场论中对称性原理的化学应用

赵学庄 著

科学出版社

场论中对称性原理的化学应用

赵 学 庄 著

科 学 出 版 社

1 9 8 6

内 容 简 介

本书是利用量子场论中的对称性原理讨论化学中有关课题的专著．全书共十章．前四章介绍点称及其守恒原理、过程算符、轨道和成键．第五章主要讨论热化学反应，在点称守恒原理的基础上进一步探讨轨道对称性守恒原理的理论实质．第六至第十章介绍分子局域场、光谱跃迁过程和光化学反应、反应反演变换及有关对称性、催化反应、空间称及其守恒原理，概括了与光谱跃迁过程有关的对称性选择定则，并对具有空间群对称性的体系及其有关守恒规则进行了一些探讨．

本书可供高等学校化学系和物理系的高年级学生、研究生、教师及有关科技人员参考．

场论中对称性原理的
化学应用
赵 学 庄 著
责任编辑 白明珠
科学出版社 出 版
北京朝阳门内大街 137 号
中国科学院印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

1986 年 12 月第 一 版　开本：787×1092　1/32
1986 年 12 月第一次印刷　印张：6 3/8
印数：0001— 3,350　字数：141,000

统一书号：13031・3339
本社书号：4382・13—4

定价：1.75 元

序

在丰富多彩的自然界中，存在着许许多多描述不变量的守恒规律，在这些守恒规律的背后往往蕴藏着某种对称性．自然界中的不变量是如此之多，自然界的对称性也极其丰富．似乎自然界是在追求那由对称性构成的和谐的美．在量子场论研究中存在一个十分重要的有关对称性的原理——Noether原理．这一原理揭示了对称性和不变量之间的内在联系．

在化学领域中，这种情况也广泛地存在着．人们很早就发现了晶体外观上的对称性．随着认识向微观世界的发展，晶体结构和分子结构内部蕴藏着的对称性也逐渐被人们所揭示，并且应用群论这一工具对于这些对称性问题进行了十分卓越而又完美的描述．同时点群和空间群的数学和化学都得到重大的发展．然而，直到 Woodward 和 Hoffmann 成功地提出轨道对称性守恒原理以前，化学领域中的对称性课题一般还只限于对静态结构的描写，而对于化学领域中动态得对称性描述却注意得不够．由于静态不涉及过程，因此对过程是“允许的”或“禁阻的”制约条件——守恒规律也就注意得比较少．也就是说，没有能够把对称性与守恒性明确地联系起来． Woodward 和 Hoffmann 的重大成就之一正是在化学的动态领域内进行了对称性的分析．并且把对称性与守恒性联系起来．在这以后 Hoffmann 教授在这一领域又作了大量卓有成效的工作，从而获得了 1981 年诺贝尔化学奖．他们的重大成就受到各国化学界的广泛重视．

然而，应该指出，尽管 Woodward 和 Hoffmann 的工作，

正确地阐述了对称性与守恒性二者的同一性方面，而对于对称性与守恒性的差异性方面并未明确阐述，没有清晰地区分出对称性与守恒性这两个密切相关但并不相同的重要概念之间的差异．此外，在他们的工作中，对于σ迁移反应的对称性的描述也是不完善的，对此需要在点群以外的基础上才可能揭示其真实的对称性．尽管如此，Woodward 和 Hoffmann 的成就仍为所有的化学家所称颂，并已载入化学史册．

针对上述不足之处，近年来作者在许多老一辈专家和同志们的关怀和帮助下(并得到科学院基金资助)，尝试将量子场论中广泛应用的 Noether 原理引到化学领域中，用来讨论有关对称性的动态课题，并得到一些可喜的成果．利用量子场论中常用的这一对称性原理分析了具有点群对称性的体系，找到了相应的守恒量——点称，从而得到了点称守恒原理．这一原理不仅概括了 Woodward 和 Hoffmann 所提出的轨道对称性守恒原理中有关的内容，同时也概括了光谱跃迁过程中有关对称性的跃迁规则．当我们进一步分析σ迁移反应的规律时，又发现了一种新的对称性——反应反演联合点称变换的对称性，从而比较满意地解决了σ迁移反应有关对称性的分析．此外，我们还对于具有空间群对称性的体系及其有关的守恒量进行探讨．在对有关对称性和守恒量进行较全面分析的基础上，对化学领域中一些重要的动态课题进行了应用性的分析．这些课题包括化学反应(热的和光的、催化的和非催化的)和光谱跃迁（吸收的和发射的）等过程．本书是作者这方面的科研成果的汇集．由于时间仓促和水平所限，错误和不当之处在所难免，请读者予以指正．

在此，我要向曾指导和帮助本工作的北京大学的徐光宪、唐有祺、孙承谔教授，吉林大学的唐敖庆、蔡镏生、江元生、孙家钟教授，南开大学的高振衡、陈荣悌教授，北京师范大学

的刘若庄教授和美国波士顿学院的潘毓刚教授等致以谢意，同时还要向为本书出版付出辛勤劳动的科学出版社白明珠同志表示感谢.

赵学庄

1984年1月

目　　录

第一章 绪 论

显然，在自然界中存在这样一些物理的可观察量，不论体系发生怎样的变化或承受何种相互作用，它们的值都不发生变化．体系的能量和动量就是这种守恒量(也称为不变量)的例子．

研究体系对称性的适当工具是群论的方法．体系的对称性质可以用自同构群来描写．点群和空间群是这种群的熟知的例子．

对称性和守恒量是两个十分重要的概念． 从表面上看，它们之间似乎是不相干的，而实质上它们是相互依存的．在场论中，这两个概念之间的依存关系可以归结为一个有意义的原理——Noether 原理[70,75]：如果一个体系在某一幺正变换群作用下保持不变，那么由这种对称性将导致该体系的某一力学可观察量的守恒．如果此可观察量保持不变，相应的过程是允许的．否则，过程是禁阻的．

显然，按 Noether 原理，可以由一种对称变换引导出一个守恒定律和相应的不变量． 表 1.1 中表示出一些重要的对称性质及其相关的不变量．

对称性与不变量之间能够建立起一一对应的关系．应该注意，对称性是因、不变量是果．一种对称性引导出一种不变量．一种不变量来源于一种对称性．一种物理的可观察量的守恒取决于相应对称性的存在．若该对称性消失，相关的可观察量不再保持恒定．例如，按照中微子二分量理论[62]，由于中微子包含某种内禀的手征性，空间倒反的对称性不再成立，

表 1.1 某些对称性和相关的不变量

对称性	不变量
时间均匀性	能量 (E)
空间均匀性	动量 ($\mathbf{M}$)
空间各向同性	角动量 ($\mathbf{J}$)，自旋角动量 ($\mathbf{S}$) 与轨道角动量 ($\mathbf{L}$) 之和
规范不变性	电荷 (q)
同位旋空间各向同性	同位旋 (I)
空间倒反(P)不变性	宇称 ($\tilde{p}$)
电荷共轭(C)不变性	荷称 (c)
时间反演(T)不变性	

* 时间反演不是幺正变换而是反幺正变换，故不存在相应的不变量.

宇称守恒定律被破坏. 另一个例证是，若外加一定的电磁场破坏了空间的各向同性(对称性)，于是角动量(相关的可观察量)可以变化.

近年来，作者进行了 Noether 原理在化学中应用的研究[21-23,25-33,35]，找到了有关对称性和相应的不变量. 分析了具有点群(参见本书第二章至第七章及第九章)、空间群(参见本书第十章)以及所谓反应反演联合点称变换群(参见本书第八章和第九章) 对称性的体系. 可以看到化学反应的对称性选择定则——Woodward-Hoffmann 规则[84,85]以及光谱跃迁等过程的选择定则都可以作为我们结果的一种特殊情况出现. 本书是这些结果较详细的综合论述. 通过本书的讨论，总结、归纳和揭示了化学领域中的一些对称性和相关的不变量，这些结果可汇集于表 1.2 中.

在表 1.2 中我们引入了一些新的名词术语，如点称、轴称、镜称、空间称、波称、螺轴称、滑镜称以及反应反演等，关于它们的含意我们将在本书以后各章中陆续介绍.

附带指出，关于轨道对称性守恒原理的理论探讨，国内外

表 1.2　化学领域中某些对称性和相关不变量

对　称　性	不　变　量
点对称变换（G）不变性	点称（$\tilde{g}^*$）
空间倒反（P）不变性	宇称（$\tilde{p}$）
转动 $2\pi\frac{n'}{n}$ 角（$C_n^{n'}$）不变性	轴称（$\tilde{c}^*$）
镜面反射（M）不变性	镜称（$\tilde{m}$）
反应反演联合点称变换（RG）不变性	反应反演联合点称（$\tilde{r}_g$）
RP 变换不变性	反应反演联合宇称（$\tilde{r}_p$）
RC_2 变换不变性	反应反演联合轴称（$\tilde{r}_c$）
RM 变换不变性	反应反演联合镜称（$\tilde{r}_m$）
空间对称变换不变性	空间称
周期平移［$T(na)$］不变性	波称 $\tilde{\tau}^*(na)$
螺旋位移［$C(n_q^p)$］不变性	螺轴称 $\tilde{c}^*(n_q^p)$
滑移反映 $\left[M\left(\frac{a}{2}\right)\right]$ 不变性	滑镜称 $\tilde{m}\left(\frac{a}{2}\right)$

有不少学者作了重要的贡献．对此，我们在本书中将不作介绍，有兴趣的读者可以参考有关资料[4,7,12,37,61,66,72,76,87,88]．本书将主要讨论我们自己的工作，这些工作自有其特色．愿我们的工作能与这方面他人的工作互相补充和促进，为进一步发展本领域的成果作出贡献．

第二章　点称及其守恒原理

与化学反应相关的主要变化是电子态的转变．电子是一种基本粒子，在化学反应体系中粒子间的相互作用是电磁相互作用．因此有关化学反应的问题，从原则上讲，应该能够按照量子场论的方法进行分析．因为这种方法曾成功地被用来研究基本粒子体系的电磁相互作用．

必须注意，在一个化学反应的体系中，电子运动应该被由原子核或原子实所形成的外场所制约．虽然在这种外场中往往包含某些点群的对称性或准对称性（或者说，不完善的点群对称性），但是自由空间的各向同性则被破坏．依赖于空间各向同性的对称性——亦即相应于三维旋转群的对称性——的角动量守恒原理将消失，而相应的选择定则不能被建立．包含在一化学反应体系中的电子运动的选择定则必须建立在该体系所属的点群及其相应的不变量（我们称之为点称）的基础上，也就是说，应该用点称守恒原理取代角动量守恒原理来制约化学反应过程．

在本章中将按照量子场论的方法来分析不同的点称，然后再讨论相应的守恒原理．

§2.1　轴称[23,27,31]

相应于点群所包含的点对称变换的基本算符有空间倒反算符 $\hat{P}$，反射映像算符 $\hat{M}$ 与旋转变换算符 $\hat{C}_n^{n'}$．所有这些算符都是 Hilbert 空间中的幺正算符，我们统称为点称算符．算符 $\hat{P}$ 在场论中常被称为宇称算符．其本征值被称为宇称 $\tilde{p}$，

所以宇称可视为一种特殊的点称. 算符 $\hat{M}$ 和 $\hat{C}_n^{n'}$, 我们分别称为镜称算符和轴称算符. 它们的本征值则分别被称为镜称 $\tilde{m}$ 和轴称 $\tilde{c}_n^{n'*}$. 而一般性点对称变换 G 的算符 $\hat{G}$, 其本征值称为点称 $\tilde{g}$. 相应的变换和算符即分别称为点称变换和点称算符. 本节中将研究有关轴称的问题.

场算符 $\hat{\phi}(\mathbf{r}, t)$ 在点称变换 G 作用下的变换规律可表示为

$$\hat{G}\hat{\phi}(\mathbf{r}, t)\hat{G}^{-1} = \tilde{g}_0\hat{\phi}(G^{-1}\mathbf{r}, t) \tag{2-1}$$

其中 $\hat{G}$ 为点称变换 G 在 Hilbert 空间中的相应算符. $\mathbf{r}$ 为空间矢量坐标, t 为时间坐标, $\tilde{g}_0$ 为相应于 G 的内禀点称. 若将场算符 $\hat{\phi}(\mathbf{r}, t)$ 按球面波展开,则得

$$\begin{aligned}\hat{\phi}(\mathbf{r}, t) = \sum_{klm} [\hat{a}_{klm} Z_l(kr) Y_l^m(\theta, \phi) \\ + \hat{a}_{klm}^{+} Z_l^*(kr) Y_l^{m*}(\theta, \phi)]\end{aligned} \tag{2-2}$$

其中 r, θ, ϕ 为球坐标, $Y_l^m(\theta, \phi)$ 和 $Z_l(kr)$ 分别为球谐函数和球 Bessel 函数, $Y_l^{m*}(\theta, \phi)$ 和 $Z_l^*(kr)$ 分别为 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 和 $Z_l(kr)$ 的Hermite 共轭函数. (2-2) 式中展开系数 $\hat{a}_{klm}$ 及其伴随量 $\hat{a}_{klm}^{+}$ 分别为具有波矢 k, 角量子数 l 和磁量子数 m 的粒子的湮灭算符和产生算符.

注意: 在任意点称变换下, $Z_l(kr)$ 和 $Z_l^*(kr)$ 是不变的,但是 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 和 $Y_l^{m*}(\theta, \phi)$ 则可以改变. 倘若 G 是相应于绕 z 轴旋转角为 $2\pi n'/n$ 弧度 ($n' = 0, 1, 2, \cdots, n-1$) 的变换 $C_{nz}^{n'}$. 在这种变换下, $Y_l^m(\theta, \phi)$ 和 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 的变换规则为

$$Y_l^m(\theta, \phi) \xrightarrow{C_n^{n'}} \omega^{mn'} Y_l^m(\theta, \phi) \tag{2-3a}$$

$$Y_l^{m*}(\theta, \phi) \xrightarrow{C_n^{n'}} \omega^{*mn'} Y_l^{m*}(\theta, \phi) \tag{2-3b}$$

其中

$$\omega = \exp(-i2\pi/n) \tag{2-4a}$$

$$\omega^* = \exp(+i2\pi/n) \tag{2-4b}$$

显然

$$\omega^{*n} = \omega^n = 1 \tag{2-5}$$

利用(2-1)至(2-3)式,并置

$$\hat{G} = \hat{C}_{nz}^{n'} \tag{2-6a}$$

$$\tilde{g}_0 = \tilde{c}_0 \tag{2-6b}$$

我们可以得到

$$\begin{aligned}\sum_{klm} &[\hat{C}_{nz}^{n'}\hat{a}\hat{C}_{nz}^{n'-1}Z_l(kr)Y_l^m(\theta,\phi) \\ &+ \hat{C}_{nz}^{n'}\hat{a}^+\hat{C}_{nz}^{n'-1}Z_l^*(kr)Y_l^{m*}(\theta,\phi)] \\ &= \tilde{c}_0\sum_{klm}[\omega^{mn'}\hat{a}Z_l(kr)Y_l^m(\theta,\phi) \\ &+ \omega^{*mn'}\hat{a}^+Z_l^*(kr)Y_l^{m*}(\theta,\phi)]\end{aligned} \tag{2-7}$$

其中 $\tilde{c}_0$ 为相应于轴称变换 $C_{nz}^{n'}$ 的内禀轴称. 在(2-7)式中 $\hat{a}$ 与 $\hat{a}^+$ 的下标被省略,比较(2-7)式两侧,我们得到

$$\hat{C}_{nz}^{n'}\hat{a}^+\hat{C}_{nz}^{n'-1} = \tilde{c}_0\omega^{*mn'}\hat{a}^+ \tag{2-8a}$$

$$\hat{C}_{nz}^{n'}\hat{a}\hat{C}_{nz}^{n'-1} = \tilde{c}_0\omega^{mn'}\hat{a} \tag{2-8b}$$

若存在粒子的自旋时,在 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 的下标中必须包含自旋的量子数在内, 在此我们暂不考虑. 有关自旋的情况可参阅本书第七章 (§7.4).

按照粒子数表示, 单粒子态泛函可以表示为

$$\Phi = \hat{a}^+\Phi_0 \tag{2-9}$$

其中 Φ_0 为真空态泛函,应用(2-8)和 (2-9) 式,并考虑到真空态泛函 Φ_0 在任意点称变换算符作用下的不变性,显然可得

$$\begin{aligned}\hat{C}_{nz}^{n'}\Phi &= \hat{C}_{nz}^{n'}\hat{a}^+\hat{C}_{nz}^{n'-1}\Phi_0 \\ &= \tilde{c}_0\omega^{*mn'}\hat{a}^+\Phi_0 \\ &= \tilde{c}_0\omega^{*mn'}\Phi\end{aligned} \tag{2-10}$$

$\hat{C}_{nz}^{n'}$ 的本征值,轴称(更详尽地可称为 n' 次 n 重轴称)为

$$\hat{c}_{nz}^{n'*} = \hat{c}_0\omega^{*mn'} \qquad (2\text{-}11)$$

因此，具有相同 m（模 n/α）值的状态的线性组合都是相应于 $\hat{C}_{nz}^{n'}$ 的轴称本征态．在此 α 为 n 和 n' 的最大公约数．

现在我们来分析几种特殊类型的轴称．有理由认为，对于化学问题来说，通常可以不考虑内禀点称（参见 §2.3）．因此，在下面的讨论中暂时略去内禀点称．

(1) $n = 1$． 此点群仅包含一个恒等元素 E．因为 $\omega = \omega^* = \exp(\pm 2\pi i) = 1$．相应的轴称 $\tilde{c}^* = \tilde{c} = 1$．赋予符号 $\tilde{\varepsilon}$．其值恒为 1．

(2) $n = 2$． 相应的点群 $\{C_2^0, C_2^1\}$ 包含两个元素，其中 $C_2^0 = E$（恒等变换），我们不予考虑．关于元素 $C_2' = C_2$，因为在此 $\omega = \omega^* = \exp(\pm \pi i) = (-1)$，故其相应的轴称 $\tilde{c}_2^* = \tilde{c}_2 = (-1)^m$．因此凡具有相同的 m 奇偶性的状态的线性组合均可以成为算符 $\hat{C}_2$ 的本征态．例如，$m = 0$ 的 p_z 态的轴称 $\tilde{c}_2$ 应为 $+1$，它是算符 $\hat{C}_2$ 的一个对称的本征态．至于 p_x 或 p_y 态，它们都是由具有不同 m 值但有相同 m 奇偶性的状态的线性组合所构成（由 p_{+1} 和 p_{-1} 态线性组合为 p_x 和 p_y 态）．其轴称 $\tilde{c}_2$ 皆为 -1，它是 $\hat{C}_2$ 的一个反对称本征态．

(3) $n = \infty$． 体系具有圆柱形的对称性，C_n 点群转化为 C_∞ 连续群，其本征态具有确定的 m 值，即具有确定的角动量（分量）．

(4) $n =$ 任意正整数． 相应的点群为 $\{C_n^0, C_n^1, C_n^2, \cdots, C_n^{n-1}\}$，包含 n 个元素．其中恒等元素为 $C_n^0 = E$．ω 和 ω^* 可以用(2-4)式来表示．相应于这 n 个对称变换（点群元素）的算符存在 n 个不同的本征值，$\tilde{c}_{nz}^{n'*} = \omega^{*mn'}$．对于相同 m（模 n）值的状态，其各轴称本征值示于表 2.1 中．

由表 2.1 可见，与点群 C_n 相关的不同本征态所有的轴称本征值 $\tilde{c}_n^{n'*}$ 是绝对值为 1 的位相因子．轴称值与点群 C_n

表 2.1　点群 C_n 的轴称本征值

m (模 n)	$\tilde{\varepsilon}=\tilde{c}_n^{0*}$	$\tilde{c}_n^{1*}$	$\tilde{c}_n^{2*}$	$\tilde{c}_n^{3*}$	$\cdots$	$\tilde{c}_n^{n-1*}$
0	1	1	1	1	$\cdots$	1
1	1	ω^*	ω^{*2}	ω^{*3}	$\cdots$	$\omega^{*(n-1)}=\omega$
2	1	ω^{*2}	ω^{*4}	ω^{*6}	$\cdots$	ω^2
3	1	ω^{*3}	ω^{*6}	ω^{*9}	$\cdots$	ω^3
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\cdots$	$\vdots$
n	1	$\omega^{*(n-1)}=\omega$	ω^2	ω^3		$\omega^{n-1}=\omega^*$

的特征标一致．具有固定m（模 n）值的本征态属于点群 C_n 的某一个一维不可约表示．事实上，与点群G相关的本征态，即点群G中所有对称变换 $G_j(j=1,2,\cdots,n)$ 的算符 $\hat{G}_j$ 的共同本征态，总是属于点群G的某个一维不可约表示．相应的本征值（点称）与相应的特征标一致．至于点群G的多维不可约表示，相应的状态不能表示为点群G中所有对称变换的相应算符 $\hat{G}_j$ 的共同本征态．在这种情况下，引用点群G的子群往往是必要的．

§2.2　宇称和镜称[23,27,31]

宇称是在量子场论中唯一被讨论过的点称．如果我们将场算符 $\hat{\phi}(\mathbf{r},t)$ 依球面波展开［(2-2)式］，并且注意到在宇称变换（P）下，球谐函数的变化如下：

$$Y_l^m(\theta,\phi)\xrightarrow{P}(-1)^lY_l^m(\theta,\phi)\qquad(2\text{-}12\text{a})$$

$$Y_l^{m*}(\theta,\phi)\xrightarrow{P}(-1)^lY_l^{m*}(\theta,\phi)\qquad(2\text{-}12\text{b})$$

利用(2-1)，(2-2)和(2-12)式，并置

$$\hat{G}=\hat{P}\qquad(2\text{-}13\text{a})$$

$$\tilde{g}_0=\tilde{p}_0\qquad(2\text{-}13\text{b})$$

我们可以得到

$$\sum_{klm}[\hat{P}\hat{a}\hat{P}^{-1}Z_l(kr)Y_l^m(\theta,\phi)$$
$$+\hat{P}\hat{a}^+\hat{P}^{-1}Z_l^m(kr)Y_l^{m*}(\theta,\phi)]$$
$$=\tilde{p}_0\sum_{klm}(-1)^l[\hat{a}Z_l(kr)Y_l^m(\theta,\phi)$$
$$+\hat{a}^+Z_l^*(kr)Y_l^{m*}(\theta,\phi)] \tag{2-14}$$

其中 $\tilde{p}_0$ 为内禀宇称，比较(2-14)式两侧，容易得到

$$\hat{P}\hat{a}^+\hat{P}^{-1}=\tilde{p}_0(-1)^l\hat{a}^+ \tag{2-15a}$$
$$\hat{P}\hat{a}\hat{P}^{-1}=\tilde{p}_0(-1)^l\hat{a} \tag{2-15b}$$

对于单粒子态[(2-9)式]，显然，我们能利用(2-15a)式得到

$$\hat{P}\Phi=\hat{P}\hat{a}^+\Phi_0=\tilde{p}_0(-1)^l\Phi \tag{2-16}$$

即得其宇称，可表示为

$$\tilde{p}=\tilde{p}_0(-1)^l \tag{2-17}$$

上述这种论述已为人们所熟知，可以在一般场论的教科书中找到。显然，具有相同 l（模 2）值的状态的线性组合是宇称本征态，例如 ds 杂化状态是宇称本征态，但是 sp 杂化状态则不是宇称本征态。

关于镜称变换（M），也可以用类似的方式进行分析。但是我们还能够利用另外一种更加方便的方法进行分析。显然

$$\hat{M}_z=\hat{P}\hat{C}_{2z}=\hat{C}_{2z}\hat{P} \tag{2-18}$$

这里 $\hat{M}_z$ 为相应于以 z 方向为镜面法线方向的镜称变换算符。因此可得

$$\hat{M}_z\hat{a}^+\hat{M}_z^{-1}=\hat{P}\hat{C}_{2z}\hat{a}^+\hat{C}_{2z}^{-1}\hat{P}^{-1}$$
$$=\tilde{c}_{2z}^*\tilde{p}\hat{a}^+=\tilde{m}_{z0}(-1)^{l+m}\hat{a}^+ \tag{2-19a}$$
$$\hat{M}_z\hat{a}\hat{M}_z^{-1}=\hat{P}\hat{C}_{2z}\hat{a}\hat{C}_{2z}^{-1}\hat{P}^{-1}=\tilde{c}_{2z}\tilde{p}\hat{a}$$
$$=\tilde{m}_{z0}(-1)^{l+m}\hat{a} \tag{2-19b}$$

注意：在此镜称变换对应的镜面法线方向与二重轴称变换对应的对称轴方向相同(取为 z 方向)。对应于 $\hat{M}_z$ 的内禀镜称