•师生笔谈• doi: 10.3866/PKU.DXHX202305062 www.dxhx.pku.edu.cn

# 利用对称操作矩阵表示的乘积推导分子点群的矩阵表示

吴贵升，胡猛，毛东森*
上海应用技术大学化学与环境工程学院，上海 201418

**摘要：**根据矩阵乘法，推出不同对称操作之积所等价的第三个对称操作，并提出了含有不同对称元素的群如何由子群直积得出，同时得出了群元素相乘所衍生出所有新的对称元素。

**关键词：**对称操作；对称元素；群的直积；对称操作相乘
**中图分类号：**G64；O6

# Deriving the Matrix Representation of Molecular Point Groups Using the Product of Symmetric Operation Matrix Representation

Guisheng Wu, Meng Hu, Dongsen Mao *
School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China.

**Abstract:** Based on matrix multiplication, the third symmetric operation, which is equivalent to the product of different symmetric operations, was deduced in this paper. Furthermore, it was proposed how the group containing different symmetric elements can be derived from the direct product of its subgroups. At the same time, the new symmetric elements can be derived from the multiplication of its group elements.

**Key Words:** Symmetric operation; Symmetric elements; The direct product of a group; Symmetric operation multiplication.

对称性与分子点群作为结构化学一个重要章节，不仅可以快速判定分子偶极矩和旋光性等物理性质，而且利用对称性可以有效推求杂化轨道，定性画出多原子分子的群轨道依据对称性匹配形成分子轨道等过程[1–4]。但是对称操作群中经常包含多个对称元素，这样群往往可以通过两个较简单的子群直积得到，故所得到的群元素包含着不同对称操作之积衍生出的第三种操作。在教学过程中发现，大多数学生对只包含一种对称元素点群的群元素均能轻松掌握，但对于含有多个对称元素的点群，群元素经常包含群元素乘积项，如$C_{nh}$点群，大多学生均能写出$C_n$子群以及$\sigma_h$子群的群元素，但经常忽略掉$S_n$元素。在讲解分子点群的乘法列表过程中，不少学生难以理解两个对称操作之积如何衍生出第三个对称操作或对称元素，再加上两个不同操作经常存在原子坐标相同的情况，如$C_{2v}$点群的$\boldsymbol{C_2}$和$\boldsymbol{\sigma_v}$ (用加粗表示对称操作，以区别于对称元素，下同)，导致对两个对称操作之积所对应的第三对称操作经常做出错误判断。

仔细分析分子点群的元素，不难发现一个点群经常包含不同子群，而该点群的群元素是由两个关键子群直积得到(并非由任意两个子群直积所得)，在教学过程中，根据关键子群直积来推求点群的群元素，可以得到该点群群元素的数目，不会出现群元素的遗漏。分析点群乘法列表，也得到一

收稿：2023-05-19；录用：2023-07-12；网络发表：2023-07-20
*通讯作者，Email: dsmao@sit.edu.cn
基金资助：上海应用技术大学校级重点课程建设

些规律，如两个旋转操作之积必定为旋转操作，借助不同反映面的两个反映操作之积必定为旋转操作等。如果能将这些规律细化，让学生依据这些规律，直接写出两个对称操作之积所对应的第三个对称操作，则在分析点群元素、讲解点群的乘法列表，以及点群中其他对称元素的生成过程等教学内容过程中，必定起到事半功效的作用。

## 1 理论基础

对称操作是个立体操作的动作，再加上大多对称操作为虚操作，空间想象力较差的学生难以理解，如果将对称操作通过矩阵表示，群元素之积通过矩阵之积来表示，则将对称操作与数学联系起来，更加方便学生理解。

通常选取$z$轴与点群的主轴重合，选用任意一组列向量(用$(x, y, z)$的转置矩阵)，经过对称操作A作用后得到另一列向量$(x', y', z')$，可以表达成(1-1)形式[1]：

右端3×3阶矩阵为对称操作A对应的矩阵表示。

以$z$作为旋转轴，逆时针旋转$\alpha$ (见图1(a))，可以用(1-2)中的矩阵表示[1–4]；当一个镜面$\sigma_v$通过$z$轴，并且与$xz$面之间的夹角为$\theta$时(见图1(b))，借助该面反映操作可以表示为(1-3) [1]；当$C_2$轴通过原点垂直于$z$轴，且与$x$轴之间的夹角为$\theta$时(见图1(b))，通过该轴旋转180°的旋转操作可以表示为(1-4) [1]。通过$xy$面($\sigma_h$)反映以及过原点反演操作可以分别表示为(1-5)和(1-6) [1–4]。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = A\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1\text{-}1)$$

$$\hat{C}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1\text{-}2)$$

$$\hat{\sigma}_v = \begin{pmatrix} \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1\text{-}3)$$

$$\hat{C}_2^1 = \begin{pmatrix} \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ \sin(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1\text{-}4)$$

$$\hat{\sigma}_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1\text{-}5)$$

$$\hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1\text{-}6)$$

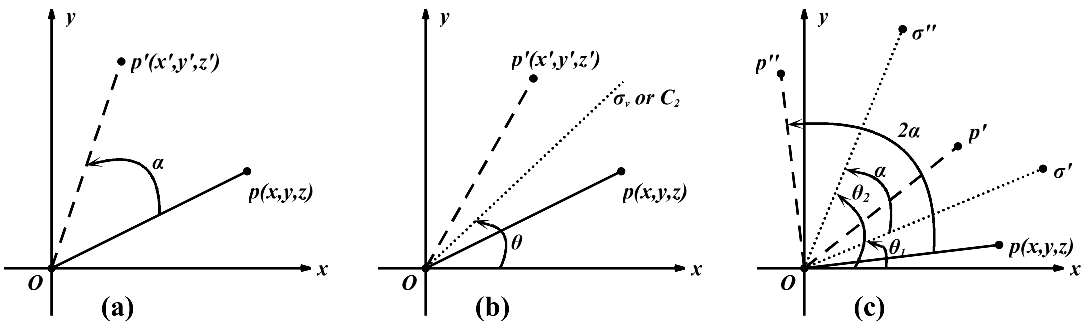


**图1 $C(\alpha)$ (a)、$\sigma_v/C_2$ (b)和$\sigma_v''\sigma_v'$ (c)操作示意图**

## 2 通过对称操作之积推求常用分子点群的群元素

常用分子点群包括$C_n$、$C_s$、$i$、$C_{nv}$、$C_{nh}$、$D_n$、$D_{nh}$、$D_{nd}$以及$S_n$点群，前三个点群为循环群，群元素乘法运算比较简单，这里不再累赘。下面对余下点群进行分别讨论。

### 2.1 轴向群

#### 2.1.1 $C_{nv}$点群

通过关系式(1-2)可以看出：列向量$(x, y, z)$绕着$z$轴$(C_n)$旋转或者通过$\sigma_v$反映，坐标$z$始终保持不变(即：$z' = z$)，因此$C_{nv}$中的$\boldsymbol{C_n}$操作可以用二维矩阵来表示。

通过关系式(2-1)可以看出：列向量绕$z$轴先旋转角度$\alpha$ ($\boldsymbol{C(\alpha)}$)，再进行$\boldsymbol{\sigma_v}$等价于列向量的$\boldsymbol{\sigma_v'}$操作，显然$\boldsymbol{\sigma_v \cdot C(\alpha)}$衍生出$\boldsymbol{\sigma_v'}$，其中，$\sigma_v'$为$\sigma_v$绕$z$轴顺时针旋转$\alpha/2$得到；这两个对称操作之积不一定满足乘法交换律。

通过关系式(2-2)可以看出：$\boldsymbol{C(\alpha)\cdot\sigma_v}$衍生出$\boldsymbol{\sigma_v''}$，对称元素$\sigma_v''$为$\sigma_v$绕$z$轴逆时针旋转$\alpha/2$得到。

通过关系式(2-3)可以看出：对于两个反映操作$\boldsymbol{\sigma_v'}$和$\boldsymbol{\sigma_v''}$，(2-3)式中$\theta_1$和$\theta_2$分别对应于$\sigma_v'$和$\sigma_v''$与$xz$面之间的夹角(见图1(c))，这两个反映操作之积相当于列向量$(x, y, z)$绕$z$轴逆时针旋转$2\alpha$的操作，其中$\alpha$为由$\sigma_v'$绕$z$轴旋转至$\sigma_v''$对应的角度(见图1(c))，逆时针为正、顺时针为负。

$$\hat{\sigma}_v \cdot \hat{C}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos[2(\theta-\alpha/2)] & \sin[2(\theta-\alpha/2)] \\ \sin[2(\theta-\alpha/2)] & -\cos[2(\theta-\alpha/2)] \end{pmatrix} = \hat{\sigma}_v' \tag{2-1}$$

$$\hat{C}(\alpha) \cdot \hat{\sigma}_v = \begin{pmatrix} \cos[2(\theta+\alpha/2)] & \sin[2(\theta+\alpha/2)] \\ \sin[2(\theta+\alpha/2)] & -\cos[2(\theta+\alpha/2)] \end{pmatrix} = \hat{\sigma}_v'' \tag{2-2}$$

$$\hat{\sigma}_v'' \cdot \hat{\sigma}_v' = \begin{pmatrix} \cos[2(\theta_2-\theta_1)] & -\sin[2(\theta_2-\theta_1)] \\ \sin[2(\theta_2-\theta_1)] & \cos[2(\theta_2-\theta_1)] \end{pmatrix} = \hat{C}[2(\theta_2-\theta_1)] = \hat{C}(2\alpha) \tag{2-3}$$

以$C_{3v}$点群的氨分子(见图2 (a))为例进一步说明上述结论。因为$\boldsymbol{E\cdot\sigma_v'}$、$\boldsymbol{C(120°)\cdot\sigma_v'}$和$\boldsymbol{C(240°)\cdot\sigma_v'}$分别等效于$\boldsymbol{\sigma_v'}$、$\boldsymbol{\sigma_v'''}$和$\boldsymbol{\sigma_v''}$，后两项的对称元素$\sigma_v'''$和$\sigma_v''$均为$\sigma_v'$逆时针旋转60°和120°所得。因此，$C_{3v}$点群可以由子群$C_3$和$\sigma_v'$直积得到，阶数为6 (见(2-4))，也可以写作$\{C_3 + \sigma_v'\}$ [5]。进一步可得，氨分子的$\boldsymbol{\sigma_v''\cdot\sigma_v'}$、$\boldsymbol{\sigma_v'''\cdot\sigma_v'}$和$\boldsymbol{\sigma_v'''\cdot\sigma_v''}$分别对应于$\boldsymbol{C(240°)}$、$\boldsymbol{C(480°)}$ (即$\boldsymbol{C(120°)}$)和$\boldsymbol{C(240°)}$，根据这些结论，学生不难写出$C_{3v}$点群的乘法列表。

$$C_3 \otimes \sigma_v' = \{\hat{E}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2\} \otimes \{\hat{E}, \hat{\sigma}_v'\} = \{\hat{E}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v', \hat{\sigma}_v'''(\hat{C}_3^1\hat{\sigma}_v'), \hat{\sigma}_v''(\hat{C}_3^2\hat{\sigma}_v')\} \tag{2-4}$$

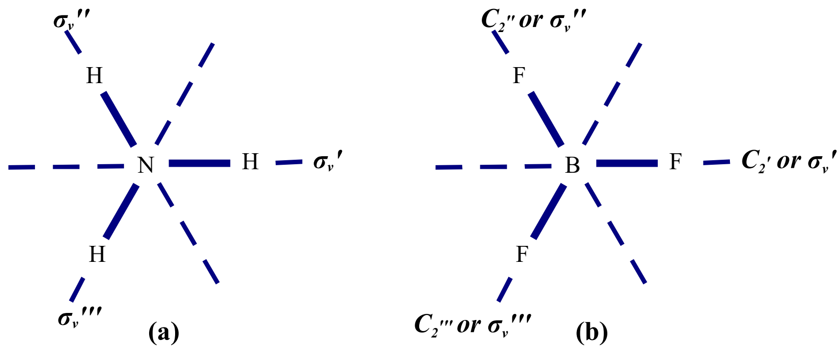


**图2　$NH_3$ (a)以及$BF_3$ (b)的沿$z$轴($C_3$轴)俯视图**

#### 2.1.2 $C_{nh}$点群

将(1-2)与(1-4)之积结果列于(2-5)，可以看出$C_n$与$\sigma_h$满足乘法交换律，并且当$\alpha$等于180°时，积的结果与反演操作表示完全相同，可以得出，$C_2$轴(或偶次轴)，$\sigma_h$面，可衍生出对称中心$i$，进一步可以得出，上述三个对称元素中，两个存在，第三个必定存在。当$\alpha$不等于180°，旋转与反映的乘积找不到可以替代的操作，只能用$\boldsymbol{C_n\cdot\sigma_h}$或$\boldsymbol{S_n}$表示。因此$C_{nh}$点群可以用$C_n$子群与子群的直积来表示，阶数为$2n$。具体实例反式二氯乙烯中$C_{2h}$点群群元素生成结果见(2-6)。

$$\hat{C}(\alpha)\hat{\sigma}_h = \hat{\sigma}_h\hat{C}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{2-5}$$

$$C_{2h} = C_2 \otimes \sigma_h = \{\hat{E}\ \hat{C}_2^1\} \otimes \{\hat{E}\ \hat{\sigma}_h\} = \{\ \hat{E}\ \hat{C}_2^1\ \hat{\sigma}_h\ \hat{i}\,(\hat{C}_2^1\hat{\sigma}_h)\,\} \tag{2-6}$$

## 2.2 二面体群

### 2.2.1 $D_n$点群

比较(1-3)和(1-4)，可以看出列向量$(x, y, z)$绕垂直于$z$轴的$C_2$轴进行$\boldsymbol{C}$**(180°)**，$z' = -z$，因此同样可以用二维处理，并且$x$和$y$的变换形式与通过该轴，垂直于$xy$面的反映的变换形式完全相同，因此$D_n$点群群元素乘法结果可以借鉴$C_{nv}$点群群元素乘法结果：

(1) 列向量$(x, y, z)$先绕垂直于$z$轴的$C_2$轴旋转180°，再绕$z$轴旋转$\alpha$角度，产生一个绕$C_2'$旋转180°的操作，$C_2'$轴由$C_2$轴绕$z$轴逆时针旋转$\alpha/2$得到；

(2) 列向量$(x, y, z)$先绕$z$轴旋转$\alpha$角度，再绕$C_2$轴旋转180°，产生一个绕$C_2'$旋转180°的操作，$C_2'$由$C_2$轴绕$z$轴顺时针旋转$\alpha/2$得到；

(3) 列向量$(x, y, z)$先绕$C_2'$旋转180°，再绕$C_2''$轴旋转180°，等价于列向量$(x, y, z)$进行绕$z$轴旋转$2\alpha$，其中$\alpha$为由$C_2'$逆时针旋转到$C_2''$所对应的角度，逆时针为正、顺时针为负。

以$D_{3h}$点群的$BF_3$ (见图2(b))为例，其中包含$D_3$子群，进一步说明以上规则的实际教学应用。$BF_3$分子先绕$C_2'$进行$\boldsymbol{C}$**(180°)**，再绕$C_3$轴分别$\boldsymbol{C}$**(120°)**和$\boldsymbol{C}$**(240°)**，分别等效于分子绕$C_2'''$和$C_2''$进行$\boldsymbol{C}$**(180°)**，显然$D_3$点群可以看成$C_3$子群与$C_2$子群直积所得(见(2-7))阶数为6，进一步得到，$D_n$点群可以由$C_n$子群和$C_2$子群直积得到，阶数为$2n$。

$$D_3 = C_3 \otimes C_2' = \{\hat{E}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2\} \otimes \{\hat{E}, C_2'\} = \{\hat{E}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2, \hat{C}_2', \hat{C}_2'''(\hat{C}_3^1\hat{C}_2'), \hat{C}_2''(\hat{C}_3^2\hat{C}_2')\} \tag{2-7}$$

### 2.2.2 $D_{nh}$点群

对于$D_{nh}$点群，通常认为$D_n$点群的基础上加上一个$\sigma_h$即可判定，说明$D_{nh}$点群是由$D_n$子群与$\sigma_h$子群直积所得到。群元素中包含恒等操作，$n-1$个绕着$\boldsymbol{C_n}$操作，$n$个绕着垂直于$C_n$轴的$\boldsymbol{C_2}$操作，一个$\boldsymbol{\sigma_h}$操作，$n-1$个$\hat{C}_n^m\sigma_h$操作(群论特征标中表示为$S_n$)，和$n$个$\hat{C}_2^1\hat{\sigma}_h$操作，因为$C_2$轴和$\sigma_h$重合，因此$\hat{C}_2^1\hat{\sigma}_h$等价于经$\sigma_v$的反映操作，其中$\sigma_v$是$\sigma_h$绕$C_2$轴逆时针旋转90°生成，显然$\sigma_v$包含$C_2$轴，因此$n$个$C_2$轴与$\sigma_h$生成$n$个$\sigma_v$。可以看出，$D_{nh}$的阶为$4n$。如$BF_3$为$D_{3h}$点群(见图2(b))，其可以由$D_3$子群与$\sigma_h$子群直积所得(见(2-8))。

$$\begin{aligned} D_{3h} &= D_3 \otimes \sigma_h = \{\hat{E}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2, \hat{C}_2', \hat{C}_2'', \hat{C}_2'''\} \otimes \{\hat{E}, \hat{\sigma}_h\} \\ &= \{\hat{E}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2, \hat{C}_2', \hat{C}_2'', \hat{C}_2''', \hat{\sigma}_h, \hat{S}_3^1, \hat{S}_3^2, \hat{\sigma}_v', \hat{\sigma}_v'', \hat{\sigma}_v'''\} \end{aligned} \tag{2-8}$$

### 2.2.3 $D_{nd}$点群

对于$D_{nd}$点群，可以看作$D_n$子群与一个$\sigma_d$子群直积得到，群元素中包含一个恒等操作，$n-1$个绕着$C_n$的旋转操作，$n$个绕着垂直于$C_n$轴的$C_2$轴旋转操作，$n$个$\boldsymbol{\sigma_d}$操作(由$\boldsymbol{E}$与$\boldsymbol{\sigma_d}$之积和$n-1$个$\boldsymbol{C_n}$与$\boldsymbol{\sigma_d}$积得到)，和$n$个$\hat{C}_2^1\hat{\sigma}_d$操作。借助(2-3)可以推导出$\hat{C}_2^1\hat{\sigma}_d$等效于$n$个$\boldsymbol{C_n}$与$\boldsymbol{\sigma_h}$之积(见(2-9)，群论特征标中表示为$S_n$)。

$$\begin{aligned} \hat{C}_2^1\sigma_d &= \begin{pmatrix} \cos(2\theta_1) & \sin(2\theta_1) & 0 \\ \sin(2\theta_1) & -\cos(2\theta_1) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(2\theta_2) & \sin(2\theta_2) & 0 \\ \sin(2\theta_2) & -\cos(2\theta_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(2\theta_1) & \sin(2\theta_1) & 0 \\ \sin(2\theta_1) & -\cos(2\theta_1) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(2\theta_2) & \sin(2\theta_2) & 0 \\ \sin(2\theta_2) & -\cos(2\theta_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \hat{\sigma}_h\hat{C}[2(\theta_1 - \theta_2)] \end{aligned} \tag{2-9}$$

### 2.3 假轴向群$S_n$

对于$S_n$点群，群元素为$\hat{S}_n^m = \hat{C}_n^m \hat{\sigma}_h{}^n$，当$n$为奇数时，$\hat{S}_n^n = \hat{\sigma}_h$，$\hat{S}_n^{2n} = \hat{E}$，故$S_n$点群阶数为$2n$，并且$S_n = C_n \otimes \sigma_h$。当$n$为偶数时，群的阶数为$n$，进一步分为两类，当$n = 4p - 2$ ($p$为正整数)时，$\hat{S}_n^{n/2} = \hat{S}_{4p+2}^{2p+1} = \hat{C}_2^1 \hat{\sigma}_h = \hat{i}$，并且当$m$为偶数时，$\hat{S}_n^m$构成了$C_{n/2}$的群元素，当$m$为奇数时，$\hat{S}_n^m = \hat{C}_n^m \sigma_h = \hat{C}_n^m \hat{C}_2^1 \hat{i} = \hat{C}_n^m \hat{C}_n^{n/2} \hat{i} = \hat{C}_{n/2}^{(m+n/2)/2} \hat{i}$ ($m + n/2$为偶数)，因此$S_n$的群可以看作$C_{n/2}$子群与$i$子群的直积；当$n$等于$4p$时，群元素中没有出现$i$或$\sigma_h$，因此不能看成简单两个子群的直积，所以$S_{4p}$为独立的像转轴。

## 3 结语

通过列向量$(x, y, z)$的各类操作矩阵之积，推出不同类型对称操作之积所对应的第三个对称操作，并利用子群直积的方法得出点群的表示。将这些知识点应用于教学工作，起到显著的教学效果：1) 学生根据这些知识点，容易推出两个对称操作之积所等价的第三个对称操作；2) 学生更加清晰认识到两个对称元素如何衍生出第三个对称元素；3) 学生更加容易理解比较复杂的点群如$D_{nh}$和$D_{nd}$等点群群元素在子群直积过程中的生成过程，并且可以直观想象出对称元素的生成过程以及它们之间的位置关系。此外，这些知识点的形成，对学生在群的特征标表分析过程中，对称操作共轭类别的判别具有一定的帮助。

参 考 文 献

[1] 江元生. 结构化学. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 1997.

[2] DAVID M. 毕晓普. 群论与化学. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 1983.

[3] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2008.

[4] Atkins, P.; Paula, J. D. *Physical Chemistry*, 9th ed.; Oxford University Press: New York, NY, USA, 2010.

[5] 张越. 大学化学, **2010,** *25* (6), 80.