

D_{nd} 点群的几点释疑

朱艳艳 魏东辉 张文静 唐明生*

(郑州大学化学与分子工程学院, 郑州 450001)

摘要: 晶体学点群是结构化学中的重要内容之一, 内容繁多而复杂。有些内容不易理解, 如为什么晶体学点群中 D_{2d} 点群属于四方晶系? 为什么32种晶体学点群中没有 D_{4d} 和 D_{6d} ? 如果我们清楚 D_{nd} 点群中, 当 n 为奇数时包含一个 I_n 轴, 当 n 为偶数时包含一个 I_{2n} 轴, 那么前面的两个问题将迎刃而解。本文采用图解法和矩阵法详细阐述论证了 D_{nd} 点群中包含 S_{2n} 轴, 并讨论了如何从 S_{2n} 得到 I_n 或 I_{2n} , 圆满解释了 D_{2d} 点群属于四方晶系和32种晶体学点群中没有 D_{4d} 与 D_{6d} 的疑惑。

关键词: 点群; D_{nd} ; 对称操作; 矩阵

中图分类号: G64; O641-3

Interpretation on Point Group of D_{nd}

ZHU Yan-Yan WEI Dong-Hui ZHANG Wen-Jing TANG Ming-Sheng*

(College of Chemical and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China)

Abstract: Point group in crystallography is one of the important subjects in structural chemistry. Some topics are very difficult to understand. To name a few, why does point group of D_{2d} belong to tetragonal? Why are D_{4d} and D_{6d} not included in 32 kinds of crystallographic point groups? The two questions are easy to answer if we understand the following topic: for the D_{nd} point group, when n is odd, it contains an I_n symmetry axis; when n is even, it contains an I_{2n} symmetry axis. In this work, graphic method and matrix method are adopted to clarify why the D_{nd} point group includes an S_{2n} axis, and thus give explanations that D_{2d} belongs to tetragonal as well as D_{4d} and D_{6d} are not included in 32 kinds of crystallographic point groups.

Key Words: Point group; D_{nd} ; Symmetry operation; Matrix

如何理解 D_{nd} 点群中, 当 n 为奇数时包含一个 I_n 轴, 当 n 为偶数时包含一个 I_{2n} 轴^[1]? 如果不清楚这一点, 对于理解晶体学点群中的一些知识点就会造成一定困难。比如, 为什么晶体学点群中Schönflies记号为 D_{2d} 的点群属于四方晶系? 这是因为 D_{2d} 点群中包含有4次反轴 I_4 。为什么32种晶体学点群中没有 D_{4d} 和 D_{6d} ? 这是因为 D_{4d} 、 D_{6d} 分别包含有8次反轴 I_8 和12次反轴 I_{12} , 而晶体学中只允许存在1、2、3、4、6次轴。为了帮助人们更好地理解这些知识点, 阐明文章开头提出的问题, 下面我们将分两步来证明: 首先, 分别用图示法和矩阵法证明 D_{nd} 点群中包含 S_{2n} 轴; 然后讨论如何从 S_{2n} 得到 I_n 或 I_{2n} 。

1 图解法

我们知道, D_{nd} 点群包含 n 个垂直于主轴的二次轴 C_2 和 n 个通过主轴且平分二次轴的镜面 σ_d 。两个

*通讯作者, Email: mstang@zzu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21001095)

相邻二次轴的夹角为 $2\pi/2n$, 一个 C_2 轴与其邻近镜面 σ_d 之间的夹角为 $\beta = 2\pi/4n$ 。如图1所示, 设其中一个 C_2 轴与 X 轴重合, 与其近邻的镜面为 σ_d 。根据群的封闭性定理^[2], D_{nd} 点群中两个对称操作的乘积仍然是 D_{nd} 点群中的一个对称操作, 即 C_2 、 σ_d 的乘积仍然是 D_{nd} 的一个对称操作。 C_2 操作把矢量 $r_1(x, y, z)$ 变换到 $r_2(x', y', -z)$, 接下来 σ_d 操作把 $r_2(x', y', -z)$ 变换到 $r_3(x'', y'', -z)$ 。 C_2 和 σ_d 乘积的效果是把 $r_1(x, y, z)$ 变换到 $r_3(x'', y'', -z)$, 由图1可以看出, r_1 和 r_3 之间的夹角为 2β , 因此总的效果相当于沿 Z 轴逆时针转动 $2\beta = 2\pi/2n$ 且将 z 变成 $-z$, 相当于一个旋转反映操作 S_{2n} 。3个矢量之间的具体坐标关系可表述为: 矢量 $r_1(x, y, z)$ 、 $r_2(x', y', -z)$ 和 $r_3(x'', y'', -z)$ 的长度相同, 设为 r , 则 $r_1(x, y, z)$ 的坐标可表示为:

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

那么, $r_2(x', y', -z)$ 与 $r_1(x, y, z)$ 的坐标关系可用下面的方程组表示:

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

$r_3(x'', y'', -z)$ 与 $r_1(x, y, z)$ 的坐标关系可表示为方程组:

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

基于上面的讨论和方程组可以得出, $r_3(x'', y'', -z)$ 是由 $r_1(x, y, z)$ 经过逆时针旋转 2β 后再作一个垂直于旋转轴的反映操作而得, 这与旋转反映操作 S_{2n} 的定义是一样的, 即 $r_1(x, y, z)$ 到 $r_3(x'', y'', -z)$ 的变换等同一个旋转反映操作 S_{2n} 的结果。由此可知, D_{nd} 点群包含有 S_{2n} 轴。

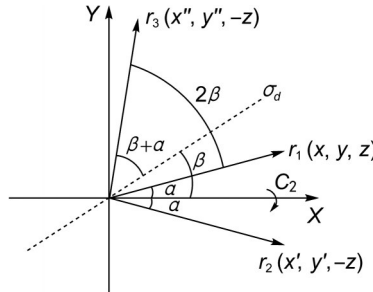


图1 空间矢量坐标经过 D_{nd} 操作后的变换

2 矩阵法

在用矩阵法讨论问题之前, 先简单讨论一下对称操作和矩阵之间的关系。我们知道, 每一个对称操作可以看作是空间的一个点变换到另一个点, 叫做点变换或者线性变换。而每一个线性变换都对应着一个变换矩阵^[3-6]。如图2所示, 绕 Z 轴逆时针转动 α 角后, 空间矢量 $r_1(x, y, z)$ 将被变换到 $r_2(x', y', z')$ 。

具体地, 如图2所示, 矢量 $r_1(x, y, z)$ 与 X 轴的夹角为 β , 长度为 r , 则直角坐标 x 和 y 可用 r 和 β 表示, 如式(1)所示:

$$x = r \cos \beta \quad y = r \sin \beta \quad (1)$$

那么, 矢量 $r_1(x, y, z)$ 绕 Z 轴逆时针转动 α 角后的直角坐标 x' 、 y' 和 z' 可用式(2)表示:

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

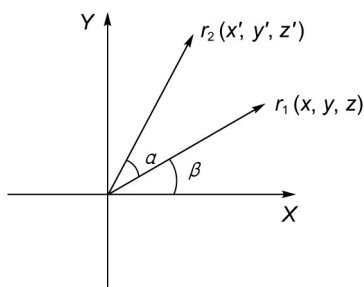


图2 空间点坐标经过旋转操作后的变换

将式(1)代入式(2)得:

$$\begin{cases} x' = x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ y' = x \sin \alpha + y \cos \alpha \\ z' = z \end{cases} \quad (3)$$

式(3)可用矩阵形式表示为:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R(\alpha, z) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (4)$$

我们把 $R(\alpha, z) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ 称为绕Z轴逆时针转动 α 角的旋转矩阵。如果 $R(\alpha, z)$ 是对称操

作, 当 $\alpha = 2\pi/n$ 时, $R(\frac{2\pi}{n}, z)$ 对应的就是 C_n^1 操作; 当 $\alpha = 2k\pi/n$ 时, $R(\frac{2k\pi}{n}, z) = \begin{pmatrix} \cos \frac{2k\pi}{n} & -\sin \frac{2k\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2k\pi}{n} & \cos \frac{2k\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ 对

应的就是 C_n^k 操作(见周公度、段连运编著的《结构化学基础》第4版120页)。

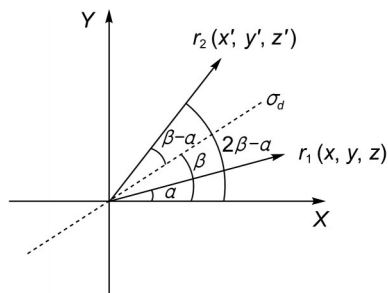
更一般地说, 每一个对称操作都对应一个矩阵, 两个对称操作的乘积仍然是一个对称操作, 该对称操作的矩阵等于两个对称操作的矩阵的乘积矩阵^[7,8]。例如绕Z轴逆时针转动 180° 的旋转 $C_2(z)$ 、垂直于Z轴的镜面反映 σ_h 和中心反演 i 对应的矩阵如下所示:

$$C_2(z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5)$$

由式(5)可以看出, 3个矩阵之间的乘积关系满足下式:

$$C_2(z)\sigma_h = i \quad C_2(z)i = \sigma_h \quad \sigma_h i = C_2(z) \quad (6)$$

下面, 我们用矩阵法来讨论点群 D_{nd} 中 C_2 和 σ_d 两个对称操作对应的矩阵和这两个对称操作的乘积。由图3可以看出, σ_d 操作将 $r_1(x, y, z)$ 变到 $r_2(x', y', z')$ 。

图3 空间矢量经过 σ_d 操作后的坐标变换

具体地说, 如图3所示, 矢量 $r_1(x, y, z)$ 与 X 轴的夹角为 α , 长度为 r , 则直角坐标 x 和 y 可用 r 和 α 表示, 如式(7)所示:

$$x = r \cos \alpha \quad y = r \sin \alpha \quad (7)$$

$r_2(x', y', z')$ 的直角坐标 x' 、 y' 和 z' 可用 r 、 α 和 β 表示为:

$$\begin{cases} x' = r \cos(2\beta - \alpha) = r \cos \alpha \cos 2\beta + r \sin \alpha \sin 2\beta \\ y' = r \sin(2\beta - \alpha) = r \sin 2\beta \cos \alpha - r \sin \alpha \cos 2\beta \\ z' = z \end{cases} \quad (8)$$

将式(7)代入式(8)得:

$$\begin{cases} x' = x \cos 2\beta + y \sin 2\beta \\ y' = x \sin 2\beta - y \cos 2\beta \\ z' = z \end{cases} \quad (9)$$

式(9)对应的矩阵为 $\sigma_d = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, β 为 C_2 与 σ_d 之间的夹角, 等于 $2\pi/4n$,

$$\sigma_d = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{2n} & \sin \frac{2\pi}{2n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{2n} & -\cos \frac{2\pi}{2n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

C_2 是绕 X 轴逆时针转动 180° , 它将 (x, y, z) 变换为 $(x, -y, -z)$, 对应的矩阵为:

$$C_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \sigma_d C_2 &= \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{2n} & \sin \frac{2\pi}{2n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{2n} & -\cos \frac{2\pi}{2n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{2n} & -\sin \frac{2\pi}{2n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{2n} & \cos \frac{2\pi}{2n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{2n} & -\sin \frac{2\pi}{2n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{2n} & \cos \frac{2\pi}{2n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = C_{2n} \sigma_h \end{aligned} \quad (12)$$

根据旋转反映操作 S 的定义, 式(12)中的两个矩阵的乘积即是 S_{2n} 。由此, 我们用矩阵法得到了与图解法相同的结论, 即点群 D_{nd} 中的一个 C_2 操作和一个镜面 σ_d 操作的乘积得到一个旋转反映 S_{2n} 操作。下面我们讨论如何从 S_{2n} 得到 I_n 或 I_{2n} 。

3 旋转反映与旋转反演的关系

周公度、段连运编著的《结构化学基础》123页给出的旋转反演 I_n 和旋转反映 S_n 之间的关系如下:

$$\begin{cases} I_1 = S_2^- & S_1 = I_2^- \\ I_2 = S_1^- & S_2 = I_1^- \\ I_3 = S_6^- & S_3 = I_6^- \\ I_4 = S_4^- & S_4 = I_4^- \\ I_5 = S_{10}^- & S_5 = I_{10}^- \\ I_6 = S_3^- & S_6 = I_3^- \end{cases} \quad (13)$$

式中右上角的符号表示逆操作。从群论的角度看, 当把群 G 的所有元素都取一次逆所得元素组成的群仍然是群 G , 只不过是元素的顺序不同而已。例如, I_4 群和 I_4^- 群包含的元素分别如下所示:

$$\begin{aligned} I_4 & \{C_4^1 i \quad C_2 \quad C_4^3 i \quad E\} \\ I_4^- & \{C_4^3 i \quad C_2 \quad C_4^1 i \quad E\} \end{aligned}$$

对于一个群而言, 我们关注的是它包含有哪些群元素, 如果两个群包含的元素相同, 我们说这两个群是同一个群。因此, $I_4 = I_4^-$, 这样式(13)也可以写成:

$$\begin{cases} I_1 = S_2 & S_1 = I_2 \\ I_2 = S_1 & S_2 = I_1 \\ I_3 = S_6 & S_3 = I_6 \\ I_4 = S_4 & S_4 = I_4 \\ I_5 = S_{10} & S_5 = I_{10} \\ I_6 = S_3 & S_6 = I_3 \end{cases} \quad (14)$$

由式(14)可总结为:

$$\begin{cases} S_{2m+1} = I_{4m+2} \\ S_{4m+2} = I_{2m+1} \\ S_{4m} = I_{4m} \end{cases} \quad (15)$$

下面讨论点群 D_{nd} 中的 S_{2n} , 当 n 为奇数时, 例如 $n=1, 3, 5, 7$ 时, $2n=2, 6, 10, 14$, 因此 S_{2n} 属于 S_{4m+2} 型, 即 $2n=4m+2$, 由式(15)中 $S_{4m+2}=I_{2m+1}$ 得 $S_{2n}=I_n$, 即当 n 为奇数时, D_{nd} 点群包含一个 I_n 子群; 当 n 为偶数时, 例如 $n=2, 4, 6, 8$ 时, $2n=4, 8, 12, 16$, S_{2n} 属于 S_{4m} 型, 因此 $S_{2n}=I_{2n}$, 即当 n 为偶数时, 包含一个 I_{2n} 子群。

至此, 基于上面的讨论, 对于本文开头提出的问题: D_{nd} 点群中, 当 n 为奇数时包含一个 I_n 轴, 当 n 为偶数时包含一个 I_{2n} 轴, 我们已经非常清楚了。当然对于 D_{2d} 点群属于四方晶系的答案也有了清晰的理解。32种晶体学点群中没有 D_{4d} 和 D_{6d} 的问题答案也不言而喻了。晶体学点群内容繁多而复杂, 希望本文对人们学习相关内容有些帮助和启发。

参 考 文 献

- [1] 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: 130.
- [2] 上海师范大学数学系, 中山大学数学力学系, 上海师范学院数学系. 高等数学(第3册). 北京: 高等教育出版社, 2008: 65.
- [3] 王传玉. 线性代数. 北京: 北京大学出版社, 2011: 83-84.
- [4] 张英伯. 对称中的数学. 北京: 科学出版社, 2011: 38-43.
- [5] 周 南. 工科数学, **1993**, No. 9, 105.
- [6] 闫福旭. 青海大学学报(自然科学版), **2012**, 30 (5), 69.
- [7] 刘 伟, 杨传路, 王美山. 大学物理, **2007**, 26 (4), 35.
- [8] 高 松, 陈志达, 黎乐民. 分子对称性点群. 北京: 北京大学出版社, 1996: 42-49.