分子点群基础

Du Jiajie

群

G是一集合，对于其中元素规定了运算规则，称为乘法，若满足下面条件，则集合G就构成一个**群**:

1. 封闭性：$\forall A \in G, \forall B \in G$，有 $AB \in G$。
2. 结合律：$\forall A \in G, \forall B \in G, \forall C \in G$，满足 $(AB)C = A(BC)$。
3. 单位元：$\exists! E \in G$，对于 $\forall A \in G$ 满足 $A = AE = EA$。
4. 逆元：$\forall A \in G$，$\exists! A^{-1} \in G$，使得 $AA^{-1} = A^{-1}A = E$，称 A^{-1} 为 A 的逆元。

群的**阶**：群中元素的个数。

子群：如果G是群，对于$H \subset G$，H也是群，那么H是G的子群。

Abel群：如果G是群，$\forall A \in G, \forall B \in G$，有$AB = BA$，那么$G$是Abel群。

群的乘法表：列操作乘以行操作，根据**重排定理**，每一行不存在重复元素。

> 群的**重排定理**：群$G = \{E, A_1, A_2, \cdots\}$，对$\forall A_i \in G$，则集合$A_i G = \{A_i E, A_i A_1, A_i A_2, \cdots\} = G$.
>
> Proof:
>
> $\forall A_i A_k \in A_i G$，因为$A_i \in G, A_k \in G$，得$A_i A_k \in G$。即$A_i G \subset G$.
>
> 又$\forall A_k \in G$，由逆元存在性和乘法封闭性，$A_i^{-1} A_k \in G$，那么$A_i A_i^{-1} A_k = A_k \in A_i G$，即$G \subset A_i G$.
>
> $A_i G$与G互为子集，于是$G = A_i G$.
>
> Q.E.D.

群的**直积**：对于某个群的两个子群$G = \{E, g_1, g_2, \cdots\}, H = \{E, h_1, h_2, \cdots\}$，满足$G \cap H = \{E\}$，且$\forall g_i \in G, \forall h_j \in H$满足$g_i h_j = h_j g_i$，那么这两个群元素两两相乘构成的集合仍然为群，称为群的直积$G \otimes H = \{E, g_1, g_2, \cdots, h_1, h_2, \cdots, g_1 h_1, g_1 h_2, \cdots, g_i h_j, \cdots\}$.

对称操作和对称元素

操作：使分子的几何图形（原子核骨架的空间几何图形）发生位移，或使图形各点（原子核的位置）发生置换，而不改变原子间的相对距离。

对称操作：每一次操作都能产生一个和原来图形等价的图形，经过一次或连续几次操作能使图形复原。

对称元素：对分子几何图形施行对称操作时所依赖的几何要素（点、线、面及其组合）。

恒等操作（$\hat{E}$）和恒等元素（E）

对分子施行恒等操作后，分子保持不动，即分子中各原子的位置及其轨道方位完全不变，所有分子都具有。

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{pmatrix}$$

旋转操作（$\hat{C}_n$）与旋转轴（C_n）

以z轴为旋转轴，变换矩阵为

$$\hat{C}_n^k(z) = \begin{pmatrix} \cos\frac{2k\pi}{n} & -\sin\frac{2k\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2k\pi}{n} & \cos\frac{2k\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

特别地

$$\hat{C}_n^k \hat{C}_n^{n-k} = \hat{E}$$

反演操作（$\hat{i}$）与对称中心（i）

$$\hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

特别地

$$\hat{i}^n = \begin{cases} \hat{i}, & n \text{ is odd} \\ \hat{E}, & n \text{ is even} \end{cases}$$

反映操作（$\hat{\sigma}$）和镜面（σ）

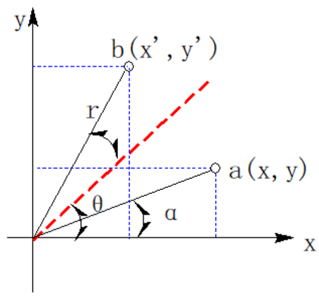
xy面上的镜面

$$\hat{\sigma}_{xy} = \begin{pmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{pmatrix}$$

同样

$$\hat{\sigma}^n = \begin{cases} \hat{\sigma}, & n \text{ is odd} \\ \hat{E}, & n \text{ is even} \end{cases}$$

对于不与坐标轴共面的镜面，如与x轴夹角为θ的镜面



首先其原始坐标为

$$\begin{cases} x = r\cos\alpha \\ y = r\sin\alpha \end{cases}$$

经过坐标变换有

$$\begin{cases} x' = r\cos(2\theta-\alpha) = r(\cos 2\theta\cos\alpha + \sin 2\theta\sin\alpha) = x\cos 2\theta + y\sin 2\theta \\ y' = r\sin(2\theta-\alpha) = r(\sin 2\theta\cos\alpha - \cos 2\theta\sin\alpha) = x\sin 2\theta - y\cos 2\theta \end{cases}$$

此时变换矩阵为

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

对称面垂直主轴记作σ_{h}，对称面通过主轴记作σ_{v}，对称面通过主轴并且平分垂直于主轴的二重轴夹角记作σ_{d}。

一切σ_{d}都是σ_{v}。

旋转反映（$\hat{S}_n$）与象转轴（S_n）

$$\hat{S}_n^1 = \hat{\sigma}_{\mathrm{h}}\hat{C}_n^1$$

S_n的性质：

- 当n为奇数，C_n和σ_{h}独立存在。且存在$2n$个操作$\{\hat{S}_n^1, \cdots, \hat{S}_n^{2n}\}$

  首先，C_n与σ_{h}是可交换的（易证，请自己证明，我就不敲了😁）

  如果进行n次操作，可以得到σ_{h}独立存在

  $$\hat{S}_n^n = \hat{\sigma}_{\mathrm{h}}^n\hat{C}_n^n = \hat{\sigma}_{\mathrm{h}}$$

  记奇数$n = 2k+1$，进行$2m$次操作（$m = 1, \cdots, 2k+1$）

$$\hat{S}_{2k+1}^{2m} = \hat{\sigma_\mathrm{h}}^{2m} \hat{C}_{2k+1}^{2m} = \hat{C}_{2k+1}^{2m} = \begin{cases} \hat{C}_n^{2m} & 2m < n \\ \hat{C}_n^{2m-n} & 2m > n \end{cases}$$

包含了C_n轴的全部操作，因而C_n独立存在。

也就是$S_{2k+1} = C_{2k+1} \otimes C_s = C_{(2k+1)h}$.

- 当n为偶数但不是4的倍数，C_n和σ_h不独立存在。$C_{\frac{n}{2}}$与S_n重合。且存在n个操作$\{\hat{S}_n^1, \cdots, \hat{S}_n^n\}$

  记偶数$n = 2k$，若连续进行奇数$2m+1$次操作

$$\hat{S}_{2k}^{2m+1} = \hat{\sigma_\mathrm{h}}^{2m+1} \hat{C}_{2k}^{2m+1} = \hat{\sigma_\mathrm{h}} \hat{C}_{2k}^{2m+1}$$

  因为n不是4的倍数，因而$k = n/2$为奇数，当$2m+1 = k$时

$$\hat{S}_{2k}^k = \hat{\sigma_\mathrm{h}}^k \hat{C}_{2k}^k = \hat{\sigma_\mathrm{h}} \hat{C}_2^1 = \hat{i}$$

  因而i独立存在。

  若进行偶数$2m$次操作（$m = 1, \cdots, n/2$）

$$\hat{S}_{2k}^{2m} = \hat{\sigma_\mathrm{h}}^{2m} \hat{C}_{2k}^{2m} = \hat{C}_{\frac{n}{2}}^k$$

  包含了$C_{\frac{n}{2}}$的全部操作。

  也就是$S_{4k+2} = C_{2k+1} \otimes C_i = C_{(2k+1)i}$.

- **当n为4的倍数，S_n是一个独立的对称元素**，C_n和σ_h不独立存在。$C_{\frac{n}{2}}$与S_n重合。也就是$S_{4k} \subset C_{4k} \otimes C_s$

  之所以i不独立存在，进行奇数次操作不能产生$\hat{C}_2^1$。

旋转反演（$\hat{I}_n$）与反轴（I_n）

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

I_n的性质：

- 当n为奇数，C_n和i独立存在。且存在$2n$个操作$\{\hat{I}_n^1, \cdots, \hat{I}_n^{2n}\}$

  首先，C_n与i是可交换的（易证，请自己证明，我就不敲了😁）

  如果进行n次操作，可以得到i独立存在

$$\hat{I}_n^n = \hat{i}^n \hat{C}_n^n = \hat{i}$$

记奇数$n=2k+1$，进行$2m$次操作（$m=1,\cdots,2k+1$）

$$\hat{I}_{2k+1}^{2m}=\hat{i}^{2m}\hat{C}_{2k+1}^{2m}=\hat{C}_{2k+1}^{2m}=\begin{cases}\hat{C}_n^{2m} & 2m<n\\ C_n^{2m-n} & 2m>n\end{cases}$$

包含了C_n轴的全部操作，因而C_n独立存在。

也就是$I_{2k+1}=C_{2k+1}\otimes C_i=C_{(2k+1)i}$.

- 当n为偶数但不是4的倍数，C_n和i不独立存在。$C_{\frac{n}{2}}$与I_n重合。且存在n个操作$\{\hat{I}_n^1,\cdots,\hat{I}_n^n\}$

  记偶数$n=2k$，若连续进行奇数$2m+1$次操作

$$\hat{I}_{2k}^{2m+1}=\hat{i}^{2m+1}\hat{C}_{2k}^{2m+1}=\hat{i}\hat{C}_{2k}^{2m+1}$$

  因为n不是4的倍数，因而$k=n/2$为奇数，当$2m+1=k$时

$$\hat{I}_{2k}^{k}=\hat{i}^k\hat{C}_{2k}^k=\hat{i}\hat{C}_2^1=\hat{\sigma_{\mathrm{h}}}$$

  因而σ_{h}独立存在。

  若进行偶数$2m$次操作（$m=1,\cdots,n/2$）

$$\hat{I}_{2k}^{2m}=\hat{i}^{2m}\hat{C}_{2k}^{2m}=\hat{C}_{\frac{n}{2}}^{k}$$

  包含了$C_{\frac{n}{2}}$的全部操作。

  也就是$I_{4k+2}=C_{2k+1}\otimes C_s=C_{(2k+1)h}$.

- 当n为4的倍数，S_n是一个独立的对称元素，C_n和σ_{h}不独立存在。$C_{\frac{n}{2}}$与S_n重合。

  之所以i不独立存在，进行奇数次操作不能产生$\hat{C}_2^1$。

  也就是$I_{4k}\subset C_{4k}\otimes C_i$.

S_{4k}与I_{4k}的等价性

$$I_{4k}^1=iC_{4k}^1=iEC_{4k}^1=iC_{4k}^{2k}C_{4k}^{2k}C_{4k}^1=iC_2^1C_{4k}^{2k}C_{4k}^1=\sigma_{\mathrm{h}}C_{4k}^{2k+1}=S_{4k}^{2k+1}$$
$$S_{4k}^1=\sigma_{\mathrm{h}}C_{4k}^1=\sigma_{\mathrm{h}}EC_{4k}^1=\sigma_{\mathrm{h}}C_{4k}^{2k}C_{4k}^{2k}C_{4k}^1=\sigma_{\mathrm{h}}C_2^1C_{4k}^{2k}C_{4k}^1=iC_{4k}^{2k+1}=I_{4k}^{2k+1}$$

类似可推的S_{4k}与I_{4k}的等价性。

此外$I_{4k+2}=C_{2k+1}\otimes C_s=C_{(2k+1)h}$，$S_{2k+1}=C_{2k+1}\otimes C_s=C_{(2k+1)h}$，因而$I_{4k+2}$和$S_{2k+1}$两者完全等价。

$I_{2k+1}=C_{2k+1}\otimes C_i=C_{(2k+1)i}$，$S_{4k+2}=C_{2k+1}\otimes C_i=C_{(2k+1)i}$，因而$I_{2k+1}$和$S_{4k+2}$两者完全等价。

对称群的判断

略

偶极矩与手性