Educational Teaching,教育教学,(4)2022,2
ISSN:2705-0912(Print);2705-0866(Online)

Matlab 在分子的对称性教学中的实践研究

易宗慧[1] 陈英俊[2] 马佳丽[1] 罗亚娥[1] 兰 蕊[1]
1.宁夏师范学院化学化工学院，中国·宁夏 固原 756000；2.武汉市第二中学，中国·湖北 武汉 430010

【摘 要】将Matlab应用于分子的对称性这一章的教学中，可以简化计算，使复杂的函数图形化，从而可以讲清楚本章教学的难点，加深了学生理解，提高教学效率和质量。

【关键词】Matlab；反轴；映轴；不可约表示
【基金项目】宁夏师范学院2021年度校级本科教学项目，Matlab在群论基础中的应用，NJYKCJX2111。

1 引言

分子的对称性涉及到大量的分子空间结构知识以及矩阵计算[1]。普通院校化学系的学生一般数学专业知识不深，大量的矩阵计算及空间结构对普通院校化学系的学生来说，是个难题，大部分学生反映该章内容很抽象，难于理解，这对学生完整的结构化学知识体系框架的建立不利。

Matlab是可视化的面向科学与工程计算的大型优秀科技应用软件，其语句简练，功能强大，简单实用，在化学工程中有广泛的应用前景[2-5]。矩阵计算和分子的空间结构是分子的对称性这一章教学中的难点，因其涉及到复杂的非线性方程，求解过程费时、烦琐。在本章的教学过程中，引入Matlab软件，在课堂上用Matlab处理本章的教学难点，可大大提高运算速度，使学生更容易弄懂传统教学方法无法讲清楚的知识点，提高了教学质量，有利于学生完整的结构化学基础知识体系框架的建立。

2 方法

在教学过程中，用Matlab的矩阵计算演示反轴和映轴的变换矩阵，并用Matlab举例说明矩阵的约化。然后用Matlab的plot命令画出 z^2，x^2-y^2，xy，xz，yz 函数的角度分布图，以便学生直观的了解 z^2，x^2-y^2，xy，xz，yz 等基所隶属的不可约表示。

3 讨论与结论

3.1 反演操作和旋转反映操作

反轴 I_n 和映轴 S_n 的概念是分子的对称性中教学的难点，用常规画图的方法证明很繁琐，导致学生很难理解，在此教学过程中引入Matlab，可在课堂上向学生直观地演示推算过程，从而讲清反轴 I_n 和映轴 S_n 的概念。以 I_6 反轴和 S_6 映轴为例。

$$I_6^1=iC_6^1=\sigma_h C_3^2 \quad I_6^2=C_3^1 \quad I_6^3=\sigma_h$$

$$I_6^4=iC_3^2 \quad I_6^5=iC_6^5=\sigma_h C_3^1 \quad I_6^6=E$$

在课堂上可直接演示 $I_6^5=iC_6^5=\sigma_h C_3^1$，如下：

```
>> i=[-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1];
>> C61=[cos(pi/3),-sin(pi/3),0;sin(pi/3),cos(pi/3),0;
0,0,1];
>> I61= i*C61
I61 =
    -0.5000    0.8660         0
    -0.8660   -0.5000         0
          0         0   -1.0000
```

得 $I_6^1=iC_6^1=\begin{bmatrix}-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$

```
>> I61=[-1/2,sqrt(3)/2,0;-sqrt(3)/2,-1/2,0;0,0,-1];
>> I65=I61*I61*I61*I61*I61
I65 =
   -0.5000   -0.8660         0
    0.8660   -0.5000         0
         0         0   -1.0000
```

得 $I_6^5=\begin{bmatrix}-1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$

```
>> i=[-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1];
>> C65=[cos(5*pi/3),-sin(5*pi/3),0;sin(5*pi/3),cos
(5*pi/3),0;0,0,1];
>> i*C65
ans =
   -0.5000   -0.8660         0
    0.8660   -0.5000         0
         0         0   -1.0000
```

得 $iC_6^5=\begin{bmatrix}-1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0\\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}$

```
>> sigmah=[1,0,0;0,1,0;0,0,-1];
>> C31=[cos(2*pi/3),-sin(2*pi/3),0;sin(2*pi/3),cos
(2*pi/3),0;0,0,1];
>> sigmah*C31
ans =
   -0.5000   -0.8660         0
    0.8660   -0.5000         0
```

Educational Teaching,教育教学,(4)2022,2
ISSN:2705-0912(Print);2705-0866(Online)

```
        0          0    -1.0000
```

得 $\sigma_h C_3^1 = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$，因此

$$I_6^5 = iC_6^5 = \sigma_h C_3^1$$

再以 S_6 映轴为例，S_6 等于 C_3+i。

$$S_6^1 = \sigma C_6^1 = iC_3^2 \quad S_6^2 = C_3^1 \quad S_6^3 = i$$

$$S_6^4 = C_3^2 \quad I_6^5 = \sigma C_6^5 = iC_3^1 \quad I_6^6 = E$$

```
>> sigmah=[1,0,0;0,1,0;0,0,-1];
>> C61=[cos(1*pi/3),-sin(1*pi/3),0;sin(1*pi/3),cos(1*pi/3),0;0,0,1];
>> sigmah*C61
ans =
    0.5000   -0.8660         0
    0.8660    0.5000         0
        0          0    -1.0000
```

$$S_6^1 = \sigma_h C_6^1 = \begin{bmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

```
>> i=[-1,0,0;0,-1,0;0,0,-1];
>> C32==[cos(4*pi/3),-sin(4*pi/3),0;sin(4*pi/3),cos(4*pi/3),0;0,0,1];
>> i*C32
ans =
    0.5000   -0.8660         0
    0.8660    0.5000         0
        0          0    -1.0000
```

$iC_3^2 = \begin{bmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$，因此

$$S_6^1 = \sigma C_6^1 = iC_3^2$$

其它反轴和映轴可用类似方法向学生演示，Matlab 的程序简单，计算快捷，现场演示让学生很容易理解新知识。

3.2 矩阵的约化

矩阵代数证明，任何一个矩阵 A，都可以找到一个合适的变换矩阵 S，经过相似变化 $S^{-1}AS$，将矩阵 A 变成对角方块矩阵，这种相似变换的过程称为矩阵的约化。使用 inv 命令可方便快捷地计算矩阵的逆。相似变化的概念很难理解，使用Matlab举例就可以讲清楚相似变换概念。假设选取基函数为：$(f_1, f_2, f_3) = (x^2-y^2, 2xy, x^2+y^2)$，$C_{3v}$ 点群 6 个对称操作的矩阵表示（Γ_1）：

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^1 = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2 = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v' = \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v'' = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

若选取基函数为：$(g_1, g_2, g_3) = (x^2, 2xy, y^2)$，则 C_{3v} 点群 6 个对称操作的矩阵表示（Γ_2）：

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^1 = \begin{bmatrix} 1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4 \\ -\sqrt{3}/4 & -1/2 & \sqrt{3}/4 \\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2 = \begin{bmatrix} 1/4 & -\sqrt{3}/2 & 3/4 \\ \sqrt{3}/4 & -1/2 & -\sqrt{3}/4 \\ 3/4 & \sqrt{3}/2 & 1/4 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v' = \begin{bmatrix} 1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4 \\ \sqrt{3}/4 & 1/2 & -\sqrt{3}/4 \\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v'' = \begin{bmatrix} 1/4 & -\sqrt{3}/2 & 3/4 \\ -\sqrt{3}/4 & 1/2 & \sqrt{3}/4 \\ 3/4 & \sqrt{3}/2 & 1/4 \end{bmatrix}$$

令 $S = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$，则 $S^{-1} = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{bmatrix}$

则两组对称操作矩阵有以下变换关系：

$R(\Gamma_1) = S^{-1}R(\Gamma_2)S$，$R(\Gamma_1)$表示($\Gamma_1$)的的某个对称操作，$R(\Gamma_2)$ 表示(Γ_2)的的某个对称操作。在课堂上用Matlab验证：

```
>> S=[1,0,1;0,1,0;-1,0,1];
>> C312=[1/4,sqrt(3)/2,3/4;-sqrt(3)/4,-1/2,sqrt(3)/4;
3/4,-sqrt(3)/2,1/4];
>> inv(S)*C312*S
ans =
    -0.5000    0.8660         0
    -0.8660   -0.5000         0
          0         0    1.0000
```

因 此，

$$S^{-1}C_3^1(\Gamma_2)S=\begin{bmatrix}1/2 & 0 & -1/2\\ 0 & 1 & 0\\ 1/2 & 0 & 1/2\end{bmatrix}\times\begin{bmatrix}1/4 & \sqrt{3}/2 & 3/4\\ -\sqrt{3}/4 & -1/2 & \sqrt{3}/4\\ 3/4 & -\sqrt{3}/2 & 1/4\end{bmatrix}\times\begin{bmatrix}1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}-1/2 & \sqrt{3}/2 & 0\\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}=C_3^1(\Gamma_1)$$

同理，可用Matlab演示其它的$R(\Gamma_1) = S^{-1}R(\Gamma_2)S$。以上的变换过程即相似变换，S为变化矩阵，$R(\Gamma_2)$经过相似变换，即进行$S^{-1}R(\Gamma_2)S$变为对角方块矩阵，这种相似变换过程称为矩阵的约化。利用Matlab，非常方便地用例子证明了相似变换，有助于帮助学生理解复杂抽象的知识点。

3.3 判断基所隶属的不可约表示

Matlab的强大画图功能，使得z^2，x^2-y^2，xy，xz，yz角度分布图可视化，从而方便学生判断z^2，x^2-y^2，xy，xz，yz等基所隶属的不可约表示。以xz的角度分布图为例，xz的角度分布图的Matlab程序如下：

```
>> theta=0:0.01:pi;
>> x1= sin(theta).*cos(theta).*sin(theta);
>> y1= sin(theta).*cos(theta).*cos(theta);
>> x2=-sin(theta).*cos(theta).*sin(theta);
>> y2=-sin(theta).*cos(theta).*cos(theta);
>> x3=-0.5:0.01:0.5;
>> y3=x3.*0;
>> y4=-0.5:0.01:0.5;
>> x4=y4.*0;
>> plot(x1,y1,x2,y2,x3,y3,x4,y4)
>> axis equal
>> xlabel('x'),ylabel('z')
```

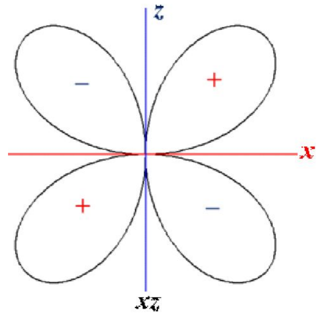

图1. xz的角度分布图

输入程序，得到图1 所示的图形。根据图1，xz进行E操作，对称性不变，特征标为1；xz进行C_2^1操作，对称性相反，特征标为-1；xz进行σ_{xz}操作，对称性不变，特征标为1；xz进行σ_{yz}操作，对称性相反，特征标为-1。xz进行E、C_2、σ_{xz}、σ_{yz}操作的特征标分别为1、-1、1、-1，根据C_{2v}点群的特征标表，xz属于B_1。依据同样的方法可知，x^2、y^2、z^2属于A_1，xy属于A_2、yz属于B_2，x^2-y^2属于A_1。

4 结语

课程改革的目的在于提高教学效果，加深学生对知识点的掌握，在本章节的教学活动中引入Matlab，有助于缩短计算时间，简单直观有效地进行教学活动，有助于学生理解复杂抽象的概念，有效地提高教学质量。

参考文献:

[1]周公度,段连运.结构化学基础[M].北京:北京大学出版社,2017.

[2]张建华,郭仕恒,王东跃.用MATLAB绘制波函数立体图形[J].广东化工,2004,31(4):60-64.

[3] Zhang B Y. Application of matlab in science and engineering calculation. Computer Study, 2001,(1):35-37.

[4] Wang F and Chen H N. Computer-aided calculating in chemical engineering based on matlab. Computer and Applied Chemistry, 2004,21(5):749-752.

[5] Graf C, Vath A and Nicoloso N. Modeling of the heat transfer in a portable PEFC system within MATLAB-Simulink. Journal of Power Sources, 2006, 155(1):52-59.