q}$  按不可约表示  $\Gamma_h$  变换, 则积分

$$\int \psi_i^* \hat{Q} \psi_j d\tau$$

不为 0 的必要条件是  $\Gamma_h \otimes \Gamma_j$  包含  $\Gamma_i$ , 或者说  $\Gamma_i^* \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_h$  必须包含全对称表示。

例题 1.9 光谱产生的必要条件是跃迁偶极矩不为 0, 试用群论判断水分子下列跃迁是否为 0?

$$\int \psi_{A_1}^* \mu_x \psi_{B_1} d\tau, \quad \int \psi_{A_1}^* \mu_y \psi_{B_1} d\tau, \quad \int \psi_{A_1}^* \mu_z \psi_{B_1} d\tau$$

Solution:

$C_{2v}$  点群的特征标表为

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(xy)$	quadratic
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$

表 1.4:  $C_{2v}$  点群

所以 (1) $B_1 \otimes B_1 = A_1$  光谱跃迁不为 0; (2) $B_1 \otimes B_2 = A_2$  光谱跃迁为 0; (3) $B_1 \otimes A_1 = B_1$  光谱跃迁为 0。

### 1.8.3 不可约表示基函数的构成法

一组普通的函数  $(f_1, f_2, \dots) \notin \Gamma_i$ , 不是不可约表示的基函数, 现在我们想通过它们的线性组合得到不可约表示的基函数, 即: 将它们线性组合, 选取组合系数使得:

$$\left\{ \varphi_i = \sum_{k=1}^g f_k c_{ki} \right\} \in \Gamma_i$$

定义不可约表示的投影算子

$$\hat{P}^i \propto \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})^* \hat{R} \quad (1.23)$$

如果  $f$  为  $\hat{R} \in G$  可以作用的任意一个函数, 则  $g^i \hat{P}^i f$  属于  $G$  的不可约表示  $\Gamma_i$  的基函数。

需要注意的是上述推论只是给出了一个**必要条件**, 即使满足对称性要求, 也不保证积分一定是 0。

### 1.8.4 分支规则

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

设  $\Gamma$  是分子对称群  $G$  的一个高维不可约表示。如果考虑  $G$  的一个子群  $g$ , 那么一般来说,  $\Gamma$  会是  $g$  的一个可约表示, 如果用  $\Gamma_i$  来标记  $g$  的不可约表示, 就有

$$\Gamma = \sum_i a_i \Gamma_i \quad (1.24)$$

这个关系式就称为对称性缩减  $G \rightarrow g$  的**分支规则**。我们以  $C_{3v}$  点群和  $C_3$  点群为例

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

表 1.5:  $C_{3v}$  点群

$C_3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$C_3^2$
$A$	1	1	1
$E_1$	1	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$
$E_2$	1	$\varepsilon^*$	$\varepsilon$

表 1.6:  $C_3$  点群

$C_{3v}$  群的二维不可约表示  $E$ , 在  $\hat{C}_3$  群中是一个可约表示。

后面我们将会看到, 分支规则是处理微扰的一种有用的方式。

## 第 2 章 多原子分子

### 内容提要

- ❑ 分子轨道定性处理方法
- ❑ 电子谱项
- ❑ 分子的振动
- ❑ 久期行列式
- ❑ Hückel 分子轨道法 (HMO)
- ❑ 分子性质的自洽场-分子轨道 (SCF-MO)

## 2.1 分子轨道定性处理方法

### 2.1.1 水分子的分子轨道定性处理

氧的基态有五个原子轨道： $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ，氢原子基态有一个原子轨道： $1s$ ，两个氢原子加上氧原子一共有 7 个原子轨道。水分子属于  $C_{2v}$  点群，其特征标表为

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(xy)$	本征函数
$A_1$	1	1	1	1	$s, p_z$
$A_2$	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	-1	$p_x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$p_y$

表 2.1:  $C_{2v}$  点群

氧原子的原子轨道所对应的特征标已经罗列如上表，容易发现有  $\Gamma_O = 3A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$ 。

接下来我们尝试将氢原子的  $1s$  原子轨道 ( $h_1, h_2$ ) 按照分子点群不可约表示分类。考虑氢原子轨道所对应的特征标，容易发现  $\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_v(xz), \hat{\sigma}_v(xy)$  以  $(s_{H1}, s_{H2})$  为基函数的表示矩阵分别是

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

那么就很容易发现它们的特征标是 2, 0, 0, 2，这是个可约表示，记为  $\Gamma_H$ ，容易发现  $\Gamma_H = A_1 \oplus B_2$ 。因此，水分子的对称性分类为  $\Gamma_{H_2O} = 4A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$ 。

 **笔记** 这里并不需要这么费事，事实上，因为特征标是矩阵的迹，它只和对角元有关，我们只需要考虑一个轨道波函数在对称操作作用下和自己的关系，如下表

$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(xy)$	本征函数
$A_1$	1	1	1	1	$s, p_z$
$A_2$	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	-1	$p_x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$p_y$
$h_1$	$h_1$	$h_2$	$h_2$	$h_1$	
$\Gamma_H$	2	0	0	2	

表 2.2:  $C_{2v}$  点群

由氢原子的原子轨道 ( $h_1, h_2$ ) 构成  $C_{2v}$  不可约表示 SALC (群轨道)

$$g_{A_1} \propto \hat{p}^{A_1} h_1 \propto \frac{1}{4}(\hat{E} + \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_v + \sigma'_v)h_1, \quad g_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 + h_2);$$

$$g_{B_2} \propto \hat{p}^{B_2} h_1 \propto \frac{1}{4}(\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma}_v + \sigma'_v)h_1, \quad g_{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(h_1 - h_2)$$

由此得到群轨道如下

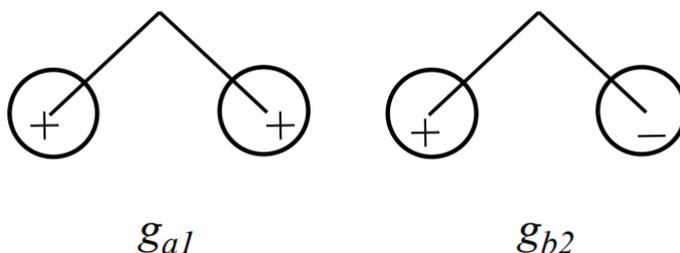


图 2.1: 水分子中氢原子的群轨道

氢原子原子轨道重新组合后形成的群轨道和氧原子的群轨道根据对称性匹配、能量相近、最大重叠的原则进行线性组合后就得到了水分子的分子轨道

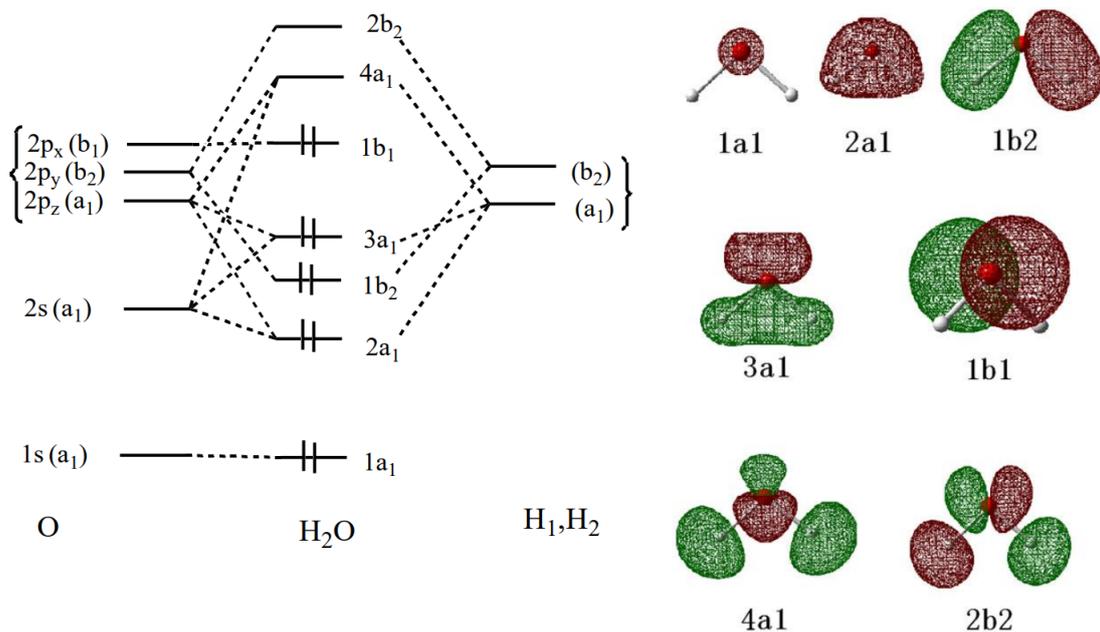


图 2.2: 水分子的分子轨道

### 2.1.2 一些更加复杂的例子

接下来我们来看一些比较水更加复杂的例子，进一步理解 SCF-MO 方法

## 2.1.2.1 甲烷

碳的基态同样有五个原子轨道： $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ，氢原子基态有一个原子轨道： $1s$ ，四个氢原子加上碳原子一共有 9 个原子轨道。甲烷分子属于  $T_d$  点群，其特征标表为

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0		
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	

碳的  $1s$  轨道不参与成键，这里略去，碳的  $2s$  和  $2p$  轨道分别属于不可约表示  $A_1$  和  $T_2$ ，接下来我们对氢的  $1s$  轨道（记四个氢原子的  $1s$  轨道分别为  $1s_a, 1s_b, 1s_c, 1s_d$ ）按照不可约表示分类：

 **笔记** 在对  $H_2O$  得 SALC 进行讨论得时候，我们介绍了两种方法，一是以  $(1s_a, 1s_b, 1s_c, 1s_d)$  为基直接得到可约表示，二是分别考虑对称操作作用于单个基函数，然后求和。这里我们获得不可约表示使用方法一会很方便，而讨论运用投影算符得到 SALC 则应当借助方法二。

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$
$\Gamma_H$	4	1	0	0
$1s_a$	$1s_a$	$2(1s_a), 2(1s_b),$ $2(1s_c), 2(1s_d)$	$1s_b, 1s_c,$ $1s_d$	$2(1s_b), 2(1s_c),$ $2(1s_d)$

所以

$$\Gamma_H = A_1 \oplus T_2$$

运用投影算子，有

$$\begin{aligned} P^{A_1} 1s_a &= \frac{1}{24} \{1s_a + 2(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d) + (1s_b + 1s_c + 1s_d) + 2(1s_b + 1s_c + 1s_d) + [3(1s_a) + 1s_b + 1s_c + 1s_d]\} \\ &= \frac{1}{4} (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d) \end{aligned}$$

归一化得

$$P^{A_1} 1s_a = \frac{1}{2} (1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d) \quad (2.1)$$

同样的

$$\begin{aligned} P^{T_2} 1s_a &= 3(1s_a) - (1s_b + 1s_c + 1s_d) - 2(1s_b + 1s_c + 1s_d) + [3(1s_a) + 1s_b + 1s_c + 1s_d] \\ &= 6(1s_a) - 2(1s_b) - 2(1s_c) - 2(1s_d) \end{aligned} \quad (2.2)$$

我们只得到了一个群轨道，但是真实的  $t_2$  应该是三个简并的群轨道，我们有很多途径来构造具有  $T_2$  对称性的三个组合，后面在配合物中会介绍视察法，这里视察法会显得没那么直观。所以我们采用将  $P^{T_2}$  分别应用于  $1s_b, 1s_c, 1s_d$ ，和  $P^{T_2} 1s_a$  相似，有

$$P^{T_2} 1s_b = 6(1s_b) - 2(1s_a) - 2(1s_c) - 2(1s_d) \quad (2.3)$$

$$P^{T_2} 1s_c = 6(1s_c) - 2(1s_a) - 2(1s_b) - 2(1s_d) \quad (2.4)$$

$$P^{T_2} 1s_d = 6(1s_d) - 2(1s_a) - 2(1s_b) - 2(1s_c) \quad (2.5)$$

将上述三个结果分别和式2.2相加就得到了我们想要的结果（下面展示的结果已经完成了归一化）

$$t_2 : \begin{cases} \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d) \\ \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d) \\ \frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d) \end{cases} \quad (2.6)$$

将由氢原子的 1s 轨道和碳的原子轨道按照对称性组合就得到了 CH<sub>4</sub> 的分子轨道，能级图如下

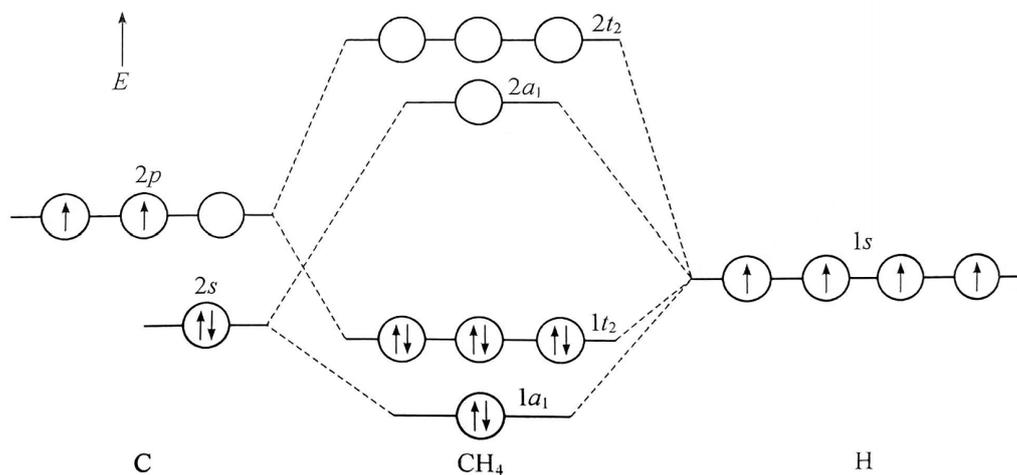


图 2.3: 甲烷的分子轨道能级图

### 2.1.2.2 氨气

### 2.1.2.3 乙烯

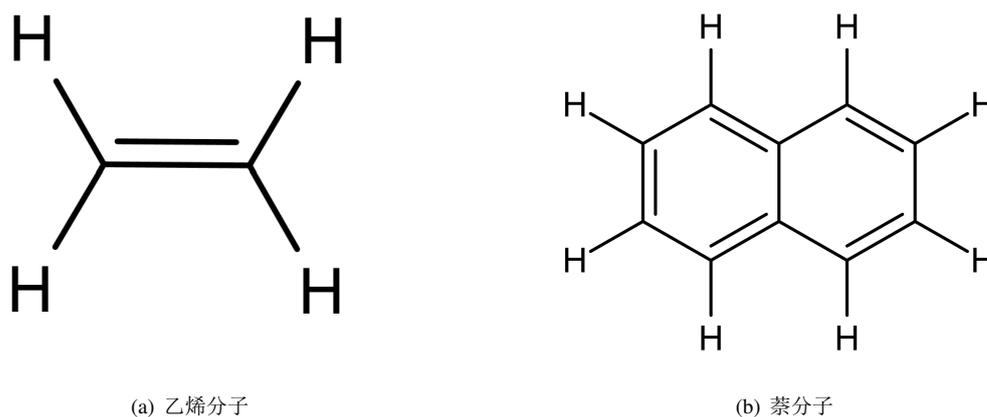


图 2.4: 乙烯和萘的分子结构

乙烯分子结构如图 2.3(a) 所示，我们选取右上角的氢为 1 号，顺时针标号，将这个分子放置在  $xy$  平面上，以过碳碳键的直线为  $x$  轴，碳碳键中心为原点。乙烯属于  $D_{2h}$  点群，其特征标表为

我们可以先对 C 原子的原子轨道  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  按照分子点群不可约表示分类。由于两个碳原子是等价的，我们只需要完成其中一个碳原子原子轨道的分类即可

所以我们得到  $\Gamma_C = E \oplus$

类似的，我们对 H 的原子轨道按分子点群不可约表示分类

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	linear, rotations	quadratic
$A_g$	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	$R_y$	xz
$B_{3g}$	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	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

表 2.3:  $D_{2h}$  群的特征标表

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$s_1$	$s_1$	$s_2$	$s_2$	$s_1$	$s_2$	$s_1$	$s_1$	$s_2$
$p_{1x}$	$p_{2x}$	$-p_{2x}$	$-p_{2x}$	$p_{1x}$	$-p_{2x}$	$p_{1x}$	$p_{1x}$	$-p_{1x}$
$p_{1y}$	$p_{1y}$	$-p_{2y}$	$p_{2y}$	$-p_{1y}$	$-p_{2y}$	$p_{1y}$	$-p_{1y}$	$p_{2y}$
$p_{1z}$	$p_{1z}$	$p_{2z}$	$-p_{2z}$	$-p_{1z}$	$-p_{2z}$	$-p_{1z}$	$p_{1z}$	$p_{1z}$
$\Gamma_C$	8	0	0	0	0	4	4	0

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$H_1$	$H_1$	$H_3$	$H_4$	$H_2$	$H_3$	$H_1$	$H_2$	$H_4$
$\Gamma_H$	4	0	0	0	0	4	0	0

### 2.1.2.4 萘

萘分子结构如图所示，我们选取萘分子右上角的  $\alpha$  碳为 1 号位，顺时针方向编号（中间公用碳原子标为 9、10），萘分子同样是  $D_{2h}$  点群

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	linear, rotations	quadratic
$A_g$	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	$R_y$	xz
$B_{3g}$	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	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

表 2.4:  $D_{2h}$  群的特征标表

## 2.2 电子谱项

若分子开壳层电子组态为  $(\psi_1)^1(\psi_2)^2$ ，其中  $\psi_1$  和  $\psi_2$  分别属于点群的不可约表示  $\Gamma_1$  和  $\Gamma_2$ ，则电子谱项由直积表示  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$  约化给出。特别的，闭壳层电子谱项属于全对称表示。分子基态的谱项在谱项符号前加 X。谱项符号中的左上标为自旋多重度，记总自旋角动量可能的值为  $S$ ，则其值为  $2S + 1$

**例题 2.1** 请求出以下组态的电子光谱项：

- (a) 水的  $(3a_1)(2b_2)^2$  组态；

- (b) 水的组态;  
 (c)  $\text{H}_2\text{O}^+$  的最低组态;  
 (d) 乙烯的最低激发组态;  
 (e) 反式-1, 3-丁二烯的最低的激发组态。

## 2.3 分子的振动 \*<sup>1</sup>

### 定理 2.1

一个分子的每种振动波函数必须具有该分子点群的一种不可约表示的对称性。

### 2.3.1 正则模式的对称性和活性

一个由  $N$  个原子组成的非线性分子有着  $3N$  个自由度，其中会包括 3 个平动、3 个转动，剩余的  $3N - 6$  个自由度属于振动自由度。线性分子只有 2 个转动自由度，所以振动自由度为  $3N - 5$  个。

接下来我们以  $\text{NH}_3$  为例，展示如何利用群论来给出分子振动的对称性和活性

**步骤 1:** 对于一个属于某个点群的分子，先根据它的几何构型及对称性定出分子的表示  $\Gamma(N_0)$ ，它的特征标是在这个群中不被该对称操作移动的原子数目。 $\text{NH}_3$  属于  $C_{3v}$  点群，它的  $\Gamma(N_0)$  值罗列如下

$C_{3v}$	<b>E</b>	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma(N_0)$	4	1	2

**步骤 2:** 将每个  $\Gamma(N_0)$  的特征标乘以适当的因子  $f(\hat{R})$  以获得  $\Gamma_{3N}$ ， $3N$  自由度的表示。

对于操作  $\hat{R}$  因子  $f(\hat{R})$  为:

- 当  $\hat{R}$  为一个旋转角为  $\phi$  的旋转操作时，有

$$f(\hat{C}_\phi) = 1 + 2 \cos \phi \quad (2.7)$$

- 当  $\hat{R}$  为一个旋转角为  $\phi$  的映轴  $\hat{S}_\phi$  的时候，有

$$f(\hat{S}_\phi) = -1 + 2 \cos \phi \quad (2.8)$$

所以对于  $\text{NH}_3$  分子

$C_{3v}$	<b>E</b>	$2C_3$	$3\sigma_v$
$f(\hat{R})$	3	0	1
$\Gamma(3N) = f(\hat{R}) \times \Gamma(N_0)$	12	0	2

对  $\Gamma_{3N}$  进行分解容易得到

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$$

**步骤 3:** 从  $\Gamma_{3N}$  中减去平动 ( $\Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z$ ) 和转动 [ $\Gamma(R_x), \Gamma(R_y), \Gamma(R_z)$ ] 等对称类，获得振动表示  $\Gamma_{vib}$

<sup>1</sup>本部分是量子化学课程不讲授的内容

## 2.4 久期行列式

### 定理 2.2 (变分原理)

给定一个最低能量为  $E_1$  的体系，哈密顿算符为  $\hat{H}$  且和时间无关。如果  $\psi$  是任意的一个归一化的品优函数，并且满足同样的边界条件，那么

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1, \quad \phi \text{ normalized} \quad (2.9)$$

### 定义 2.1

一般而言，我们把  $n$  个线性无关的函数  $f_1, f_2, \dots, f_n$  的线性组合称为**线性变分函数**

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \quad (2.10)$$

其中  $\phi$  是试探变分函数， $c_j$  根据对变分积分取最小值决定， $f_j$  都满足要求的边界条件。因为我们要求  $\phi$  是一个实数，所以  $c_j$  和  $f_j$  都是实数。

对于实线性变分函数，我们有

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int \left( \sum_{i=1}^n c_i f_i \right)^* \sum_{j=1}^n c_j f_j d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \int f_i f_j d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij} \quad (2.11)$$

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \left( \sum_{i=1}^n c_i f_i \right)^* \sum_{j=1}^n c_j \hat{H} f_j d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \int f_i \hat{H} f_j d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j H_{ij} \quad (2.12)$$

根据变分法得到的能量为

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij}} \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (2.13)$$

上述选取的变分系数满足

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots, n$$

对式2.13移项后两边同时对  $c_k$  求导得到

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j H_{ij} = \frac{\partial}{\partial c_k} \left( E \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij} \right)$$

所以

$$\begin{aligned} LHS &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i \frac{\partial c_j}{\partial c_k} + c_j \frac{\partial c_i}{\partial c_k} H_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (c_i \delta_{jk} + c_j \delta_{ik}) H_{ij} \\ &= \sum_{i=1}^n c_i H_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j H_{jk} \\ &= 2 \sum_{i=1}^n c_i H_{ik} \end{aligned}$$

类似的

$$\begin{aligned} RHS &= E \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (c_i \frac{\partial c_j}{\partial c_k} + c_j \frac{\partial c_i}{\partial c_k}) S_{ij} = E \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (c_i \delta_{jk} + c_j \delta_{ik}) S_{ij} \\ &= E \left( \sum_{i=1}^n c_i S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{jk} \right) \\ &= 2E \sum_{i=1}^n c_i S_{ik} \end{aligned}$$

于是就得到

$$\sum_{i=1}^n c_i H_{ik} = E \sum_{i=1}^n c_i S_{ik}$$

即

$$\sum_{i=1}^n c_i (H_{ik} - ES_{ik}) = 0 \quad i, k = 1, 2, \dots, n$$

写成矩阵形式即

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{C} = 0 \quad (2.14)$$

要使  $\mathbf{C}$  有非平凡解，就必须要求

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0 \quad (2.15)$$

这就是我们说的久期行列式。

求解会得到  $n$  个解，将这些解从小到大排列就得到  $E_1 < E_2 < \dots < E_n$  这就分别对应由  $f_1, f_2, \dots, f_n$  线性组合得到的新的轨道的能级。（关于这个结果的论证读者可以参考在量子物理课程中讨论的激发态变分原理）

## 2.5 Hückel 分子轨道法 (HMO)

### 2.5.1 HMO 方法

#### 2.5.1.1 $\pi$ 电子近似

HMO 方法认为分子的原子核、内层电子、非键电子和  $\sigma$  电子一起构成分子骨架。 $\pi$  电子在这个分子骨架构成的等效势场中运动，只具体处理  $\pi$  电子。

休克尔理论的  $\pi$  电子 Hamiltonian

$$\hat{H}_\pi = \sum_{n=1}^N \hat{h}^{\text{eff}}(n) \quad (2.16)$$

在这里我们使用了单电子近似。

本征方程为

$$\hat{H}_\pi \Psi = E \Psi \quad (2.17)$$

我们可以用分离变量法来处理这个方程（如果考虑交换反对称性，应该写成 Slater 行列式）

$$E = \sum \varepsilon_i$$

$$\Phi = \psi_{k1}(1)\psi_{k2}(2)\dots\psi_{kN}(N)$$

分离变量法处理后就得到

$$\hat{h}^{\text{eff}}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.18)$$

根据 LCAO-MO 近似（只涉及与形成  $\pi$  键有关的原子轨道）

$$\psi_i = \sum_v C_{vi} \varphi_v \quad (2.19)$$

#### 2.5.1.2 Hückel 近似

Hückel 近似指的是下面三种近似方法

## Hückel 近似:

➤ 库伦积分 (Coulomb integral)

$$h_{vv} = \langle \varphi_v | \hat{h}^{\text{eff}} | \varphi_v \rangle = \alpha \quad (2.20)$$

➤ 重叠积分 (Overlap integral)

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (2.21)$$

➤ 共振积分 (Resonance integral)

$$h_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{h}^{\text{eff}} | \varphi_\nu \rangle = \begin{cases} 0 & \mu, \nu \text{ 不相邻 (经典结构中不成键)} \\ \beta & \mu, \nu \text{ 相邻 (经典结构中成键)} \end{cases} \quad (2.22)$$

## 2.5.1.3 Example: 1,3-丁二烯的 HMO 处理

1,3-丁二烯的碳原子均为  $sp^2$  杂化, 每个杂化轨道和相邻原子形成  $\sigma$  键, 剩余的 4 个  $p_z$  原子轨道和轨道上单电子形成大  $\pi$  键。

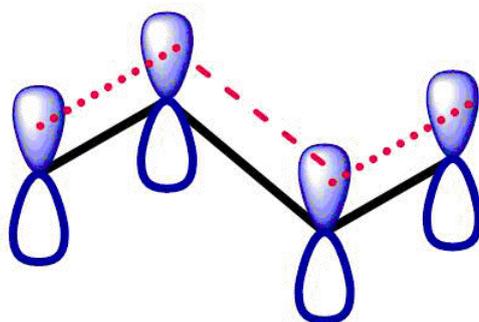


图 2.5: 1,3-丁二烯的四个垂直于分子平面的  $p$  轨道

线性变分法:  $(\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S})\mathbf{C} = \mathbf{0}$ , 结合 Hückel 近似, 可以列出久期方程组

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

令  $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ , 则

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

方程有非零解的条件是系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

化简得到  $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$ , 四个解分别为

$$x_1 = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}, x_2 = \frac{1 - \sqrt{5}}{2}, x_3 = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2}, x_4 = \frac{-1 - \sqrt{5}}{2}$$

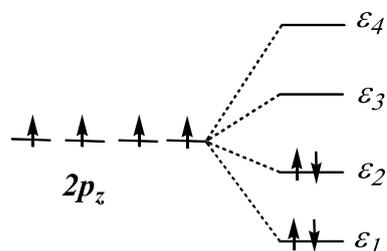
由此得到分子轨道能量  $\varepsilon = \alpha - x\beta$ :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$$



将  $x$  的结果代入线性方程组 2.23, 结合归一化条件可以得到四组组合系数 ( $c_1, c_2, c_3, c_4$ ), 据此得到 1, 3-丁二烯的  $\pi$  分子轨道为

$$\psi_1 = 0.3717\phi_1 + 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 + 0.3717\phi_4 \quad \psi_2 = 0.6015\phi_1 + 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 - 0.6015\phi_4 \quad (2.24)$$

$$\psi_3 = 0.6015\phi_1 - 0.3717\phi_2 - 0.3717\phi_3 + 0.6015\phi_4 \quad \psi_4 = 0.3717\phi_1 - 0.6015\phi_2 + 0.6015\phi_3 - 0.3717\phi_4$$

可以根据上面的结果绘制出 1, 3-丁二烯的  $\pi$  分子轨道图像如下

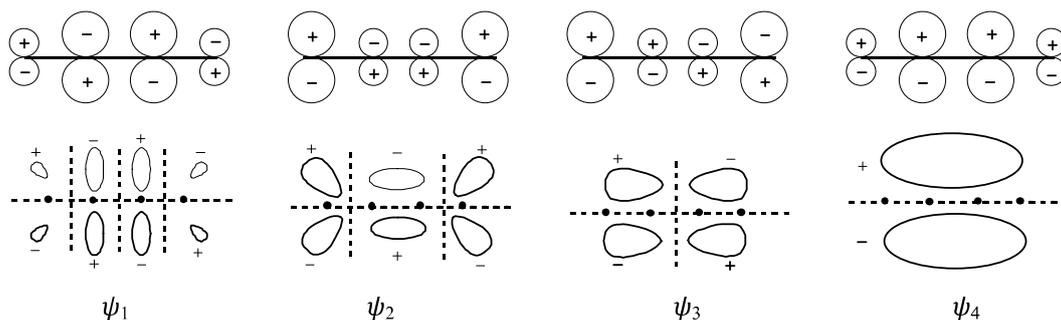


图 2.6: 1,3-丁二烯的  $\pi$  分子轨道图像

### 2.5.1.4 HMO 法与共轭分子的性质

#### ► 离域能 (共振能)

经典结构中几个小  $\pi$  键总能量与共轭大  $\pi$  键的能量之差

$$DE_{\pi} = E_{L\pi} - E_{D\pi} \quad (2.25)$$

其中  $E_{L\pi}$  是定域小  $\pi$  键的电子总能量,  $E_{D\pi}$  是离域大  $\pi$  键的电子总能量。

**例题 2.2** 设  $H_3$  和  $H_3^+$  均为三角形构型, 试用简单分子轨道理论  $H_3$  和  $H_3^+$  的相对稳定性。

**Solution:** 本题应该有两种解决方式

- 构建  $H_3$  和  $H_3^+$  的 SALC (按照  $C_3$  群即可, 记三个氢原子的  $s$  轨道分别为  $1s_a, 1s_b, 1s_c$ )

$C_3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$
$\Gamma$	3	0	0

表 2.5:  $C_{3v}$  点群

约化后得到  $\Gamma = A \oplus E_1 \oplus E_2$

$$P^A 1s_a = \frac{1}{\sqrt{3}}(1s_a + 1s_b + 1s_c)$$

$$P^{E_1} 1s_a = \frac{1}{\sqrt{3}}[1s_a + \varepsilon(1s_b) + \varepsilon^*(1s_c)]$$

$$P^{E_2} 1s_a = \frac{1}{\sqrt{3}}[1s_a + \varepsilon^*(1s_b) + \varepsilon(1s_c)]$$

$P^{E_1} 1s_a$  和  $P^{E_2} 1s_a$  为复数波函数，可以线性组合的得到实数波函数：

$$\frac{1}{2}[2(1s_a) - 1s_b - 1s_c], \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_b - 1s_c)$$

这两个波函数应该是简并的。所以  $H_3$  或  $H_3^+$  只有两种能级的分子轨道， $\frac{1}{\sqrt{3}}(1s_a + 1s_b + 1s_c)$  是成键轨道，另外两个为反键轨道，所以  $H_3$  相比较  $H_3^+$  多出来的电子填入反键轨道中，因而  $H_3$  相比较  $H_3^+$  能量升高更不稳定。

 **笔记** 这里可以尝试使用  $D_3$  子群，得到的结果是一致的，读者可以尝试一下。

- 运用 HMO 方法，这里的工作比较简单，读者可以自行完成。

► 电荷分布（电子布居数，population）

分子轨道： $\psi_j = \sum_{v=1}^n C_{vj} \varphi_v$ ，如果分子轨道是归一化的，那么  $C_{vj}$  是  $\psi_j$  上  $\pi$  上的电子在碳原子  $v$  附近出现的概率。

### 定义 2.2

碳原子  $v$  上  $\pi$  电子的布居数：

$$q_v = \sum_j n_j |C_{vj}|^2 \quad (2.26)$$

其中  $n_j$  为  $MO(\psi_j)$  上的占据电子数。

► 键级

对于离域键： $\psi_j = \sum_{v=1}^n C_{vj} \varphi_v$ ， $C_{\mu j} C_{v j}$  代表电子在  $\mu, v$  碳原子间的原子轨道重叠，反映成键强弱。

### 定义 2.3

原子  $\mu$  与  $v$  之间的  $\pi$  键级：

$$P_{\mu v}^{\pi} = \sum_j n_j C_{\mu j} C_{v j} \quad (2.27)$$

 **笔记** 我们可以使用键级来大致估算有机共轭分子碳碳键的键长

$$l_{\mu v} = 1.50 - 0.16 P_{\mu v}^{\pi} (\text{Å}) \quad (2.28)$$

► 自由价指数

### 定义 2.4

自由价指数是反应某一个原子剩余成键能力的休克尔参数，第  $v$  个原子的自由价被定义为

$$F_v = N_{\max} - \sum_{\mu} P_{\mu v}, \quad (2.29)$$

其中， $P_{\mu v} = P_{\mu v}^{\sigma} + P_{\mu v}^{\pi}$ ， $N_{\max}$  为最大成键度与原子的种类有关，碳原子的最大成键度为  $N_{\max} = 4.732$ 。

**例题 2.3** 尝试证明碳原子的最大成键度为 4.732。

Hint: 尝试求一个  $sp^2$  杂化且与周围所有原子形成了大  $\pi$  键的 C 原子的成键度

## 2.5.2 HMO 方法处理共轭烯烃

### 2.5.2.1 直链共轭烯烃的本征多项式

在前面讨论简单共轭烯烃的时候我们已经发现

$$g_2(x) = x^2 - 1 \quad (2.30a)$$

$$g_3(x) = x^3 - 2x \quad (2.30b)$$

$$g_4(x) = x(x^3 - 2x) - (x^2 - 1) \quad (2.30c)$$

结合直链共轭烯烃的本征方程，我们不难归纳出其多项式的递归关系式

$$g_n(x) = xg_{n-1}(x) - g_{n-2}(x) \quad (2.30d)$$

在这里我们给出直链共轭多烯烃能量和组合系数的通解

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1} \\ C_{jr} &= \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{j\pi r}{n+1} \end{aligned} \quad (2.31)$$

### 2.5.2.2 前线轨道理论

#### LUMO、HOMO 作用条件:

**对称允许状态** 两分子接近时，要想成键，一分子的 HOMO 和另一个分子的 LUMO 必须对称性匹配。

**能量相近原则** 相互作用的 HOMO 和 LUMO 能级高低必须接近。

当两个分子的 LUMO 和 HOMO 叠加时，电子转移方向应该根据电负性来判断。

### 2.5.2.3 单环平面共轭多烯烃

以苯分子为例，苯分子的久期行列式为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (2.32)$$

解这个行列式可以得到  $x = -2, -1, -1, 1, 1, 2$ ，于是六个  $\pi$  分子轨道能级为

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = \alpha + \beta, E_4 = E_5 = \alpha - \beta, E_6 = \alpha - 2\beta \quad (2.33)$$

对于一般的单环平面共轭多烯烃，都有类似的苯的久期行列式，其通解为

#### 定理 2.3 (单环平面共轭多烯烃的 HMO 久期行列式通解)

对于一个  $n$  边形的单环平面共轭多烯烃

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{(j-1)2\pi}{n}, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.34)$$

$$c_{jr} = \frac{1}{\sqrt{n}} \exp \frac{i2\pi(j-1)(r-1)}{n}, \quad j, r = 1, 2, \dots, n \quad (2.35)$$

这类分子可能会出现简并轨道，且两个简并轨道互为复共轭，可以把这两个轨道加减得到两个实的简并轨道。

我们可以使用 Frost 图解法来快速的得到 Hückel 行列式的解，比如对于上述的苯分子就有

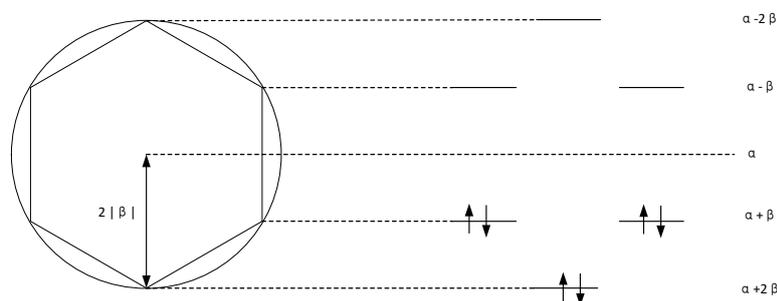
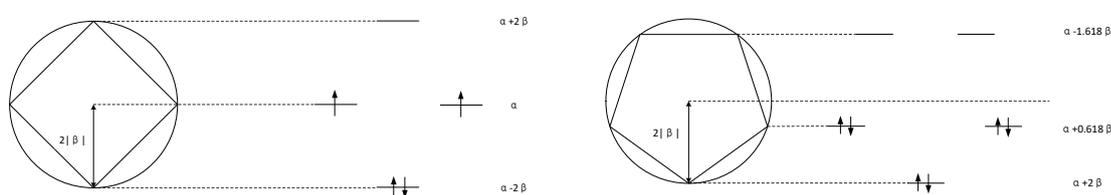


图 2.7: 苯环的 Frost 图

我们再看两个例子



(a) 环丁二烯的 Frost 图

(b) 环戊二烯负离子的 Frost 图

### 离域 $\pi$ 键的形成条件:

- 原子共面，每个原子都有互相平行相同的 p 轨道，且这些 p 轨道能有效重叠；
- 总的  $\pi$  电子数少于参与成键的 p 轨道数的 2 倍。

## 2.5.3 无机共轭分子

### 2.5.3.1 $\text{NO}_2$ 分子

### 2.5.3.2 $\text{O}_3$ 分子

## 2.5.4 缺电子分子的多中心桥键

以乙硼烷中的多中心键为例，我们可以写出这个多中心键的久期行列式

$$\begin{vmatrix} \alpha_B - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_H - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_B - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

化简得到

$$(\alpha_B - \varepsilon)[(\alpha_H - \varepsilon)(\alpha_B - \varepsilon) - 2\beta^2] = 0$$

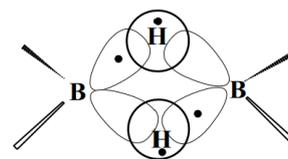


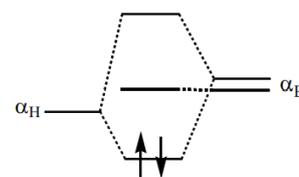
图 2.8: 乙硼烷的多中心键

求解得到

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \left[ (\alpha_H + \alpha_B) - \sqrt{(\alpha_H - \alpha_B)^2 + 8\beta^2} \right]$$

$$\varepsilon_2 = \alpha_H$$

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{2} \left[ (\alpha_H + \alpha_B) + \sqrt{(\alpha_H - \alpha_B)^2 + 8\beta^2} \right]$$



此类多中心桥键在硼氢化合物中是相当普遍的，不仅由 B-H-B 3c-2e 键还有 B-B-B 3c-2e 键。

## 2.5.5 HMO 方法的局限和改进

### 2.5.5.1 HMO 方法的局限性

#### HMO 方法的局限性:

- (1)  $\hat{H}_\pi$  中不包括电子排斥项  $\frac{1}{r_{ij}}$  (是一个单电子理论)，这带来的结果是比如对于三重态和单态，两者 HMO 理论计算结果没有区别，但是实验上两者相差 1-2eV;
- (2)  $\pi$  电子近似只有在共轭分子中有效;
- (3) Hückel 近似的结果是比较粗糙的。

## 2.5.6 群论在 HMO 方法中的应用

### 2.5.6.1 EHMO(Extend HMO) 理论

依旧是一个单电子理论但是包含所有价电子

$$\hat{H} = \sum_n \hat{h}^{\text{eff}}(n) \quad (2.36)$$

$\{\varphi\}$  包括所有的价轨道， $S_{\mu\nu} \neq 0$ ，其数值通过数值计算得到， $h_{\nu\nu}$  的结果根据实验（电离能）得到， $h_{\mu\nu}$  根据下面的公式得到

$$h_{\mu\nu} = \frac{1}{2}k(h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu})S_{\mu\nu} \quad (2.37)$$

由于这还是一个单电子理论，所以我们可以使用线性变分法求解。

### 2.5.6.2 Pariser-Parr-Pople 方法

## 第 3 章 配合物的结构理论

### 内容提要

- 价键理论
- 晶体场理论

- 分子轨道理论

### 定义 3.1

一般来说, 像  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  这样, 由金属离子或者原子与它周围的  $n$  个离子或者分子形成的化合物称为**金属配合物**。

## 3.1 价键理论

价键理论认为配合物的中央离子（或原子）和配位体之间的化学键可分为电价配键和共价配键两种：

- 在电价配合物中, 带正电的中心离子和带负电或具有偶极矩的配位体之间是靠静电引力结合成键, 呈高自旋状态。
- 在共价配合物中, 配位体的孤对电子和中心离子空的杂化价轨道形成共价配键, 呈低自旋状态。

价键理论说明了高自旋配合物和低自旋配合物产生的原因, 对配合物的磁性和几何构型也都给予了一定的说明。但作为一个定性的理论, 价键理论有很大的局限性。

## 3.2 晶体场理论 (Crystal Field Theory, CFT)

1932 年, H. Bethe 用量子力学结合群论初步建立了晶体场方法, 1935 年, van Vleck 在 Bethe 工作的基础上, 提出了过渡金属配合物的化学键理论, 较好的解释了金属配合物的磁性和稳定性。

在晶体场理论中, 我们认为金属配合物的成键类似离子晶体中正负离子的作用

- 金属与配体的作用为静电作用, 配体视为点电荷;
- 配体的作用是建立一个负电荷势场 (也就是我们说的晶体场), 在晶体场的微扰下, 金属的  $d$  轨道发生能级分裂;
- 金属的电子从低到高填充到分裂后的  $d$  轨道, 使总能量下降, 产生附加成键效应。分裂后总能量的下降就是晶体场稳定化能 (CFSE)。

 **笔记** 需要注意的是这里的能量下降指的是相对于球形场的能量下降。

### 3.2.1 正八面体场中 $d$ 轨道晶体场理论处理

考虑中心离子的电子 Hamiltonian 算符 (我们只关注  $d$  电子)

$$\hat{H}_d = \sum_n \hat{h}(n) \quad (3.1)$$

我们对上面的 Hamiltonian 算符采取单电子近似

$$\begin{aligned} \hat{h}(n) &= -\frac{1}{2} \nabla_n^2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{r_n} + (-1) \hat{V}(\vec{r}_n) \\ &= \hat{h}_0 - \hat{V}(\vec{r}_n) \end{aligned} \quad (3.2)$$

其中  $\hat{h}_0$  是自由离子中  $d$  电子的 Hamiltonian 算符,  $\hat{V}(\vec{r}_n)$  是配体构成的静电场, 它有  $O_h$  对称性。

接下来我们来尝试推导  $\hat{V}(\vec{r}_n)$  的表达式。设络合物中心离子位于直角坐标系的原点，六个配体位于  $x, y, z$  轴上和中心离子等距离的六个顶点上，其几何构型为正八面体，如图 2.5 所示，设每一个配体  $L$  与原点的距离为  $a$ ，她在空间中某一个点  $q(x, y, z)$  产生的势场为  $V_i$ ，计算出各配体的  $V_i$ ，再把六个配体的  $V_i$  加起来就得到所有配体  $q(x, y, z)$  的势场。设点电荷  $L_1$  在  $q$  处的静电势为  $V_1$ ，所以

$$V_1 = -\frac{q}{\sqrt{a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta}} \quad (3.3)$$

其中  $r$  是点  $q(x, y, z)$  的矢径， $\theta$  为  $r$  与  $z$  的夹角，如图 2.6。

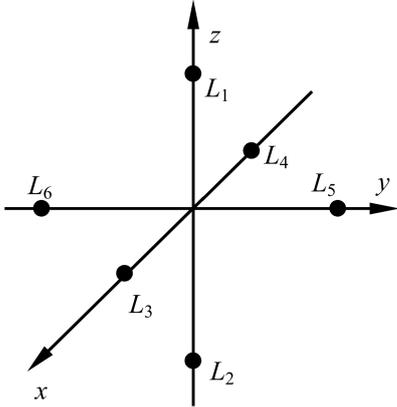


图 3.1: 配体分子的坐标

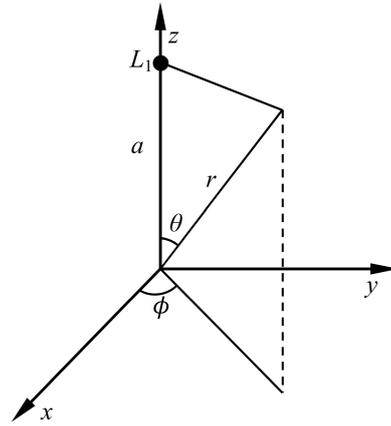


图 3.2: 极坐标下的配体分子

这里我们可以不考虑  $r > a$  时的情形，这就是一个 Legendre 函数的母函数

$$\begin{aligned} V_1 &= -\frac{q}{\sqrt{a^2 + r^2 - 2ar \cos \theta}} = -\frac{q}{a\sqrt{1 + (\frac{r}{a})^2 - 2\frac{r}{a} \cos \theta}} \\ &= -\frac{q}{a} \frac{1}{\sqrt{1 - 2gt + g^2}} = -\frac{q}{a} \sum_{l=0}^{+\infty} P_l(t) g^l \end{aligned} \quad (3.4)$$

其中  $g = \frac{r}{a}$ ,  $t = \cos \theta$  所以有

$$V_1 = -\frac{q}{a} \sum_{l=0}^{+\infty} \left(\frac{r}{a}\right)^l P_l(\cos \theta) \quad (3.5)$$

前几个  $P_l(\cos \theta)$  为

$$\begin{aligned} P_0(\cos \theta) &= 1, \quad P_1(\cos \theta) = \cos \theta, \quad P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1), \\ P_3(\cos \theta) &= \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta), \quad P_4 = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \end{aligned}$$

我们可以证明高于 5 次的项对  $d$  电子在配位场能量计算中贡献为 0，所以可以取

$$V_1 = -\frac{q}{a} \left[ 1 + \left(\frac{r}{a}\right) P_0(\cos \theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos \theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos \theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos \theta) \right] \quad (3.6)$$

$L_2$  位于  $z$  轴上  $(0, 0, -a)$  处，计算  $V_2$  时只须将  $V_1$  中的  $\cos \theta$  换成  $\cos(\pi - \theta)$  即可，注意到

$$\cos^n(\pi - \theta) = (-1)^n \cos \theta$$

可得

$$V_2 = -\frac{q}{a} \left[ 1 - \left(\frac{r}{a}\right) P_0(\cos \theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos \theta) - \left(\frac{r}{a}\right)^3 P_3(\cos \theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos \theta) \right] \quad (3.7)$$

故可得

$$V_1 + V_2 = -\frac{2q}{a} \left[ 1 + \left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos \theta) + \left(\frac{r}{a}\right)^4 P_4(\cos \theta) \right] \quad (3.8)$$

注意到  $\cos \theta = \frac{z}{r}$  有

$$V_1 + V_2 = -\frac{2q}{a} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35z^4}{r^4} + \frac{30z^2}{r^2} - 3\right) \right] \quad (3.9)$$

从式看出, 位于  $z$  轴上的两个配位体  $L_1$  和  $L_2$  在  $q(x, y, z)$  点产生的势能只和  $q$  点到原点的距离  $r$ ,  $q$  点在  $z$  轴上的投影  $z$ , 以及  $L_1$  和  $L_2$  到原点的距离  $a$  有关. 据此可得

$$V_3 + V_4 = -\frac{2q}{a} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3x^2}{r^2} - 1\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35x^4}{r^4} + \frac{30x^2}{r^2} - 3\right) \right]$$

$$V_3 + V_4 = -\frac{2q}{a} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \left(\frac{3y^2}{r^2} - 1\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left(\frac{35y^4}{r^4} + \frac{30y^2}{r^2} - 3\right) \right]$$

最后可得六个配位体点电荷在  $q(x, y, z)$  点的配位场势能函数为

$$V_1 = \sum_{i=0}^6 V_i = -\frac{6q}{a} - \frac{35q}{4a^5} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad (3.10)$$

$V$  中的第一项与  $q$  点坐标无关, 相当于配位体的  $-6q$  电荷均匀分布在以原点为球心, 半径为  $a$  的球壳上对球壳内部产生的电势, 它对于中央离子来说是球对称的, 它只会使中央离子的 5 个  $d$  轨道都提高到同一能量水平,  $V$  中的第二项与配位体的空间排布有关, 正是它, 才使得简并的中央离子  $d$  轨道产生分裂。

把势能算符  $\hat{V}$  写成

$$\hat{V} = -\frac{6q}{a} + \hat{V}_{O_h} \quad (3.11)$$

我们可以验证算符  $\hat{V}_{O_h}$  在  $O_h$  群的对称操作下保持不变。

写出单电子薛定谔方程

$$(\hat{h}_0 + \hat{h}')\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad \hat{h}' = -\hat{V} = \frac{6q}{a} - \hat{V}_{O_h} \quad (3.12)$$

如果以中心原子的 5 个  $d$  轨道为基函数由于所有的  $d$  轨道都满足中心对称 (也就是说都是偶函数), 所以我们使用  $O_h$  的子群  $O$  就可以确定  $d$  轨道的分裂情况。

$O_h$  群的对称标表为:

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$x^2 + y^2 + z^2$
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(R_x, R_y, R_z)$	$(z^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		$(xy, xz, yz)$
$A_{1u}$	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	$(x, y, z)$	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

表 3.1:  $O_h$  群的对称标表

所以 5 个 d 轨道按  $O_h$  群的不可约表示分类为,

$$t_{2g} = \begin{cases} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{xz} \end{cases}, \quad e_g = \begin{cases} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{cases} \quad (3.13)$$

我们也可以很直观的注意到八面体场中 d 轨道能级分裂如下

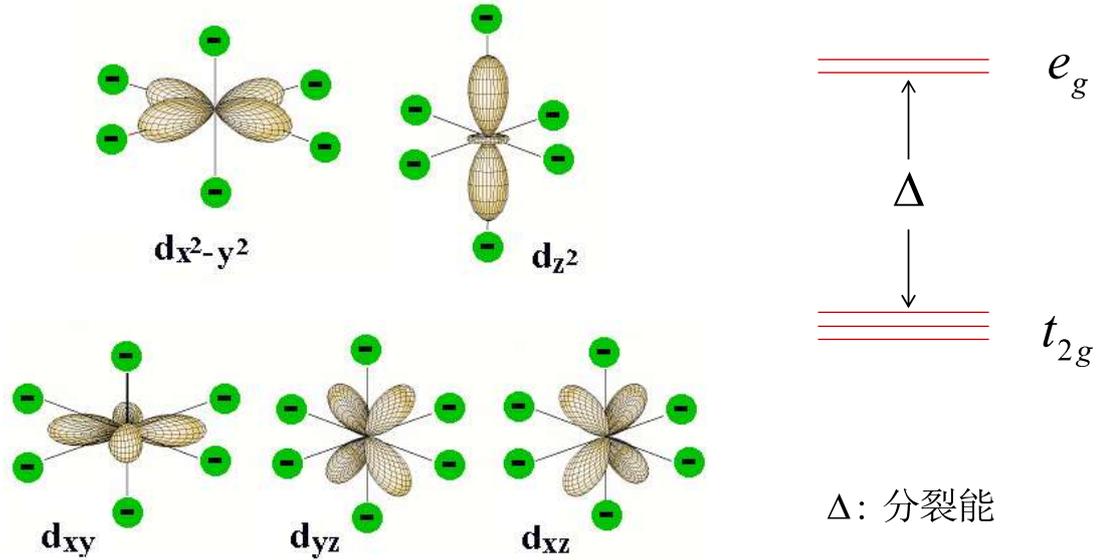


表 3.2: d 轨道与配体分子相互作用

接下来我们继续尝试能级分裂的微扰计算

$$\hat{h}_0 \psi_i^{(0)} = \varepsilon_i^{(0)}, \quad \varepsilon_i = \varepsilon_i^{(0)} + \Delta \varepsilon_i \quad (3.14)$$

根据一阶微扰修正, 有

$$\Delta \varepsilon_i = \Delta \varepsilon_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{h}' | \psi_i^{(0)} \rangle \hat{h}' = -\hat{V} = \frac{6q}{a} + \hat{V}_{O_h} \quad (3.15)$$

零级波函数为

$$\psi_i^{(0)} = \psi_{nlm} = N_{nl} R_{nl}(r, \theta) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.16)$$

$$\begin{cases} \psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ \psi_{d_{xz}} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \\ \psi_{d_{yz}} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \\ \psi_{d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\varphi \\ \psi_{d_{xy}} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\varphi \end{cases} \quad (3.17)$$

一级微扰修正:

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{e_g} &= \langle nd_{x^2-y^2} | \hat{h}' | nd_{x^2-y^2} \rangle \\ &= \langle nd_{x^2-y^2} | \left[ \frac{6q}{a} + \hat{V}_{O_h} \right] | nd_{x^2-y^2} \rangle \\ &= \frac{6q}{a} + \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (nd_{x^2-y^2})^2 \hat{V}_{O_h} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \end{aligned} \quad (3.18)$$

得:

$$\Delta\varepsilon_{e_g} = \frac{6q}{a} + 6Dq = \frac{6q}{a} + \frac{3}{5}\Delta$$

其中  $Dq$  为与  $q, a$  有关的参数。

$$Dq = \frac{35q}{4a^5} \cdot \frac{2}{105} \int_0^\infty [R_{n2}(r)]^2 r^6 dr = \frac{1}{10}\Delta$$

同理:

$$\Delta\varepsilon_{t_{2g}} = \langle nd_{xy} | \hat{h}' | nd_{xy} \rangle = \frac{6q}{a} - 4D$$

$$\Delta\varepsilon_{t_{2g}} = \frac{6q}{a} - 4Dq = \frac{6q}{a} - \frac{2}{5}\Delta$$

最终，我们得到  $d$  轨道在八面体场下的分裂作用如下

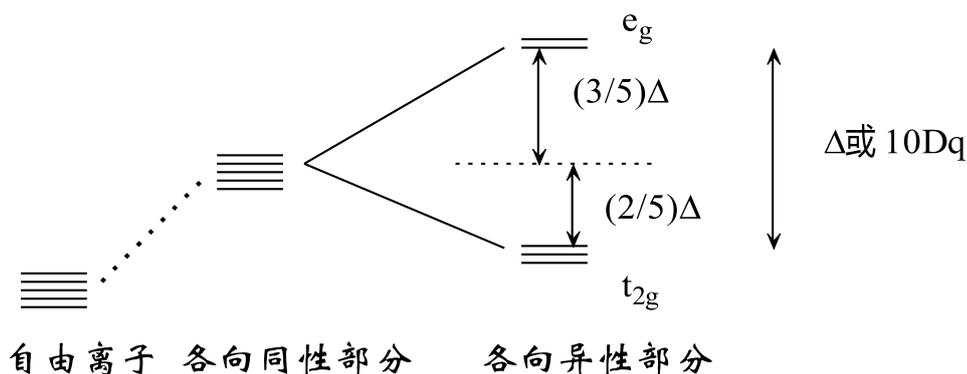


表 3.3:  $d$  轨道在八面体场中的分裂

### 3.2.2 四面体场和平面四方场

四面体场和平面四方场的能级分裂如下图所示

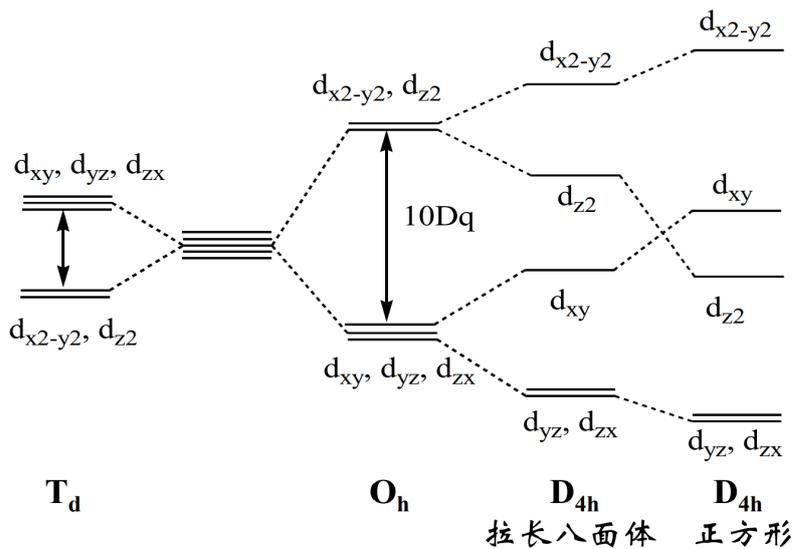


图 3.3: 四面体场和平面四方场的能级分裂图

3.2.3 总结:  $d$  轨道在晶体场中的能级分裂

配位数	几何构型	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$	$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{zx}$
2	直线型	-6.28	10.28	-6.28	1.14	1.14
3	三角形	5.46	-3.21	5.46	-3.86	-3.86
4	正四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	正方形	12.28	-4.28	2.28	-5.14	-5.14
6	正八面体	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00

## 3.2.4 晶体场理论与分子的性质

3.2.4.1  $d$  电子组态

我们以  $\text{FeF}_6^{2+}$  为例, 这里的铁为  $d^6$  电子构型, 在 Fe 分裂后的  $d$  轨道上填入前三个电子时并没有遇到问题, 但是当填入第四个电子时问题出现了, 如果填入能量较低的  $t_{2g}$  轨道, 那么需要克服电子成对能  $P$ , 而填入能量较高的  $e_g$  轨道则需要克服晶体场分裂能  $\Delta$ , 所以这时究竟是填入  $t_{2g}$  还是  $e_g$  轨道, 由电子成对能和晶体场分裂能的相对大小决定。

- $\Delta > P$ , 强场, 先填满  $t_{2g}$  轨道, 再填充  $e_g$  轨道;
- $\Delta < P$ , 弱场, 自旋尽可能平行。

 **笔记** 电子成对能只和中心原子的种类有关, 实际上是电子交换作用的结果。

**例题 3.1**  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的晶体场分裂能为  $10400\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$  的晶体场分裂能为  $33000\text{cm}^{-1}$ , 已知铁的电子成对能为  $15000\text{cm}^{-1}$ , 分别给出它们的  $d$  电子组态。

**Solution:**  $(t_{2g})^4(e_g)^2$      $(t_{2g})^6$

## 3.2.4.2 磁性

如果未配对电子数为  $n$ , 则总自旋量子数为  $n/2$ , 所以总自旋角动量为  $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{n(n+2)}$ , 因此自旋磁矩为

$$|\vec{\mu}_m| = \mu_B \sqrt{s(s+1)} = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$$

其中  $\mu_B$  为波尔磁子

$$\mu_B = \frac{3\hbar}{2m_e c}$$

## 3.2.4.3 晶体场稳定化能 (CSFE)

$$CSFE = \Delta_{\text{whole}} - \Delta P \quad (3.20)$$

其中,  $\Delta$  为总的晶体场分裂能,  $\Delta P$  为高低自旋的电子成对能之差。

**例题 3.2** 分别求例题 3.1 中的两个配合物的晶体场稳定化能。

## 3.2.4.4 构型畸变 (Jahn-Teller 效应)

## 定理 3.1 (Jahn-Teller 定理)

对于非线性分子，若其基电子态是轨道简并的，则分子不可能保持稳定，必然发生畸变，使简并消除。同时，如果原先的体系中含有对称中心，那么畸变过后对称中心是保持的。

一个非常典型的例子是  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  的拉长八面体结构。

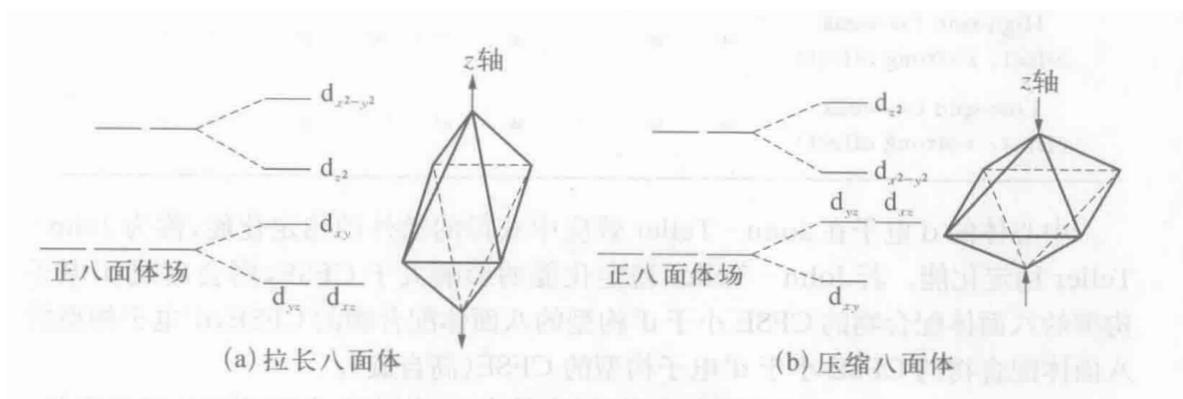


图 3.4: 八面体场的 Jahn-Teller 效应

实验证明，拉长八面体居多。

$d^n$  组态的 Jahn-Teller 效应如下表所示（标红的部分为有 Jahn-Teller 效应的组态）

高自旋	$d^1$	$d^2$	$d^4$	$d^6$	$d^7$	$d^9$
低自旋	$d^1$	$d^2$	$d^4$	$d^5$	$d^7$	$d^9$

表 3.4:  $d^n$  组态的 Jahn-Teller 效应

Jahn-Teller 效应是十分普遍的，不仅仅实在配合物中，对于有机分子，复杂团簇分子也十分常见，比如苯分子在得到一个电子转变为  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  之后会发生如下畸变

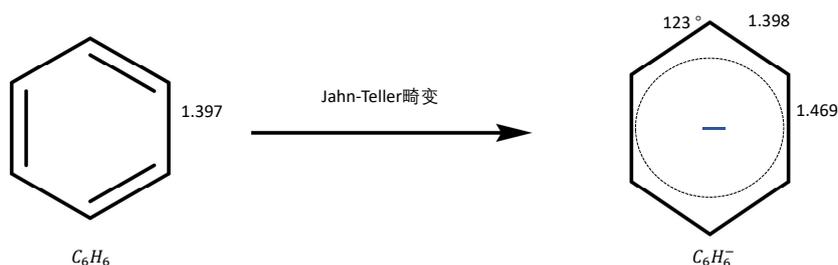


图 3.5: 苯负离子的 Jahn-Teller 畸变

## 3.2.4.5 络合物颜色

络合物的颜色可以用  $d-d$  跃迁来解释，比如  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ ,  $\Delta = 20400\text{cm}^{-1}$  为紫红色。

关于影响  $\Delta$  的因素，我们有如下经验规律

影响  $\Delta$  的因素:

- 配体 (光谱化学序列)



- 金属离子价态: 相同配体, 同一金属元素, 金属离子价态越高, 分裂能越大;
- 周期:  $\Delta_{4d} > \Delta_{3d}$ ;
- 构型: 四面体配合物以弱场高自旋居多。

## 3.3 分子轨道理论 (MO)

将配合物视为一个大的分子, 用 MO 法处理<sup>1</sup>。

## 3.3.1 基本思想

- 1) 中心离子的 AO 与配体的 (AO 或 MO) 相互作用形成配合物的成键或反键分子轨道;
- 2) MO 的构成: 金属、配体的外层轨道对配合物 MO 有重要贡献;
- 3) 配体的 AO 或 MO 可分为  $\sigma$  型和  $\pi$  型,  $\sigma$  型没有过金属配体的键轴,  $\pi$  型过金属配体的键轴。
- 4) 定性处理步骤
  - a) 中心原子的 AO 按照配合物的点群分类 (中心原子群轨道);
  - b) 配体 (AO 或 MO) 按照配合物的点群分类 (配体群轨道);
  - c) 同对称性的群轨道相互作用, 组合成配合物的分子轨道;

## 3.3.2 例: 正八面体构型分子的 MO 处理

## 1. 中心离子的群轨道分类

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	AO
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4s
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$
$A_{1u}$	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	$4p_x, 4p_y, 4p_z$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

表 3.5:  $O_h$  群的对称标表

所以得到中心原子 AO 的不可约表示为

$$\Gamma^M = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g \oplus T_{2g}$$

## 2. 配体群轨道分类

有六个  $\sigma$  型配体轨道和 12 个  $\pi$  型配体轨道, 分别构成  $O_h$  群的 6 维表示和 12 维表示的函数集。

<sup>1</sup>Griffith, J.S. and L. E. Orgel. "Ligand Field Theory" Q. Rev. Chem.Soc. 1957, 11, 381-393

$O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = C_4^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\chi(\Gamma^\sigma)$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
$\chi(\Gamma^\pi)$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

表 3.6: 配体轨道按照  $O_h$  对称性分类

所以配体的  $\sigma$  型轨道和  $\pi$  型轨道的不可约表示分别为

$$\Gamma^\sigma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}, \quad \Gamma^\pi = T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$$

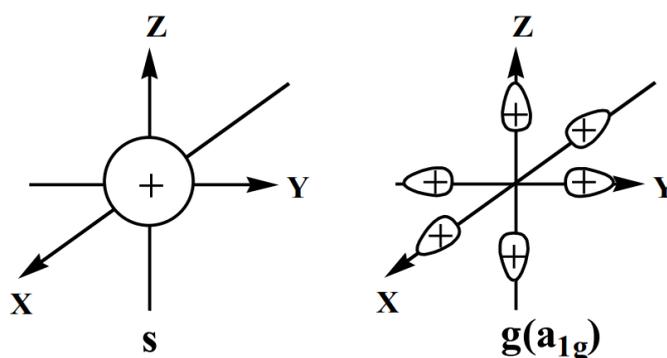
### 3.3.2.1 配体的 $\sigma$ 型群轨道 (SALC)

投影算子:

$$g_{a_{1g}}^\sigma \propto \frac{1}{h} \sum_{R \in \chi_{a_{1g}}} (R\sigma_1)$$

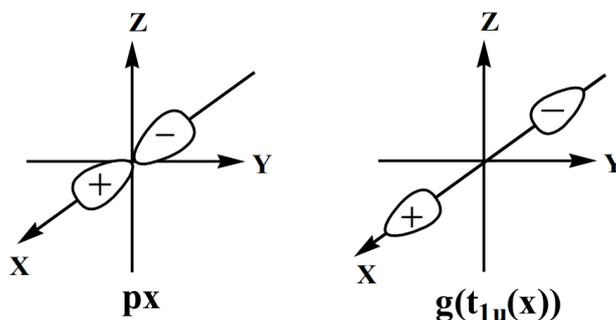
我们利用视察法 (和原子轨道的函数图形对比——一个不可约表示对应的群轨道应该与属于该不可约表示的原子轨道能够线性组合) 来考量配体的群轨道

➤  $a_{1g}$



$$g_1^\sigma = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

➤  $t_{1u}$  以  $p_x$  为例



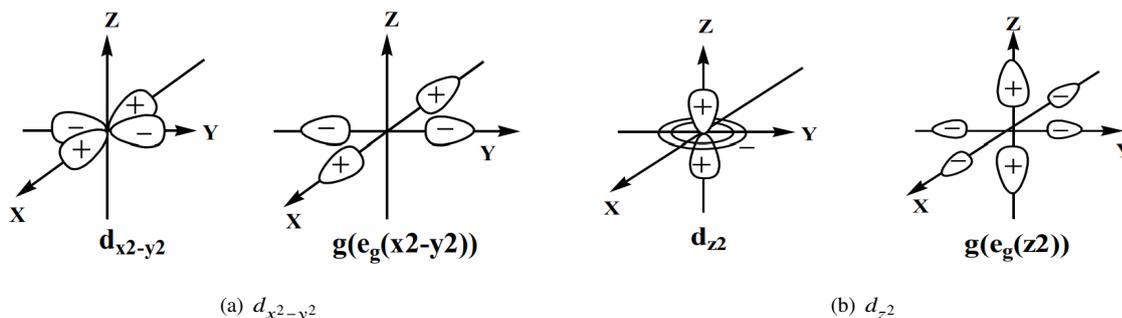
容易发现两瓣形状相同而符号相反  $\rightarrow \sigma_1, \sigma_4$  有贡献且符号相反。

$$t_{1u}(x) : g_2^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_4);$$

$$t_{1u}(y) : g_3^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_5);$$

$$t_{1u}(z) : g_4^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_6)$$

►  $e_g$  对于  $d_{x^2-y^2}$  四瓣大小相同，符号不同， $\sigma_1, \sigma_4, \sigma_2, \sigma_5$  有相同大小，正负交替的贡献



$$g_5^\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_5)$$

对于  $d_{z^2}$ ，已知  $d_{z^2} \propto 2z^2 - x^2 - y^2$ ，所以

$$g_6^\sigma = \frac{1}{2\sqrt{3}(2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 - \sigma_5)}$$

配体的  $\sigma$  型群轨道与金属中相应的轨道形成 MO:

$$\Gamma^M = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g \oplus T_{2g} \leftrightarrow \Gamma^\sigma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

我们容易得到如下结论:

(1) 成键  $a_{1g}$  和成键  $t_{1u}$  主要成分来自配体，反键  $a_{1g}^*$  和反键  $t_{1u}^*$  主要成分来自金属 (4s 和 4p) —— 因为金属原子的 4s 和 4p 轨道能量远远高于配体群轨道的能量 (一般情况下)。

(2) 金属的 3d 轨道主要对配合物的  $t_{2g}$  和  $e_g^*$  分子轨道有贡献。其中  $t_{2g}$  完全由金属 3d 轨道构成 (不存在和  $t_{2g}$  对称性匹配的配体群轨道，因而  $t_{2g}$  是一个非键轨道)，而  $e_g^*$  中金属 d 轨道有重要贡献。

观察右图还容易发现的是配合物的分子轨道理论中有类似晶体场理论中  $\Delta$  的存在，这和晶体场理论部分达成了一致。

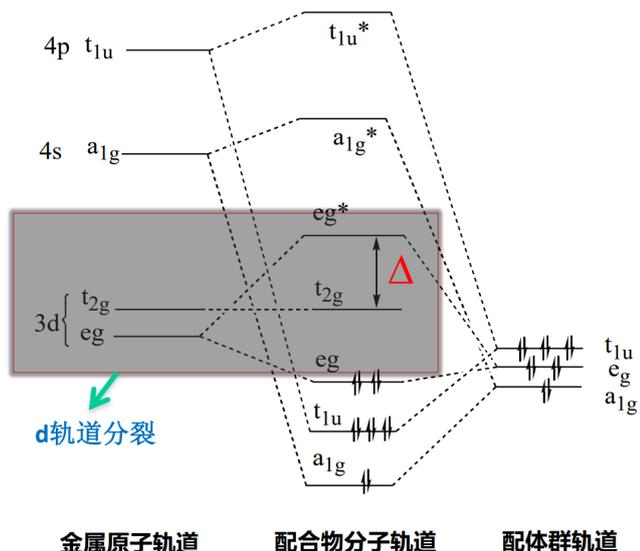


图 3.6: 配合物的  $\sigma$  型轨道作用

### 3.3.2.2 配体的 $\pi$ 型群轨道

同样采用视察法

**笔记** 这里我们并不是对所有配体和中心原子选择同样的坐标系，而是对配体而言以和中心原子的键轴为  $z$  轴

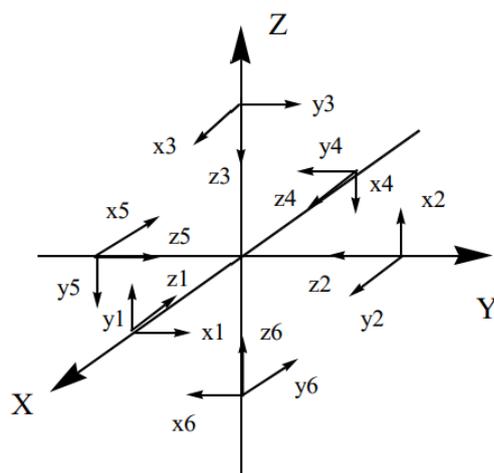
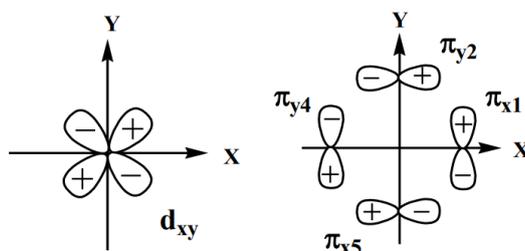


图 3.7: 配合物的坐标系

接下来我们以  $t_{2g}^{\pi}$  为例展示  $\pi$  型群轨道的构建, 其余  $\pi$  型群轨道读者可以自行完成 可见:



$$g^{\pi} t_{2g}(xy) = \frac{1}{2} (\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y4} + \pi_{x5})$$

同理:

$$g^{\pi} t_{2g}(yz) = \frac{1}{2} (\pi_{x2} + \pi_{y3} + \pi_{y5} + \pi_{x6})$$

$$g^{\pi} t_{2g}(xz) = \frac{1}{2} (\pi_{x3} + \pi_{y1} + \pi_{y6} + \pi_{x4})$$

八面体配合物的  $\sigma$  型群轨道和  $\pi$  型群轨道可以总结如下表

$O_h$	M	$L_6(\sigma - \text{type})$	$L_6(\pi - \text{type})$
$A_{1g}$	s	$6^{-1/2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$ $2^{-1/2} (\sigma_1 - \sigma_4)$ $2^{-1/2} (\sigma_2 - \sigma_5)$ $2^{-1/2} (\sigma_3 - \sigma_6)$	
$T_{1u}$	$p_x, p_y, p_z$		$1/2 (\pi_{y2} + \pi_{x3} - \pi_{x5} - \pi_{y6})$ $1/2 (\pi_{x1} + \pi_{y3} - \pi_{y4} - \pi_{x6})$ $1/2 (\pi_{y1} + \pi_{x2} - \pi_{x4} - \pi_{y5})$
$E_g$	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$1/2 (\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$ $(12)^{-1/2} (2\sigma_3 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$	
$T_{2g}$	$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$		$1/2 (\pi_{x1} + \pi_{y2} + \pi_{y4} + \pi_{x5})$ $1/2 (\pi_{x2} + \pi_{y3} + \pi_{y5} + \pi_{x6})$ $1/2 (\pi_{y1} + \pi_{x3} + \pi_{x4} + \pi_{y6})$ $1/2 (\pi_{x1} - \pi_{y2} + \pi_{y4} - \pi_{x5})$ $1/2 (\pi_{x2} - \pi_{y3} + \pi_{y5} - \pi_{x6})$ $1/2 (\pi_{y1} - \pi_{x3} + \pi_{x4} - \pi_{y6})$ $1/2 (\pi_{y2} - \pi_{x3} - \pi_{x5} + \pi_{y6})$ $1/2 (\pi_{x1} - \pi_{y3} - \pi_{y4} + \pi_{x6})$ $1/2 (\pi_{y1} - \pi_{x2} - \pi_{x4} + \pi_{y5})$
$T_{1g}$			
$T_{2g}$			

表 3.7: 配体轨道按照  $O_h$  对称性分类

配体的  $\pi$  型群轨道与金属中相应的轨道形成 MO:

$$\Gamma^M = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g \oplus T_{2g} \leftrightarrow \Gamma^\pi = T_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

#### 配合物的 $\pi$ 型轨道作用:

- 金属的  $4s, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$  与配体不发生  $\pi$  型轨道作用;
- 配体的  $t_{1g}(\pi)$  和  $t_{2u}(\pi)$  为非键轨道 (不与金属轨道作用);
- 配体的  $t_{1u}(\pi)$  参与配合物 MO 的形成, 但影响较小、(它与金属的  $4p$  轨道作用);
- 配体的  $t_{2g}(\pi)$  与金属的  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  有相互作用, 对配合物 MO 的形成有重要影响。(在纯  $\sigma$  型轨道作用情形下, 金属的  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  是非键的。)

完成了这些工作之后, 我们最终得到了一张完整的八面体配合物的分子轨道能级图

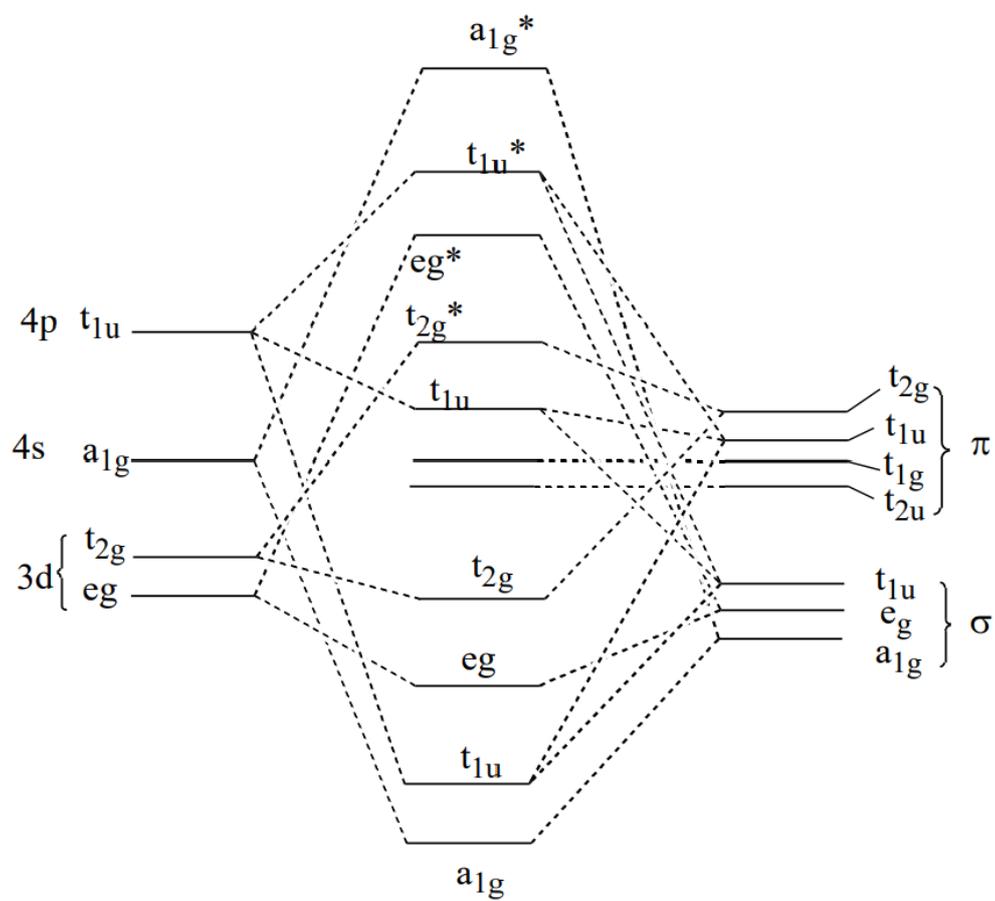


图 3.8: 完整的八面体配合物分子轨道能级图

## 参考文献

- [1] VINCENT A Molecular symmetry and group theory a programmed introduction to chemical applications[M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [2] 李俊清物质结构导论[M]. 中国 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990.