对称性原理

(一)

对称图象的群论原理

唐有祺

科学出版社

对称性原理

(一)

对称图象的群论原理

唐有祺

科学出版社

1977

内 容 简 介

对称性所涉及的原子空间分布问题，是化学科学中的一个基本问题．以群论为基础的对称性原理已经成为学习化学和研究化学——特别是结构化学——的一个得力工具．本书分为两册．在本册中先把分子结构和晶体结构抽象成对称图象，然后介绍和应用群论中的概念和方法来分析这样的图象，并揭示其中规律．（本书第二册将论述对称群的表象及其群论原理，并将涉及原子和分子等的电子结构问题．）

对 称 性 原 理

（一）

对称图象的群论原理

唐 有 祺

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

*

1977年 4 月第 一 版　　开本：850×1168　1/32

1977年 4 月第一次印刷　　印张：5

印数：0001—9,750　　字数：128,000

统一书号：13031・495

本社书号：735・13—4

定 价：0.64元

序

对称性概念由来已久．它在化学中也不是什么新鲜事物．只要稍稍回顾一下十九世纪的科学发展史，我们不难指出，化学是一个曾经让原子、分子和原子的空间分布等科学概念在它土地上土生土长过的一个领域．而在化学的发展进程中，对称性和原子在空间中的分布这样两个概念，一直是紧密地结合在一起的，而且对称性概念在这样的结合中也曾不断有所阐发．十九世纪三十年代，群论一经问世，对称性概念不久就开始与它合流．今天，以群论为基础的对称性原理，已经成为学习和研究结构化学理论的一个得力工具．

针对学习和研究结构化学理论的需要，我们可以把对称性原理，大体上分成下列两个组成部分．

第一部分是对称图象及其群论原理．

我们在这里把分子结构和晶体结构看成原子在分子和晶体中的分布，并把它们抽象成对称图象，然后掌握和应用群论中的概念和方法来分析对称图象，并揭示其中的规律性．

第二部分是对称群的表象及其群论原理．

这个部分主要探讨原子、分子和晶体的波函数的对称性质．函数的对称性质指它们在坐标的对称换算中所表现的换算性质．函数在对称群中表现的换算性质可以归属各个表象．阐述对称群表象的原理，也离不开群论．

唐有祺

1974 年国庆节

目　　录

第一章　对称图象概论

第二章　有限图象及其点对称群

第三章　空间群的群论原理

第一章　对称图象概论

分子和晶体都是对称图象. 对称图象是由若干个相等的部分或单元按照一定的方式组成的.

说得确切一些，对称图象是一个能于经过不改变其中任何两点间距离的操作后复原的图象. 这样的操作称为对称操作.

我们知道，旋转、反映和倒反等都是对称操作，而对称操作据以进行的旋转轴、镜面和倒反中心等几何元素，称为对称元素.

当图象经过某一对称操作后，其中每一点将被放在原先为一周围与它相似的相当点所占据的位置上，从而这一操作的效果不显. 在完成一个对称操作的前后，图象中原来在什么地方有些什么，现在还在那个地方有些什么. 这种情况称为复原.

这样，我们就已经交代了对称图象和图象对称性的定义了.

对称图象有一系列重要原理.

我们将首先论证，对称图象可以千变万化，但能使它们复原的对称操作却只有 7 种型式，从而对称操作据以进行的对称元素也只有 7 种型式.

为了揭示这些原理，我们要在 § 1. 中交代重合操作和有关的定理，然后在 § 2. 和 § 3. 中进一步阐述，每一个对称图象的全部对称操作一定具备群的四个基本性质，从而形成一个对称操作群.

我们不难明确，对称图象的原理，实际上反映了对称操作群的群论原理. 为了在 § 5. 中进一步揭示对称图象的原理，我们还要在 § 4. 中交代一下操作的变换和有关的定理.

§ 1. 重合操作和对称操作

从性质来说，对称操作属于重合操作的范畴. 为了说明这一

点，我们首先要交代一下，什么是重合操作。

重合操作是使一个图象与另一个相等的图象，在不改变图象内部任何两点间距离的情况下互相重合的操作。因此，重合操作都是不改变图象中任何两点间距离的操作，而平移、旋转、反映和倒反等都是这样的操作。

两个图象的重合系指它们的各个相当点的重合。而相等图象是指这样的两个图象：一个图象中的每一点可于另一图象中觅得一相当点，而且其中任何两点间的距离等于另一图象中两个相当点间的距离。因此，两个相等图象既可以是两个可以互相叠合的相同图象，也可以是两个象左手和右手那样互为镜象的对映图象。

这样，我们就可以进一步把重合操作分为两大类。第一类重合操作是使两个相同图象叠合的操作，而第二类重合操作是使两个对映图象重合的操作。

根据上面对重合操作的说明，我们可以不难领会，使对称图象复原的对称操作，在型式上不可能越出使两个相等图象重合的重合操作的范围。因此，为了明确对称操作总共有哪些型式，我们只需要弄清楚重合操作总共有哪些型式就可以了。为此，我们需要先准备若干有关操作归并的定理。

1-1. 有关操作归并的定理

(1) 两个旋转的归并定理(Euler 定理)

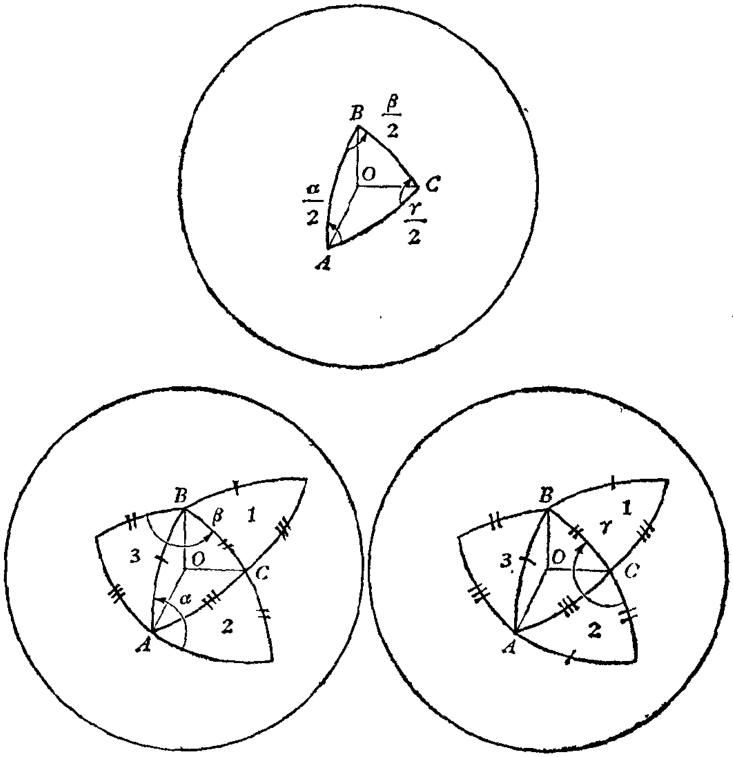
旋转操作 $\boldsymbol{C}(A,\alpha)$和 $\boldsymbol{C}(B,\beta)$各为按 A 和 B 轴旋转 α 和 β 的操作。现设轴 A 和 B 交于 O 点，则进行 $\boldsymbol{C}(A,\alpha)$ 后接着进行 $\boldsymbol{C}(B,\beta)$的效果等于直接进行 $\boldsymbol{C}(C,\gamma)$，即：

$$\boldsymbol{C}(B,\beta)\boldsymbol{C}(A,\alpha)=\boldsymbol{C}(C,\gamma)$$

而轴 C 亦为一个通过 O 点的旋转轴。这就是两个旋转的归并定理，即所谓 Euler 定理。

我们可以在图 1·1 中证明这个定理。

图中示出一个以 O 点为中心的单位圆球和球面三角形 ABC。我们可以根据轴 A 和 B 在球面上得出球面三角形的边或大圆的



$\triangle 2 \xrightarrow{C(A,\alpha)} \triangle 3 \xrightarrow{C(B,\beta)} \triangle 1 \qquad \triangle 2 \xrightarrow{C(C,\gamma)} \triangle 1$

图 1·1 两个旋转的归并定理(Euler 定理)

弧 AB,然后在球面上作大圆的弧 AC，它与 AB 的交角为$\frac{\alpha}{2}$,再作 BC ,它与 BA 的交角为$\frac{\beta}{2}$，它们的交点即为 C，而它们的交角 $\angle ACB$ 则为$\frac{\gamma}{2}$. 最后在这个球面上再画出三个与 $\triangle ABC$ 相等的三角形 1、2 和 3 包围 $\triangle ABC$.

现在考虑将球面绕 A 轴旋转 α,则三角形 2 和 3 就会叠合,然后再将球面绕 B 轴旋转 β，则三角形 2 又当与 1 叠合. 而我们如将球面绕 C 轴旋转 γ 时亦能使三角形 2 与 1 直接叠合. 这样，我

们就证明了 Euler 定理.

(2) 平移与旋转的归并定理

现在考虑按向量 $\vec{t}_{\perp}$ 进行的平移 $\boldsymbol{T}(\vec{t}_{\perp})$ 以及绕 A 轴转动 α 的旋转 $\boldsymbol{C}(A,\alpha)$，而向量 $\vec{t}_{\perp}=\overrightarrow{OA}$，与轴 A 是互相垂直的，约如图 1·2 中所示. 这样，平移 $\boldsymbol{T}(\vec{t}_{\perp})$ 与旋转 $\boldsymbol{C}(A,\alpha)$ 可以归并如下：

$$\boldsymbol{C}(A,\alpha)\,\boldsymbol{T}(\vec{t}_{\perp})=\boldsymbol{C}(B,\alpha)$$
$$\boldsymbol{T}(\vec{t}_{\perp})\,\boldsymbol{C}(A,\alpha)=\boldsymbol{C}(C,\alpha)$$

而在图中 A、B 和 C 都为与纸面垂直的轴，它们与纸面的交点各为

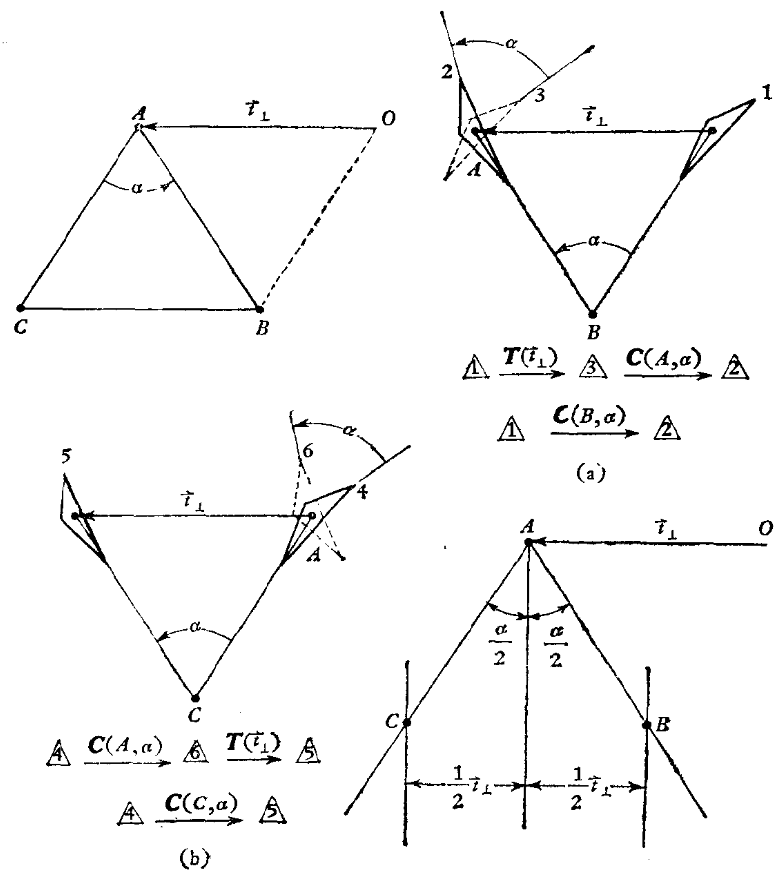


图 1·2 平移与旋转的归并定理

A、B 和 C，则 $\triangle ABC$ 为一等腰三角形，顶角 $\angle CAB=\alpha$，而底边 BC 与 OA 既平行，且相等。

我们可以在图 1·2 中验证这个定理。图 (a) 中的小三角形 1 进行平移$\boldsymbol{T}(\vec{t}_\perp)$后将与 3 叠合，再经旋转 $\boldsymbol{C}(A,\alpha)$后又与 2 叠合。而我们也可以通过旋转 $\boldsymbol{C}(B,\alpha)$使 1 与 2 直接叠合。这样就可以证明：

$$\boldsymbol{C}(A,\alpha)\boldsymbol{T}(\vec{t}_\perp)=\boldsymbol{C}(B,\alpha)$$

我们也可以在图(b)中得出：

$$4\xrightarrow{\boldsymbol{C}(A,\alpha)}6\xrightarrow{\boldsymbol{T}(\vec{t}_\perp)}5\xleftarrow{\boldsymbol{C}(C,\alpha)}4$$

(3) 平移与反映的归并定理

这里要考虑反映操作 $\boldsymbol{\sigma}(\sigma)$与平移 $\boldsymbol{T}(\vec{t}_\perp)$归并的问题，而向量 $\vec{t}_\perp$ 与镜面 σ 垂直。归并结果给出：

$$\boldsymbol{T}(\vec{t}_\perp)\boldsymbol{\sigma}(\sigma)=\boldsymbol{\sigma}(\sigma')$$
$$\boldsymbol{\sigma}(\sigma)\boldsymbol{T}(\vec{t}_\perp)=\boldsymbol{\sigma}(\sigma'')$$

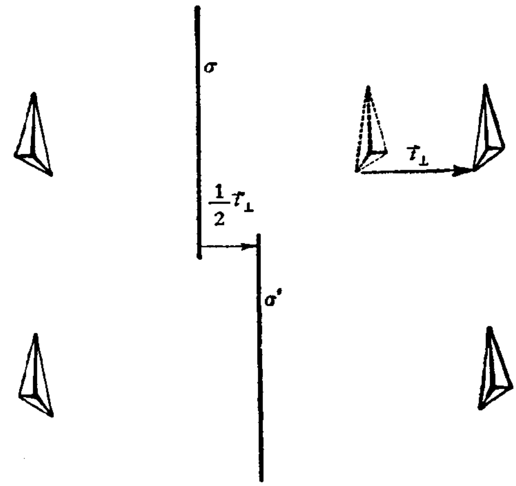
式中 σ' 和 σ'' 分别代表镜面 σ 按向量$\frac{1}{2}\vec{t}_\perp$ 和$-\frac{1}{2}\vec{t}_\perp$ 平移后所得的镜面。这个定理可从图 1·3 中自明。

(4) 沟通反映和倒反的定理

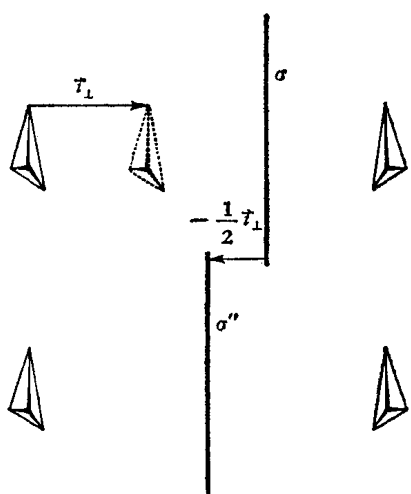
倒反操作 $\boldsymbol{i}(i)$的定义示于图 1·4 中，而定点 i 称为倒反中心或对称中心。从同一图中，我们也可以看到，一个倒反操作总可以从归并一个反映操作 $\boldsymbol{\sigma}(\sigma)$与一个旋转操作 $\boldsymbol{C}(L,\pi)$中得出，而在这里镜面 σ 和旋转轴 L 必须都通过对称中心 i，并且互相垂直。实际上，在 $\boldsymbol{i}(i)$、$\boldsymbol{\sigma}(\sigma)$和 $\boldsymbol{C}(L,\pi)$这样三个操作中，归并任何两个操作后都可以得出第三个操作。因此，这个定理可以表达如下：

$$\boldsymbol{i}(i)=\boldsymbol{\sigma}(\sigma)\boldsymbol{C}(L,\pi)=\boldsymbol{C}(L,\pi)\boldsymbol{\sigma}(\sigma)$$
$$\boldsymbol{\sigma}(\sigma)=\boldsymbol{i}(i)\boldsymbol{C}(L,\pi)=\boldsymbol{C}(L,\pi)\boldsymbol{i}(i)$$
$$\boldsymbol{C}(L,\pi)=\boldsymbol{\sigma}(\sigma)\boldsymbol{i}(i)=\boldsymbol{i}(i)\boldsymbol{\sigma}(\sigma)$$

在前面几个定理中，我们不难注意到，两个操作如按不同的顺

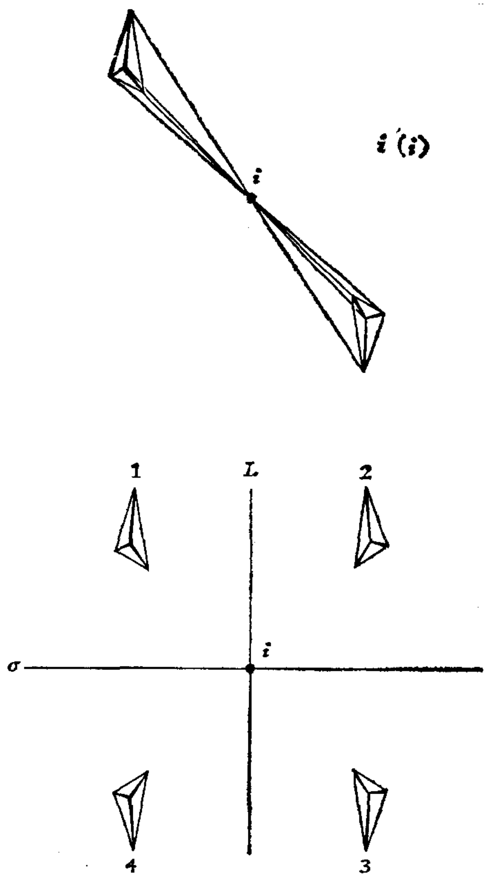


$$T(\vec{t}_\perp)\,\sigma(\sigma)=\sigma(\sigma')$$



$$\sigma(\sigma)T(\vec{t}_\perp)=\sigma(\sigma'')$$

图 1·3　平移与反映的归并定理



$$1 \overset{C(L,\pi)}{\rightleftharpoons} 2 \overset{\sigma(\sigma)}{\rightleftharpoons} 3 \overset{i(i)}{\rightleftharpoons} 1$$

$$1 \overset{i(i)}{\rightleftharpoons} 3 \overset{C(L,\pi)}{\rightleftharpoons} 4 \overset{\sigma(\sigma)}{\rightleftharpoons} 1$$

$$1 \overset{\sigma(\sigma)}{\rightleftharpoons} 4 \overset{i(i)}{\rightleftharpoons} 2 \overset{C(L,\pi)}{\rightleftharpoons} 1$$

图 1·4　沟通反映和倒反的定理

序进行时，会给出不同的效果。这样的一对操作称为非互换操作。而在这个定理中，我们可以看到，$i(i)$与$\sigma(\sigma)$，$\sigma(\sigma)$与$C(L,\pi)$以及$C(L,\pi)$与$i(i)$都是互换的操作。

下面我们要论证有关第一类和第二类重合操作的两个定理。

1-2. 第一类重合操作和有关定理

上面已经谈到，第一类重合操作是使两个相同的图象叠合的操作。我们将在 1-1. 中所交代的某些归并定理的基础上论证这样一个定理：

第一类重合操作都可以归结为一个螺旋旋转操作。

设图象 F_1 和 F_2 是两个能互相叠合的相同图象，又设图象 F_1 中的三个不在同一直线上的点 P_1、Q_1、R_1，各与图象 F_2 中的三个点 P_2、Q_2、R_2 相当，则如图 1·5 中所示，图象 F_1 与 F_2 或 P_1、Q_1、R_1 与相当点 P_2、Q_2、R_2 的叠合，可以在下列三个循序进行的操作中完成：

(1) 平移操作 $\boldsymbol{T}(\overrightarrow{P_1P_2})$ 使 P_1 与 P_2 重合，而设在这个操作中 Q_1 和 R_1 分别被移至 Q' 和 R'.

(2) 旋转操作 $\boldsymbol{C}(B,\beta)$ 使 Q' 与 Q_2 重合，并设 R' 在这个操作中被移至 R''，而旋转轴 B 为一通过 P_2 并与 $\triangle P_2Q'Q_2$ 的平面垂直的直线.

(3) 旋转操作 $\boldsymbol{C}(C,\gamma)$ 使 R'' 与 R_2 重合，而旋转轴 C 为一通过 P_2 和 Q_2 的直线.

这样，我们可以得出，第一类重合操作总可以表达为：

$$\boldsymbol{O}_{\mathrm{I}}=\boldsymbol{C}(C,\gamma)\boldsymbol{C}(B,\beta)\boldsymbol{T}(\overrightarrow{P_1P_2})$$

现在我们还要对第一类重合操作 $\boldsymbol{O}_{\mathrm{I}}$ 进行归并.

首先，我们可以根据 Euler 定理把其中的两个旋转操作归并如下：

$$\boldsymbol{C}(C,\gamma)\boldsymbol{C}(B,\beta)=\boldsymbol{C}(A,\alpha)$$

式中轴 A, B 和 C 都通过 P_2 点. 这个结果指出，两个相同的图象如果已在它们的一个相当点上重合时，只需要一个旋转操作，就可使它们叠合在一起了. 这样，我们可以得出：

$$\boldsymbol{O}_{\mathrm{I}}=\boldsymbol{C}(A,\alpha)\boldsymbol{T}(\overrightarrow{P_1P_2})$$

现在我们可以把向量 $\overrightarrow{P_1P_2}$ 分解为分量 $\overrightarrow{t_\parallel}$ 和 $\overrightarrow{t_\perp}$，它们各为与旋转轴 A 平行和垂直的向量. 这样，我们可以进一步给出：

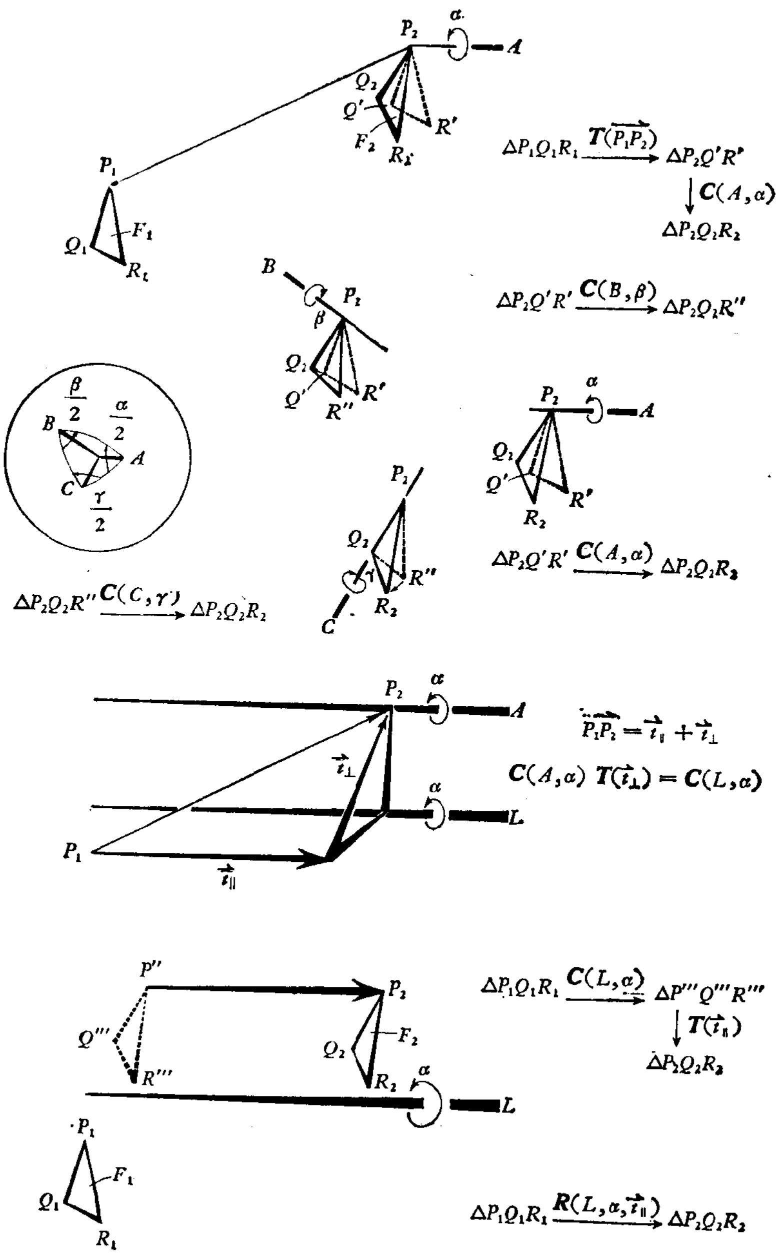


图 1·5 第一类重合操作和有关定理

$$O_{\mathrm{I}}=C(A,\alpha)T(\vec{t}_{\perp}+\vec{t}_{\parallel})=C(A,\alpha)T(\vec{t}_{\perp})T(\vec{t}_{\parallel})$$

根据平移与旋转的归并定理，可以得出：

$$C(A,\alpha)T(\vec{t}_{\perp})=C(L,\alpha)$$

式中轴 L 必与轴 A 平行，从而亦与向量 $\vec{t}_{\parallel}$ 平行。

最后我们可以得出：

$$O_{\mathrm{I}}=C(L,\alpha)T(\vec{t}_{\parallel})=T(\vec{t}_{\parallel})C(L,\alpha)=R(L,\alpha,\vec{t}_{\parallel})$$

式中 $R(L,\alpha,\vec{t}_{\parallel})$ 代表一个螺旋旋转操作。

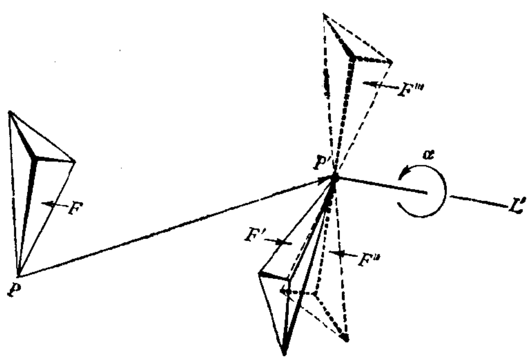
这样我们就已经证明了上面的定理了。

1-3．第二类重合操作和有关定理

第二类重合操作是使两个象左手和右手那样的对映图象重合的操作。下面我们将证明下列有关第二类重合操作的定理：

第二类重合操作都可以归结为滑移反映操作或旋转反映操作或旋转倒反操作。

设图象 F 和 F' 为两个对映图象，又设图象 F 中的 P 点与 F' 中的 P' 点相当，则如图 1·6 中所示，图象 F 与 F' 的重合可



$$F\xrightarrow{T(\overrightarrow{PP'})}F'''\xrightarrow{i(P')}\quad F''\xrightarrow{C(L',\alpha)}F^{V}$$

图 1·6　第二类重合操作和有关定理

以在下面三个循序进行的操作中完成。

首先进行平移操作 $T(\overrightarrow{PP'})$，使 P 与 P' 重合。然后进行倒反