



漫 谈 对 称 性

唐 有 祺

(北京大学 化学系)

摘 要

本文从对称 (symmetry) 这个词的原意及其含意在文学和科学中的演变, 谈到雅俗共赏的图象对称性。然后从对称图象的定义谈到对称操作和对称元素以及有关的群论原理。在化学中经常遇到的对称图象是由原子按一定对称性构成的分子和晶体。最后探讨了对称性的起源和作用, 并举例说明对称性制约分子和晶体性能的原理。

对称一词译自[symmetry]。它的原意为匀称和完美。这个词的含义也是不时有所推移和引伸的, 而其应用范围业已远远超出原意。

当光的粒性已经确立以后, 1924年法国物理学家 Louis de Broglie 在巴黎大学 (Sorbonne) 的博士论文中曾以过人的胆识建议: 物质的微粒, 特别是电子, 当具有波性, 从而也显示了粒-波二象性 (duality)。这个建议不但对 Bohr 引入氢原子模型中的量子化条件有所阐明, 并为 Schrödinger 奠立量子力学指明了方向 (见图 1)。他提出微粒具有波性的推理大意如下:

自然喜爱对称 (symmetry)

物质和辐射两类实体应该是互相对称的 (symmetrical)

辐射既兼具波性和粒性; 物质也当兼具粒性和波性

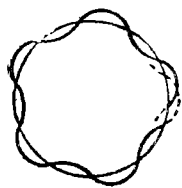


图1 Louis de Broglie 为伴随电子的波给出波长 $\lambda = h/p = h/mv$, 氢原子中电子运行的 Bohr 圆形轨道须能使电子的 de Broglie 波成为首尾衔接的驻波, 即 $2\pi r = n\lambda = nh/p$ 或

$L = rp = n\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ 。这个条件正是 Bohr 引入氢原子模型中的量子化条件。Erwin Schrödinger 受到 de Broglie 论文启示后很快就为微粒得出了波动方程:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi$$

并奠立了量子力学。

de Broglie 在这个人称具有希腊古风的思路中, 得益于对称这个概念者良多。这里虽对原意有所推移, 但并非晦涩不明。实际上, 人们借用对称这个词来联系两个对立物或类似物的情况, 还是比较常见和熟悉的。symmetry 之译成对称, 而不拘泥于美学中的匀称, 是有道理。

THE TIGER

Tiger! Tiger! burning bright
In the forests of the night,
What immortal hand or eye
Could frame thy fearful symmetry?

In what distant deeps or skies
Burnt the fire of thine eyes?
On what wings dare he aspire?
What the hand dare seize the fire?

And what shoulder, and what art,
Could twist the sinews of thy heart?
And when thy heart began to beat,
What dread hand? and what dread feet?

What the hammer? what the chain?
In what furnace was thy brain?
What the anvil? what dread grasp
Dare its deadly terrors clasp?

When the stars threw down their spears,
And water'd heaven with their tears,
Did he smile his work to see?
Did he who made the Lamb make thee?

Tiger! Tiger! burning bright
In the forests of the night,
What immortal hand or eye,
Dare frame thy fearful symmetry?

— Songs of Experience, 1794

图2

在诗人笔下, *symmetry* 是一个象征完美无缺的溢美之词。近代诗人如 Anna Wickham 称上帝为 “Thou great symmetry”。这也未必尽然。十八、九世纪之交, 英国诗人 William Blake 的名作 “老虎” 诗篇共有二十四行 (见图 2), 分为六节: 第四行最后三个字的注释是很值得推敲的。 “thy fearful symmetry” 已被译为 “你一身惊人的匀称”^{*}; 也有把它解释为 “你这可怕的形体”^{**}。但有人^{***}联系诗篇的第二十行, 认为 “thy fearful symmetry” 暗指 “你胆怯的对方”, 并寓意于老虎与羔羊, 正如微粒与波动, 构成互相对称的两极。这不但并无不可, 而且颇具新意。诗人在同情法国大革命的激情中可能把老虎与羔羊分别比喻暴力和和平, 并寄希望于暴力以及从而得出的和平。

在 Webster 大学字典中还为 *symmetry* 这个字写出了早已成为主流的新义: “在分界面或正中面两侧的部分具有对应的大小、形状和相对位置”。这是左和右的对称。牛津小字典, 除左和右的对称外, 还提到中心对称 (见图 3, 4)。自然界和美术工艺品中, 我们也可以看到各种与旋转和平移有关的对称性。

现在对称性在科学中最为包罗万象的定义是: 一种能于经过某种变换而保持不变的性质。科学经常是在揭示和否定以及阐明各种不变性 (*invariance*) 中向前发展的。

作为雅俗共赏和很有代表性的一个对象, 这里要着重谈谈图象的对称性。

对称图象 (见图 5) 是一个能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 (*symmetry operation*), 而对称操作据以进行的几何元素称为对称元素 (*symmetry element*)。在进行对称操作前后, 图象中原来在某处有些什么, 现在该处还当有什么。

左和右对称的图象能于经过反映后复原, 而图象中的镜面亦隐约可见。在这里, 反映操作作为对称操作, 进行时显然并不改变图象中任何两点间的距离, 而镜面为反映操作据以进行的对称元素。

不难指出, 有些图象可为旋转操作复原, 也有可被平移复原的。在这些图象中, 旋转轴或平移周期也是隐约可见的。这两种操作都是我们所能身体力行的。

我们可以从镜子和针孔照相机的启迪中得出反映和倒反两种不能力行的操作 (*nonperformable operations*) (见图 6)。倒反操作 (*inversion*) 据以进行的对称元素称为对称中心。

* 卞之琳译《英国诗选》, 第 73 页, 湖南出版社 (1983)

** 王佐良等主编的《英国文学名篇选注》第 616 页, 商务印书馆 (1983)

*** Alan Holden 在 *Encyclopaedia Americana* 所写的条目 “symmetry”

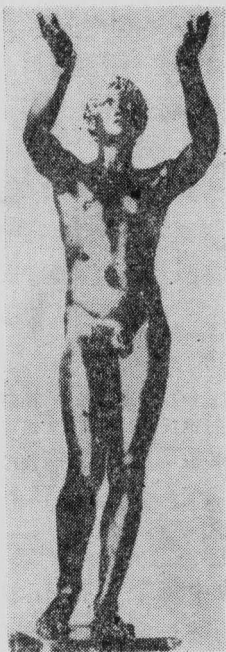


图3 图中那个祈祷着的男孩在匀称中给人以美感，它也暗示左和右的对称性。

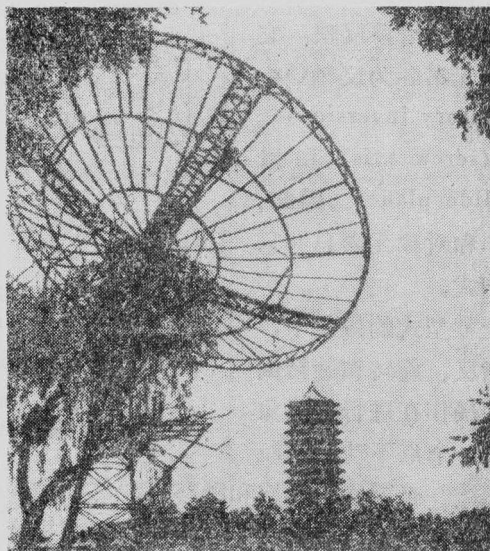


图4 北京大学校园中的水塔和微波天线的造型中具有某种对称性。

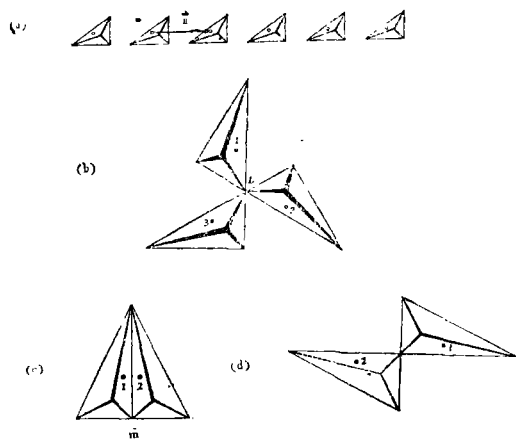


图5 对称图象：(a) 示意一个能按向量 $\vec{a}$ 平移后复原的单维点阵图象，图中只示出其一小部分；(b) 是按轴 L 旋转 $2\pi/3$ 或 120° 复原的图象，三重旋转轴隐约可见；(c) 为按镜面 m 反映后复原的左右对称的图象；(d) 是按中心 i 倒反后复原的中心对称图象。

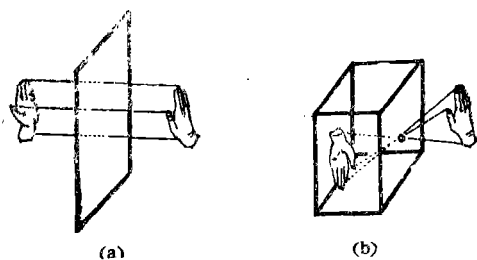


图6 在(a)中右手经镜面反映后所得的镜象为左手。而在(b)中右手经针孔倒反后得出的象亦为左手。在镜子和针孔照相机的启迪下得出反映和倒反这两种不能力行的操作。它们不同于旋转和平移，能联系左手和右手这样的对映图象。

不难进一步证明,能使对称图象复原的对称操作还有三种复合的型式,即旋转倒反、螺旋和滑移反映,它们的对称元素各为反轴(axis of rotatory inversion)、螺旋轴(screw axis)和滑移面(glide plane)。因此,对称操作和对称元素总共只有七种型式。

这七种型式的操作中,反映、倒反、旋转和旋转倒反这四种操作在进行时图象中至少有一个点不动,从而

称为点操作。而平移、螺旋和滑移反映这三种操作在进行时图象中每个点都有移动(见图7)。这样的操作称为空间操作。能为空间操作复原的图象必为按一定周期分布在空间中的无限图象,即点阵图象。组成部分为数有限的图象,只能为点操作所复原。

另一方面,旋转、平移和螺旋是人们能于力行的操作,称为第一类操作,而其余四种,如反映、倒反、旋转倒反和滑移反映,属于第二类操作(见图8)。前者不可能沟通图象中左手和右手这两种手征性不同的部分。只有第二类操作才能联系图象中两个互相对映的部分。组成部分都属同一种手征性的图象,不可能拥有第二类对称元素。在生物体中,组成各种蛋白分子的二十种氨基酸都属于同一种手征性L,从而对蛋白质分子以及它们所形成的晶体都不必考虑第二类对称元素。

对称图象五花八门,但其原理都受群论(group theory)规律所制约。

能使一个对称图象复原的全部不等同操作形成一个封闭的对称(操作)群,而图象中的全部对称元素则形成一个完整的对称元素系。

在群论中,群的最基本而突出的性质是它的封闭性。

群的封闭性(closure)要求:图象的对称群必包含其中任何两个操作X和Y的乘积操作XY在内。乘积操作XY代表进行Y后接着进行X的一种操作。这种操作必然也能使对称图象复原,从而亦必为一对称操作。乘积操作一般是不同于X和Y的新操作,而且往往隶属一个新对称元素。与封闭的对称群对应的对称元素系必为一完整的对称元素系。只要懂

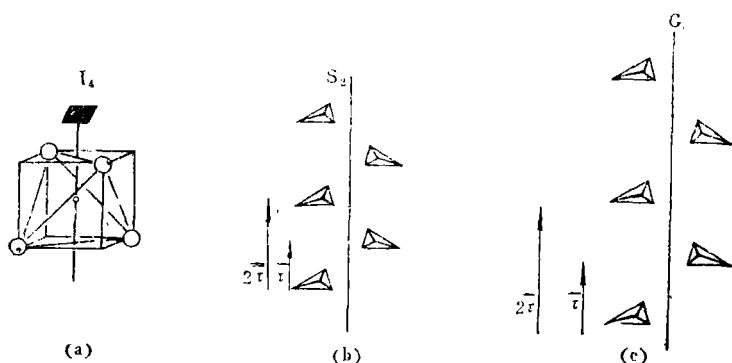


图7 三种复合对称操作型式的实例: (a) 四重反轴 I_4 的基本操作为按轴旋转 90° 后再按轴上的中心进行倒反; (b) 二重螺旋轴 S_2 的基本操作为按轴旋转 180° 后再沿轴平移 τ ; (c) 滑移面 G 的基本操作为按滑移面反映后再沿该面滑移 τ 。(b) 和 (c) 中只示出周期为 2τ 的单维点阵图象的一小部分。

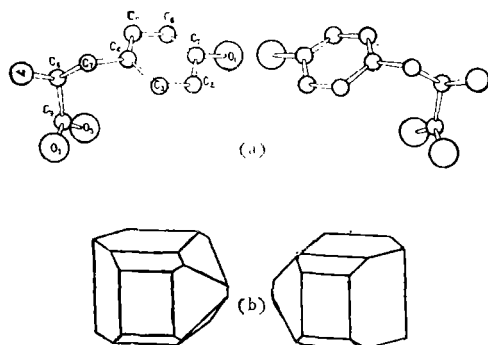
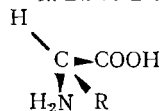


图8 具有手征性(chirality)的分子和晶体外形成对出现。从左到右: (a) 为L-和D-赖氨酸分子,未示出氢原子; (b) 为右手和左手型酒石酸晶体。这些对映(enantiomorphic)图象具有不同的手征性;它们并不能互相叠合,即不能通过第一类操作,但可以通过第二类操作互相联系起来。L-氨基酸的绝对构型为



不能与它镜像叠合的分子是具有手征性的分子。

得群的封闭性，对称图象的很多道理也就不难自明了。

对称群的封闭性显示得最为生动的，要算万花筒的原理了。

万花筒中一般放了两面（或更多）交成 $360^\circ/2n$ 的镜子，再在它们之间放一些五颜六色的碎玻璃。当你转动一次，看到的图案就变换一次，而万变不离其宗的是图案中总显示出 n 重对称性。不难图示，接着进行这两个镜面的反映操作所得的乘积操作，其效果相当于按镜面的交线旋转 $360^\circ/n$ 。换言之，对称图象中只要一有两个这样的镜面，就总共出现 n 个镜面，而在它们的交线上还有一个 n 重旋转轴。对称群的封闭性和对称元素系的完整性就是表达这种情况的科学术语。

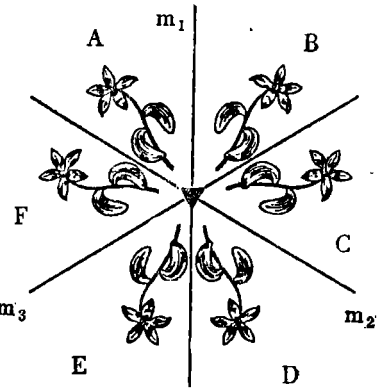


图9 图象A按镜面 m_1 反映得B，B再按 m_2 得E，即 $A \xrightarrow{m_1} B \xrightarrow{m_2} E$ ，而A按镜面 m_1 和 m_2 的交线旋转 120° ，亦得E，即 $A \xrightarrow{L(120^\circ)} E$ ，从而乘积操作 $m_2m_1 = L(120^\circ)$ 。
 图象 $B \xrightarrow{m_1} A \xrightarrow{m_2} F \xrightarrow{m_3} C$ ， $B \xrightarrow{m_3} C$ ，从而得出乘积操作 $m_1m_2m_1 = m_3$ 。

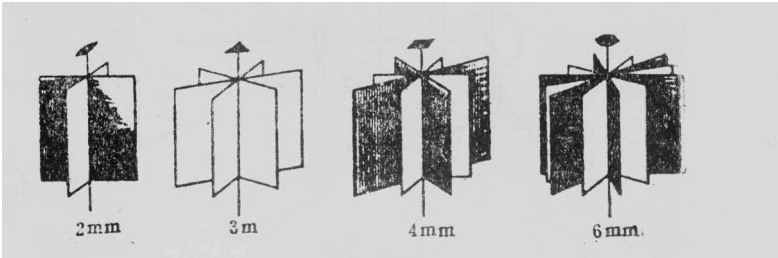


图10 图中示出相邻两个镜面 $m_1 \wedge m_2 = 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ$ 时给出的三个对称元素系。它们都与万花筒原理有关。请注意对称群封闭性的含义。

晶体结构是空间点阵结构。这一点在晶体外形的对称性中也颇有受人瞩目的反映。这里也可借重诗人的敏锐观察，然后借助于封闭性原理来阐明其本质。

我国很早就有“草木花多五出，雪花多六出”之说（见图11），最早见于西汉的〔韩诗外传〕。南宋诗人方岳有《雪后梅边诗》云：

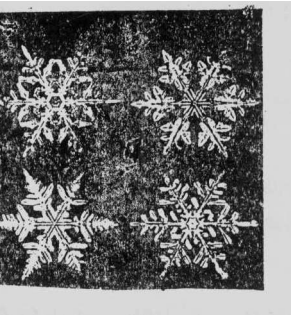


图11 六出的雪花和以梅花为代表的五出草木花。

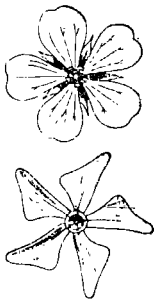


图12 空间点阵反映原子或分子在晶体中周期分布的方式。从图中可见，空间点阵系由平行六面体堆置而成。

玉蕊（指梅）五出是天姿，六出（指雪）时时更绝奇。

这里的五出和六出就是我们现在所说的五重和六重对称性。

“雪花独六出”，而无五出者。西方科学家在观测了大量矿物晶体的外形后，终于得出了有理指数定理以及晶体并不具有五重对称性的论断。它们为揭示空间点阵结构理论提供了重要线索。而这个理论又为1912年 Laue 发现晶体对x射线的衍射效应准备了坚实的基础。众所周知，Laue的发现很大程度上改变了化学的面貌和进程，并进而为分子生物学和材料科学的奠立和发展起了重要作用（见图12，13）。

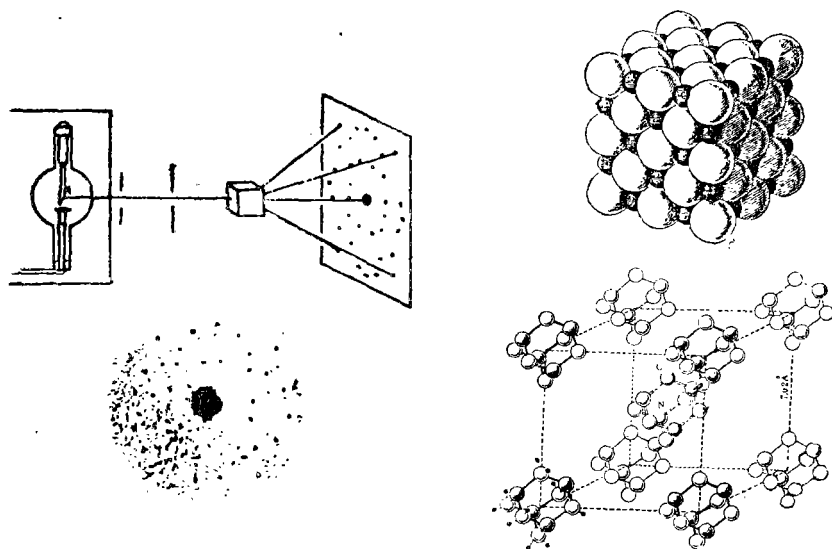


图13 晶体具有空间点阵结构，其中原子分布的周期与X射线的波长相仿，都以一亿分之一厘米计。Laue在此基础上预计，晶体很可能是X射线的三维光栅而产生衍射效应。从1912年以来，这个效应一直是测定晶体和分子结构的依据。1913年W.L.Bragg测定了氯化钠结构。第一个有机晶体结构是Dickinson在1923年测定的六次甲基四胺晶体的结构。

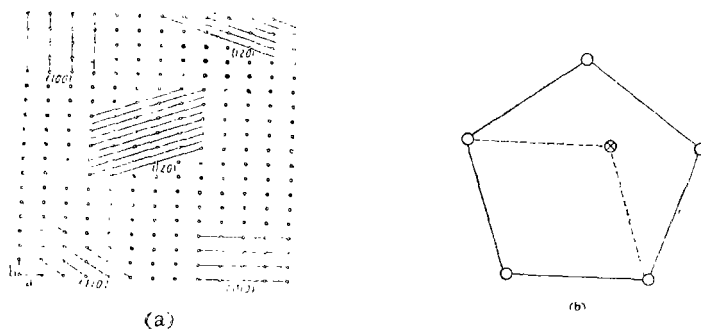


图14 (a)示意点阵在每个方向上的周期是划一不二的，(b)指出点阵如果与一个五重轴共存，后者周围就有五个点阵分布在一个正五边形的顶点上，而这样在同一方向上就会出现不同的周期。这个矛盾说明，五重轴不能与点阵共存，从而晶体无五重对称性。

反映原子或分子在晶体中分布的周期性的是所谓空间点阵。只要是一个点阵，其中每个方向上的周期一定是划一不二的，否则就不成其为点阵。不难阐述，如果有一个“点阵”与

五重轴共存，那就必不可免地会在同一个方向上不只出现一种周期。点阵结构之所以容不下五重对称性，原因就在这里。而六重以及二、三和四重轴，也只有这些轴，是可以与点阵共存的。因此，晶体无五重对称性（见图14，15）。

分子的点(对称操作)群并无这样

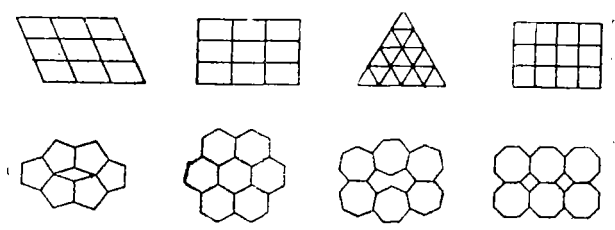


图15 图中示意，能与点阵共存的只有二、三、四和六重轴，五重、七重、八重等轴都不能与点阵共存。

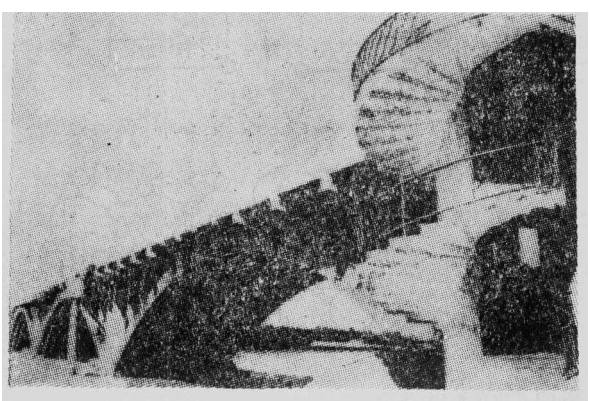


图16 这个大桥在各个部分都显示某种对称性，而其中有一个供行人用的螺旋形梯，具有螺旋轴的对称性。在建筑工程中，对称性的作用往往是多方面的，它可以为美观、效能和工艺服务。



图17 蜜蜂中的建筑师也很“懂得”对称性原理。它们“设计”的蜂窝，采用六角形蜂房，互相并置成一个点阵结构。在接近圆形的多边形中，只有六角形能不留间隙地并置在一起。因此，这是一个最节约建筑材料和空间的设计。

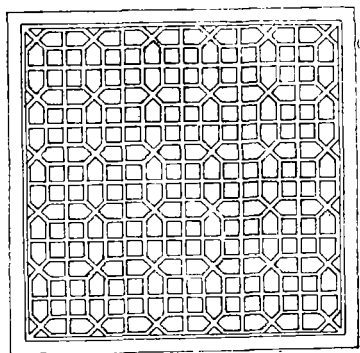
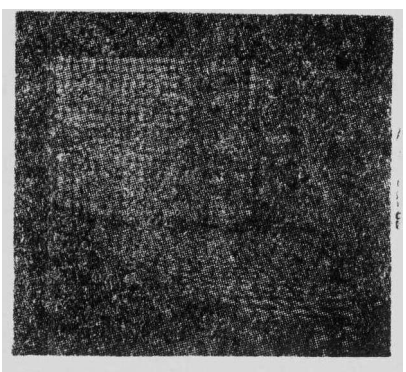
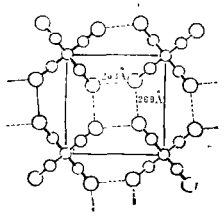


图18 上图为新疆喀什香妃墓中古色古香的窗格子。北京大学临湖轩西厢房也有这样的窗格子。更为奇妙的是自然界在原子水平上也存在着类似的图案。右图示出 Llewellyn, Cox和 Goodwin 在1937年为季戊四醇 $C[CH_2OH]_4$ 的四方体测出的结构沿c方向的投影。相仿的对称性起源很不相同，并服务于各不相同的对象。



的限制。而正是雪花无五出的限制,使晶体的点群和晶体结构的空

间群分别只有32和230个了。鉴于对称图象在自然界和工艺美术品中之存在如此普遍(见图16, 17), 对称性以及有关原理当非无用之物, 然其功能何在? 大自然因何而“喜爱”对称图象?

对称性不但能增进美感, 还可据以改进美工制品的工艺和效果(见图18)。它对建设精神文明和物质文明都是有意义的。这里就不一一赘述了。

原子在空间中相互结合成分子和晶体。分子和晶体中原子分布和结合的方式称为分子结构和晶体结构。它们都是对称图象, 而晶体结构一定是具有空间点阵周期性的对称图象。

在原子水平上, 对称性的功能似乎是尽可能使每种原子各得其所, 并把最好的分布和结合方式贯彻在分子或晶体中, 从而来降低其能量。在这里, 对称性几乎总是为降低分子或晶体的能量服务的。如果大自然真是喜爱分子和晶体结构中的对称性的话, 那末醉翁之意不在酒, 而是因为对称性有助于降低体系的能量。

金属铜的结构中, 立方面心点阵使各个铜原子宛如最密堆积中的圆球那样, 都以相同的高配位数(12)结合成分子或晶体。在氯化钠的结构中, 立方面心点阵以及其他对称元素使每个 Na^+ 和 Cl^- 都在相互最为合适的正八面体配位体中。立方面心点阵也使碳原子形成四个四面体向

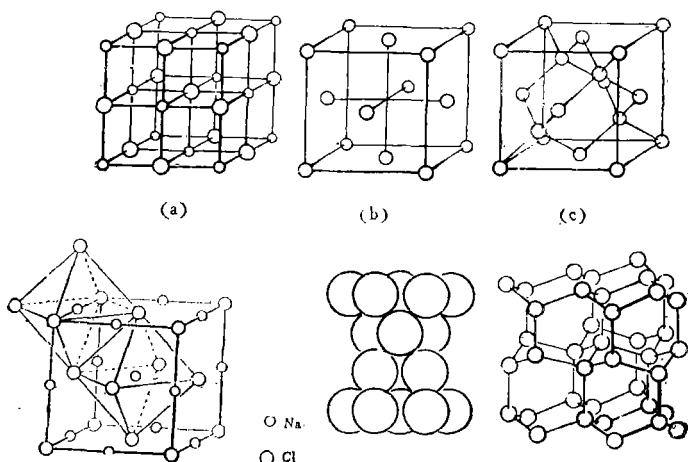


图19 (a) 为NaCl晶体的单胞, 下方的图示出晶体中 Na^+ 在六个 Cl^- 形成的正八面体中心。(b) 为金属铜结构的单胞。如果将代表原子的球放大到与相邻的球互相接触, 则整个结构显得是由一个个圆球的密置层在立方体对角线方向上堆积而成的。这种堆积称为圆球的立方最密堆积, 空间利用率为74.05%, 其中每个球在密置层内与周围六个球相接触, 上、下两层也各有三个球与它接触, 从而配位数为12。(c) 为金钢石的结构, 其中每个C原子都与周围四个C原子形成四个正四面体向的共价键。

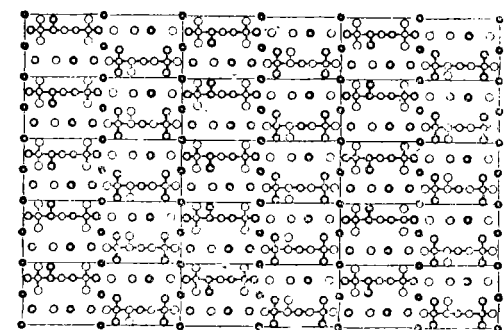


图20 图中示意空间点阵能使一亿亿(10²⁴)个单胞中每种原子和分子处在完全等价的结合状态中。除空间点阵外, 其他对称性都不可能做到这一点。

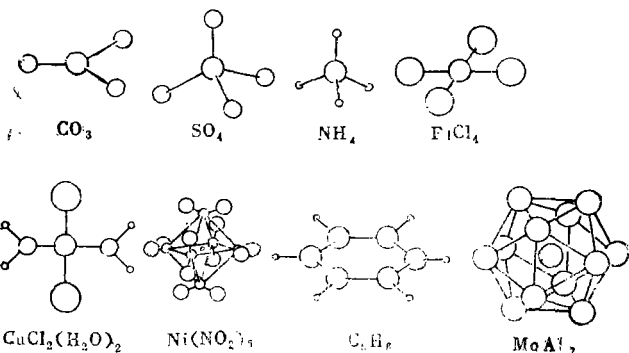


图21 对称性使分子中每种原子或原子团处在完全等价的结合状态中。分子究竟属什么点群对称群却需要追溯其中价电子参与成键的情况。例如苯分子的点群为 D_{6h} , 而Kekule结构者为 D_{2h} 。又如 PtCl_4 的点群不是 T_d , 而为 D_{4h} 。

共价键的强烈倾向得以贯彻在整个金刚石中。对称性在这些组成简单的晶体中，作用特别明显（见图19）。

任何纯物质在温度够低时都会进入以具有空间点阵为其特征的晶态。空间点阵是一种能于贯彻某一分布和结合方式于一亿亿亿个原子或分子的对称性（见图20）。这种秩序井然的物态既出现在自由焓（ $G = H - TS$ ）随着能量的降低而降低的低溫区，也就不难窥见能力学（energetics）原理在对称性起源中的作用了。

对较小的分子来说，组成简单的分子往往具有较高的对称性。对称性背后仍然是能力学原理。对称性可以使同一种原子或原子团在分子中处在相同的结合状态中；如果这样确能使原子间的结合力得到充分发挥，并使空间的利用更为合理时，对称性就会作为稳定分子的一个因素而得以存在（见图21）。为了理解分子的对称性，往往还要追溯到其中价电子参与成键的情况。不论在分子和晶体结构中，未成键原子之间既不能过于接近，造成空间阻碍，但也不能失之空旷，浪费了空间和范德华（van der Waals）作用力（见图22）。

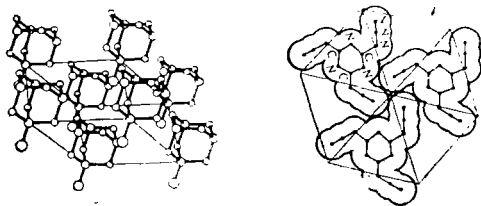


图22 从三叠氮氰尿酸（triazidecyanuric acid）堆积中可见，在分子之间原子既不接近到造成空间阻碍，但也都形成尽可能多的 van der Waals 接触，从而空间利用得很充分。六次甲基四胺氧化物(HMT oxide)堆积情况也很好，外露的N-O基团正好伸向一个邻近分子上三个氢原子形成的合身的空隙中。这两个实例足以说明分子在晶体中堆积所遵循的一般原则。

前面已经谈到，分子不受“雪花无五出”之限制。众所周知，二茂铁（ferrocene），即二环戊二烯合铁分子具有五重对称性（见图23）。这样的分子在晶体中总要受点“委曲”，因为空间点阵是不允许它带了严格的五重对称性进入晶体的。作为金属催化剂的原子簇，一个10 Å（=10⁻⁸cm）的铑(Rh)颗粒在高分辨率电镜下也表现出五重对称性。在金属的立方密堆积结构中，每个金属原子与周围的12个原子形成一个13-原子簇。（见图24）。这在较大的晶粒中是一个稳定的单位。但作为一个独立的颗粒，这13-原子簇当形成一个三角二十面体来得更为稳定。不难指出，后者中除中央原子与周围12个原子形成的12对接触原子外，三角二十面体的30个棱代表颗粒表面上的30个接触原子对，从而总共有42对接触原子，但在前者中表面上有六个正方形相当于（100）面，并不代表接触原子对，而八个三角形只代表24个接触原子对，从而总共只有36对接触原子。

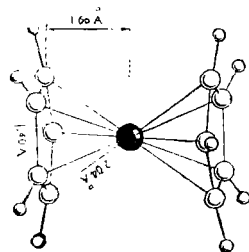


图23 二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 分子的构型

这里要顺便提到“草木花多五出”的问题。草木花的对称性是在细胞水平上产生的（见图25）。有人研究泡沫中气泡的形态后得出，相隣气泡在相互接触中形成的多角形多为五角和六角形，而这些多角形的平均角数为5.17°。细胞在相互接触中分裂、生长的过程，可能与泡沫在相互接触中形成气泡颇有相似之处。

现在要提到一个有关的事例。在考虑蛋白质分子的二级结构问题时，Linus Pauling 独辟蹊径，不受对称性理论中的整数观念所囿，而从能力学原理出发，终于得出了 α -螺旋的结构模型（见图26）。在各种螺旋体模型中，最符合立体化学和结合氢键要求的是一个每转

* Proceedings of 11 th Nobel Symposium, p.39, (1968)

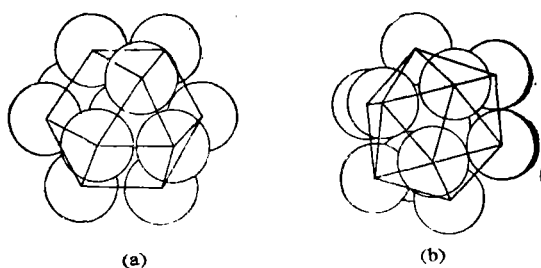


图24 13原子簇的两种可能结构：(a)为立方最密堆积或C.C.P.给出的立方八面体(Cuboctahedron)；(b)为三角二十面体。这两种多面体的顶点数都为12，再加一个中心，共计13点。它们是13个互相接触的等径圆球的中心所在。(a)和(b)中表面上的三角形代表三个互相接触的圆球，而(a)中有六个正方形或(100)面所代表的四个圆球相互并不接触，从而(a)具有较大的表面能，相对于(b)也就较不稳定。但若颗粒逐渐长大或(100)面有条件优先吸附其他原子时，(a)和(b)的相对稳定性就会扭转过来。请见“Advanced Materials in Catalysis”，p. 46—49，Academic Press, Inc(1977)。

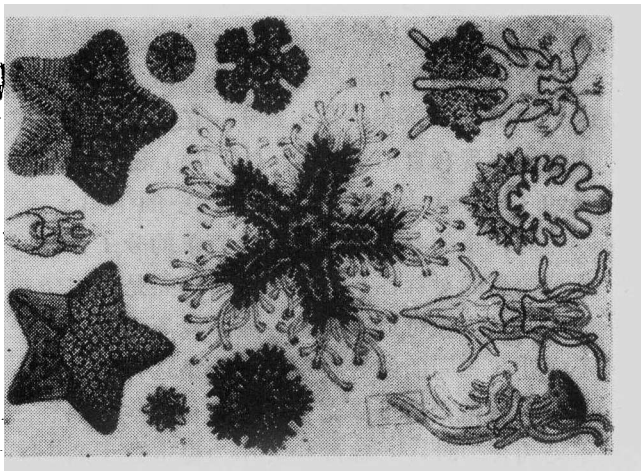


图25 星鱼形态也多显示五重对称性。

3.6个氨基酸残基的螺旋体。1951年Pauling得出 α -螺旋后，J.D.Watson和F.H.Crick在1953年应用类似方法得出了去氧核糖核酸，即DNA的双螺旋结构模型，并在1960年J.C.Kendrew等所测定的肌红蛋白的晶体结构中找到每个分子中的八段右手型 α -螺旋，其中氨基酸残基约占氨基酸残基总数的75%。这个事例当可说明，能力学原理是更为基本的原理。

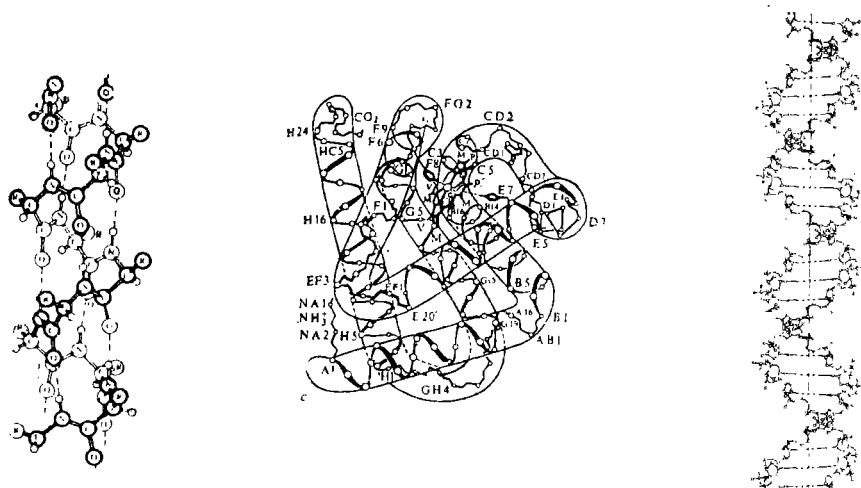


图26 从一系列氨基酸和小肽的晶体结构中总结出了肽键和氢键的立体化学规律。这个右手螺旋能保证肽键与它周围四个原子共面，并使第 n 个残基上的NH能与第 $(n-4)$ 个残基上的CO形成较强的氢键。螺旋的每一转会有3.6个残基，每个残基在螺旋中上升 $1.5\text{\AA}$ ，从而螺距为 $5.4\text{\AA}$ 。如果让螺旋的每一转含有整数个残基时就难于维护上述两个立体化学要求了。

中间的图为肌红蛋白晶体结构给出的一个分子的三维结构，其中有A,B,C,D,E,F,G,H,共八段右手 α -螺旋，包含的氨基酸残基比例特别高，约占总数是75%。 α -螺旋就这样在第一个测定的蛋白晶体结构中得到了充分的证实。右图为1953年应用类似方法得出的DNA双螺旋结构模型。这个模型不但符合衍射效应中给出的信息，以及立体化学要求，而且还通过立体化学规律进一步为四种有机碱中只能让A与T，G与C配对，作出了安排。

众所周知,对称性对分子和晶体的某些重要性能会有所制约。下面要略举数例以明之。先以分子的偶极矩为例。

分子若其中正电中心和负电中心重合在同一点上时,就不会有偶极矩了,否则就会有偶极矩,并成为极性分子。水和氨都是极性分子(见图27),而烷烃分子一般都为无极性。极性分子和非极性分子在很多方面是泾渭分明的两类分子。

那末,分子的对称性怎样制约其极性呢?

在任何分子中,不论正电或负电中心,都只能有一个,从而它们都应落在分子的每个对称元素上。因此,分子的对称元素系中若有一个唯一的公共点的话,正电和负电中心都要落在这个点上,从而会互相重合,也就不会有偶极矩了。

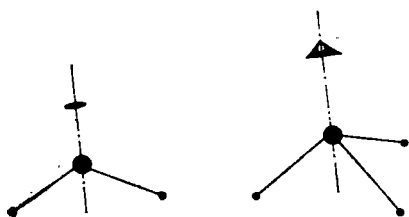


图27 分子的正电中心和负电中心必须落在其中每个对称元素上,否则它们就不成为中心了。水分子的对称元素系中有两个互相垂直的镜面以及它们交线上的一个二重旋转轴。氨分子有三个相互交成 60° 的镜面以及它们交线上的一个三重旋转轴。这样的对称元素系并无一个唯一的公共点,正电和负电中心都可以落在镜面的交线上,但并不需要互相重合。隶属这一类对称群的分子一般都具有偶极矩。极性分子之间以及离子相互作用特别强,从而与非极性分子形成泾渭分明的两类分子。

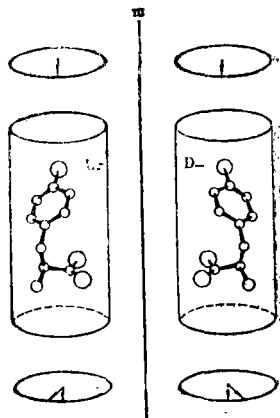


图28 偏振光通过L-和D-赖氨酸溶液后会 使偏振方向旋转一个角度。这个现象或规律当在镜面m的反映操作的变换下不变。因此,L-赖氨酸溶液若使偏振方向左旋某一角度时,D-赖氨酸溶液在同一浓度和光程下必须使偏振方向右旋同一角度。如果这两个溶液都是外消旋赖氨酸或无手征性物质的溶液时,它们应该给出相同的旋光效应,而根据上述对称性原理,旋光效应左右对称,从而得出,这样的溶液无旋光性。据此,不难指出,具有旋光性的分子必为不能与其镜象叠合的所谓具有手征性的分子,而这样的分子作为一个对称性图象,一定不包含对称中心、镜面以及其他反轴。

再以分子的旋光性为例。

不难从对称性原理说明,具有同一种手征性的分子在溶液中可以使光的偏振方向旋转一个角度,而手征性相反的异构分子在浓度和光程相同的溶液中当使偏振方向旋转同一角度,而方向相反。无手征性的分子并无此种旋光性。具有手征性的分子是不能与其镜象叠合的分子(见图28)。分子旋光性的研究为立体化学的奠立起过突出作用。

现以晶体的压电效应为例。

某些晶体的薄片受压后会在两个面上分别产生正电和负电荷。这就是晶体的压电效应。石英晶体具有压电效应(见图29),而今天石英片取代了钟表中的摆和游丝,已经成为家喻户晓的常识了。

从对称性原理来说,晶体只要有了对称中心,怎样也就不会具有压电效应了。不难设想,按晶体结构中的对称中心进行倒反操作,晶体结构会复原,受压情况也不变,但薄面上

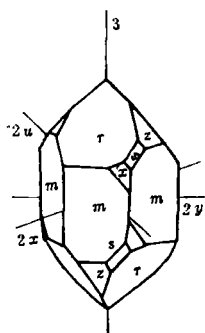


图29 石英晶体的对称元素系中只有一个三重轴以及与它垂直的三个二重轴，而并无对称中心。

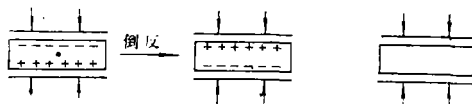


图30 结构具有中心对称性的晶片受压后会在每个面上既生正电，也生负电，从而并不显示压电效应。图中示出，按结构的对称中心倒反后，结构复原了，受压情况也不变，而上、下两个面上的电荷要换号。这个矛盾指明：这样的晶体在受压后两个面上都不会产生电荷。

下两个面上的正、负电荷就要对换，实即抵销。换言之，中心对称的晶体薄片在受压后会在同一面上既产生正电，也产生负电，从而并无压电效应（见图30）。

最后，要举例说明一下对称性原理在分析一般问题中的应用。为了助兴，我选一个科学之外的问题来与大家讨论。

考虑一个棋盘，一般都是矩形的，让两个对奕的人各用黑子和白子轮流放到棋盘上，哪一方首先遇到放不下子了，就是输家。不难指出，如果双方都能应用对称性原理来分析问题的话，就会发觉，这并不需要较量棋艺，因为谁只要开棋，谁就能稳操左券（见图31）。

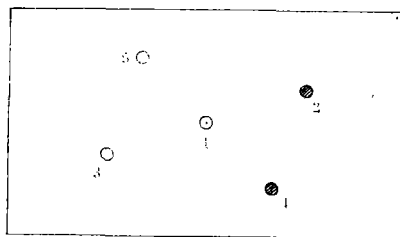


图31 如果白子开棋，首先要把它扣在棋盘的对称中心上，然后看每个黑子放在何处，就把白子跟着放在按对称中心与黑子相当的位置上，这样下下去，只要黑子有地方安得下去，白子也总会有一个对称的位置可以安下去。图中1,2,3,4,5...代表下子的顺序。

前面早已申述，对称性在自然科学中的含义是很广的，而且还会越来越广。即使在当代的化学中，人们也已遇到了在其他变换中保持不变的性质。例如起源于微粒波性的不可分辨性，使描述它运动的波函数的‘平方’ Ψ^2 必须经得住任何一对微粒的坐标的交换，从而波函数 Ψ 当具有对称或反对称

的性质。特别值得一提的是象电子的（包括其自旋在内的）运动状态，当由反对称的全波函数来刻画。而化学中占有重要地位的元素周期律和共价键本质的渊源莫不与此有关。

生物领域中的无机化学（下）

К. Б. Яцимирский 著 刘祁涛译

狭义的簇络合物也可以在金属蛋白中找到。例如 Fe_4S_4 ，它是一个顶点交替被铁和硫原子占据的立方体。这样的簇状物已在铁氧化-还原脘(ferredoxine)中发现，它是一个起电子载运和贮存作用的金属蛋白。

一般来说，生物金属在有机体内的迁移途径可大致描绘如下：