

碳60 Hückel哈密頓量的 固有值與固有函數

Yuefan Deng, 楊振寧

摘要

經由對碳60分子對稱性的探討，我們得到其對應Huckel問題的固有值與固有函數明確的代數式與數值式。

一、導論

由於近期對fullerence分子的發現且經由簡易的方法就可大量生產，有不少著述對這些分子不同的性質加以探討。尤其是在碳60的Hückel問題上。

在此篇論文中我們探討碳60的對稱性而得到其Hückel問題固有值與固有函數的代數式。碳60的對稱群為 $I \times Z_2$ ， I 是60個元素的20面體群而 Z_2 是2元素群含有反轉運算子 P 和單位元素。利用這些對稱性， 60×60 的Hückel矩陣可以縮減為6個 6×6 的實數矩陣，因此其固有值與固有函數不論是代數上的或數值上的都能輕易解出。

二、對稱群 $I \times Z_2$

20面體群 I 包含下列的迴轉級使一20面體保持不變：

級	迴轉	元素數目
C_1	單位元素	1
C_2	20面體稜邊中點迴轉 π	15
C_3	20面體面心迴轉 $2/3\pi$	20

C_4	20面體角迴轉 $2/5\pi$	12
C_5	20面體角迴轉 $4/5\pi$	12
		60

碳60分子是一截形20面體，在 I 群的作用下沒有截形的20面體保持不變，因此對截形20面體來說當然也是不變。除此之外，反轉 P 也讓碳60分子維持不變，因此其完全的對稱群為 $I \times Z_2$ 。

I 的特性表可由標準方法算得，結果列於表一。

表一 20面體群的特性表($\eta = \exp(i2\pi/5)$)

Class	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Elements	1	15	20	12	12
R_1	1	1	1	1	1
R_3	3	-1	0	$1 + \eta + \eta^{-1}$	$-\eta - \eta^{-1}$
R_3'	3	-1	0	$-\eta - \eta^{-1}$	$1 + \eta + \eta^{-1}$
R_4	4	0	1	-1	-1
R_5	5	1	-1	0	0

不可削減表象為 R_1, R_3, R_3', R_4 和 R_5 ，其線性次元由下標表示。我們觀察到

$$1^2 + 3^2 + 3'^2 + 4^2 + 5^2 = 60.$$

對 $I \times Z_2$ 而言，有10個不可削減表象：

$$R_{1+}, R_{1-}, R_{3+}, R_{3-}, R_{3'+}, R_{3'-}, R_{4+}, R_{4-}, R_{5+}, R_{5-}.$$

Hückel哈密頓量作用在右矢量 $|i\rangle$ 空間上， i 可以為 $1, 2, \dots, 60$ 代表碳60上的碳原子。 $I \times Z_2$ 的群元素由矩陣表示，這 60×60 表家是可削減的，使用特性表可發現此表象為16個不可削減表家的和。

$$[R_{1+} \oplus R_{3-} \oplus R_{3+} \oplus 2R_{4+} \oplus 3R_{5+}] \oplus [2R_{3-} \oplus 2R_{3+} \oplus 2R_{4-} \oplus 2R_{5-}] \quad (1)$$

第一對括號內包含8個不可削減的偶排列表象，而第二對括號內包含的是8個不可削減的奇排列表象。

我們注意到在 $SO(3)$ 的例子，每一個不可削減表象是由一整數 $l \geq 0$ 來描述，且在球體座標包含 l 。若為偶數則為偶排列 ($P=+$)， l 若為奇數則為奇排列 ($P=-$) 一次。在式(1)的情形則不一樣，其中有些不可削減表象 (如 R_{4+}) 出現不止一次。

三、子群 $\{\rho^0, \rho^1, \rho^2, \rho^3, \rho^4\}$ 與量子數 m

I 群中迴轉 $2/5\pi$ 的元素我們以 ρ 來表示。Abelian群 $h = \{\rho^0, \rho^1, \rho^2, \rho^3, \rho^4\}$ 是 $I \times Z_2$ 的一個Abelian子群。它的不可削減表象是 1×1 而 ρ 由 η^{-m} 來表示， m 可以為 $-2, -1, 0, 1$ 或 2 且

$$\eta = \exp(i 2/5\pi) \quad (2)$$

量子數 m 對應於 $SO(3)$ 不可削減表象的量子數 l ，在那情況下， $SO(3)$ 的不可削減表象乃由一整數 $l \geq 0$ 來描述，而對每一個 l 共有 $2l + 1$ 個態，對應於 $m = -l, -l + 1, \dots, l$ 。由特性表上可發現對20面體群而言

$$\begin{aligned} R_5 & \text{ 包含狀態 } m = -2, -1, 0, 1, 2, \\ R_4 & \text{ 包含狀態 } m = -2, -1, 1, 2 \\ R_3 & \text{ 包含狀態 } m = -2, 0, 2 \\ R_3 & \text{ 包含狀態 } m = -1, 0, 1 \\ R_1 & \text{ 包含狀態 } m = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

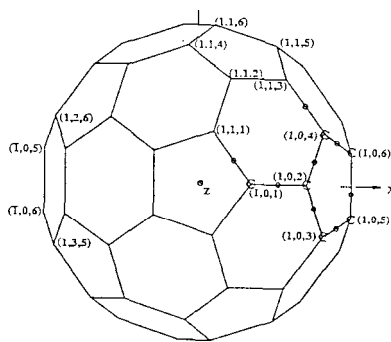
迴轉 ρ 和反轉 P 是可對易的。因此我們可以同時將 ρ 和 P 對角化，而產生10種可能性，即 $p=+$ 或 $p=-$ 和 $m = -2, -1, 0, 2$, ρ 為運算子 P 的固有值。每一可

態由 (mp) 描述，如 $(2+), (0-)$ 等。因為 m 與 $-m$ 的對稱性將在第8節討論，我們現在只研究6個狀況 $(2+), (1+), (0+), (2-), (1-), (0-)$ 。由式(1)與式(3)即可構成表2。

四、座標的選擇和原子的標示

前面我們的討論顯示對任何一滿足 $I \times Z_2$ 對稱性的哈密頓量都可以首先對 ρ 和 P 對角化而對角化，因此將問題縮小為10個 6×6 的子哈密頓量，對此10個子哈密頓量，我們只需研究表2中所列的6個，因為其餘4個可由 m 和 $-m$ 間對稱性而得到，這在後面將討論到。

現在必須選擇座標軸並標示此60個原子。我們選擇碳60的中心點為原點，而 X 與 Z 軸如圖一所示。選擇 ρ 為對 $+Z$ 軸迴轉 $2/5\pi$ ，然後將60個原子分為10組6個原子組。



圖一 座標，10組原子和它們的標示選擇。原點在分子的中心點，令 Z 是頂端五角形的中心點，則 OZ 為 Z 軸。選擇 X 軸使得分子對 $X-Z$ 平面有鏡對稱。6個標示 "C" 的 $(1,0,C)$ 原子構成基本組。 $(1,1,C)$ 6個原子也有標示出來，它們可由基本組迴轉 ρ 而得。(注意到 $(1,0,5)$ 和 $(1,0,6)$ 和另外4個 $Z < 0$ 的原子形成碳60的一個六角形，而 X 軸在 $(1,0,5)$ 和 $(1,0,6)$ 的連結鍵水平下一些距離穿透此六角形)。原子 $(1,2,6)$ 是由 ρ^2 作用在 $(1,0,6)$ 而得。 $(1,3,5)$ 由 ρ^3 作用在 $(1,0,5)$ 而得。 $(1,0,5)$ 和 $(1,0,5)$ 是對蹠的。 $(1,0,6)$ 和 $(1,0,6)$ 也是，

物理雙月刊 (十四卷五期) 1992年

圓圈圈到的鍵是在第6節裡用來計算Hückel哈密頓量的。

每一原子由3個數字(a,b,c)來表示。a,b代表原子所屬的原子組，而C=1,2,3,4,5或6為原子組(a,b)中的某一特定原子，數字a=+1代表原子組在上半球(即Z>0)。a=-1代表在下半球。數字b為原子所在原子組方位角φ大小所對應的值。如b=0，則-2/10π < φ < 2/10π，對b=1，2/10π < φ < 3(2/10π)，以此類推，原子組a=1，b=0稱為基本組，其6個原子以C標示於圖一。原子組(1,1,C)可由基本組迴轉ρ而得。其6個原子也標示於圖一。其他組原子遵循下列規則

$$(a,b,c) \text{ 和 } (-a,b,c) \text{ 是對蹠地(antipodes)} \quad (4)$$

且

$$(a,b',c) \text{ 爲 } (a,b,c) \text{ 迴轉 } \rho^{(b'-b)} \text{ 所得} \quad (5)$$

利用(4)和(5)式可以得到碳60中60個原子的標示。

五、基本組的重要性

如果A為I × Z₂的一個元素，我們用A(a,b,c)來表示(a,b,c)原子經由A迴轉而得的原子(a',b',c)，式(4)和(5)因此可寫為

$$\begin{aligned} P(a,b,c) &= (-a,b,c) \\ \rho(a,b,c) &= (a,b+1,c). \end{aligned} \quad (6)$$

我們定義連算子A在右向量|a,b,c>空間上為

$$A|a,b,c> = |A(a,b,c)>. \quad (7)$$

A因此為右向量的一個交換性運算子。而此120個A的聚集即I × Z₂的一表象。

對一特定m和p，其在任意點(a,b,c)的波函數完全由它在基本組6個點的值所決定，即由<1,0,c|ψ>所決定。此可由以下討論得到。(6)式和(7)式即暗示

$$\rho^b|a,0,c> = |a,b,c>$$

因此

物理雙月刊(十四卷五期)1992年

$$\langle 1,b,c|\psi \rangle = \langle 1,0,c|\rho^{-b}|\psi \rangle = \eta^{mb} \langle 1,0,c|\psi \rangle \quad (8)$$

而且

$$\begin{aligned} \langle -1,b,c|\psi \rangle &= \langle 1,b,c|P|\psi \rangle = p \langle 1,b,c|\psi \rangle \\ &= p\eta^{mb} \langle 1,0,c|\psi \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

六、對一特定(mp)的Hückel哈密頓量Hmp

碳60的Hückel哈密頓量的期望值為在最鄰近點波函數的差的絕對值平方的和減去一常數乘以波函數平方的和

$$\langle \psi | H \psi \rangle = \sum_{\text{bond}} |\psi_i - \psi_j|^2 - 3 \sum_{60} |\psi_i|^2. \quad (10)$$

選擇此常數為3以與第一項的對角項互相抵消。很明顯地，<ψ|Hψ>在I × Z₂中的元素A的作用後是不變的，即

$$\langle \psi | H \psi \rangle = \langle A\psi | H A\psi \rangle$$

其中A由(7)式定義。因此H和A為可對易的，所以我們可以同時將P，ρ和H對角化。

我們的方法是先對P和ρ對角化，然後對一特定區P=p(=±1)和ρ=η^m的H對角化。對一特定m和p，一波函數ψ的60個構成要素完全由基本組6個原子的6個構成要素所決定，如第5節所解釋的。我們以一新的波函數Ψ和6個組成要素來重新描述這6個構成要素

$$\langle c|\Psi \rangle = \langle 1,0,c|\psi \rangle \sqrt{10}. \quad (11)$$

常數√10使得ψ和Ψ同時正規化。

在(10)式中第一個和包含碳60的90支鍵，其中40支在上半球(Z>0)，此40支中的8支在圖中以圓圈標示出來。其餘的32支可由連續在此8支上做ρ迴轉而得到。此40支鍵對應的和由∑_{upper}表示。這40支鍵的反轉對應∑_{lower}。對一固定p=1(或p=-1) ∑_{lower} = ∑_{upper}。

剩餘的10支鍵連接上、下半球。以 \sum_{bridge} 表示。因為式(8)，而有

$$\sum_{upper} = 5 \text{ (8支圓圈鍵的和)}$$

因此

$$\langle \psi | H \psi \rangle = 10 \text{ (8支圓圈鍵的和)} + (\sum_{bridge}) - 30 \sum_i |\psi_i|^2. \quad (12)$$

令

$$\langle 1, 0, c | \psi \rangle = \psi_c \quad (13)$$

則

$$\begin{aligned} & \text{(8支圓圈鍵的和)} \\ & = |\psi_1 - \psi_1 \eta^m|^2 + |\psi_1 - \psi_2|^2 + |\psi_2 - \psi_3|^2 \\ & \quad + |\psi_2 - \psi_4|^2 + |\psi_3 - \psi_5|^2 + |\psi_4 - \psi_6|^2 \\ & \quad + |\psi_5 - \psi_6|^2 + |\psi_4 - \psi_3 \eta^m|^2 \end{aligned} \quad (14)$$

此可以清楚得由圖一看到，同時從此圖也可發現

$$\begin{aligned} \sum_{bridge} & = 5 |\pm \psi_5 - \psi_6 \eta^{2m}|^2 + 5 |\pm \psi_6 - \psi_5 \eta^{3m}|^2 \\ & = 10 |\psi_6 - \psi_5 \eta^{3m}|^2, \end{aligned} \quad (15)$$

其中±符號對應 $p = \pm$ 。

由(12)、(13)和(15)式，我們可以將 $\langle \psi | H \psi \rangle$ 寫成一有 ψ_c 平方項的形式，因此也是一 Ψ_c 平方項的形式，(根據(11)式)。對一特定(mp)我們發現

$$\langle \psi | H \psi \rangle = \langle \psi | H_{mp} \psi \rangle \quad (16)$$

而

$$H_{mp} = \begin{bmatrix} \eta^m + \eta^{-m} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \eta^{-m} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \eta^m & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \mu^* \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \mu & 0 \end{bmatrix} \quad (17)$$

其中

$$\mu = 1 + p\eta^{3m}. \quad (18)$$

注意 $H_{mp} = H_{(-m)p}$ ，因此若要得到H的固有值和固有函數我們只需探討6個狀況 $p = \pm$ ， $m = 2, 1, 0$ 。其餘4個狀況 $p = \pm$ ， $m = -1, -2$ 可由複數共軛得到。

七、轉換到實數 H_{mp}

經由轉換

$$U \underline{\psi} = \psi \quad (19)$$

其中

$$U = \begin{bmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & & \\ & & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & & \\ & & & & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ & & & & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad (20)$$

我們發現 $U^+ U = I$ ，而且

$$\begin{aligned} H_{mp} & = U^+ H_{mp} U \\ & = \begin{bmatrix} -\eta^m - \eta^{-m} & -1 & & & & \\ 0 & -\sqrt{2} & & & & \\ -1 & & -\sqrt{2} & -c_m & s_m & -1 \\ & & s_m & c_m & & -1 \\ & & -1 & -1 - pc_{3m} & ps_{3m} & \\ & & -1 & ps_{3m} & 1 + pc_{3m} & \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (21)$$

其中所有未寫出的元素為零，且

$$c_m = \cos(2\pi m/5), \quad s_m = \sin(2\pi m/5)$$

八、 $H_{mp}(\alpha)$ 的一般化

在碳60中有60鍵用來分離6角形和5角形，我們稱之為hp鍵。其餘30支為hh鍵，討論到現在的哈密頓量H對所有90支鍵有一樣的Huckel作用。若Hückel作用對60支hp鍵為 α ，30支hh鍵為 $2 - \alpha$ ，則其哈密頓量在 $I \times Z_2$ 作用下仍保持不變。這可導至一個一般化的哈密頓量 $H(\alpha)$ ， α 為其參數，且

物理雙月刊(十四卷五期)1992年

$$\begin{aligned}
H(\alpha) &= H \quad \text{若 } \alpha = 1 \\
H(\alpha) &= 2H^{hh} \quad \text{若 } \alpha = 0 \quad (\text{純hh形式}) \\
H(\alpha) &= 2H^{hp} \quad \text{若 } \alpha = 2 \quad (\text{純hp形式})
\end{aligned}$$

由(11)式知 $H(\alpha)$ 可以轉換成 $H_{mp}(\alpha)$ ，經由如(19)和(20)式同樣的轉換，也可轉換為 $\underline{H}_{mp}(\alpha)$ 。很明顯的 $\underline{H}_{mp}(\alpha)$ 與 α 的關係是線性的，因此

$$\underline{H}_{mp}(\alpha) = (2 - \alpha)\underline{H}_{mp} + 2(\alpha - 1)\underline{H}_{mp}^{hp} \quad (23)$$

其中

$$\underline{H}_{mp}^{hp} = \begin{bmatrix} -\eta^m - \eta^{-m} & 0 & & & & \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & & & \\ & -\sqrt{2} & 1 & & & \\ & 0 & & -1 & -1 & -1 \\ & & & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (24)$$

為實數矩陣且在 $m \leftrightarrow -m$ 的作用下保持不變。若 α 為實數，則 $\underline{H}_{mp}(\alpha)$ 也為實數矩陣。其對應的固有函數 Ψ 可選擇為實數，則

$$\begin{aligned}
\psi_{1\pm} &= \underline{\psi}_{1\pm}, \\
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\underline{\psi}_3 + i\underline{\psi}_4), \\
\psi_4 &= \psi_3^*, \\
\psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\underline{\psi}_5 + i\underline{\psi}_6), \\
\psi_6 &= \psi_5^*.
\end{aligned} \quad (25)$$

因此

定理 1.若我們同時將 $H(\alpha)$ ， P ， ρ 對角化，則可選擇固有函數 ψ 使得在X-Z面上互為鏡像的2原子對應的波函數互為複數共軛

而

$$H_{mp}(\alpha) = H_{-mp}^*(\alpha), \quad (26)$$

暗示

定理 2.若我們同時將 P ， ρ ， $H(\alpha)$ 對角化，則對 m 和 $-m$ 的波函數可選擇為互為複數共軛。

物理雙月刊(十四卷五期)1992年

九、 $H(\alpha)$ 的固有值

$\underline{H}_{mp}(\alpha)$ 的特性多項式 P_{mp} 是一 λ 6次的多項式，由表二顯示

$$\begin{aligned}
P_{0+} &= (\lambda - \lambda_{1+})(\lambda - \lambda_{2+})(\lambda - \lambda_{3+})(\lambda - \lambda_{45+}) \\
&\quad (\lambda - \lambda_{B5+})(\lambda - \lambda_{C5+})
\end{aligned}$$

表二 每一個(mp)的不可削減表象

mp	R_1	R_3	$R_{3'}$	R_4	R_5
$\pm 2+$			1	2	3
$\pm 1+$		1		2	3
$0+$	1	1	1		
$\pm 2-$			2	2	2
$\pm 1-$		2		2	2
$0-$		2	2		

其中 λ_{1+} ， λ_{3+} 和 $\lambda_{3'+}$ 為屬於 R_{1+} ， R_{3+} 和 $R_{3'+}$ 的固有值， λ_{45+} ， λ_{B5+} 和 λ_{C5+} 是屬於 R_{5+} 的3個固有值。將不同的不可削減表象分離，可得

$$P_{0+} = Q_{1+}Q_{3+}Q_{3'+}Q_{5+}. \quad (27)$$

同理可得

$$P_{(\pm 1)+} = Q_{3-}Q_{4+}Q_{5+}, \quad (28)$$

$$P_{(\pm 2)+} = Q_{3'-}Q_{4+}Q_{5+}. \quad (29)$$

使用符號電腦程式MAPLE可求得 P_{mp} 多項式(27)，(28)和(29)的最大公因式為 Q_{5+} ，可由計算 P 而得

$$\begin{aligned}
Q_{5+} &= \lambda^3 + 2\lambda^2 + \lambda[-\frac{1}{2} + 8\alpha - 6\alpha^2] - 8 \\
&\quad + 16\alpha - 12\alpha^2 + \alpha^3.
\end{aligned} \quad (30)$$

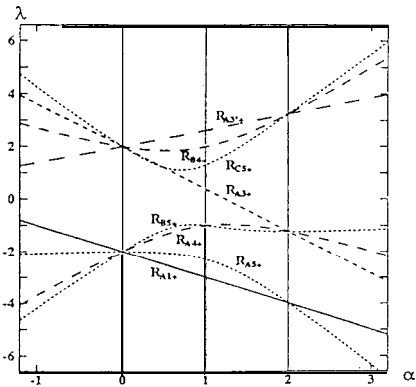
同理可得

$$\begin{aligned}
Q_{4+} &= \lambda^2 - \alpha\lambda - 4 + 4\alpha - 2\alpha^2, \\
Q_{3'+} &= \lambda - 2 + \frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})\alpha, \\
Q_{3+} &= \lambda - 2 + \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})\alpha, \\
Q_{1+} &= \lambda + 2 + \alpha.
\end{aligned} \quad (31)$$

對奇排列

$$\begin{aligned}
 Q_{5-} &= \lambda^2 - \alpha\lambda - 4 + 6\alpha - 3\alpha^2, \\
 Q_{4-} &= \lambda^2 - \alpha\lambda - 4, \\
 Q_{3-} &= \lambda^2 + \lambda\alpha(3 + \sqrt{5})/2 - 4 + \alpha(5 - \sqrt{5}) \\
 &\quad + \alpha^2(-5 + 3\sqrt{5})/2, \\
 Q_{2-} &= \lambda^2 + \lambda\alpha(3 - \sqrt{5})/2 - 4 + 45 + \sqrt{5}) \\
 &\quad + \alpha^2(-5 - 3\sqrt{5})/2 \quad (32)
 \end{aligned}$$

此8個Q的根繪在圖二上， $H(\alpha)$ 16重態的16個固有值，每一個對應一不可削減的表象。我們以標示表象來標示這些固有值如圖二說明的解說。

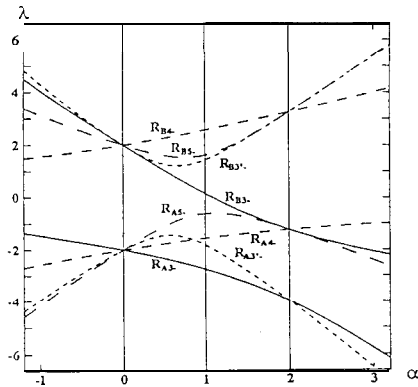


圖二(a) $H(\alpha)$ 的固有值對 α 作圖且是偶排列態 ($p=+$)，此曲線包含 3 條直線 $Q_{3+}=0$ ， $Q_{4+}=0$ 和 $Q_{5+}=0$ ，-2 分支的雙曲線 $Q_{4+}=0$ (以 A_{4+} 和 B_{4+} 標示) 和 3 分支的立方曲線 $Q_{5+}=0$ (以 A_{5+} ， B_{5+} 和 C_{5+} 標示)，參考(3)式。選擇 A，B，C 使得在 $\alpha=1$ 時 A 為最低，B 第二，C 最高。

對 $\alpha=0$ ， $H(\alpha)$ 只有 2 個不同的固有值，即 $\lambda=2$ 和 $\lambda=-2$ 。此乃因為 $H(0)=2H^{hh}$ 是 30 支孤立鍵的 Hückel 哈密頓量。 $2H^{hh}$ 因此是 30 個在對角的 (2×2) 矩陣所構成，此 2×2 矩陣為 $(\begin{smallmatrix} 2 & \\ & -2 \end{smallmatrix})$ 。因此固有值為 2 和 -2。

• 510 •

對 $\alpha=2$ ，圖二顯示只有 3 個不同的固有值， $\lambda=1+\sqrt{5}$ ， $1-\sqrt{5}$ 和 -4 。此乃因 $H(2)=2H^{hp}$ 是 12 個孤立



圖二(b) 如圖二a，但為奇排列態 ($p=-$)。共有 4 條雙曲線，每條有 2 分支，A，B，對應式為 $Q_{5-}=0$ ， $Q_{4-}=0$ ， $Q_{3-}=0$ 和 $Q_{3+}=0$ ，參閱(32)式。選擇 A，B 使得當 $\alpha=1$ 時 A 為較低分支，B 為較高分支。

圈，每一圈有 5 支鍵的 Hückel 哈密頓量。所以 $2H^{hp}$ 為 12 個 5×5 如下的矩陣所構成

$$-2 \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & 1 \\ 1 & 0 & 1 & & \\ & 1 & 0 & 1 & \\ & & 1 & 0 & 1 \\ 1 & & & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (33)$$

(33) 式的固有值為 -4 ， $-2(\eta + \eta^{-1}) = 1 - \sqrt{5}$ 和 $-2(\eta^2 + \eta^3) = 1 + \sqrt{5}$ 。

在碳 60 分子中，hp 和 hh 鍵的 Hückel 作用大約相等，即 $\alpha=1$ ，因為 Hückel 哈密頓量有 60 個 π 電子，則 30 個最低固有值為填滿的，每一固有值對應 2 個電子，一自旋上，一自旋下，圖二中於 $\alpha=1$ 的附近，若我們合併圖二a和二b，可發現最低 30 個態對應多重態 R_{1+} ， R_{A5+} ， R_{B5+} ， R_{A4+} ， A_{A3-} ， A_{A3-} ， A_{A4-} 和 R_{A5-} 。最低激發態為 R_{B3-} ，最低電洞激發態為 R_{A5-} 。

十、 $H(\alpha)$ 的固有向量

對一特定 m，p 的 $H(\alpha)$ 的固有向量 ψ 可經由(11)式
物理雙月刊 (十四卷五期) 1992 年

以 $\langle C | \underline{\Psi} \rangle$ 的形式表示，而 $\langle C | \underline{\Psi} \rangle$ 由(25)式可以 $\underline{\Psi}$ ， $H_{mp}(\alpha)$ 的固有向量表示（由(25)式描述） $H_{mp}(\alpha)$ 未正規化的固有向量可由 $\det(H_{mp}(\alpha) - \lambda)$ 的共同因數得到，例如對 $(0+)$ 態其未正規化固有向量 $\underline{\Psi}$ 可由 MAPLE 算出，即

$$\begin{aligned} \langle 1 | \underline{\psi} \rangle &= -\lambda^3 + \lambda^2(-4 + \alpha) \\ &\quad + \lambda(-4 + 2\alpha + 3\alpha^2) + 4\alpha^2, \\ \langle 2 | \underline{\psi} \rangle &= (-2 + \alpha)[- \lambda^2 + \lambda(-4 + \alpha) \\ &\quad - 4 + 2\alpha + \alpha^2], \\ \langle 3 | \underline{\psi} \rangle &= (-2 + \alpha)\sqrt{2}\alpha(\lambda + 2), \\ \langle 4 | \underline{\psi} \rangle &= 0, \\ \langle 5 | \underline{\psi} \rangle &= (2 - \alpha)\sqrt{2}\alpha^2, \\ \langle 6 | \underline{\psi} \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (34)$$

對其他 (mp) ， ψ 的形式也類似於此，除了會有較複雜的式子 $\sqrt{5 - \sqrt{5}} = 2\sqrt{2} \sin(4/5\pi)$ 牽涉在內。

若對一 α 值， $H_{mp}(\alpha)$ 的某一固有值非簡併，則將那 λ 值代入(34)式可得到一不為零未正規化的波函數 $|\underline{\Psi}\rangle$ 。若對 $\alpha = \alpha_0$ ， $H_{mp}(\alpha_0)$ 的某一固有值 λ_a 是雙簡併，則(34)式中的 $\psi(\lambda, \alpha)$ 為零若 $\alpha = \alpha_0$ 且 $\lambda = \lambda_a$ ，則上面描述的方法就不可用，在此種情形下有二固有值 $\lambda_a(\alpha)$ 和 $\lambda_b(\alpha)$ ，若 $\alpha = \alpha_0$ 則

$$\begin{aligned} \lambda_c(\alpha_0) &= \lambda_b(\alpha_0), \\ \underline{\psi}(\lambda_c(\alpha_0), \alpha_0) &= 0. \end{aligned} \quad (35)$$

要得到在 α_0 的固有向量，利用 $\alpha = \alpha_0 + \delta\alpha$ 的 $\delta\alpha$ 趨近於 0 而得：

$$\begin{aligned} \underline{\psi}(\lambda, \alpha) &= \underline{\psi}(\lambda_a(\alpha_0), \alpha_0) + \left[\frac{\partial \underline{\psi}}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_a(\alpha_0), \alpha_0} \left(\frac{\partial \lambda_a}{\partial \alpha} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial \underline{\psi}}{\partial \alpha} \Big|_{\lambda_a(\alpha_0), \alpha_0} \right] \delta\alpha + O(\delta\alpha)^2 \end{aligned}$$

等式右邊第一項因(35)式，而為零。其他項除以 $\delta\alpha$ 後，在 $\alpha \leftarrow \alpha_0$ 時為

$$\frac{\partial \underline{\psi}}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_a(\alpha_0), \alpha_0} \frac{\partial \lambda_a}{\partial \alpha} + \frac{\partial \underline{\psi}}{\partial \alpha} \Big|_{\lambda_a(\alpha_0), \alpha_0}. \quad (37)$$

物理雙月刊（十四卷五期）1992年

這即為 α_0 時 $\lambda_a(\alpha_0)$ 對應的未正規化的固有函數。同理可得在 α_0 時 $\lambda_b(\alpha_0)$ 的未正規化固有函數。對三重簡併的情況，可將上面方法推廣而得。

因此可得到在 $\alpha = 1$ ，對應 $m = 2, 1, 0, -1, -2$ ， $p = \pm$ 的 60 個固有函數 $\underline{\Psi}_{mp}(\alpha)$ ，這些未正規化固有函數的構成要素因此為 $\lambda, \sqrt{5}, \sqrt{2}$ 和 $\sqrt{5 - \sqrt{5}}$ 的有理函數。對 $\alpha = 1$ ，所有的 16 個固有值 λ 都是畢氏密閉(Pythagorean closure)有理數中的數，(即由有理數經由有限次數的加、減、乘、除、開根號而得的數)，因此我們得到

定理 3. $H = H(1)$ 的正規化函數的矩陣元素 $\langle a, b, c | \psi \rangle$ 為畢氏密閉有理數。

對 $\alpha = 1$ 的正規化 $\langle C | \underline{\psi}_{mp} \rangle$ 的數值列於表三中。由此表並應用式(8)、(9)、(11)和(25)可算出 $\langle a, b, c | \psi \rangle$ ，定理 1 和 2 可簡化此項計算。

十一、雙平面群 D_5

ρ^b ($b = 1, 2, 3, 4, 5$) 的 5 個迴轉與在 X-Y 面上 5 個軸迴轉 π 角的五個迴轉構成 I 群的一子群，它與 D_5 同形，因此可由先縮減 Hilbert 空間到此子群的不可削減表象對角化 ρ 和 P，再對角化哈密頓量來分析以上的 Hückel 問題。由此法處理可發現對 $(mp) = (0^+)$ ， 6×6 的 H_0 矩陣縮減為 2×2 區和 4×4 區，屬於 D_5 2 個不同的不可削減表象。這可解釋表三中 0^\pm 態對應的許多 0，但是對 1^\pm 和 2^\pm 態就沒有此種經由 D_5 的簡化現象。

參考論文：

Chap. 16 (by E. Brendsdal), "Quasicrystals, Networks & Molecules of Fivefold Symmetry", Edited by I. Hargittai (VCH, New York, 1990)

註：原文由 Yuefan Deng，楊振寧著，由成功大物理系鄭靜教授譯

表三 $\alpha = 1$ 時固有向量的正規化 $\langle C | \Psi_{mp} \rangle$ 值。應用(2)式可以 $|\Psi_{mp}\rangle$ ，然後應用(8)、(9)和(11)式可構成 $\langle a, b, c | \psi \rangle$ ，利用定理 2. 可得到負 m 值對應的正規化固有向量 $\langle a, b, c | \psi \rangle$ 。

State	Rep	λ	$\langle C \Psi_{mp} \rangle$					
			$c = 1$	$c = 2$	$c = 3$	$c = 4$	$c = 5$	$c = 6$
0^-	R_{B5-}	1.618034	0	0	0	0.650651	0	-0.525731
	$R_{B3'-}$	1433283	0 202584	-0 696542	0 563148	0	-0.392933	0
	R_{B3-}	0.138564	-0 231152	0 494334	0 115015	0	-0.830045	0
	R_{A5-}	-0 618034	0	0	0	0.525431	0	0 650651
	$R_{A3'-}$	-1820249	-0 677466	0.121775	0 635778	0	0 349281	0
	R_{A3-}	-2 756598	-0 668258	-0 505603	-0 512996	0	-0.186097	0
1^-	R_{B4-}	2.561553	0062999	-0.200309	0 318272	0.477059	-0.176632	-0.771898
	R_{B5-}	1.618034	0.288676	-0.645497	0 534404	0 04099	-0.077969	0.454591
	R_{B3-}	0 138564	-0 472529	0 357515	0 2991	0.635551	-0.03503	0.392792
	R_{A5-}	-0 618034	0 57735	0	-0 408249	0.561905	0.408249	0.132649
	R_{A4-}	-1.561553	-0 573903	-0 541486	-0 192092	0052367	0.574982	-0.084733
	R_{A3-}	-2.756595	-0 163449	-0.349547	-0.565763	0.219839	-0.68134	0.135863
2^-	R_{B4-}	2 561553	0 573902	-0 541486	0.574983	0.084733	-0.192093	0.052368
	R_{B5-}	1.616034	0 57735	0	-0 408248	0 132648	0.406248	-0.561905
	$R_{B3'-}$	1.438253	-0 47904	-0 086108	0.426306	0.398204	0.051573	-0.644308
	R_{A5-}	-0 615034	0 288675	0 645497	0 077968	0454591	-0.534404	-0.04099
	R_{A4-}	-1 561553	0 062999	0 200309	0 176632	-0.771898	-0.318272	-0 477059
	$R_{A3'-}$	-1.620249	-0 143249	-0 49253	-0 532645	0 119076	-0.63394	-0.192669
0^+	$R_{A3'+}$	2.618034	0	0	0	0.525731	0	-0.850651
	R_{C5+}	1.302776	-0 236608	0 781462	-0.552577	0	0.167307	0
	R_{A3+}	0 381966	0	0	0	-0.550651	0	-0.525731
	R_{B5+}	-1	0 408248	-0.408248	-0 57735	0	0.57735	0
	R_{A5+}	-2 302776	0.781462	0 236608	-0 167307	0	-0.552577	0
	R_{A1+}	-3	0 408248	0 408248	0 57735	0	0.57735	0
1^+	R_{B4+}	2	-0 206011	0 539345	-0 617076	-0 445332	0.235702	0.171248
	R_{C5+}	1.302776	-0 142298	0 273328	-0.15117	0 536881	0.367715	-0.677301
	R_{A3+}	0 381966	05	-0 5	-0 218508	-0 30075	0.572062	-0.185874
	R_{A4+}	-1	-0 679884	-0 159692	029712	-0 491057	0.105542	-0 360224
	R_{B5+}	-1	-0 368673	-0 14082	0 161116	0 323157	0.617847	0.576288
	R_{A5+}	-2.302776	0 324847	0 547282	0 661444	-0.252017	0.305102	-0.029146
2^+	$R_{A3'+}$	2.618034	0.5	-0 5	0 572061	0.185874	-0.218508	-0.30075
	R_{B4+}	2	0 539345	-0 206011	-0 09003	-0 277084	0.235702	0.725417
	R_{C5+}	1.302776	0 606951	0.191356	-0 605478	0.054459	0.060353	-0.470696
	R_{A4+}	-1	-0 185723	-0 486228	-0.21249	0.543694	0.622609	-0.021062
	R_{B5+}	-1	0 207463	0 543145	0.237363	0.722022	0.085664	0.277412
	R_{A5+}	-2.302776	0 076156	0 298591	0 432349	-0.36248	0.710048	-0.26733