

第五章 对称性

任浩

材料物理系

renh@upc.edu.cn

主要内容

- 对称元素
 - 按对称性对分子分类
 - 分子的极性和手性
- 群论
 - 关于对称性的系统讨论，将对称操作数值化
 - 特征值表
- 对称性的应用

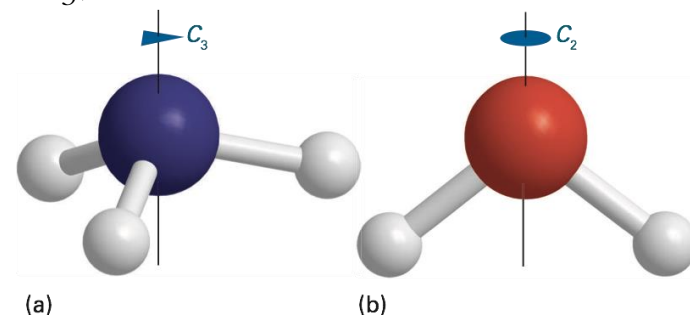
对称性

作为直观概念的对称：

- 某些物体是对称的
- 某类物体比另一类物体更对称（如球和立方体）
- 分子也具有对称性
- 分子对称性也可分类（苯、 C_{60} 、 H_2O 、 NH_3 ）

可定量描述对称性

- 一种形式化的方法（套路）
- 套路可以方便处理类似问题
- 具有同类对称性的分子具有类似的物理性质



对称操作和对称元素

对称操作：

- 若对物体施加一个操作，操作前后物体在物理上是不可分辨的，则该操作为一对称操作
- 常见的对称操作：转动、平移、反映、反演等

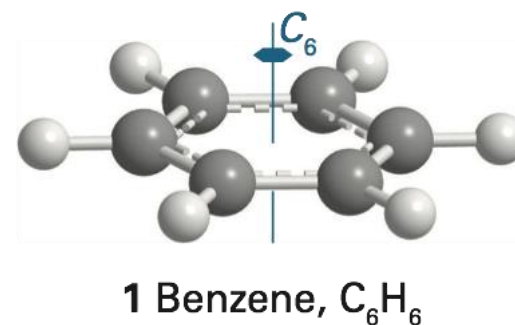
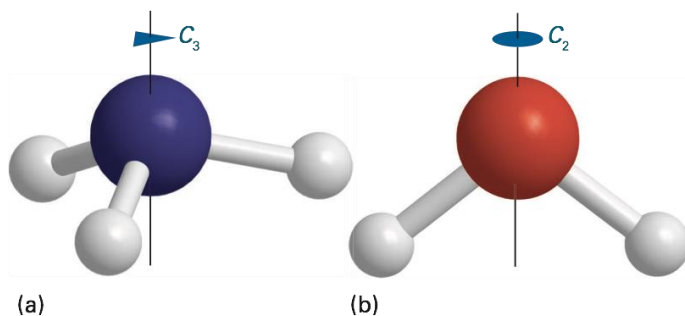
对称元素：

- 每一个对称操作都对应一个对称元素，在操作过程中，处于对称元素上的点不变（不动）
- 转动 \Leftrightarrow 转动轴；反映 \Leftrightarrow 对称面；空间反演 \Leftrightarrow 对称中心
- 可以按照分子具有的对称元素对分子进行分组（group）
- 同组的分子具有类似的性质
- 关于分组的形式理论为群论（group theory）

旋转和旋转轴（对称轴）

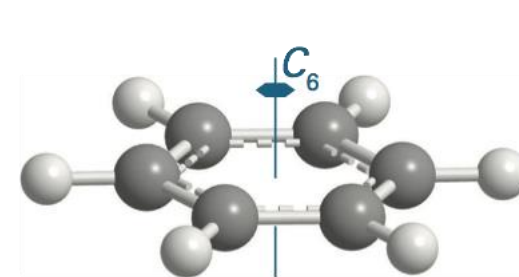
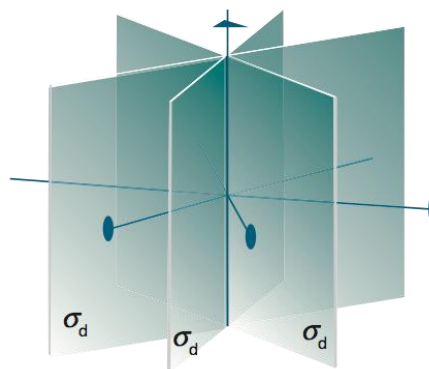
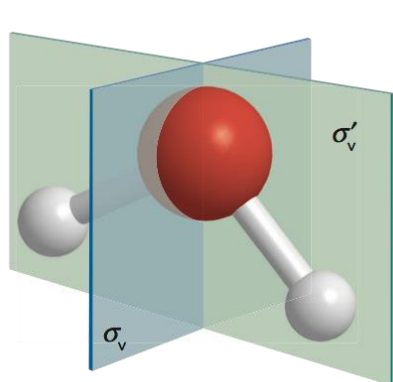
n重对称轴：

- 若物体绕一轴转动 $\frac{2\pi}{n}$ 角度，新的构型与原构型不可分辨，则此轴称为该物体的n重旋转轴（对称轴），其中n为该轴的阶；对应的对称操作为n重旋转
- 对称元素： C_n 对称轴
- 有些分子会有多个 C_n 轴，其中阶最高的称为**主轴**（principal axis），其它为**副轴**



反映 (reflection) 和对称面 (镜面)

- 若物体经过一个平面反映的结果与原物体不可分辨，则该物体有一个对称面，记作 σ
- 对称元素：
 - σ_v : 主轴在对称面内，垂直 (vertical) 对称面
 - σ_h : 主轴与对称面垂直，水平 (horizontal) 对称面
 - σ_d : 对称面包含主轴，且平分副轴夹角 (dihedral)

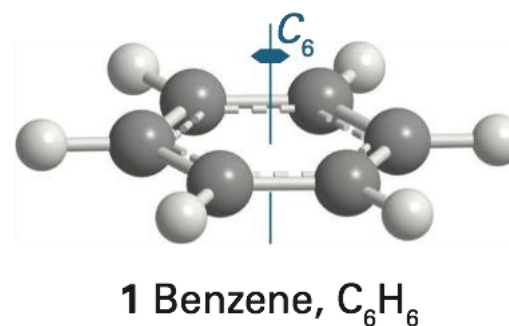
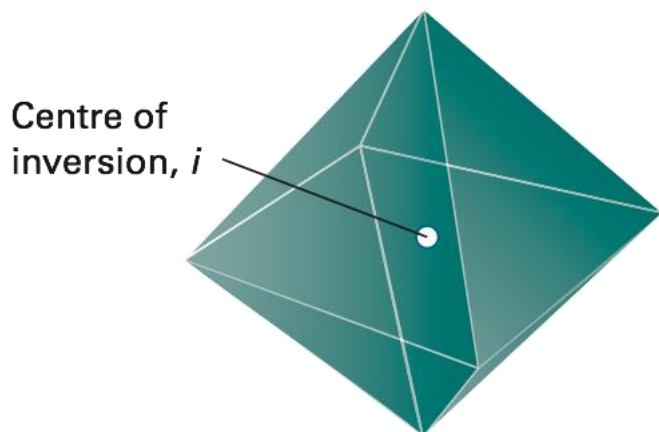


1 Benzene, C_6H_6

空间反演 (inversion) 和对称中心

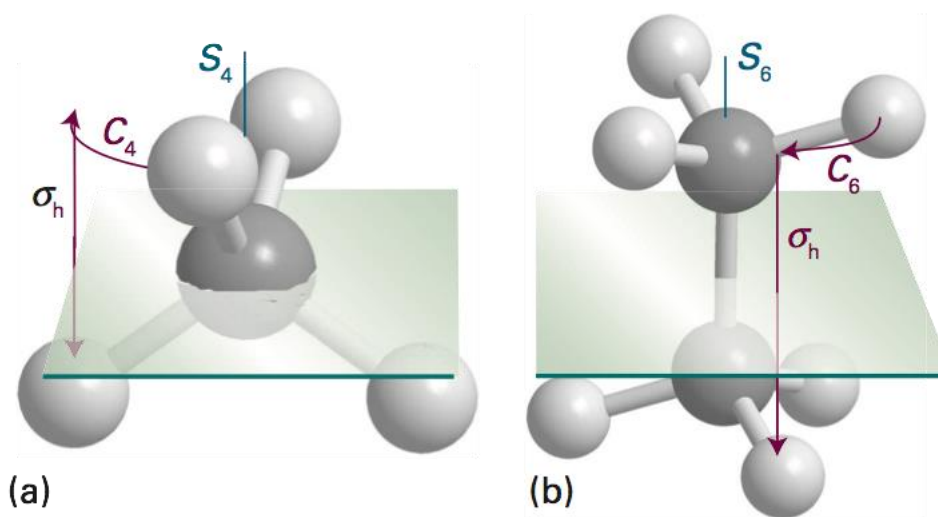
空间反演：若将物体的每一个点沿其与对称中心的连线移动，到达对称中心后，继续移动相同距离，操作前后物体不可分辨，则具有空间反演对称性。

对称元素：对称中心 i



非真转动 (improper rotation) 和非真轴

- n 重非真转动：由两个连续的操作叠加而成，先进行一个 C_n 旋转，然后对垂直于该轴的平面做反映操作。又称为旋转反映、象转等
- 对称元素：非真轴 S_n ，又称为映轴、象转轴等

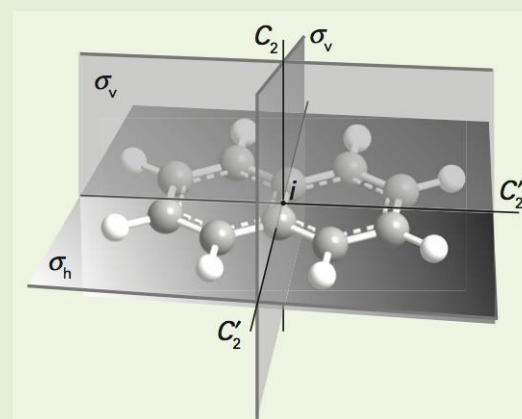


单位操作 (identity)

- 单位操作：不对物体做任何变动，也称为恒定操作， E
- 对称元素：物体本身

例：寻找萘分子的所有对称元素。

- 所有分子都具有单位操作 E
- 一个 C_2 垂直于分子平面
- 两个 C'_2 在分子平面内
- 一个 σ_h 在分子平面内
- 两个 σ_v 垂直于分子平面
- 一个对称中心 i



还可注意到，有些对称元素共同出现意味着另一个对称元素的存在，如，同时具有 C_2 和 σ_h 意味着分子具有对称中心 i 。

练习：指出 SF_6 分子具有的对称元素。 ($E, 3S_4, 3C_4, 6C_2, 4S_6, 4C_3, 3\sigma_h, 6\sigma_d, i$)

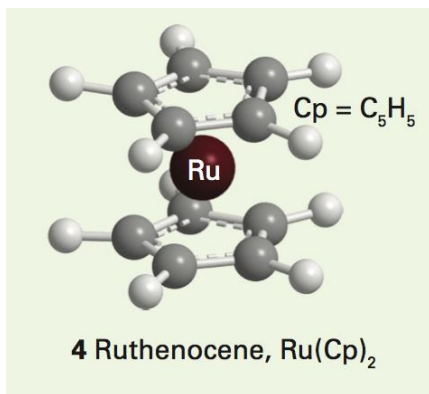
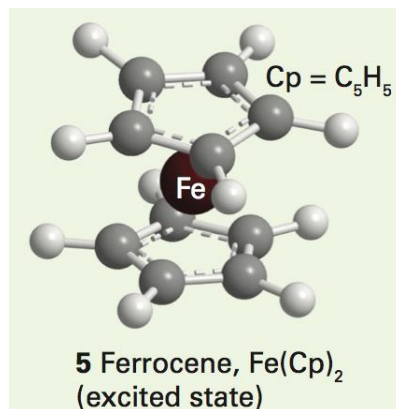
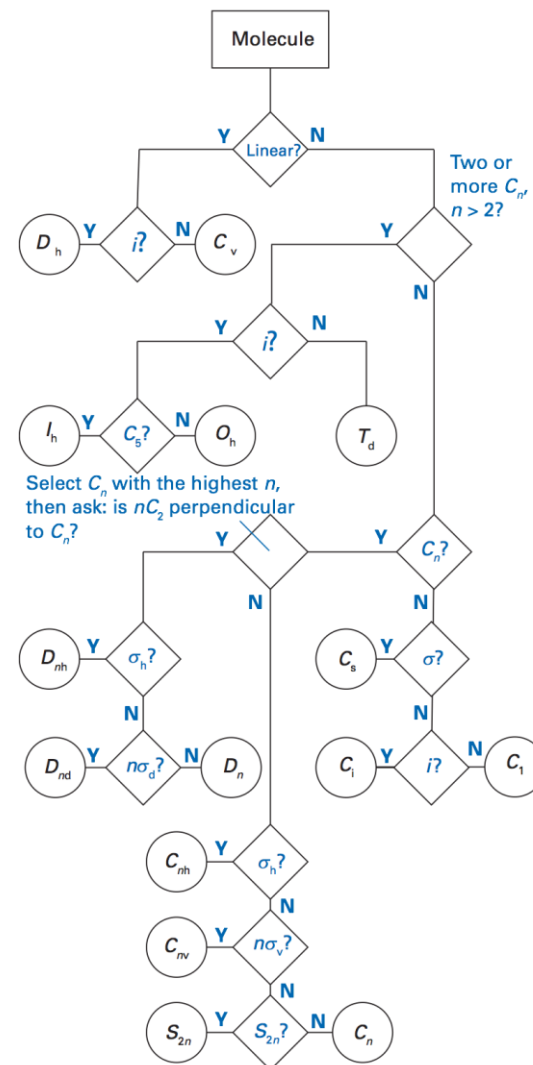
分子点群

可通过分子具有的对称元素对分子进行分类

- 点群 (point group) : 对分子进行对称操作时, 位于对称元素上的点不动。
- 5种对称操作, 对应对称元素为: E, C_n, σ, i, S_n
- 空间群 (space group) : 晶体具有关于空间平移的对称性, 此类群为空间群.
- 列出分子所具有的所有对称元素
- 将具有相同对称元素集合的分子分为一类 (群)
- 群的名字取决于所含对称元素

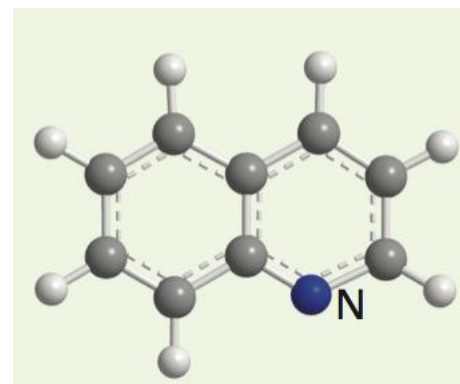
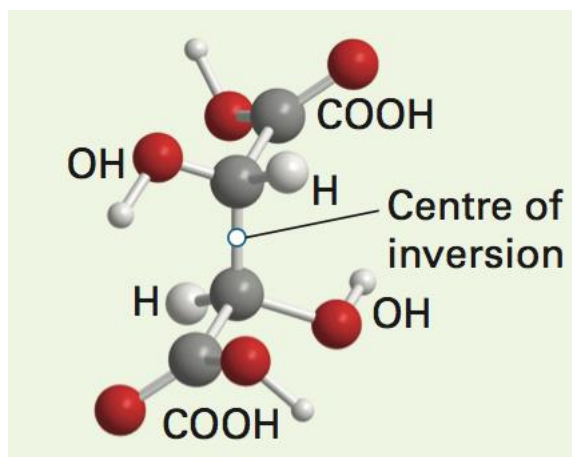
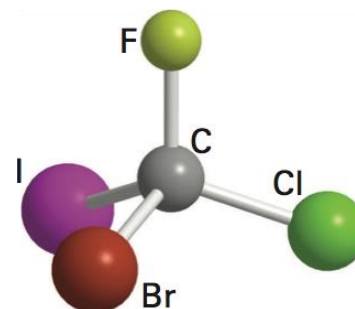
分子点群

- Schoenflies记号：常用于讨论分子的对称性
- Hermann-Mauguin记号：多用于晶体对称性讨论，又称国际记号

D_{5h}D_{5d}

C_1, C_i, C_s 群

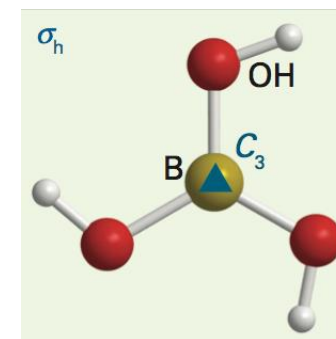
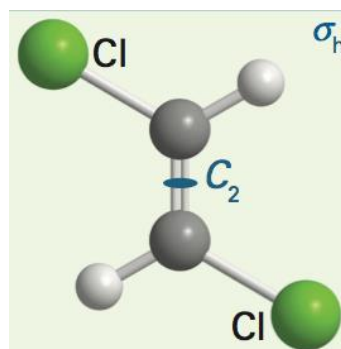
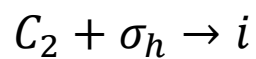
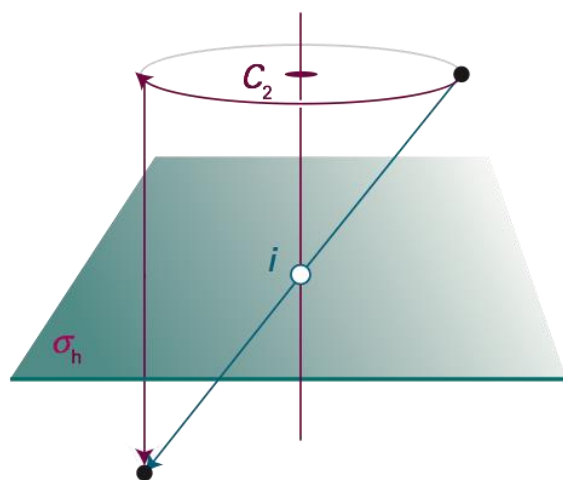
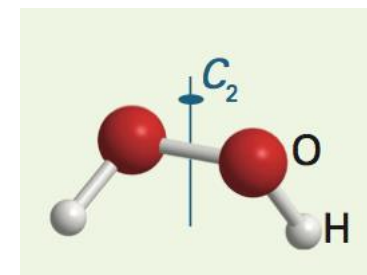
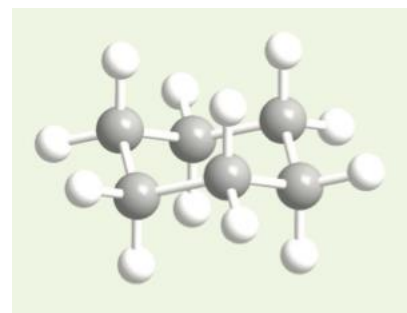
点群	对称元素
C_1	E
C_i	E, i
C_s	E, σ



第一节 对称元素

 C_n, C_{nv}, C_{nh} 群

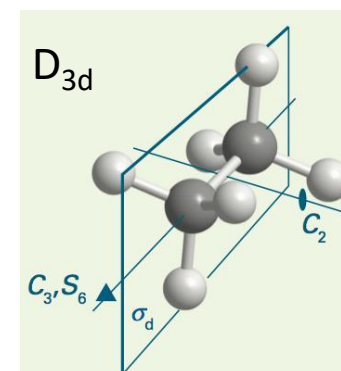
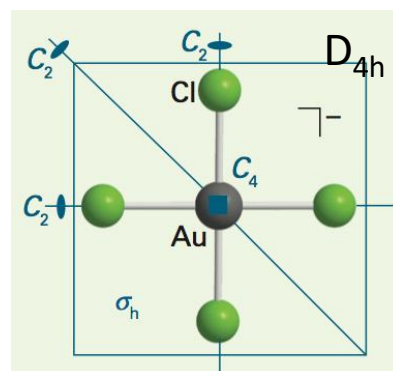
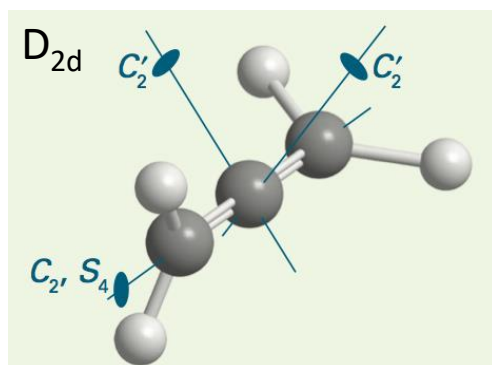
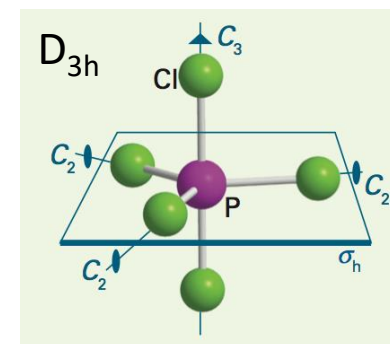
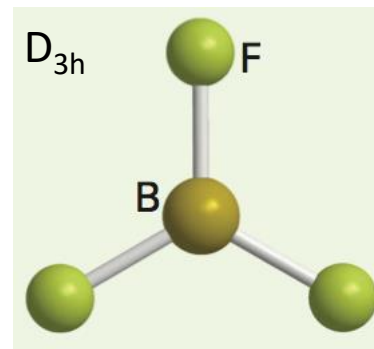
点群	对称元素
C_n	E, C_n
C_{nv}	$E, C_n, n\sigma_v$
C_{nh}	E, C_n, σ_h



第一节 对称元素

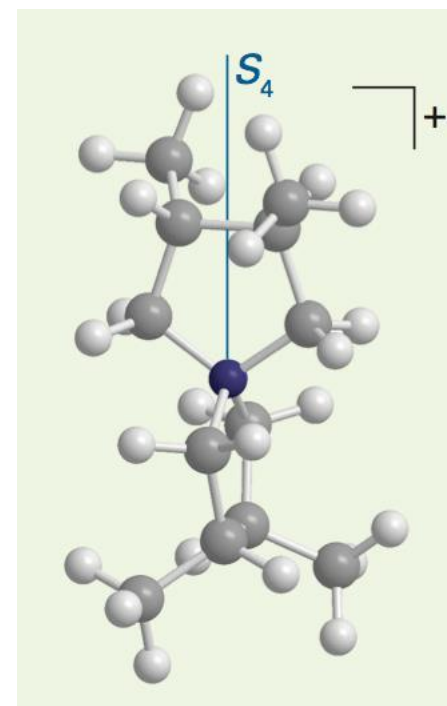
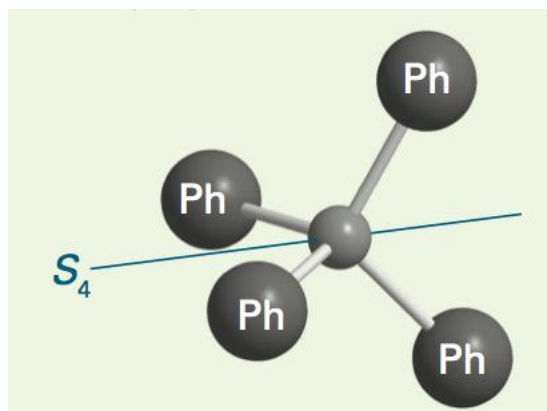
 D_n, D_{nh}, D_{nd} 群

点群	对称元素
D_n	E, C_n, nC'_2
D_{nh}	E, C_n, nC'_2, σ_h
D_{nd}	$E, C_n, nC'_2, n\sigma_d$



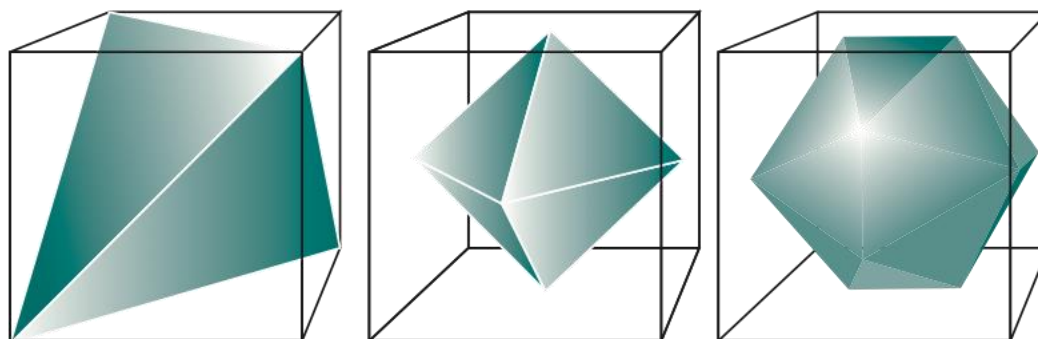
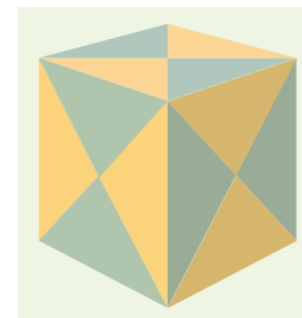
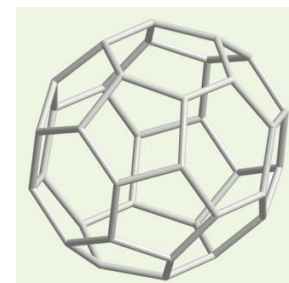
S_n 群

点群	对称元素
S_n	E, S_n 且尚未被分类



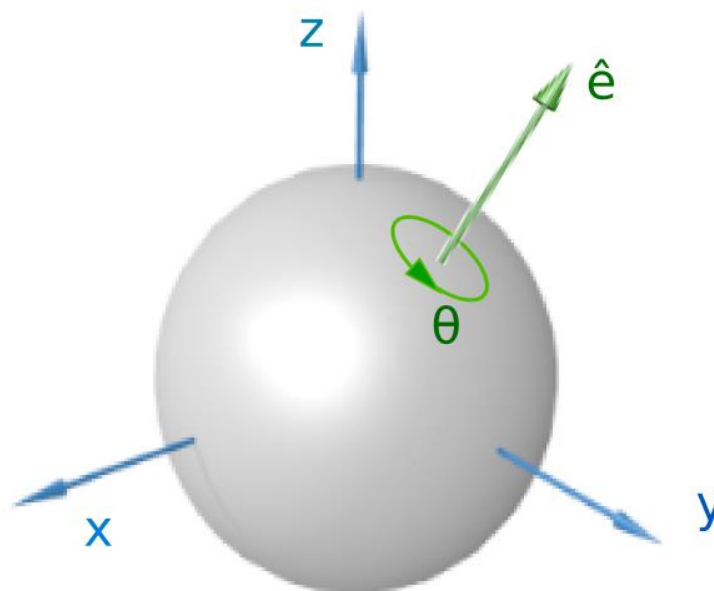
立方群 (cubic groups)

点群	对称元素
T	$E, 4C_3, 3C_2$
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 3S_4, 6\sigma_d$
T_h	$E, 3C_2, 4C_3, i, 4S_6, 3\sigma_h$
O	$E, 3C_4, 4C_3, 6C_2$
O_h	$E, 3S_4, 3C_4, 6C_2, 4S_6, 4C_3, 3\sigma_h, 6\sigma_d, i$
I	$E, 6C_5, 10C_3, 15C_2$
I_h	$E, 6S_{10}, 10S_6, 6C_5, 10C_3, 15C_2, 15\sigma, i$



完全转动群 (full rotation group)

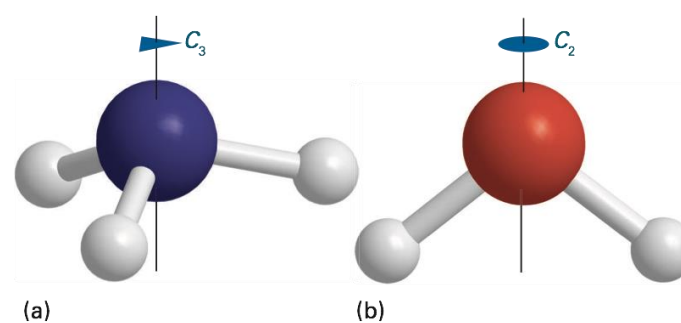
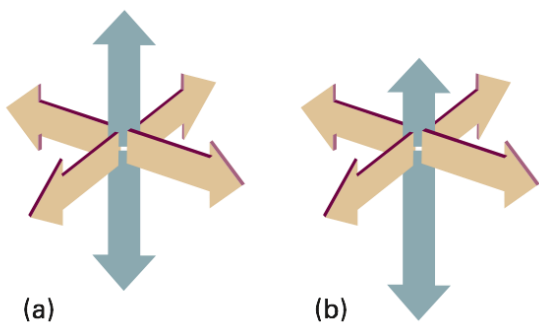
点群	对称元素
R_3	$E, \infty C_2, \infty C_3, \dots$



对称性的简单应用

通过分子对称性可以对某些物理量进行直接判断（定性）

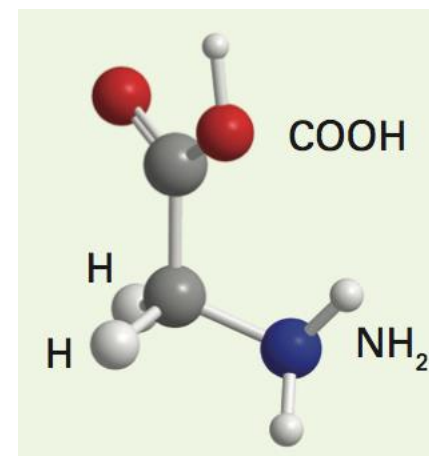
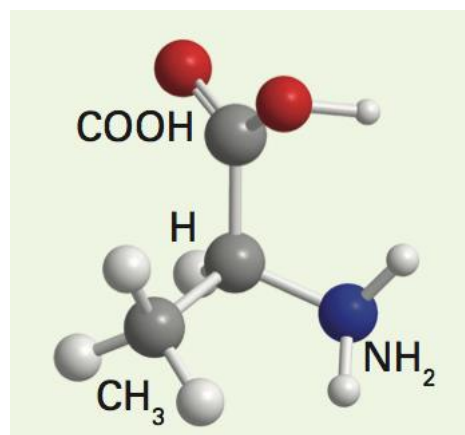
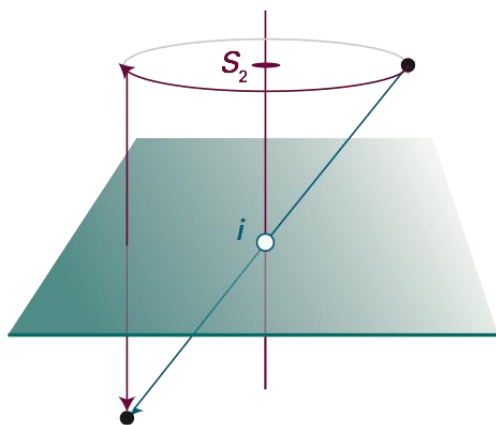
- 极性：具有永久偶极矩的分子为极性分子
 - C_n ($n > 1$)群的分子，在垂直于对称轴的方向上无偶极矩
 - C_n ($n > 1$)群的分子，在轴向上偶极矩可不为零
 - C_{nh} 群的分子，在轴向和轴向垂直方向上均无偶极矩
 - 只有 C_n, C_{nv}, C_s 群的分子可能具有永久偶极矩（极性分子）
 - C_n, C_{nv} 群的分子若具有偶极矩，其方向必沿对称轴



对称性的简单应用

通过分子对称性可以对某些物理量进行直接判断（定性）

- 手性：若分子不能与其镜像重合，则为手性分子（chirality）
- 手性分子具有光学活性（optical activity）：改变光的偏振方向
- 手性分子与其镜像分子合称为手性对映体（enantiomer）
- 只有无非真轴 S_n 的分子才可能具有手性



小结

- 对称操作：对物体施加操作，操作前后物体不可分辨
- 对称元素：每一个对称操作都对应一个对称元素，操作过程中，对称元素上的点不变
- 分子对称性的描述通常使用点群符号
- 分子对称性可用于快速判断分子的某些性质，如极性或手性

- 关于对称性的数学理论
- 可将关于对称性的结论系统性的应用于某些体系
- Chap 11B&C
- 李新征, 《群论及其在凝聚态物理中的应用》