第四章 分子的对称性

对称性普遍存在于自然界中。例如五瓣对称的梅花、桃花，六瓣对称的水仙花、雪花（轴对称或中心对称）；建筑物的镜面对称；美术与文学中也存在很多对称的概念；归根结底，物质运动的基本规律具有对称性。

对称的雪花

建筑艺术中的对称性

自然界中的对称性

文学中的对称

题织锦图回文

苏轼

春晚落花余碧草，
夜凉低月半梧桐。
人随雁远边城暮，
雨映疏帘绣阁空。

空阁绣帘疏映雨，
暮城边远雁随人。
桐梧半月低凉夜，
草碧余花落晚春。

物理规律的对称性

全同粒子交换对称性——全同性原理；

空间平移对称性——物理规律在空间任何地方都是相同的，这个对称性要求动量守恒；

时间平移对称性——物理规律在过去、现在和未来都是相同的，这个对称性要求能量守恒；

空间各向同性——物理规律在不同的空间方向上都是相同的，这个对称性要求角动量守恒。

了解一下：量子力学体系的对称性

量子力学体系的对称性由能量算符完全确定。例如，非相对论氢原子的能量算符为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{n}}\nabla_\mathrm{n}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla_\mathrm{e}^2 + V(r_\mathrm{n\text{-}e})$$

能量算符不显含时间，说明能量算符不随时间变化，这导致体系的总能量守恒；让氢原子平移任意向量或绕任意一根轴转动任意角度都不改变能量算符的形式，这导致体系的总动量和总角动量（不含自旋）守恒：

$$[\hat{H}, \hat{p}_{x,总}] = [\hat{H}, \hat{p}_{y,总}] = [\hat{H}, \hat{p}_{z,总}] = 0$$

$$[\hat{H}, \hat{M}^2_{总}] = [\hat{H}, \hat{M}_{z,总}] = 0$$

利用对称性原理探讨分子的结构和性质，是认识分子结构、性质的重要途径，而且可以**使许多繁杂的计算得到简化**，利用对称性也可以**判断分子的某些静态性质**（例如：偶极矩，旋光性等）。总之，对称性的概念（群是其高度概括或抽象）非常重要，在理论无机、高等有机等课程中经常用到。

4.1 对称操作和对称元素

对称的概念是和变换(transformation)密切联系在一起的。所谓系统的**对称性**是指系统关于某种变换保持不变的性质。

例如：全同粒子交换对称性。交换任意两个同种粒子的坐标（包括空间和自旋），波函数模的平方不变。

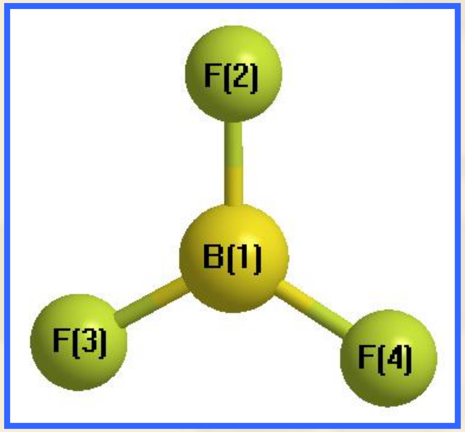
操作(operation)

使物体各点的空间位置发生变化的一类变换

对称操作

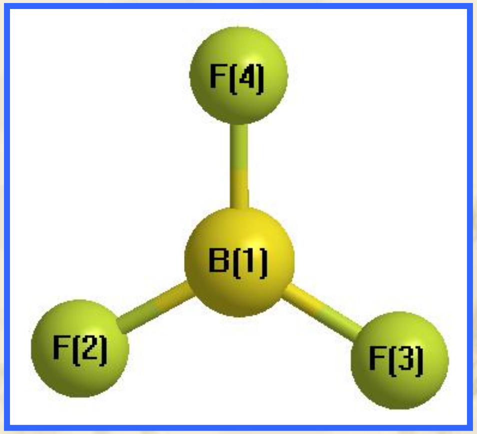
操作实施后，物体中任意两点间距离不变，并且物体复原（与原物体等价）。

例：对于BF_3分子来说，绕经过硼原子并垂直于分子平面的轴转动120°是BF_3的一种对称操作。



三个氟原子完全相同，逆时针转120°后，分子复原。

等价图形

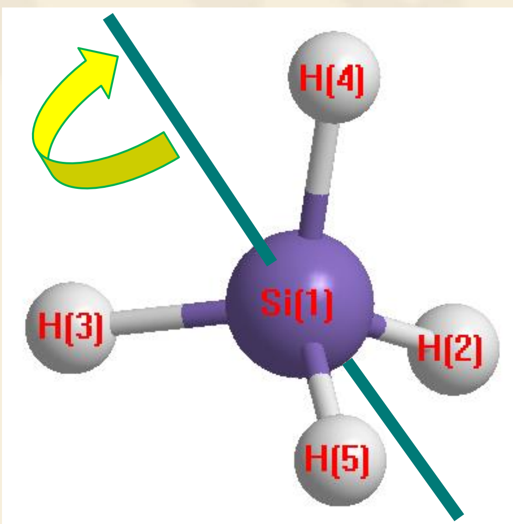


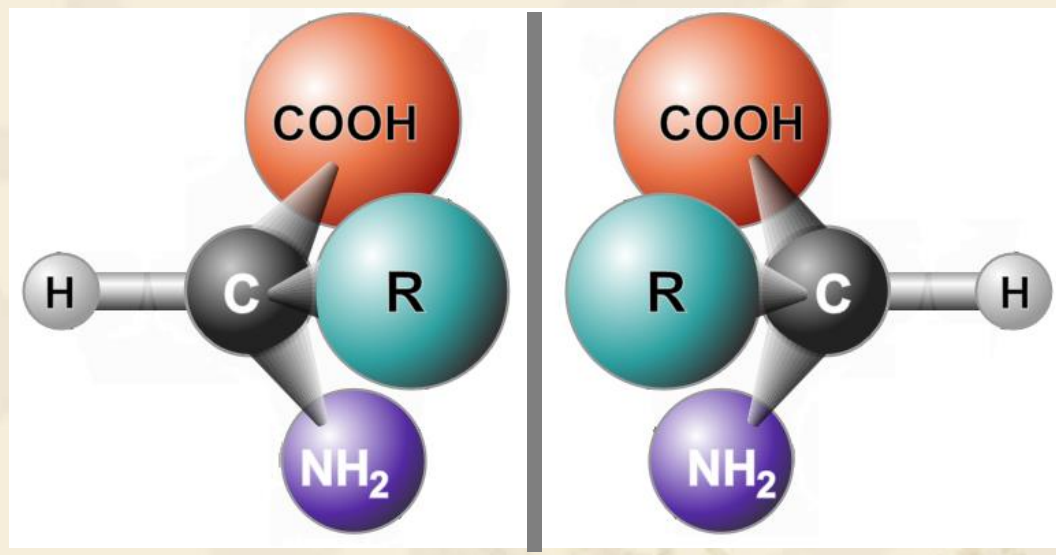
连续三次逆时针120°转动，分子**完全**复原。

等距操作

不改变物体各部分之间距离的操作。

对称操作一定是等距操作，但是等距操作不一定是对称操作。





绕任意轴旋转是等距操作，不是对称操作。

对任意镜面反映是等距操作，不是对称操作。

点操作

使物体中至少有一点保持不动的等距操作

物体的所有对称操作由三类操作组合而成：

1. **绕某根轴转一定角度（旋转）；**
2. **对某个平面取镜像（反映）；**
3. **沿某方向移动一定距离（平移）。**

点操作

这三类操作都是等距操作，但不一定是某物体的对称操作。有限物体的对称操作只能是前两类，由于对称操作后物体复原，而有限物体的质心又是唯一的，因此至少质心这一点在有限物体的对称操作中是保持不动的。

复习：矩阵的乘法

矩阵可乘的条件：只有第一个矩阵的列数与第二个矩阵的行数相等时才可相乘，否则不可乘。

$$\mathbf{A} \quad \times \quad \mathbf{B} \quad = \quad \mathbf{C}$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1k} \\ \boxed{a_{21} \quad a_{22} \quad \cdots \quad a_{2k}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{k1} & b_{k2} & \cdots & b_{kn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & \boxed{c_{2n}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mn} \end{pmatrix}$$

$m \times k$ $\qquad$ $k \times n$ $\qquad$ $m \times n$

$$c_{ij} = \sum_{p=1}^{k} a_{ip} b_{pj} \qquad i = 1, 2, \cdots, m \qquad j = 1, 2, \cdots, n$$

点操作的矩阵表示：

建立坐标系，将原点放在实施各种点操作时都保持不动的点上。坐标系建立后，点操作等同于改变物体的坐标，这相当于一类坐标变换，**在直角坐标系中，这类坐标变换可以用一个3×3矩阵表示，**　它自动保证了原点不动且等距。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

图形是几何形式

矩阵是代数形式

矩阵的具体形式依赖坐标系的建立！在讨论点操作的矩阵表示前，必须建立好坐标系！

点操作表示矩阵是正交阵——逆等于转置。

证明：将变换矩阵简记为A，

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

此点相对于原点的距离在变换前后分别为：

$$x^2 + y^2 + z^2$$

$$x'^2 + y'^2 + z'^2$$

等距要求此点与原点间距离在变换前后保持不变：

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$x'^2+y'^2+z'^2=x^2+y^2+z^2$$

把上式写成矩阵形式:

坐标变换前考察点与原点距离

$$x^2+y^2+z^2=(x,y,z)\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

坐标变换后考察点与原点距离

$$x'^2+y'^2+z'^2=(x',y',z')\begin{pmatrix}x'\\y'\\z'\end{pmatrix}=(x,y,z)\mathrm{A}^{\mathrm{T}}\mathrm{A}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

A^{T}为A的转置

则被考察点与原点间距离不变的矩阵形式：

$$(x,y,z)\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}\equiv(x,y,z)\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

此式对任意点都成立，且$\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}$是对称阵，则$\mathbf{A}^{\mathrm{T}}\mathbf{A}\equiv\mathbf{1}$，立得$\mathbf{A}^{-1}=\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$，因此A是**正交阵**。由于$|\mathbf{A}^{\mathrm{T}}|=|\mathbf{A}|$，**正交阵的行列式只能等于±1**，正号代表**实操作**或**第一类操作**，负号代表**虚操作**或**第二类操作**。

根据矩阵行列式性质：$|\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}|=|\mathbf{A}|\cdot|\mathbf{B}|$，**奇数个第二类操作的组合是第二类操作，偶数个第二类操作的组合是第一类操作。**

点操作的矩阵表示并不唯一！

1. 坐标系的建立会影响点操作的矩阵表示；

2. 点操作的表示矩阵还会随着操作对象改变而变，比如操作对象是原子轨道（4.6节）。

在4.1~4.5节中，考察的是点操作对物体几何形状的影响，这时，只要建立好坐标系，点操作的矩阵表示都能唯一确定，且不同操作的表示矩阵一定不同，也就是说**从操作对物体几何构型影响的角度看，点操作和其表示矩阵一一对应**，如此就可以用表示矩阵代替操作进行各种推导和计算。

对称元素

对称操作所依据的几何要素
（点、线、面及组合）

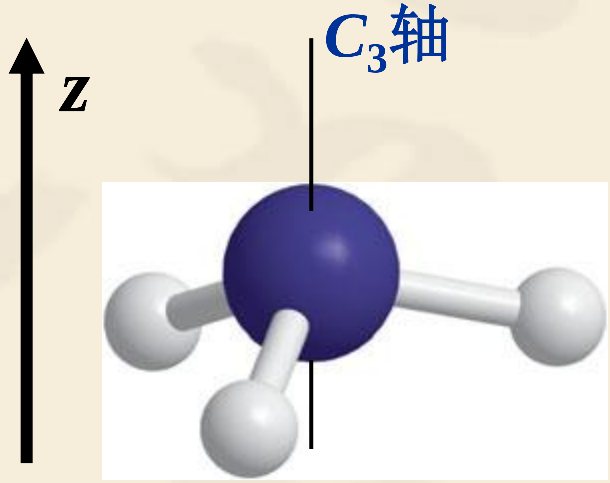
点	线	面	组合
对称中心	对称轴	对称面	反轴或象转轴

一个物体具有的所有对称元素必过质心！

对称元素和**对称操作**是两个既有联系又有区别的概念，一个对称元素对应多个**对称操作**。

例如 C_3 轴除**恒等操作**外，还对应二个**旋转操作**

NH_3分子有对称元素C_3轴



令转动轴与z轴同向，并约定按右手规则确定转动正方向：

$\hat{C}_3^1$：绕C_3轴正向转120°

$\hat{C}_3^2$：绕C_3轴正向转240°
或绕C_3轴反向转120°

4.1.1 恒等操作

恒等操作记为 $\hat{E}$。此操作为不动操作，也称主操作，它使物体保持不动。

恒等操作的矩阵表示：

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow D(\hat{E}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

*D*代表操作的表示矩阵（课本中将操作本身的符号加粗来代表这个操作的表示矩阵）。恒等操作的表示矩阵不受坐标系建立的影响。

4.1.2 旋转操作和旋转轴

旋转操作：使物体绕一根轴转一定角度。

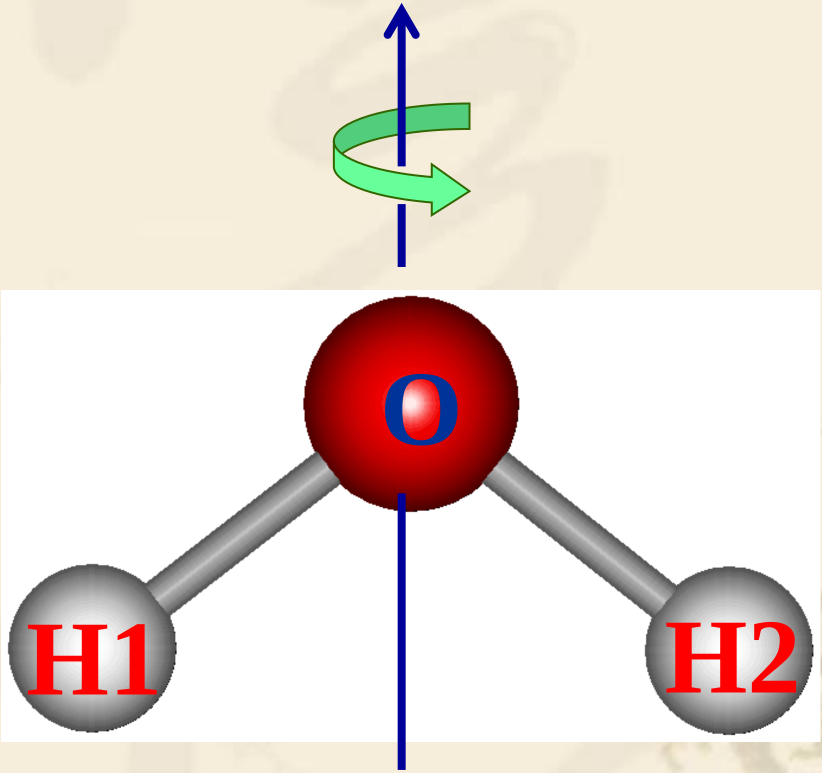
如果绕一根轴转动角度$2\pi/n$后，物体复原，那么这根轴称为**n重转轴**。

指明转动轴方向后，按右手规则确定转动正方向。

旋转操作是实动作，可以真实操作实现。

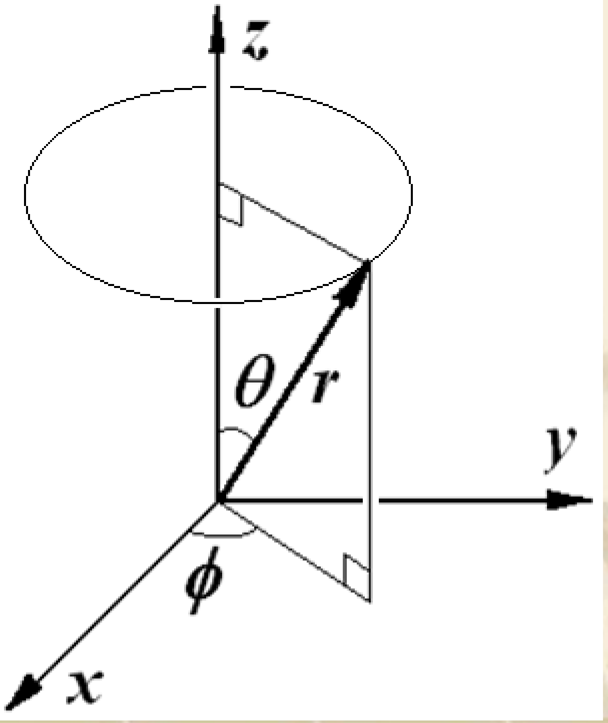
对称元素：二重转轴

对称操作：旋转±180°

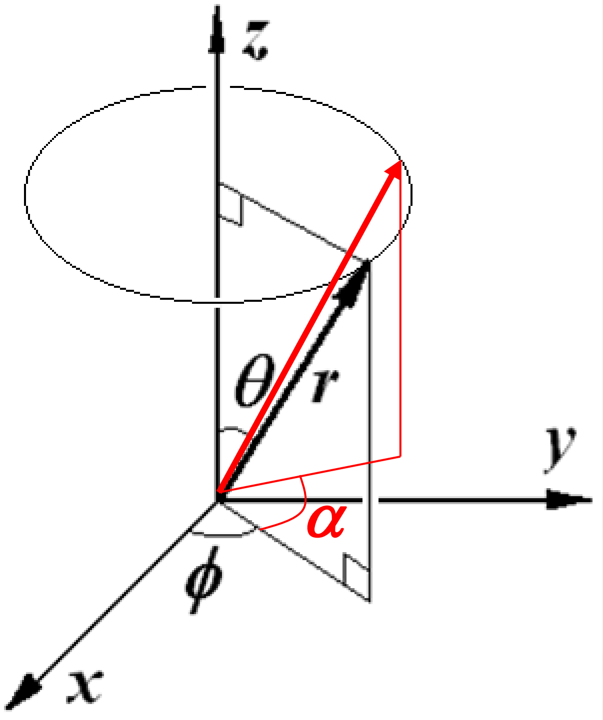


对称元素**n重转轴**(**n为任意正整数**)可衍生出n–1个对称旋转操作记为 $\hat{C}_n^i$ $(i=1, 2, \ldots, n-1)$，转角为$\alpha=2i\pi/n$，$\hat{C}_n^1$可简记为$\hat{C}_n$，$\hat{C}_n^1$ 转过的角度$2\pi/n$又称为基转角，$\hat{C}_n^n=\hat{E}$。n重转轴记为C_n。

旋转操作的表示矩阵受坐标系建立的影响，若把z轴建立在转动轴上并使二者同向，则可借助球坐标系方便推导旋转操作在直角坐标系中的矩阵表示！



旋转任意角度α的表示矩阵的推导：



坐标系原点是点操作的不动点，因此转轴必过原点，不妨将z轴与转轴重合，绕z轴转α角相当于：

$$(r,\theta,\phi) \xrightarrow[r,\theta\text{不变}]{\text{绕z轴转}\alpha} (r,\theta,\phi+\alpha)$$

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \xrightarrow[r,\theta\text{不变}]{\text{绕z轴转}\alpha} \begin{cases} x' = r\sin\theta\underline{\cos(\phi+\alpha)} \\ y' = r\sin\theta\underline{\sin(\phi+\alpha)} \\ z' = r\cos\theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \xrightarrow[r,\theta\text{不变}]{\text{绕}z\text{轴转}\alpha} \begin{cases} x' = r\sin\theta\underline{\cos(\phi+\alpha)} \\ y' = r\sin\theta\underline{\sin(\phi+\alpha)} \\ z' = r\cos\theta \end{cases}$$

将$\cos(\phi+\alpha)$和$\sin(\phi+\alpha)$展开，得：

$$\begin{cases} x' = \underline{r\sin\theta\cos\phi}\cos\alpha - \underline{r\sin\theta\sin\phi}\sin\alpha & = x\cos\alpha - y\sin\alpha \\ y' = \underline{r\sin\theta\cos\phi}\sin\alpha + \underline{r\sin\theta\sin\phi}\cos\alpha & = x\sin\alpha + y\cos\alpha \\ z' = \underline{r\cos\theta} & = z \end{cases}$$

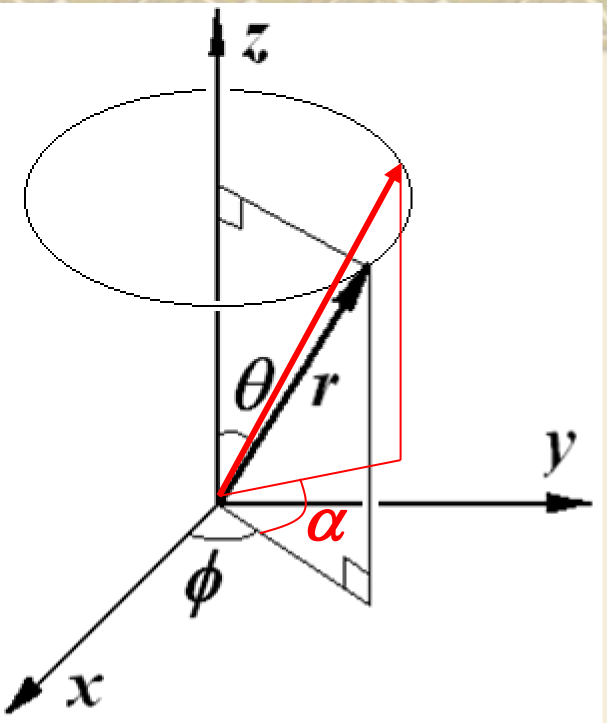
$$\therefore \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = D(\hat{C}(\alpha)) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$\hat{C}(\alpha)$：指绕z轴转动α角的操作

旋转操作$\hat{C}_n^i$的矩阵表示：

$$D(\hat{C}_n^i) = D(\hat{C}(2i\pi / n))$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(2i\pi / n) & -\sin(2i\pi / n) & 0 \\ \sin(2i\pi / n) & \cos(2i\pi / n) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



如果n和i有公约数q，则

$$D(\hat{C}_n^i) = D\left(\hat{C}\left(\frac{2\pi i}{n}\right)\right) = D\left(\hat{C}\left(\frac{2\pi(i/q)}{(n/q)}\right)\right) = D(\hat{C}_{n/q}^{i/q})$$

旋转操作是实操作，其表示矩阵的行列式等于1；还可以证明，<u>任意一个行列式等于1的正交阵对应绕过原点的某个轴旋转一定角度</u>。

♣连续施行两次对称操作

称为对称操作的积

以C_6轴对应的对称操作为例：

对称元素 C_6

$$\hat{C}_6^1$$

$$\hat{C}_6^1 \cdot \hat{C}_6^1 = \hat{C}_6^2 = \hat{C}_3^1$$

$$\hat{C}_6^3 = \hat{C}_2^1$$

$$\hat{C}_6^4 = \hat{C}_3^2$$

$$\hat{C}_6^5$$

$$\hat{C}_6^6 = \hat{E}$$

$$\hat{C}_6^5 = \hat{C}_6^{-1}$$

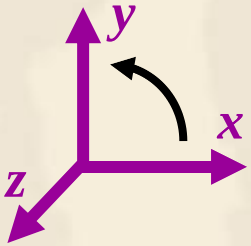
$$\hat{C}_6^1 = \hat{C}_6^{-5}$$

$$\hat{C}_6^5 \cdot \hat{C}_6^{-5} = \hat{C}_6^5 \cdot \hat{C}_6^1 = \hat{E}$$

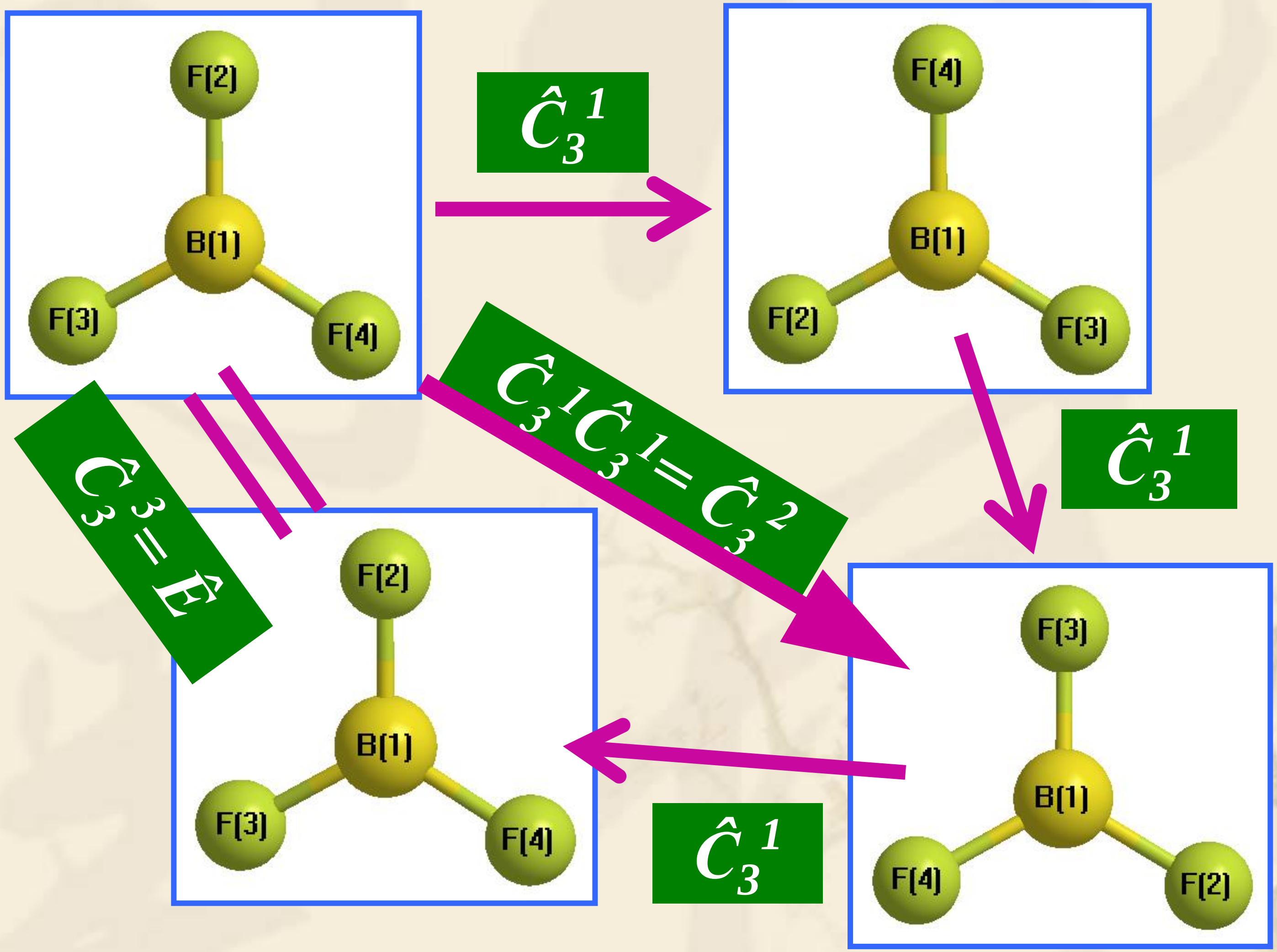
$\hat{C}_6^1$ 与 $\hat{C}_6^5$ 互逆

C_3 轴的三种对称操作

令转动轴与z轴同向



逆时针转动为正



♣一个操作$\hat{A}$连续重复n次后，图形**恰好完全复原**，$\hat{A}^n = \hat{E}$，称$\hat{A}$的**周期**为n。

例：$\hat{C}_3^1$和$\hat{C}_3^2$的周期都是3，$(\hat{C}_3^1)^3 = (\hat{C}_3^2)^3 = \hat{E}$。

♣若操作$\hat{A}$的周期为n，则$\hat{A}$逐次重复直至n次，恰好可产生n个不同的操作，$\hat{A}$就称为这n个操作的**生成元**，或者说这 n个操作是由$\hat{A}$生成的。

例：$\hat{C}_6^5$是C_6轴对应的所有对称操作的生成元。

$$\hat{C}_6^5 \quad (\hat{C}_6^5)^2 = \hat{C}_6^{10} = \hat{C}_6^4 \quad (\hat{C}_6^5)^3 = \hat{C}_6^{15} = \hat{C}_6^3$$

$$(\hat{C}_6^5)^4 = \hat{C}_6^{20} = \hat{C}_6^2 \quad (\hat{C}_6^5)^5 = \hat{C}_6^{25} = \hat{C}_6^1 \quad (\hat{C}_6^5)^6 = E$$

♣建立坐标系后，点操作和其表示矩阵是一一对应的，点操作的积等同于对应矩阵相乘，可以用矩阵代替操作进行推导和计算。

点操作$\hat{A}$和$\hat{B}$作用在一个向量上。

建立坐标系后：$\vec{r} \rightleftarrows \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \hat{A} \rightleftarrows D(\hat{A}), \hat{B} \rightleftarrows D(\hat{B})$

$$\hat{A}\hat{B}\vec{r} \rightleftarrows D(\hat{A})D(\hat{B})\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \qquad \hat{A}\hat{B} \rightleftarrows D(\hat{A})D(\hat{B})$$

例：已知 $D(\hat{C}(\alpha))=\begin{pmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$，请用矩阵乘法验证关系式：$\hat{C}_n^k\cdot\hat{C}_n^l=\hat{C}_n^{k+l}$ 。

解：操作 $\hat{C}_n^k$ 的转角为 $2k\pi/n$，$\hat{C}_n^l$的转角$2l\pi/n$，记 $\alpha=2k\pi/n$，$\beta=2l\pi/n$ 。由于表示矩阵和操作是一一对应的，用表示矩阵代替操作推导。

$$D(\hat{C}_n^k)\cdot D(\hat{C}_n^l)=D(\hat{C}(\alpha))D(\hat{C}(\beta))$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\beta & -\sin\beta & 0\\ \sin\beta & \cos\beta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

例：已知 $\hat{C}(\alpha)=\begin{pmatrix}\cos\alpha & -\sin\alpha & 0\\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$，请用矩阵乘法验

证关系式：$\hat{C}_n^k\cdot\hat{C}_n^l=\hat{C}_n^{k+l}$。

解：接前页

$$=\begin{pmatrix}\cos\alpha\cos\beta-\sin\alpha\sin\beta & -\cos\alpha\sin\beta-\sin\alpha\cos\beta & 0\\ \cos\alpha\sin\beta+\sin\alpha\cos\beta & \cos\alpha\cos\beta-\sin\alpha\sin\beta & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\cos(\alpha+\beta) & -\sin(\alpha+\beta) & 0\\ \sin(\alpha+\beta) & \cos(\alpha+\beta) & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=D(\hat{C}(\alpha+\beta))=D(\hat{C}_n^{k+l})$$

$$D(\hat{C}_n^k)\cdot D(\hat{C}_n^l)=D(\hat{C}_n^{k+l})\rightarrow\hat{C}_n^k\cdot\hat{C}_n^l=\hat{C}_n^{k+l}$$

两个旋转操作的乘积

1. 绕同一根轴转两次：设一次转α角，一次转β角，总效果相当于转$\alpha+\beta$角，且次序可换：

$$\hat{C}(\alpha)\cdot\hat{C}(\beta)=\hat{C}(\beta)\cdot\hat{C}(\alpha)=\hat{C}(\alpha+\beta)$$

2. 绕两根不同轴各转一次：记两根轴为A和B，由于点操作至少有一点不动，则轴A和轴B必相交且交点就是不动点。设绕A转α角，绕B转β角，一般两次旋转不对易，且总效果相当于绕某根轴转动一定角度：

$$\hat{C}(\mathrm{A},\alpha)\cdot\hat{C}(\mathrm{B},\beta)=\hat{C}(\mathrm{D},\delta)$$
$$\hat{C}(\mathrm{B},\beta)\cdot\hat{C}(\mathrm{A},\alpha)=\hat{C}(\mathrm{D}',\delta')$$

其中轴D和轴D′都过A和B的交点，D和D′的方位和转角δ和δ'可利用球面三角定理推得。

任意多个旋转操作的乘积

若有多个转轴，由点操作特点知，它们必具有唯一交点，绕这些转轴转动的多个旋转操作的乘积，相当于绕过上述交点的一个等效转轴旋转一定角度，各旋转操作的先后次序只影响最终等效转轴的方位和转角大小。

参考：徐光宪等，《量子化学》第二版（上册），第6章第5节，第7章第1节，科学出版社，2009年。

4.1.2 反演操作 $\hat{i}$ 和对称中心 i

与对称中心 i 对应的对称操作叫反演或倒反 $\hat{i}$。由于建立坐标系时，已将原点放在了任意点操作下保持不动的点上，而反演时只有反演中心不动，因此无论物体有无对称中心，反演中心只能是原点，反演操作总是关于原点进行的，它将空间任意一点的坐标(x, y, z)变为其负值$(-x, -y, -z)$：

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \longrightarrow D(\hat{i}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{i}^n = \begin{cases} \hat{i} & \boxed{n\text{为奇数}} \\ \hat{E} & \boxed{n\text{为偶数}} \end{cases}$$

$$D(\hat{i}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$D(\hat{i}^2) = D^2(\hat{i}) = 1$$

$$\left|D(\hat{i})\right| = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} = -1$$

连续进行两次反演操作等于不动操作，即$\hat{i}$的周期为2；反演操作和它的逆操作相等，$\hat{i}^{-1} = \hat{i}$。

反演操作是虚动作，不可能具体真实操作，只能在想象中实现。

求证：任何一个第二类点操作总可以看作是一个反演和一个旋转的组合。

证明：记$\hat{A}$为一个第二类点操作，$\left|D(\hat{A})\right| = -1$ 。

根据矩阵乘法，可将$\hat{A}$的表示矩阵分成两项：

$$D(\hat{A}) = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} -a_{11} & -a_{12} & -a_{13} \\ -a_{21} & -a_{22} & -a_{23} \\ -a_{31} & -a_{32} & -a_{33} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -a_{11} & -a_{12} & -a_{13} \\ -a_{21} & -a_{22} & -a_{23} \\ -a_{31} & -a_{32} & -a_{33} \end{pmatrix}$$

$$= \quad D(\hat{i}) \quad \times \quad -D(\hat{A})$$

接前页： $D(\hat{A})=D(\hat{i})\cdot(-D(\hat{A}))$

$D(\hat{A})$是正交阵，则$D^{-1}(\hat{A})=D^{\mathrm{T}}(\hat{A})$，由此得

$$(-D(\hat{A}))^{-1}=(-D(\hat{A}))^{\mathrm{T}}$$

又： $\left|D(\hat{A})\right|=-1\longrightarrow\left|-D(\hat{A})\right|=(-1)^3\left|D(\hat{A})\right|=1$

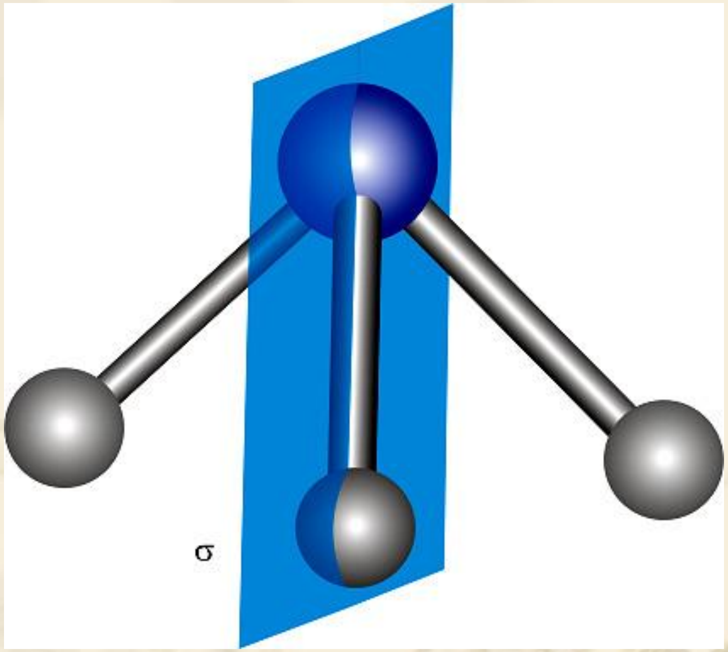
所以，$-D(\hat{A})$是行列式为1的正交阵。

由性质：任意一个行列式等于1的正交阵代表转轴过原点的旋转，因此$-D(\hat{A})$代表旋转操作，则

$$D(\hat{A})=\underbrace{D(\hat{i})}_{\text{反演}}\cdot\underbrace{(-D(\hat{A}))}_{\text{旋转}}$$

4.1.3 反映操作$\hat{\sigma}$和镜面(σ或m)

镜面（或对称面），是平分分子的平面，它把分子图形分成两个完全相等的两个部分，两部分之间互为镜像关系。与对称面相对应的操作是反映，它把分子中的任一点都反映到镜面的另一侧垂直延长线的等距离处。



镜面的矩阵形式受坐标系建立的影响。反映时镜面不动，因此原点必在镜面上，若将xy平面与镜面重合，则反映操作 $\hat{\sigma}_{xy}$ 将任意一点坐标 (x, y, z) 变为 $(x, y, -z)$，由此可得 $\hat{\sigma}_{xy}$ 的表示矩阵。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow D(\hat{\sigma}_{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

连续进行两次反映操作等于主操作，即反映操作的周期是2，反映操作和它的逆操作相等。

$$\hat{\sigma}^n = \begin{cases} \hat{E}; n\text{是偶数} \\ \hat{\sigma}; n\text{是奇数} \end{cases}$$

反映操作是一种虚动作

求证：反映可以看作是一个反演和一个旋转的组合，反演也可以看作是一个反映和一个旋转的组合。

证明：不妨将xy面建立在镜面上，则镜面为σ_{xy}。

$$D(\hat{\sigma}_{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

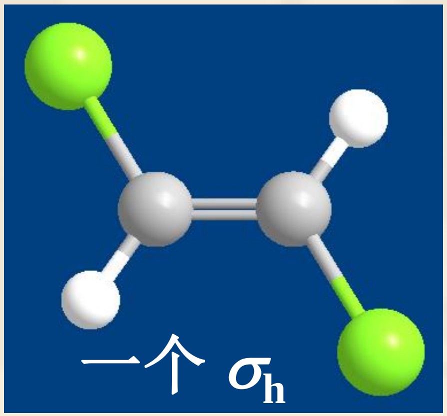
$$= D(\hat{i}) \times D(z\text{轴}, \hat{C}_2^1)$$

立得：$\hat{\sigma}_{xy} = \hat{i}\hat{C}_2^1$，同理，$\hat{i} = \hat{\sigma}_{xy}\hat{C}_2^1$。

根据镜面与主旋转轴在空间排布方式的不同，镜面又分为三类，通常以 σ 的右下角标明镜面与主轴的关系：

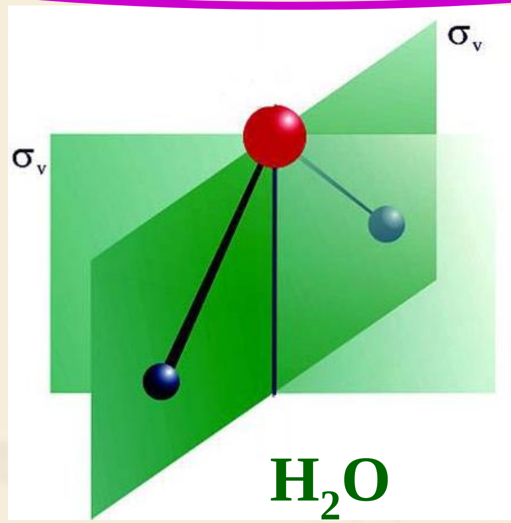
- $\sigma \perp C_n$： 记为 σ_h ，镜面垂直于主轴，即为水平 （horizontal，主轴为z轴 ）
- $\sigma // C_n$：记为 σ_v，通过主轴（vertical 垂直）
- $\sigma // C_n$： 通过主轴且平分垂直于主轴的两个C_2轴间夹角，记为 σ_d（diagonal 对角）

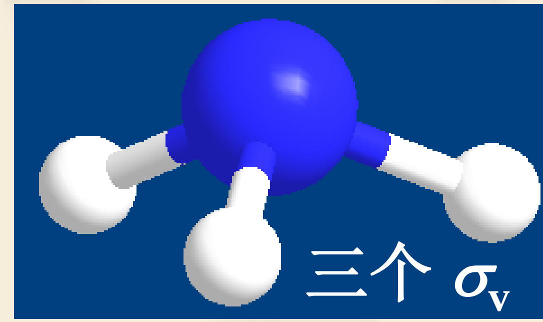
♣平面型分子中至少有一个镜面，
即分子平面。



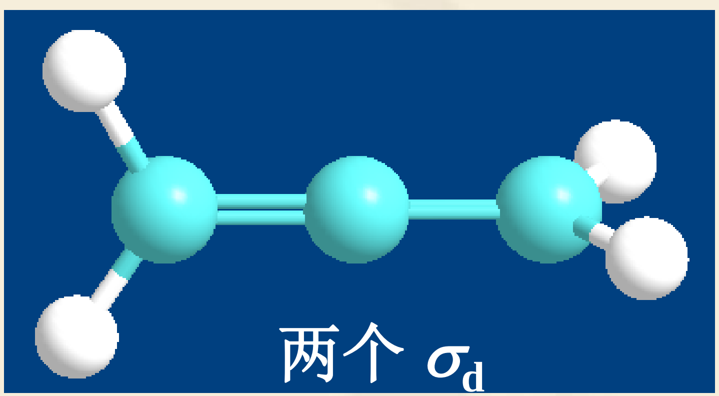
反式 ClHC=CHCl

一个镜面

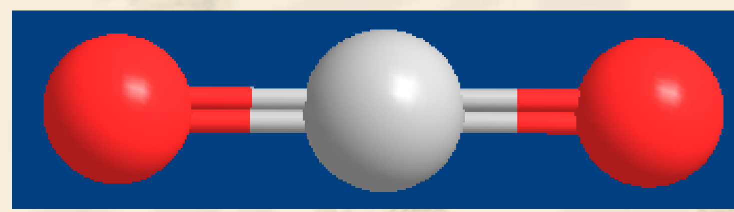




NH_3

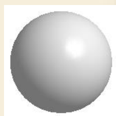


$H_2C=C=CH_2$



CO_2 , H_2, HCl 等直线分子主轴C_∞，则有无数个 σ_v 镜面

C 

H 

Cl 

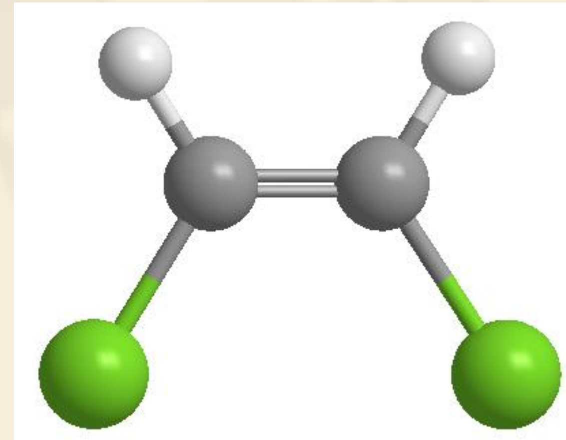
对称元素

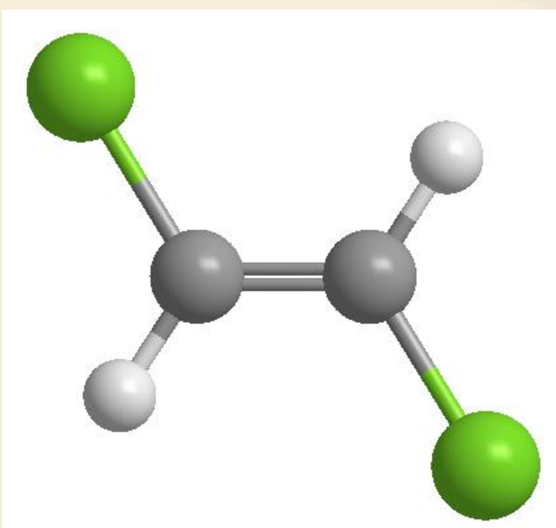
E

C_2

σ_v'

σ_v''





E

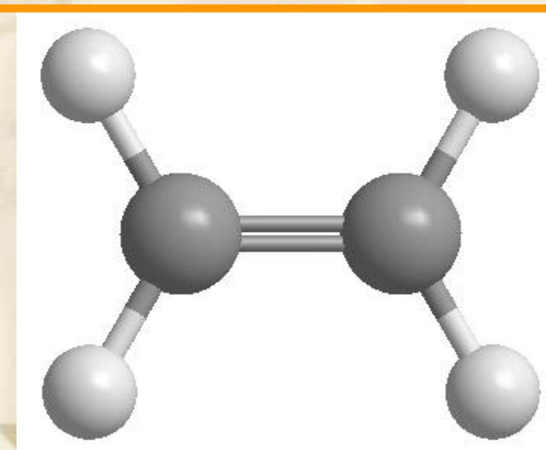
C_2

σ_h

i

E $C_2(x)$ $C_2(y)$ $C_2(z)$

σ_h σ_v σ_v' i



4.1.4 旋转反演操作和反轴

这是一个复合操作：先绕轴旋转360°/n，接着按反演中心进行反演，记为：

$$\boxed{\hat{I}_n = \hat{i}\hat{C}_n^1}$$

若进行上述复合操作后物体复原，则这种旋转轴就称为反轴，是一个对称元素。

用矩阵形式容易证明$\hat{i}$和$\hat{C}_n$是互易的：$\hat{i}\hat{C}_n^1 = \hat{C}_n^1\hat{i}$

$$\boxed{\hat{I}_n^k = (\hat{i}\hat{C}_n^1)^k = \hat{i}^k\hat{C}_n^k = \begin{cases} \hat{C}_n^k; & k\text{为偶数} \\ \hat{i}\hat{C}_n^k; & k\text{为奇数} \end{cases}}$$

$I_1 = i$

$I_2 = \sigma_h$

$I_3 = C_3 + i$

I_4 独立的元素

$I_5 = C_5 + i$

$I_6 = C_3 + \sigma_h$

$I_2=\sigma_h$ 的证明

将z轴建立在旋转轴上并使二者同向，则在直角坐标系中

$$D(\hat{i}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$D(\hat{C}_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D(\hat{I}_2) = D(\hat{i}\hat{C}_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$= D(\hat{\sigma}_{xy}) = D(\hat{\sigma}_h)$$

I_3

$\hat{I}_3^1$ 的周期为6，由它可生成对称元素I_3对应的6个对称操作：

$$\hat{I}_3^1 = \hat{i}\hat{C}_3^1 \quad \hat{I}_3^2 = \hat{C}_3^2 \quad \hat{I}_3^3 = \hat{i}$$

$$\hat{I}_3^4 = \hat{C}_3^1 \quad \hat{I}_3^5 = \hat{i}\hat{C}_3^2 \quad \hat{I}_3^6 = \hat{E}$$

由操作 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{i}$ 共同生成的对称操作包含了由 $\hat{I}_3$ 所生成的所有对称操作；反过来，由 $\hat{I}_3$ 生成的对称操作也包含了由 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{i}$ 共同生成的所有对称操作。对称元素I_3等价于对称元素C_3和i的组合，用群论语言表示：$I_3 = C_3 \otimes C_i = C_{3i}$ 。

I_n轴：当n为奇数时

记n=2k+1，I_{2k+1}轴对应4k+2个操作，$\hat{I}_{2k+1}$是这些操作的生成元，这些操作也可由 操作$\hat{C}_{2k+1}$和 $\hat{i}$ 共同生成。由$\hat{C}_{2k+1}$和 $\hat{i}$ 共同生成的对称操作包含了由$\hat{I}_{2k+1}$ 生成的所有对称操作；反过来，由$\hat{I}_{2k+1}$生成的对称操作也包含了由操作$\hat{C}_{2k+1}$和 $\hat{i}$ 共同生成的所有对称操作。**对称元素I_{2k+1}等价于对称元素C_{2k+1}和 i 的组合，用群论语言表示：**

$$I_{2k+1} = C_{2k+1} \otimes C_i = C_{2k+1,\, i}$$

I_6

由生成元$\hat{I}_6$可生成6个不同的对称操作，再利用 $\hat{\sigma}_h = \hat{i}\hat{C}_2^1$ 可得：

$$\hat{I}_6^1 = \hat{i}\hat{C}_6^1 = \hat{i}\hat{C}_6^7 = \hat{i}\hat{C}_6^3\hat{C}_6^4 = \underline{\hat{i}\hat{C}_2^1}\hat{C}_3^2 = \hat{\sigma}_h\hat{C}_3^2$$

$$\hat{I}_6^2 = \hat{C}_3^1 \qquad \hat{I}_6^3 = \underline{\hat{i}\hat{C}_2^1} = \hat{\sigma}_h \qquad \hat{I}_6^4 = \hat{C}_3^2$$

$$\hat{I}_6^5 = \hat{I}_6^{-1} = (\hat{\sigma}_h\hat{C}_3^2)^{-1} = \hat{\sigma}_h\hat{C}_3^1 \qquad \hat{I}_6^6 = \hat{E}$$

由操作 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{\sigma}_h$ 共同生成的对称操作包含了由 $\hat{I}_6$ 生成的所有对称操作；反过来，由 $\hat{I}_6$ 生成的对称操作也包含了由 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{\sigma}_h$ 共同生成的所有对称操作。对称元素I_6等价于对称元素C_3和σ_h的组合，用群论语言表示：$I_6 = C_3 \otimes C_s$.

I_n轴：当n为偶数，但不是4的整数倍时

记n=4k+2，I_{4k+2}轴对应4k+2个操作，$\hat{I}_{4k+2}$是这些操作的生成元，这些操作也可以由操作$\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{\sigma}_{\mathrm{h}}$共同生成。由$\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{\sigma}_{\mathrm{h}}$共同生成的对称操作包含了由$\hat{I}_{4k+2}$生成的所有对称操作；反过来，由操作$\hat{I}_{4k+2}$生成的对称操作也包含了由$\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{\sigma}_{\mathrm{h}}$共同生成的所有对称操作。**对称元素$I_{4k+2}$等价于对称元素$C_{2k+1}$和 σ_{h} 的组合，用群论语言表示：**

$$I_{4k+2} = C_{2k+1} \otimes C_s = C_{2k+1,\ \mathrm{h}}$$

I_4

$\hat{I}_4^1$ 是对称元素I_4包含的所有对称操作的生成元，由它可生成4个不同的对称操作：

$$\hat{I}_4^1 = \hat{i}\hat{C}_4^1 \quad \hat{I}_4^2 = \hat{C}_4^2 \quad \hat{I}_4^3 = \hat{i}\hat{C}_4^3 \quad \hat{I}_4^4 = \hat{E}$$

由操作$\hat{I}_4$生成的对称操作可以由操作$\hat{C}_4$和$\hat{i}$共同生成，但是，包含I_4对称性的分子，不一定具有C_4轴，也不一定具有 i，即由$\hat{I}_4$生成的对称操作比由$\hat{C}_4$和$\hat{i}$共同生成的对称操作要少。I_4是一个独立的对称元素。

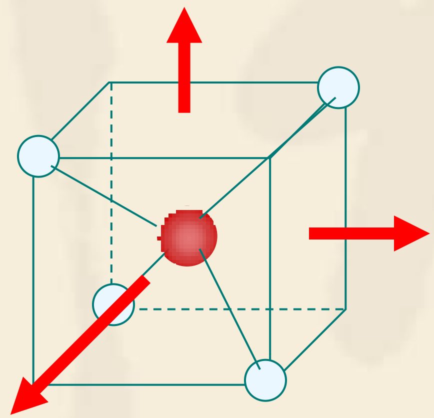
用群论语言表示：$I_4 \subset C_4 \otimes C_i$.

I_n轴：当n为4的整数倍时

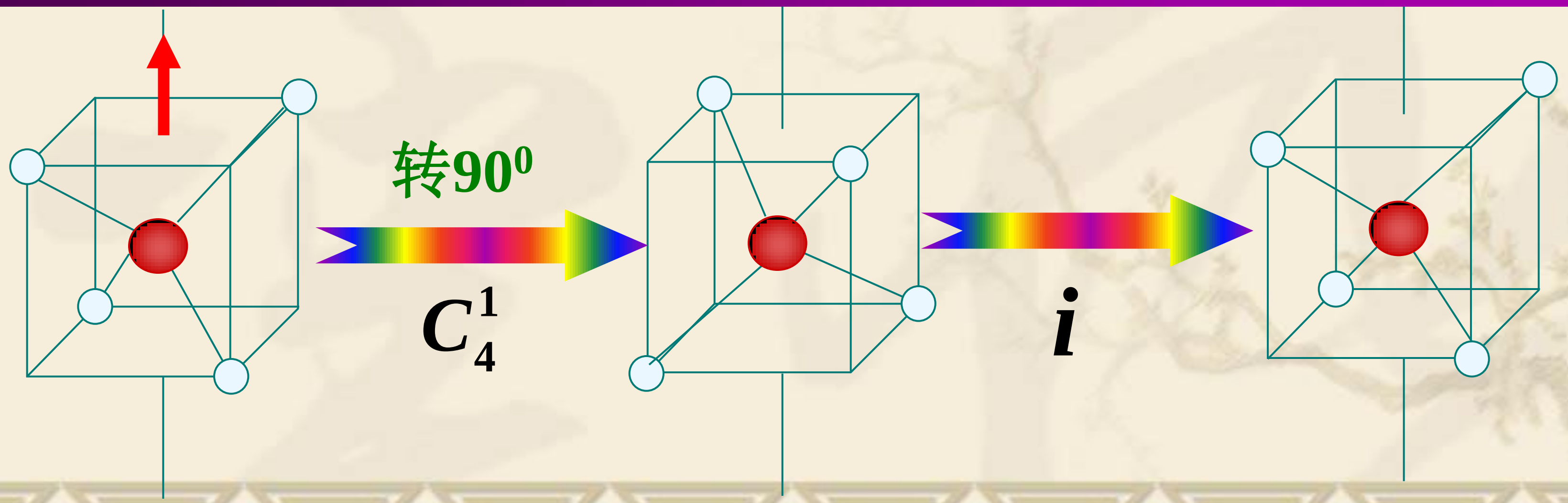
记n=4k，I_{4k}轴是一个独立的对称元素，$\hat{I}_{4k}$是生成元，由它产生4k个不同操作，这些操作也可由$\hat{C}_{4k}$和$\hat{i}$共同生成。但是由操作$\hat{I}_{4k}$生成的对称操作比由$\hat{C}_{4k}$和$\hat{i}$共同生成的对称操作少。

用群论语言表示： $I_{4k} \subset C_{4k} \otimes C_i$

CH_4 分子中三个相互垂直相交的 I_4 轴



具有I_4 轴的分子经过 $\hat{I}_4^1$的操作



4.1.5 旋转反映操作和映轴（象转轴）

这是一个复合动作：先绕轴旋360°/n，接着按垂直于轴的平面 σ_h 进行反映，这种操作称为象转，记为：

$$\boxed{\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n}$$

若上述复合操作使物体复原，则这种旋转轴就称为映轴或象转轴，是一个对称元素。

用矩阵形式容易证明$\hat{\sigma}_h$和$\hat{C}_n$是互易的：$\hat{\sigma}_h \hat{C}_n^1 = \hat{C}_n^1 \hat{\sigma}_h$

$$\boxed{\hat{S}_n^k = (\hat{\sigma}_h \hat{C}_n^1)^k = \hat{\sigma}_h^k \hat{C}_n^k = \begin{cases} \hat{C}_n^k; & k\text{为偶数} \\ \hat{\sigma}_h \hat{C}_n^k; & k\text{为奇数} \end{cases}}$$

$$S_1 = \sigma$$

$$S_2 = i$$

$$S_3 = C_3 + \sigma_h$$

S_4 独立的元素

$$S_5 = \sigma_h + C_5$$

$$S_6 = C_3 + i$$

$S_2 = i$ 的证明

将z轴建立在旋转轴上并使二者同向。在介绍I_2反轴时，已经证得：

$$\hat{i}\hat{C}_2^1 = \hat{\sigma}_h$$

上式两边同乘C_2的逆操作：

$$\hat{i} = \hat{\sigma}_h(\hat{C}_2^1)^{-1}$$

又： $\hat{E} = \hat{C}_2^1\hat{C}_2^1 \rightarrow (\hat{C}_2^1)^{-1} = \hat{C}_2^1$

代入前式立得：

$$\hat{i} = \hat{\sigma}_h(\hat{C}_2^1)^{-1} = \hat{\sigma}_h\hat{C}_2^1 = \hat{S}_2^1$$

推论： $\hat{I}_2^1 = \hat{S}_2^1\hat{C}_2^1 \quad \hat{S}_2^1 = \hat{I}_2^1\hat{C}_2^1$

S_3

由生成元$\hat{S}_3$可生成 6 个对称操作

$$\hat{S}_3^1 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_3^1 \quad \hat{S}_3^2 = \hat{C}_3^2 \quad \hat{S}_3^3 = \hat{\sigma}_h$$

$$\hat{S}_3^4 = \hat{C}_3^1 \quad \hat{S}_3^5 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_3^2 \quad \hat{S}_3^6 = \hat{E}$$

由操作 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{\sigma}_h$ 共同生成的对称操作包含了由操作 $\hat{S}_3$ 所生成的所有对称操作；反过来，由操作 $\hat{S}_3$ 生成的对称操作也包含了由 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{\sigma}_h$ 共同生成的所有对称操作。对称元素S_3等价于对称元素C_3和σ_h的组合，用群论语言表示：$S_3 = C_3 \otimes C_s$.

S_n轴：当n为奇数时

记n=2k+1，S_{2k+1}轴对应4k+2个操作，生成元是$\hat{S}_{2k+1}$，这些操作也可由 $\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{\sigma}_h$共同生成。由操作$\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{\sigma}_h$共同生成的对称操作包含了由$\hat{S}_{2k+1}$生成的所有对称操作；反过来，由$\hat{S}_{2k+1}$生成的对称操作也包含了由 $\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{\sigma}_h$ 共同生成的所有对称操作。**对称元素S_{2k+1}等价于对称元素C_{2k+1}和 σ_h的组合，用群论语言表示：**

$$S_{2k+1} = C_{2k+1} \otimes C_s = C_{2k+1,\,h}$$

S_6

生成元是$\hat{S}_6$，利用$\hat{i}=\hat{\sigma}_\mathrm{h}\hat{C}_2^1$得：

$$\hat{S}_6^1=\hat{\sigma}_\mathrm{h}\hat{C}_6^1=\hat{\sigma}_\mathrm{h}\hat{C}_6^7=\underline{\hat{\sigma}_\mathrm{h}\hat{C}_2^1}\hat{C}_3^2=\hat{i}\hat{C}_3^2$$

$$\hat{S}_6^2=\hat{C}_3^1 \qquad \hat{S}_6^3=\underline{\hat{\sigma}_\mathrm{h}\hat{C}_2^1}=\hat{i} \qquad \hat{S}_6^4=\hat{C}_3^2$$

$$\hat{S}_6^5=\hat{S}_6^{-1}=(\hat{i}\hat{C}_3^2)^{-1}=\hat{i}\hat{C}_3^1 \qquad \hat{S}_6^6=\hat{E}$$

由操作 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{i}$ 共同生成的对称操作包含了由操作 $\hat{S}_6$ 生成的所有对称操作；反过来，由操作 $\hat{S}_6$ 生成的对称操作也包含了由 $\hat{C}_3$ 和 $\hat{i}$ 共同生成的所有对称操作。对称元素S_6等价于对称元素C_3 和i的组合，用群论语言表示： $S_6=C_3\otimes C_i=C_{3i}$.

S_n轴：当n为偶数，但不是4的整数倍时

记n=4k+2，S_{4k+2}轴对应4k+2个操作，$\hat{S}_{4k+2}$是生成元，这4k+2个操作也可由操作$\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{i}$共同生成。由操作$\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{i}$共同生成的对称操作包含了由$\hat{S}_{4k+2}$生成的所有对称操作；反过来，由$\hat{S}_{4k+2}$生成的对称操作也包含了由$\hat{C}_{2k+1}$和$\hat{i}$共同生成的所有对称操作。**对称元素S_{4k+2}等价于对称元素C_{2k+1}和i的组合，用群论语言表示：**

$$S_{4k+2} = C_{2k+1} \otimes C_i = C_{2k+1,\, i}$$

S_4

由生成元$\hat{S}_4$可生成4个不同对称操作：

$$\hat{S}_4^1 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_4^1 \quad \hat{S}_4^2 = \hat{C}_4^2 \quad \hat{S}_4^3 = \hat{\sigma}_h \hat{C}_4^3 \quad \hat{S}_4^4 = \hat{E}$$

由操作$\hat{S}_4$生成的对称操作也可以由操作$\hat{C}_4$和$\hat{\sigma}_h$共同生成，但是，包含 S_4对称性的分子，不一定具有 C_4轴，也不一定具有 σ_h，即由 $\hat{S}_4$生成的对称操作比由 $\hat{C}_4$和 $\hat{\sigma}_h$ 共同生成的对称操作要少。S_4是一个独立的对称元素。

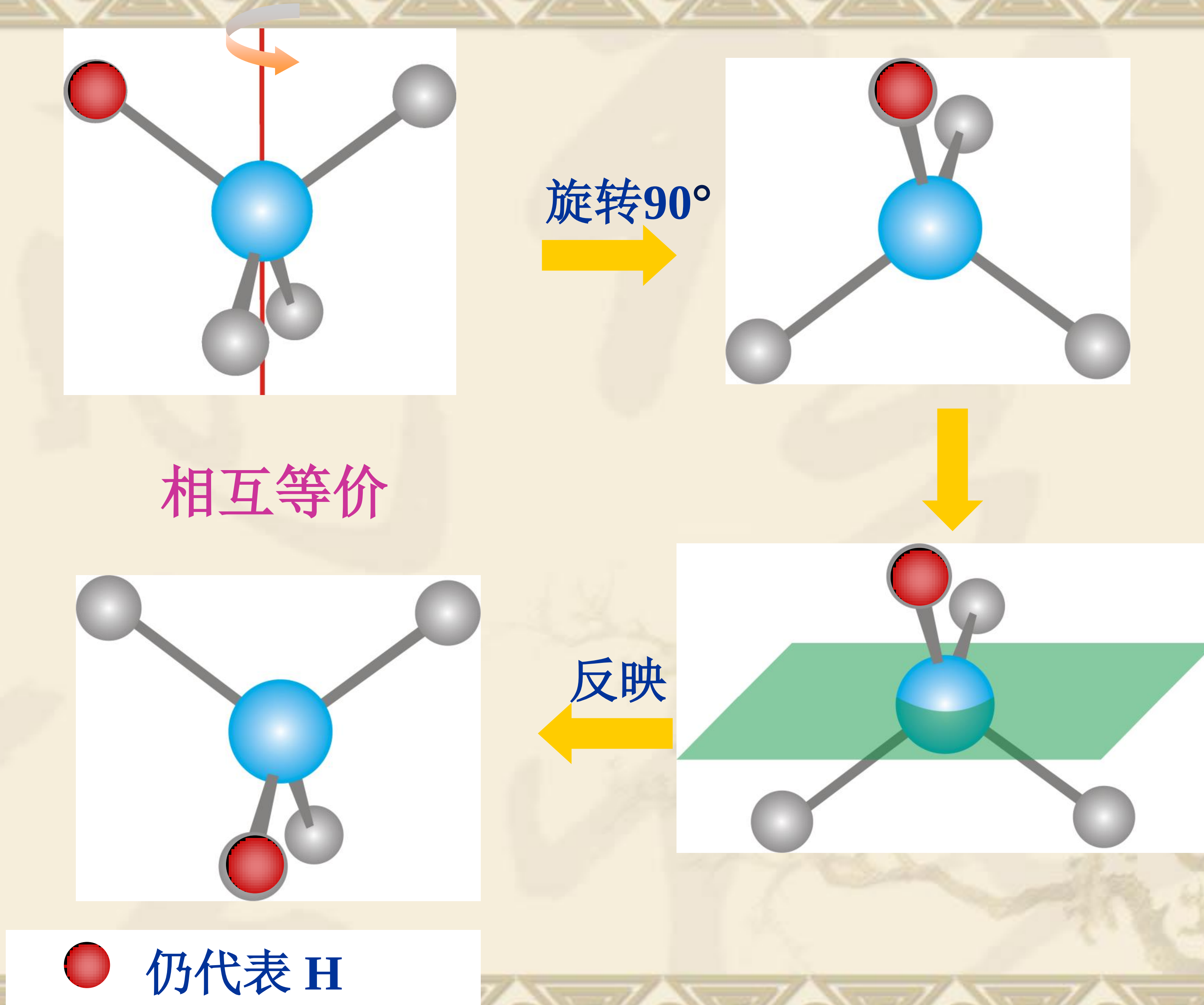
用群论语言表示： $S_4 \subset C_4 \otimes C_s$.

S_n轴：当n为4的整数倍时

记n=4k，S_{4k}轴是一个独立的对称元素，$\hat{S}_{4k}$是生成元，由它产生4k个操作，这些操作也可由$\hat{C}_{4k}$和 $\hat{\sigma}_h$ 共同生成，但是由$\hat{S}_{4k}$生成的对称操作比由$\hat{C}_{4k}$和 $\hat{\sigma}_h$ 共同生成的对称操作少。

用群论语言表示：$I_{4k} \subset C_{4k} \otimes C_s$

CH_4的四重象转轴S_4及旋转反映操作



S_4和I_4的关系

$$\hat{S}_4^1=\hat{\sigma}_h\hat{C}_4^1 \quad \hat{S}_4^2=\hat{C}_4^2 \quad \hat{S}_4^3=\hat{\sigma}_h\hat{C}_4^3 \quad \hat{S}_4^4=\hat{E}$$

$$\hat{I}_4^1=\hat{i}\hat{C}_4^1 \quad \hat{I}_4^2=\hat{C}_4^2 \quad \hat{I}_4^3=\hat{i}\hat{C}_4^3 \quad \hat{I}_4^4=\hat{E}$$

前已证得： $\hat{i}\hat{C}_2^1=\hat{\sigma}_h$，由此得：

$$\hat{I}_4^1=\hat{i}\hat{C}_4^1=\underline{\hat{i}\hat{C}_4^2}\hat{C}_4^2\hat{C}_4^1=\hat{\sigma}_h\hat{C}_4^3=\hat{S}_4^3$$

$$\hat{I}_4^3=\hat{I}_4^1\hat{I}_4^2=\underline{\hat{i}\hat{C}_4^2}\hat{C}_4^1=\hat{\sigma}_h\hat{C}_4^1=\hat{S}_4^1$$

对称元素S_4和I_4包含的对称操作完全相同，两者等价。进一步可证S_{4k}和I_{4k}等价。

前已用群论语言表示出：

$$I_{2k+1} = C_{2k+1} \otimes C_i$$
$$I_{4k+2} = C_{2k+1} \otimes C_s$$
$$S_{2k+1} = C_{2k+1} \otimes C_s$$
$$S_{4k+2} = C_{2k+1} \otimes C_i$$

I_{4k+2}和S_{2k+1}包含的对称操作完全相同，两者等价。

I_{2k+1}和S_{4k+2}包含的对称操作完全相同，两者等价。

讨论实际图形的对称性时，I_n 与 S_n中只选其一。一般惯例，讨论分子点群时，用象转轴S_n，而在讨论晶体对称性时选用反轴 I_n 。

小　结

1. 分子的所有对称操作都由旋转和反演（映）组合而成，这些操作至少保持分子的质心不动，因而称为点操作。

2. 建立坐标系后，原点保持不动，所有点操作相当于一类坐标变换，可用矩阵表示；点操作和其表示矩阵是一一对应的，可用表示矩阵代替操作进行推导和计算。

3. 点操作都是等距操作，其表示矩阵是正交阵，它的行列式只能是±1：+1为第一类操作，总可看作是一个旋转操作；–1为第二类操作，总可看作是一个旋转操作和一个反演（映）操作的乘积。