



**В. Б. КОБЫЧЕВ, Н. М. ВИТКОВСКАЯ**

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГРУПП  
ДЛЯ ХИМИКОВ**

Иркутск – 2006

Федеральное агентство по образованию  
ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет»

В. Б. Кобычев, Н. М. Витковская

# **Основы теории групп для химиков**

Учебно-методическое пособие

Иркутск - 2006

**УДК 541.+539.19+530.145**

Печатается по решению научно-методического совета  
Иркутского государственного университета

**Рецензенты:**

д-р хим. наук, проф. В. В. Сараев,  
зав. каф. физических методов анализа ИГУ

д-р хим. наук, проф. С. А. Медведева,  
профессор каф. промэкологии и БЖД ИрГТУ

**Кобычев, В. Б.**

Основы теории групп для химиков: учеб.-метод. пособие /  
В. Б. Кобычев, Н. М. Витковская.– Иркутск: Иркут. гос. ун-т,  
2006.– 52 с.

Изложены основные понятия теории точечных групп симметрии на примере химических объектов.

Теория групп является неотъемлемой частью курса «Квантовая механика и химия молекул», а также необходима для понимания ряда разделов смежных курсов: «Строение вещества», «Физико-химические методы анализа», активно используется в органической и физической химии.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов химического факультета ИГУ.

Библиогр. 14 назв. Ил. 15.

© Кобычев В. Б., 2006

© Витковская Н. М., 2006

© ГОУ ВПО «Иркутский  
госуд. ун-т», 2006

## Оглавление

Введение .....	4
1. Элементы симметрии и операции симметрии .....	4
1.1. Поворот относительно оси симметрии .....	7
1.2. Отражение в зеркальной плоскости .....	8
1.3. Инверсия .....	10
1.4. Поворот с последующим отражением .....	10
1.5. Тожественное преобразование .....	11
1.6. Теоремы взаимодействия элементов симметрии .....	12
Вопросы для самоподготовки: .....	12
2. Некоторые понятия теории групп .....	13
2.1. Основные определения .....	13
Вопросы для самоподготовки: .....	18
2.2. Классы групп. ....	19
Вопросы для самоподготовки: .....	20
2.3. Типы групп.....	20
2.4. Определение точечной группы симметрии молекул .....	21
Вопросы для самоподготовки: .....	26
2.5. Представление групп .....	27
2.5.1. Матричное представление группы $C_{2v}$ .....	27
2.5.1. Матричные представления группы $C_{3v}$ .....	29
2.5.3. Неприводимые представления группы $C_{2v}$ .....	33
2.5.4. Преимущества неприводимых представлений .....	34
2.6. Характеры представлений .....	36
2.7. Обозначение НП .....	36
Вопросы для самоподготовки: .....	37
Ответы на вопросы для самоподготовки .....	37
Библиографический список .....	39
Приложение 1. Примеры точечных групп симметрии .....	40
Приложение 2. Таблицы характеров точечных групп .....	41

## Введение

Может быть, ни один другой раздел математики не дал столько разнообразных и плодотворных приложений для химической науки, как теория групп, и в частности, все, связанное с описанием свойств молекул на основе рассмотрения их симметрии. На основе теории групп получено много полезных теоретических концепций, значение которых для современной химии трудно переоценить. Среди них – правила отбора в спектроскопии, принцип сохранения орбитальной симметрии (за открытие и разработку которого Фукуи и Хоффману присуждена Нобелевская премия 1981 г. по химии), теория кристаллического поля и теория поля лигандов – одно из самых плодотворных приложений метода МО.

Среди многих существующих определений симметрии приведем следующие два:

“Симметрия есть свойство геометрических фигур повторять свои части, или, выражаясь точнее, свойство их в различных положениях приходить в совмещение с первоначальным положением.” (Е. С. Федоров, кристаллограф).

“Когда мы говорим, что некоторая фигура симметрична, мы подразумеваем, что для нее есть конгруэнтное (совместимое) преобразование, которое оставляет фигуру неизменной, переставляя лишь ее отдельные части.” (Х. Кокстер, геометр).

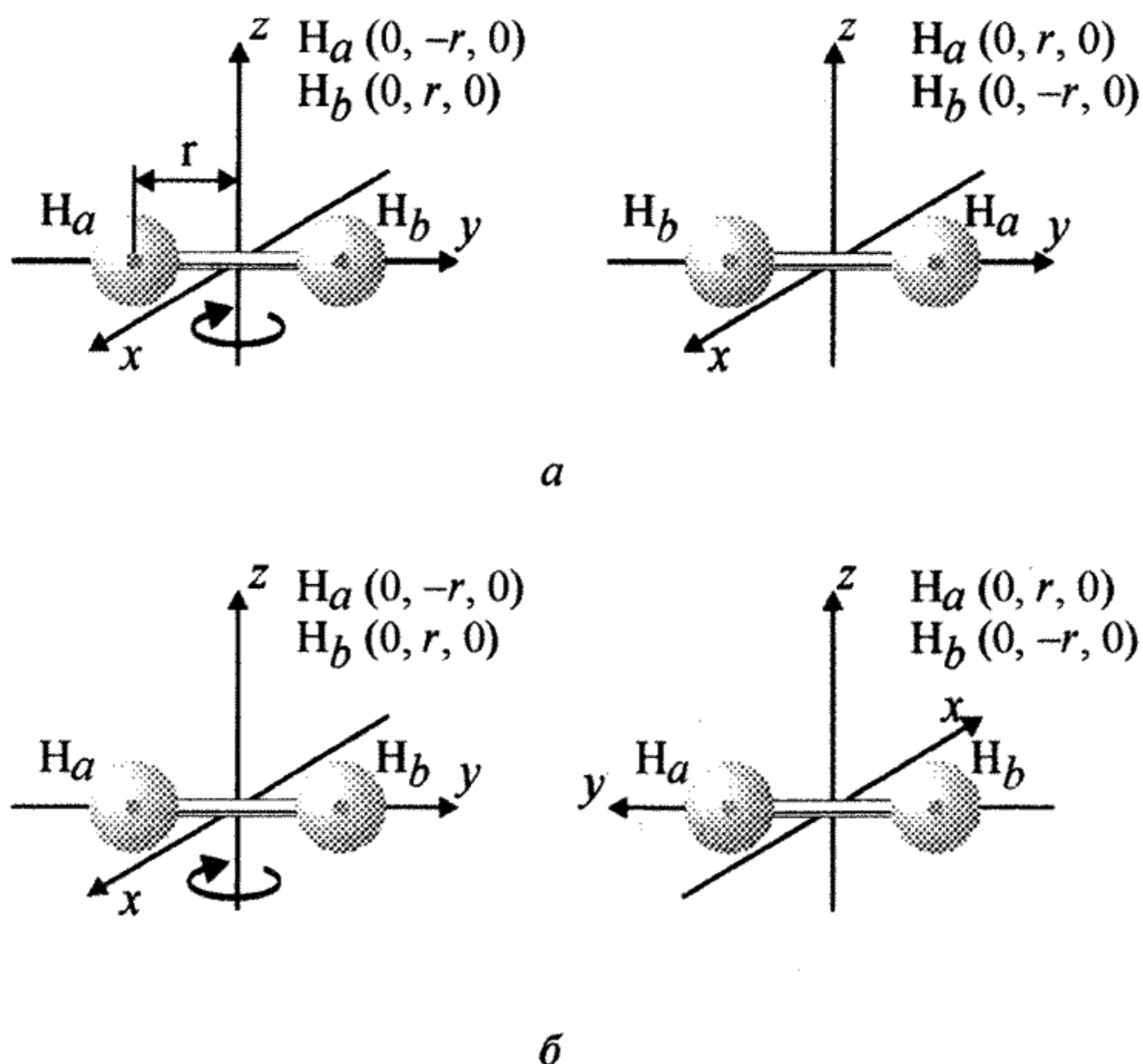
### 1. Элементы симметрии и операции симметрии

Определим следующие понятия:

*Фигура* – любая конечная или бесконечная комбинация точек в пространстве. Примером конечных фигур являются модели молекул, бесконечных – модели кристаллических структур. Если фигура имеет две или более неразличимых ориентации в пространстве, то она обладает симметрией.

*Симметрия* – это возможность выполнения операций симметрии.

*Операции симметрии* – преобразования, совершаемые над фигурой, которые приводят к новой пространственной ориентации, неотличимой от исходной.



*Рис. 1. Изменение ориентации молекулы  $H_2$  в пространстве под действием операций симметрии. а) вращение молекулы относительно оси  $z$ ; б) вращение системы координат относительно оси  $z$*

Рассмотрим молекулу водорода, ориентированную в пространстве, как показано на рис. 1, а. Пометим атомы водорода  $H_a$  и  $H_b$ . На рис. 1, а показаны две эквивалентные ориентации, которые можно получить, повернув молекулу на  $180^\circ$  вокруг оси  $z$ , проходящей через середину связи водород – водород перпендикулярно к ней. При этом координаты помеченных атомов меняются, но положение всей молекулы  $H_2$  в пространстве неотличимо от исходного.

Рассмотренное вращение является операцией симметрии, а ось вращения представляет собой элемент симметрии.

*Элемент симметрии* – точка, линия или плоскость, относительно которых производятся *операции симметрии*.

Операции симметрии могут рассматриваться не только как пространственное перемещение фигуры, но и как соответствующее изменение ориентации системы координат (рис. 1, б). Координаты атомов водорода после проведения операции симметрии получаются одинаковыми, независимо от того, выполнялось ли преобразование симметрии над фигурой, или над системой координат.

Если любые возможные для данной фигуры операции симметрии оставляют неизменной по крайней мере одну ее точку, то все преобразования симметрии данного набора являются *точечными*.

Существует пять типов точечных преобразований симметрии, каждому из этих преобразований (за исключением тождественного преобразования) соответствует элемент симметрии.

Элементы симметрии имеют свои обозначения. Мы будем использовать обычно применяемую в литературе по строению вещества, квантовой химии и спектроскопии символику Шенфлиса (табл. 1). При этом сами *элементы* симметрии мы будем обозначать прямым шрифтом (например,  $C_n$ ), а связанные с ними *операции симметрии* - курсивом (например,  $C_2$ ).

Таблица 1

Элементы симметрии и их обозначения

Операция	Элемент симметрии	Обозначение
поворот относительно оси симметрии	ось симметрии	$C_n$
отражение в зеркальной плоскости	плоскость отражения	$\sigma, \sigma_v, \sigma_h, \sigma_d$
инверсия	центр инверсии	$i$
поворот с последующим отражением	зеркально-поворотная ось	$S_n$
тождественное преобразование		E

Рассмотрим более подробно точечные операции симметрии каждого типа.

## 1.1. Поворот относительно оси симметрии

Поворот молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на  $180^\circ$  вокруг оси  $z$ , как показано на рис. 2, приводит к новой ориентации, неотличимой от исходной. Ось  $z$  в этом случае называют *осью вращения*. Если фигура совмещается сама с собой при повороте вокруг некоторой оси на угол  $\theta$ , то *порядок* оси вращения определяется как  $n = 360^\circ/\theta$ . В молекуле воды порядок оси вращения равен 2.

Ось вращения порядка  $n$  обозначается  $C_n$ . При повороте вокруг такой оси на  $360^\circ$  фигура совмещается сама с собой  $n$  раз. Порядок оси вращения для конечных фигур может принимать любые целочисленные значения в интервале от 1 до  $\infty$ .

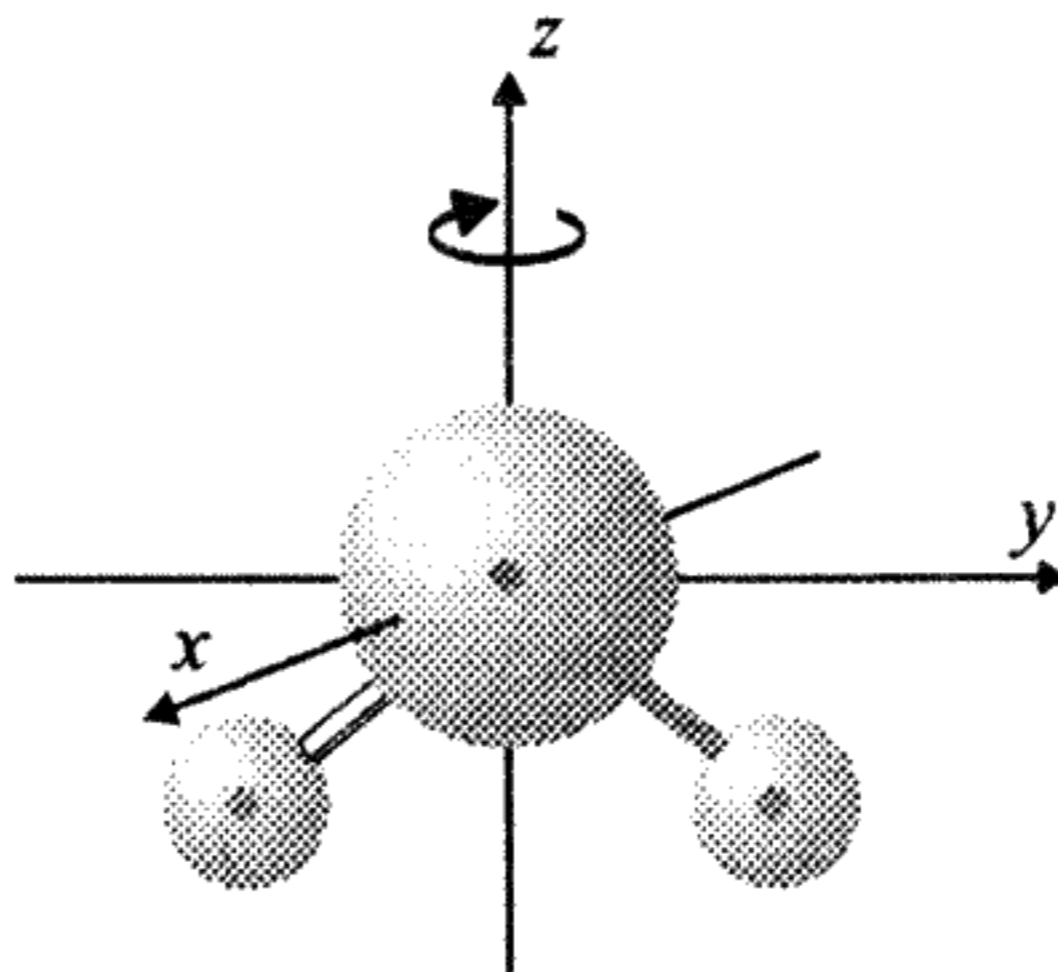


Рис. 2. Ось вращения второго порядка  $C_2$  в молекуле воды

Операцию поворота на угол  $\theta$  относительно оси порядка  $n$  обозначают  $C_n^k$ , где  $k = \theta \cdot n/360^\circ$ . Так, для оси четвертого порядка возможны четыре операции поворота, обозначаемые  $C_4^1$ ,  $C_4^2$ ,  $C_4^3$ ,  $C_4^4$ , соответствующие повороту на  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  и  $360^\circ$ , соответственно. Знак вверху справа обозначает направление вращения: по часовой стрелке или против часовой стрелки (например,  $C_2^-$ ).

При описании симметрии молекул, имеющих оси вращения, необходимо соблюдать некоторые соглашения об ориентации молекулы относительно системы координат:

- если молекула имеет только одну ось вращения, то эта ось совпадает с осью  $z$ ;
- если в молекуле можно определить несколько осей вращения, то за ось  $z$  принимают ось высшего порядка;



- если в молекуле можно определить несколько осей одного порядка, то за ось  $z$  принимают ось, которая проходит через большее число атомов в молекуле.

После того, как выбрана ось  $z$ , определяется ось  $x$ :

- если молекула плоская и ось  $z$  лежит перпендикулярно этой плоскости, то за ось  $x$  принимают такую, которая проходит в плоскости молекулы через максимальное число атомов;
- если же молекула не плоская, то выбирают мысленно плоскость, которая проходит через максимальное число атомов, и действуют, как описано выше;
- если такие условия выполнить трудно, то безразлично, какая из осей будет принята за  $x$ , а какая – за  $y$ .

## 1.2. Отражение в зеркальной плоскости

На рис. 3 схематически изображены различные зеркальные плоскости иона  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , при отражении в которых данная структура совмещается сама с собой. Такие операции симметрии называются отражением в *плоскости симметрии*.

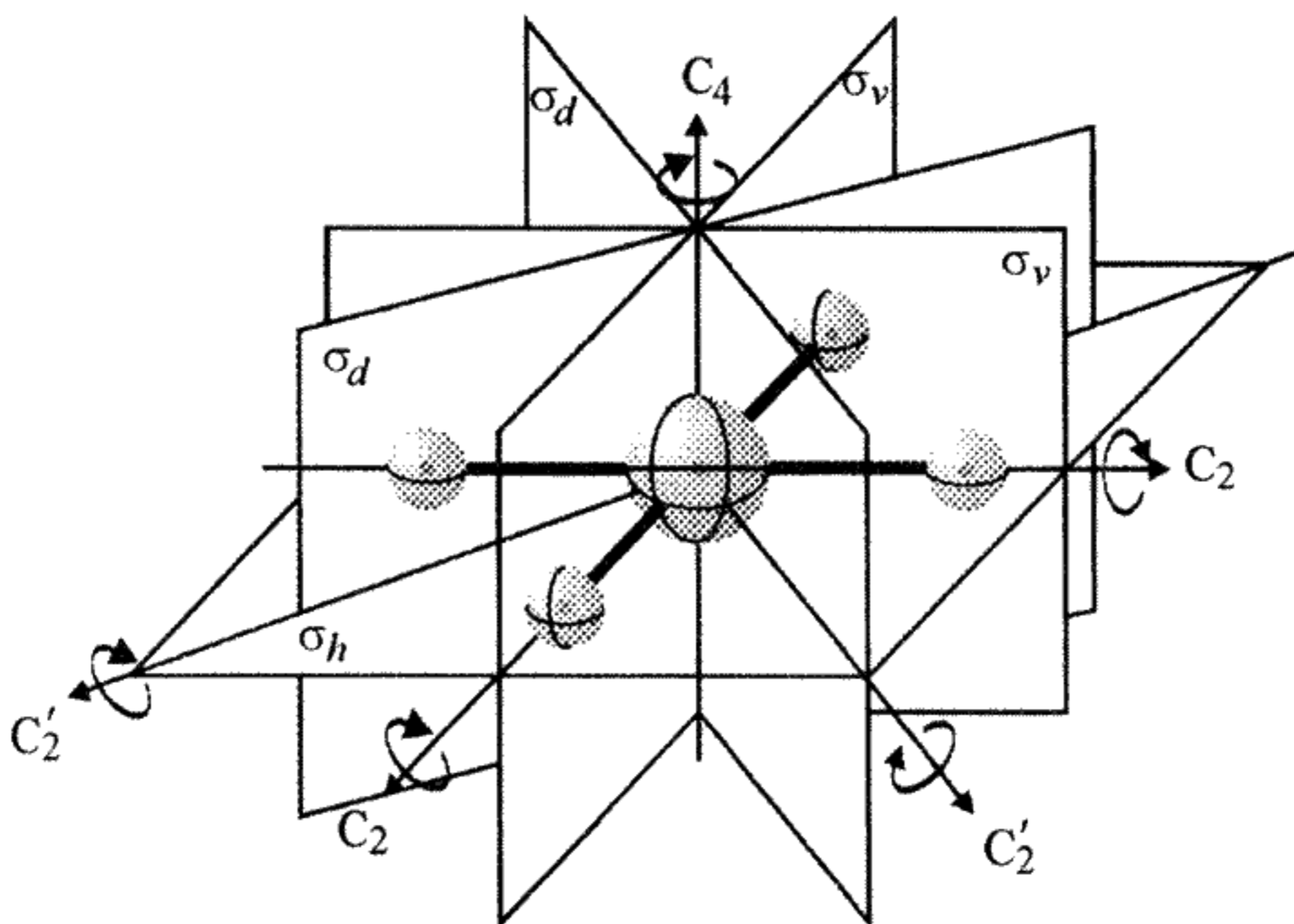


Рис. 3. Элементы симметрии иона  $\text{PtCl}_4^{2-}$

Элементом симметрии в этом случае является *зеркальная плоскость*, обозначаемая:

$\sigma_v$  – вертикальная, содержащая главную ось вращения;

$\sigma_d$  – диагональная, содержащая главную ось вращения

(Плоскости  $\sigma_d$  являются элементами симметрии в молекулах, имеющих оси  $C_2$ , перпендикулярные главной оси вращения. Плоскость  $\sigma_d$  делит угол между осями  $C_2$  пополам.);

$\sigma_h$  – горизонтальная плоскость, перпендикулярная главной оси вращения.

Для молекулы  $H_2O$  (рис. 4) существует две зеркальные плоскости  $\sigma_v$ . Отражение в плоскости  $XZ$  меняет местами атомы водорода. Отражение в плоскости  $YZ$  оставляет положения атомов неизменными, однако меняет направление координатной оси  $x$ .

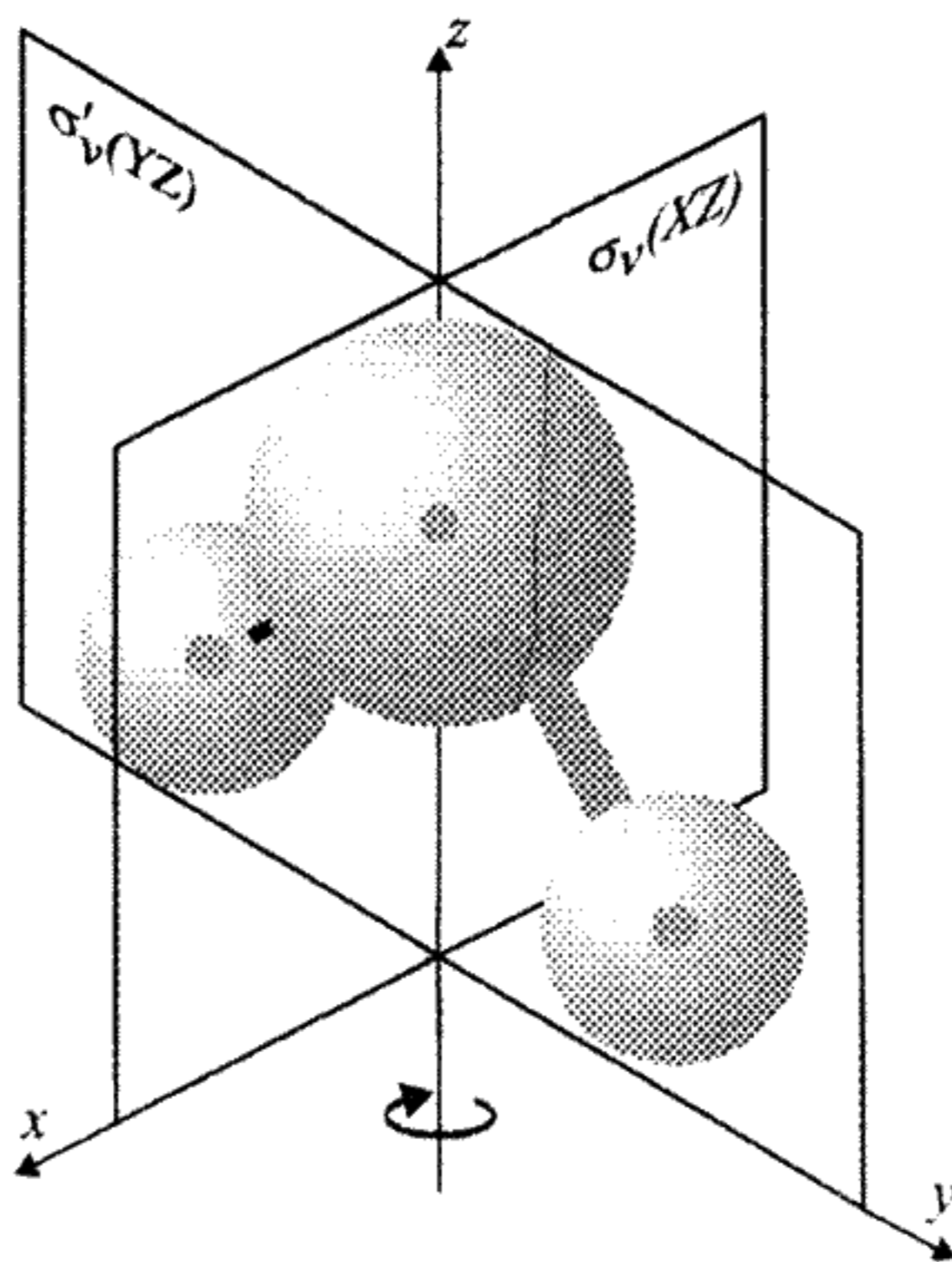


Рис. 4. Плоскости симметрии в молекуле воды

В молекуле, например,  $CH_3OH$  единственный элемент симметрии – это плоскость, обозначаемая  $\sigma$ .

### 1.3. Инверсия

*Центр симметрии* – точка внутри фигуры, относительно которой любая точка, взятая в некотором направлении, на том же расстоянии в противоположном направлении имеет себе подобную.

*Инверсия* – отражение в точке, которая называется центром симметрии или центром инверсии.

Для молекулы этана в заторможенной конформации центром инверсии является середина связи С–С (рис. 5). Например, атомы  $H_a$  и  $H_{a'}$  лежат на прямой, проходящей через центр инверсии на равном расстоянии от него. Центр инверсии обозначается  $i$ .

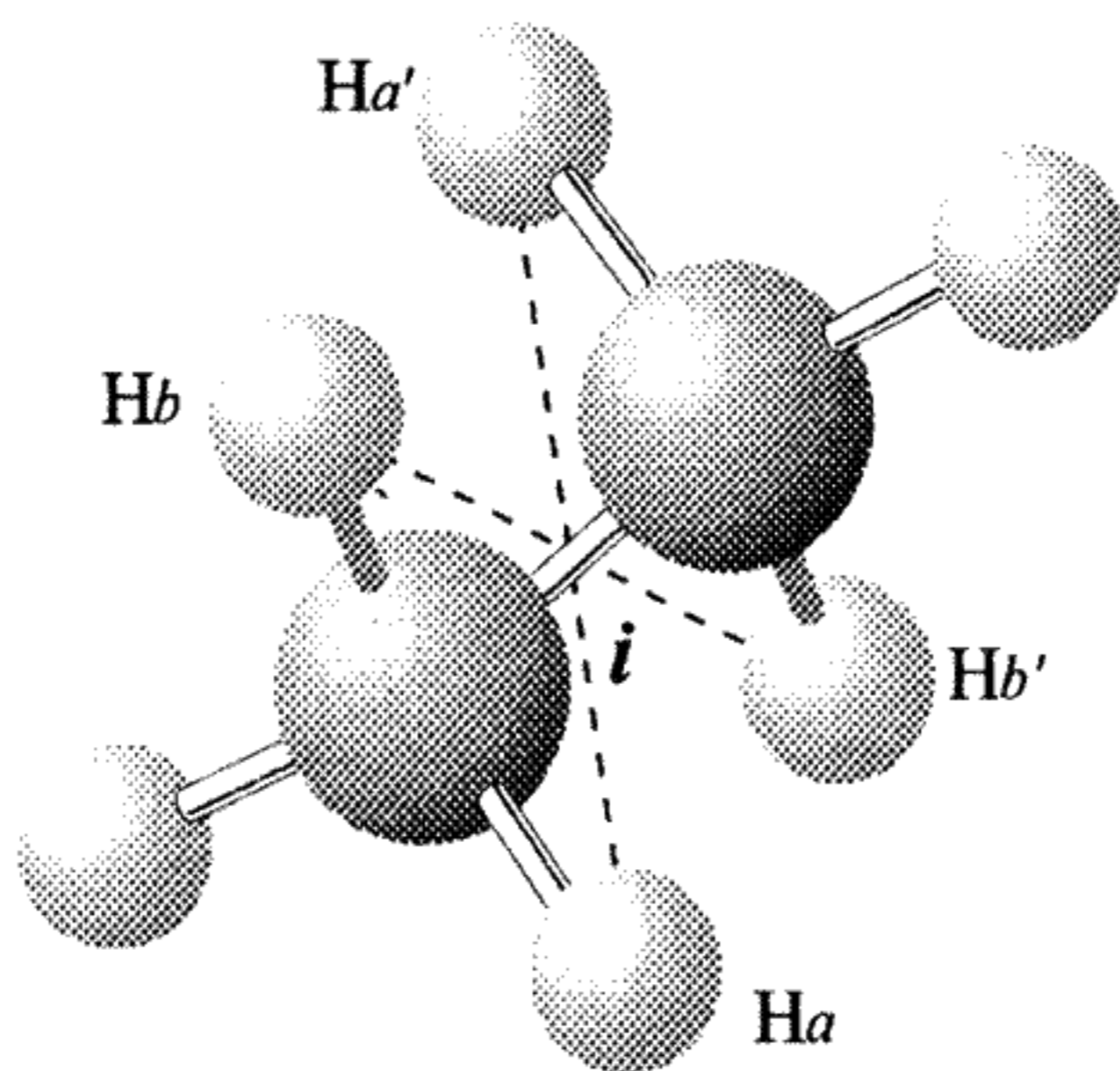
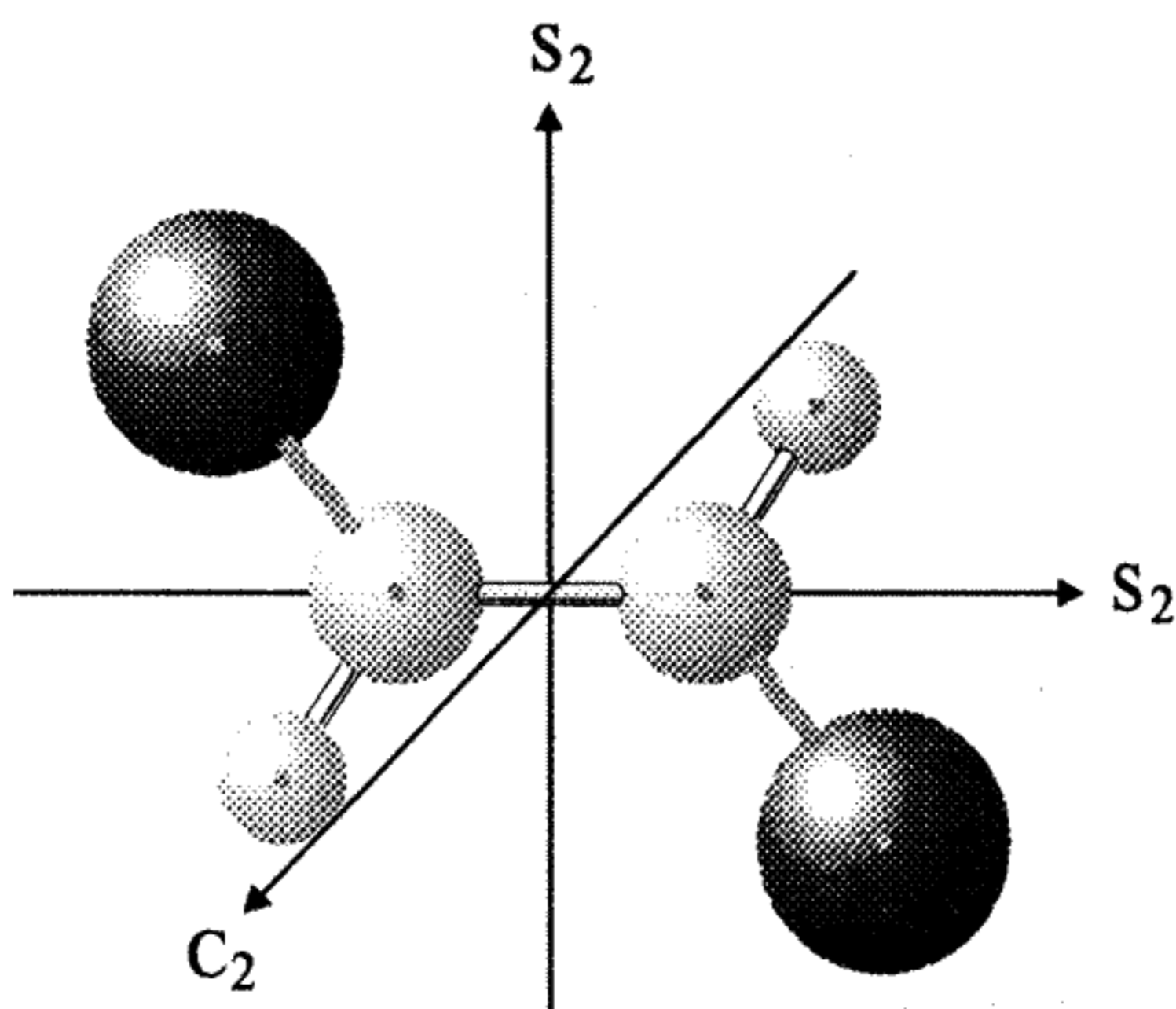


Рис. 5. Операция инверсии для заторможенной конформации молекулы этана

### 1.4. Поворот с последующим отражением

Для молекулы транс-дихлорэтилена (рис. 6) отражение в плоскости  $yz$  не является операцией симметрии. Легко видеть, однако, что поворот молекулы на  $180^\circ$  вокруг оси  $x$  и последующее отражение в плоскости приводит к совмещению молекулы с самой собой.



*Рис. 6. Зеркально-поворотные оси симметрии  $S_2$  для молекулы транс-дихлорэтилена*

Такая операция симметрии называется операцией поворота с последующим отражением. Элементом симметрии является *зеркально-поворотная ось* порядка  $n$ , обозначаемая  $S_n$ . Для молекулы трансдихлорэтилена это  $S_2$ .

Зеркально-поворотная ось  $S_n$  соответствует операции симметрии, включающей в себя два последовательных преобразования (поворот и отражение), ни одно из которых само по себе не является операцией симметрии данной фигуры. Та же операция симметрии может быть представлена последовательностью двух других преобразований: поворота и инверсии.

### 1.5. Тожественное преобразование

Операция тождественного преобразования оставляет исходную ориентацию фигуры в пространстве неизменной. Очевидно, что такое преобразование симметрии существует для любой фигуры. Обозначается эта операция  $E$ .

Несмотря на то, что данное преобразование симметрии тривиально, включение его в число точечных операций симметрии

необходимо для применения математического аппарата теории групп к рассмотрению вопросов симметрии.

### 1.6. Теоремы взаимодействия элементов симметрии

Из всех возможных сочетаний элементов симметрии можно выводить элементы симметрии. Сочетания элементов симметрии четко ограничиваются несколькими теоремами:

**Теорема 1.** Линия пересечения двух плоскостей симметрии является осью симметрии. Угол поворота вокруг этой оси вдвое больше угла между плоскостями.

**Теорема 1а (обратная).** Поворот вокруг оси симметрии на угол  $\varphi$  эквивалентен отражению в двух плоскостях симметрии, проходящих вдоль оси.

**Теорема 2.** Точка пересечения оси симметрии четного порядка с перпендикулярной ей плоскостью симметрии есть центр симметрии.

**Теорема 3.** Если есть ось симметрии порядка  $n$ , и перпендикулярно к ней проходит ось 2-го порядка, то таких осей  $n$ .

**Теорема 4.** Если есть ось симметрии порядка  $n$ , и вдоль нее проходит плоскость симметрии, то таких плоскостей  $n$ .

**Теорема 5.** Равнодействующей двух пересекающихся осей симметрии является третья ось, проходящая через точку их пересечения в перпендикулярном направлении.

#### Вопросы для самоподготовки:

Операции симметрии. Элементы симметрии. Точечные преобразования.

Ось симметрии. Что такое порядок оси?  $C_n$  – как определяется  $n$ ?  
Зеркальные плоскости  $\sigma_v$ ,  $\sigma_d$ ,  $\sigma_h$ , – дать определения.

Центр инверсии.

Тождественное преобразование.

Чем является линия пересечения двух плоскостей симметрии?

Есть ось симметрии  $C_n$  и найдена одна перпендикулярная к ней ось второго порядка, сколько всего таких осей  $C_2$ ? Есть ось симметрии  $C_n$  и найдена одна плоскость  $\sigma_v$ , сколько всего таких плоскостей  $\sigma_v$ ?

В каком случае зеркальная плоскость, содержащая главную ось симметрии, является  $\sigma_v$ , а в каком  $\sigma_d$ ?

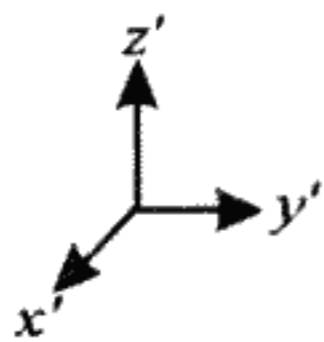
---

## 2. Некоторые понятия теории групп

При решении большого круга физических и химических проблем широко применяются методы теории групп. Привлечение теории групп дает возможность вычислить ряд свойств рассматриваемых систем, не прибегая к количественному решению задачи, а также существенно облегчает сам расчет. Симметрия волновых функций была впервые изучена Р. Малликеном (1928). Он впервые графически изобразил орбитали двухатомных молекул. В 1965 г. Р. Вудворт и Р. Хоффман разработали правила сохранения орбитальной симметрии, позволяющие предвидеть, в каких случаях термическое воздействие дает возможность преодолеть активационный барьер, а в каких случаях необходим перевод молекулы в возбужденное состояние. Эти правила являются важной частью теории органических реакций. Применение этих правил не требует сложных расчетов. Оно основано на рассмотрении симметрии исходных веществ и продуктов реакции. Симметрию молекул удобно описывать на языке теории групп. Основные понятия этой теории излагаются далее. Отметим, что многие понятия введены недостаточно строго с математической точки зрения, но вполне приемлемо для обсуждения вопросов симметрии молекул.

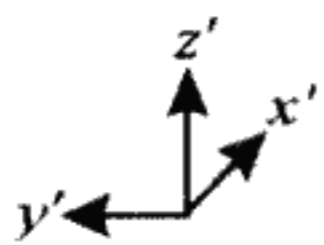
### 2.1. Основные определения

Рассмотрим все операции симметрии молекулы  $H_2CO$  относительно преобразования координат, если считать, что исходная система координат  $(x, y, z)$  такая, как на рис. 7.



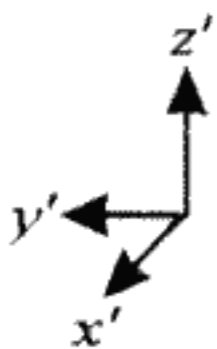
1. Тожественное преобразование  $E$ .

$$(x, y, z) \rightarrow (x', y', z').$$



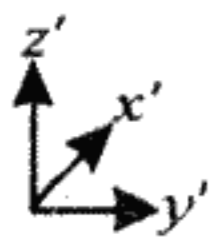
2. Поворот на  $180^\circ$  ( $C_2$ ) вокруг оси  $z$ .

$$(x, y, z) \rightarrow (-x', -y', z').$$



3. Отражение в плоскости  $XZ$  ( $\sigma_v$ ).

$$(x, y, z) \rightarrow (x', -y', z').$$



4. Отражение в плоскости  $YZ$  ( $\sigma'_v$ ).

$$(x, y, z) \rightarrow (-x', y', z').$$

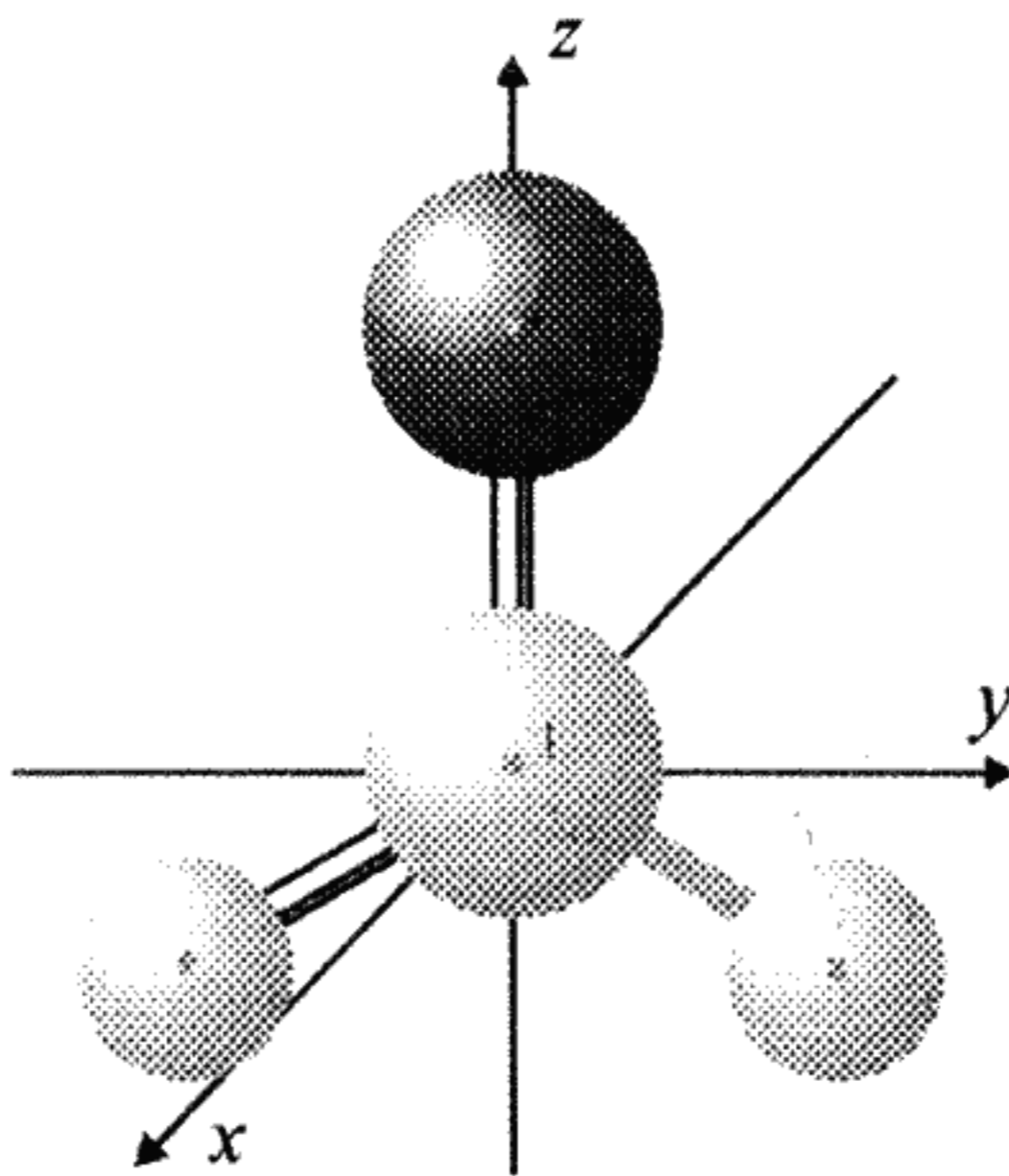


Рис 7. Молекула формальдегида

Следует отметить, что отражение в плоскости  $YZ$  также приводит к преобразованию системы координат, и его необходимо отнести к операциям симметрии  $H_2CO$ . Показанные четыре операции симметрии с математической точки зрения образуют группу, называемую точечной группой  $C_{2v}$ . Точечными называются такие группы симметрии, в которых при применении любых операций

симметрии по крайней мере одна точка в системе остается неподвижной.

Под группой в дальнейшем будем понимать совокупность всех операций симметрии данной фигуры (ядерного остова молекулы). Элементы некоторого множества образуют группу, если выполняются следующие четыре условия:

- Произведение любых двух операций, входящих в группу, должно представлять операцию, принадлежащую этой же группе  $A \cdot B = C$ .
- Для произвольных трех элементов  $A, B, C$  из данной группы должен выполняться ассоциативный закон умножения  $(C \cdot B) \cdot A = C \cdot (B \cdot A)$ .
- В группе существует один и только один элемент  $E$ , такой, что  $EA = AE = A$ , где  $A$  – произвольный элемент группы. Элемент  $E$  называют единичным элементом.
- Для каждой операции группы должна существовать обратная операция, для которой выполняется соотношение  $A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$ . Произведение прямой и обратной операции оставляет фигуру (молекулу) в исходном положении.

Для группы  $C_{2v}$  (молекула  $H_2CO$ ) каждый элемент является своим обратным элементом, так как двукратное проведение какой-либо операции восстанавливает исходное расположение атомов:

$$C_2 \cdot C_2 = E,$$

$$\sigma_v \cdot \sigma_v = E,$$

$$\sigma'_v \cdot \sigma'_v = E.$$

Последовательное действие любых двух операций равносильно операции из этой же группы. Например, последовательное отражение в плоскости  $XZ$  ( $\sigma_v$ ), а затем отражение в плоскости  $YZ$  ( $\sigma'_v$ ) соответствует применению операции  $C_2$ :

$$\sigma_v \cdot \sigma'_v = C_2.$$

Для группы  $C_{2v}$  порядок операций безразличен

$$(\sigma'_v \cdot \sigma_v = C_2).$$

Если для всех элементов группы выполняется равенство

$$R \cdot S = S \cdot R.$$



то группа называется *абелевой*. Произведение элементов группы в общем случае некоммутативно, т.е.

$$R \cdot S \neq S \cdot R,$$

поэтому всегда считают, что первой совершается операция, стоящая справа.

Для произведения других элементов симметрии имеем:

$$\sigma_v \cdot C_2 = \sigma'_v,$$

$$C_2 \cdot \sigma_v = \sigma'_v.$$

Очевидно, далее

$$E \cdot C_2 = C_2, E \cdot \sigma_v = \sigma_v, \text{ и т.д.}$$

Перечисленные операции действительно составляют группу, а таблица умножения элементов группы (квадрат Кэли) имеет следующий вид (табл. 2):

Таблица 2

Произведения преобразований симметрии для группы  $C_{2v}$

	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$

Рассмотрим молекулу  $\text{NH}_3$  (рис. 8).

Для нее существует только шесть преобразований, совмещающих эту молекулу с самой собой: тождественное преобразование  $E$ ; два вращения относительно начала координат ( $x = 0, y = 0$ ), одно на угол  $2\pi/3$  по часовой стрелке  $C_3^+$  и одно – на тот же угол против часовой стрелки  $C_3^-$ ; и три преобразования отражения  $\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$  относительно плоскостей, проходящих через биссектрисы углов перпендикулярно плоскости  $XU$ .

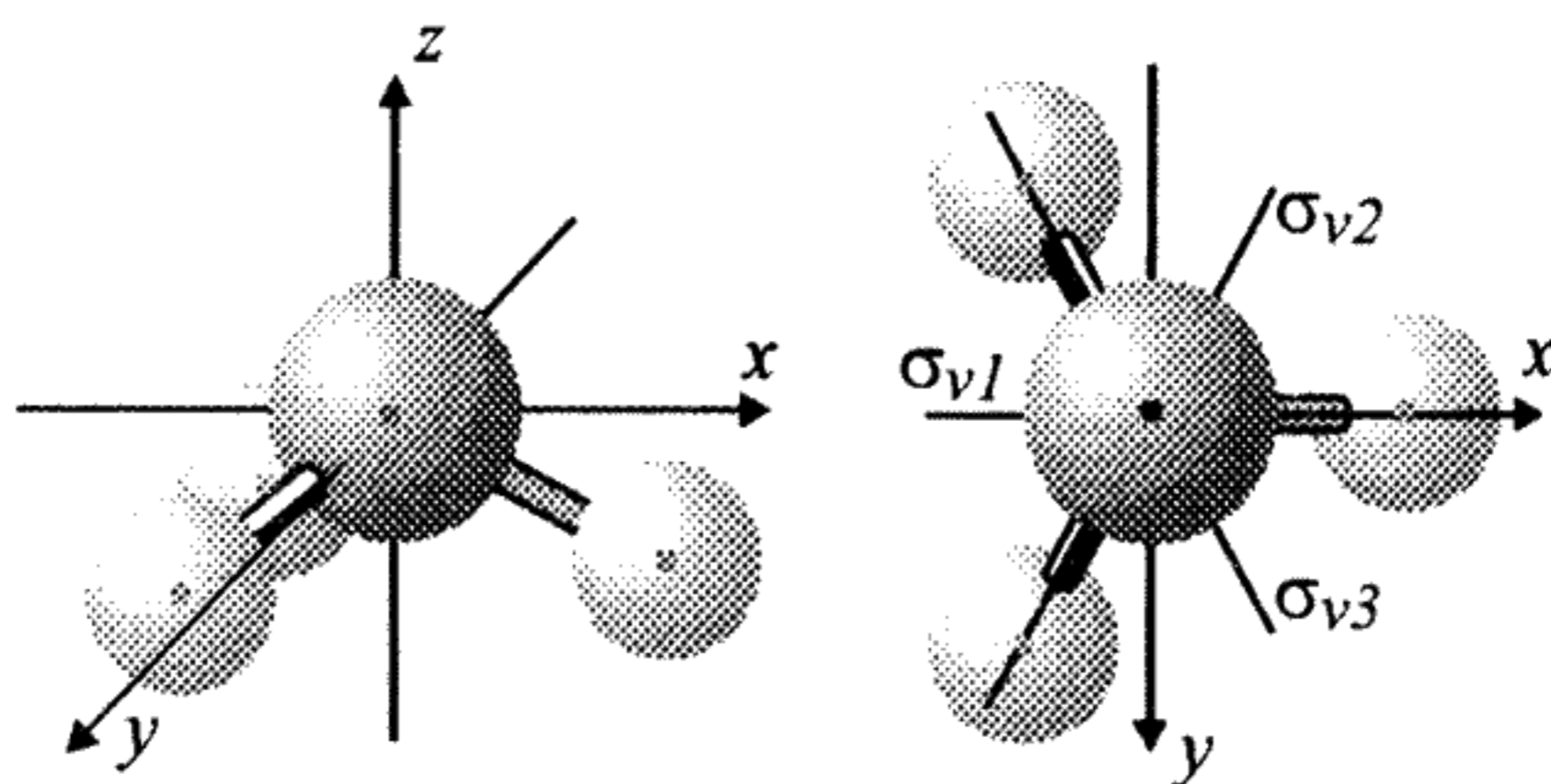


Рис. 8. Молекула аммиака

Любое другое преобразование симметрии можно свести к комбинации шести перечисленных преобразований. Например, поворот на угол  $4\pi/3$  вокруг начала координат по часовой стрелке эквивалентен  $C_3^-$ . Два последовательных преобразования можно также свести к одному из вышеуказанных. Например, последовательность преобразований  $\sigma_{v1}$  и  $C_3^+$  эквивалентна преобразованию  $\sigma_{v3}$ , т.е.  $C_3^+ \cdot \sigma_{v1} = \sigma_{v3}$ . При этом следует учитывать, что результат двух последовательных преобразований зависит от порядка их выполнения: например, последовательность  $C_3^+$ ,  $\sigma_{v1}$  эквивалентна преобразованию  $\sigma_{v2}$  ( $\sigma_{v1} \cdot C_3^+ = \sigma_{v2}$ ).

Для молекулы  $\text{NH}_3$  (точечная группа симметрии  $C_{3v}$ ) все возможные пары преобразований и их результаты приведены в табл. 3, которая представляет собой таблицу умножения преобразований симметрии (квадрат Кэли), причем первым производится преобразование  $R$  (верхняя строка таблицы), а вторым преобразование  $S$  (первый столбец таблицы)

Число элементов в группе называется ее *порядком*.

Группа с конечным числом элементов называется *конечной группой*. Конечна, например, группа  $C_{3v}$ , содержащая 6 элементов ( $E, C_3^+, C_3^-, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$ ). Группы, число элементов которых бесконечно, называются *бесконечными*.

Если из группы  $A$  можно выделить совокупность элементов  $B$ , образующих группу при том же определении закона умножения, то  $B$  называется *подгруппой*  $A$ .

Совокупность трех элементов  $E$ ,  $C_3^+$ ,  $C_3^-$  образует точечную группу, являющуюся подгруппой группы  $C_{3v}$ .

Таблица 3

Произведения преобразований  $S \cdot R$  симметрии для группы  $C_{3v}$

	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$
$E$	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$
$C_3^+$	$C_3^+$	$C_3^-$	$E$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$
$C_3^-$	$C_3^-$	$E$	$C_3^+$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$
$\sigma_{v1}$	$C_3^-$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$
$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$C_3^-$	$E$	$C_3^+$
$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v3}$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$C_3^+$	$C_3^-$	$E$

### Вопросы для самоподготовки:

Какие группы называются точечными? Что является единичным элементом точечной группы симметрии? Что является обратным элементом операции отражения?

Какому элементу группы  $C_{2v}$  равно произведение  $C_2 \cdot C_2$ ?  $C_2 \cdot \sigma_{v1}$ ?  $\sigma_{v1} \cdot C_2$ ?  $\sigma_{v1} \cdot \sigma_{v1}$ ?  $\sigma_{v1} \cdot \sigma_{v2}$ ?  $\sigma_{v2} \cdot \sigma_{v1}$ ?

Какому элементу группы  $C_{3v}$  равно произведение  $C_3^+ \cdot C_3^+$ ?  $C_3^+ \cdot C_3^-$ ?  $C_3^+ \cdot \sigma_{v1}$ ?  $\sigma_{v1} \cdot C_3^+$ ?  $\sigma_{v1} \cdot \sigma_{v1}$ ?  $\sigma_{v1} \cdot \sigma_{v2}$ ?  $\sigma_{v1} \cdot \sigma_{v3}$ ?

## 2.2. Классы групп

Наряду с подгруппами элементы группы могут разбиваться на классы.

Класс – это полный набор элементов, сопряженных один с другим.

Сопряжение означает, что если  $A$  и  $B$  относятся к одному классу, то в группе найдется элемент  $Z$ , для которого

$$B = Z^{-1} \cdot A \cdot Z,$$

т.е.  $A$  и  $B$  связаны преобразованием подобия.

Для группы  $C_{3v}$  рассмотрим элемент  $C_3^+$ , применив к нему все возможные преобразования подобия:

$$E^{-1} \cdot C_3^+ \cdot E = E^{-1} \cdot (C_3^+ \cdot E) = E^{-1} \cdot C_3^+ = C_3^+,$$

$$C_3^{+(-1)} \cdot C_3^+ \cdot C_3^+ = (C_3^{+(-1)} \cdot C_3^+) \cdot C_3^+ = E \cdot C_3^+ = C_3^+,$$

$$C_3^{-(-1)} \cdot C_3^+ \cdot C_3^- = C_3^{-(-1)} \cdot (C_3^+ \cdot C_3^-) = C_3^{-(-1)} \cdot E = C_3^+,$$

$$\sigma_{v1}^{(-1)} \cdot C_3^+ \cdot \sigma_{v1} = (\sigma_{v1}^{(-1)} \cdot C_3^+) \cdot \sigma_{v1} = \sigma_{v2} \cdot \sigma_{v1} = C_3^-,$$

$$\sigma_{v2}^{(-1)} \cdot C_3^+ \cdot \sigma_{v2} = (\sigma_{v2}^{(-1)} \cdot C_3^+) \cdot \sigma_{v2} = \sigma_{v3} \cdot \sigma_{v2} = C_3^-,$$

$$\sigma_{v3}^{(-1)} \cdot C_3^+ \cdot \sigma_{v3} = (\sigma_{v3}^{(-1)} \cdot C_3^+) \cdot \sigma_{v3} = \sigma_{v1} \cdot \sigma_{v3} = C_3^-.$$

Таким образом, любое преобразование подобия над  $C_3^+$  приводит либо к  $C_3^+$ , либо к  $C_3^-$ , т.е.  $C_3^+$  и  $C_3^-$  сопряжены и образуют класс. Аналогично можно показать, что три операции отражения также образуют класс. Наконец, тождественное преобразование  $E$  само по себе всегда образует класс.

Приведем без доказательства *свойства классов*.

- Единичный элемент сам по себе является классом.
- Два поворота на одинаковый угол вокруг разных осей относятся к одному классу, если в числе операций группы есть преобразование, совмещающее эти оси.
- Два поворота вокруг одной оси на одинаковый угол, но в противоположном направлении относятся к одному классу, если в числе операций симметрии группы есть операция поворота, меняющего направление оси на обратное, либо операция отражения в плоскости, проходящей через ось.

- Два отражения в разных плоскостях принадлежат к одному классу, если среди операций группы имеется преобразование, переводящее одну плоскость в другую.
- Все классы, кроме единичного, не являются подгруппами, поскольку не содержат единичного элемента.
- Каждый элемент абелевой группы является классом.
- Количество элементов в классе является делителем порядка группы.

Группа  $C_{2v}$  является абелевой группой, поэтому каждый ее элемент  $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$  образует класс, и группа состоит из 4 классов. Из табл. 9 видно, что для группы  $C_{3v}$  шесть ее элементов разбиваются на три класса:  $(E), (C_3^+ \text{ и } C_3^-), (\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3})$ .

---

### Вопросы для самоподготовки:

Классы групп. Подгруппы групп. Сколько классов в абелевых группах?

Показать, что три операции отражения группы  $C_{3v}$  образуют класс.

---

## 2.3. Типы групп

В результате комбинирования элементов симметрии можно получить различные типы групп:

- Простейшие группы  $C_1, C_s, C_i$ .  
В группе  $C_1$  отсутствуют какие-либо операции симметрии, кроме тождественного преобразования. Группа  $C_s$  содержит одну зеркальную плоскость, а  $C_i$  — только центр инверсии.
- Группы вращения  $C_n, C_{nv}, C_{nh}, D_n, D_{nh}, D_{nd}, S_n$ ,  
где  $n$  — целое число, определяемое порядком главной оси враще-

ния, индексы  $\nu$ ,  $d$ ,  $h$  указывают на наличие соответствующих зеркальных плоскостей. Группы  $D$ , в отличие от групп  $C$  содержат оси второго порядка ( $C_2$ ), перпендикулярные главной оси.

- Группы более высокой симметрии  $T_d$  (группа тетраэдра),  $O_h$  (группа октаэдра).
- Непрерывные (бесконечные) группы  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ .

Эти точечные группы характерны для линейных молекул, которые остаются неизменными в пространстве при повороте на любой угол вокруг линии связи.

- Группы полной сферической симметрии  $K_h$ .

#### 2.4. Определение точечной группы симметрии молекул

Для нахождения точечной группы симметрии молекулы необходимо зафиксировать в пространстве взаимное расположение атомов в молекуле и определить все элементы симметрии, после чего отнесение молекулы к той или иной точечной группе можно выполнить в соответствии с блок-схемой рис. 9. Очень часто движение по блок-схеме подсказывает порядок поиска возможных элементов симметрии. Более полные схемы для установления точечной группы симметрии молекул, включающие некоторые редко встречающиеся группы, (например,  $S_n$  или  $I_h$ ) представлены в книгах [1, с. 102, 2, с. 271].

Разберем использование блок-схемы на примере молекулы метана и его производных. Ответим на вопросы заданные в блок-схеме.

Метан  $CH_4$  (рис. 10):

- Молекула линейна? Нет.
- Есть несколько осей выше 2-го порядка? Да. Через каждую из четырех связей C–H проходит ось вращения  $C_3$ .
- Есть центр инверсии? Нет.

Молекула метана описывается точечной группой  $T_d$ .

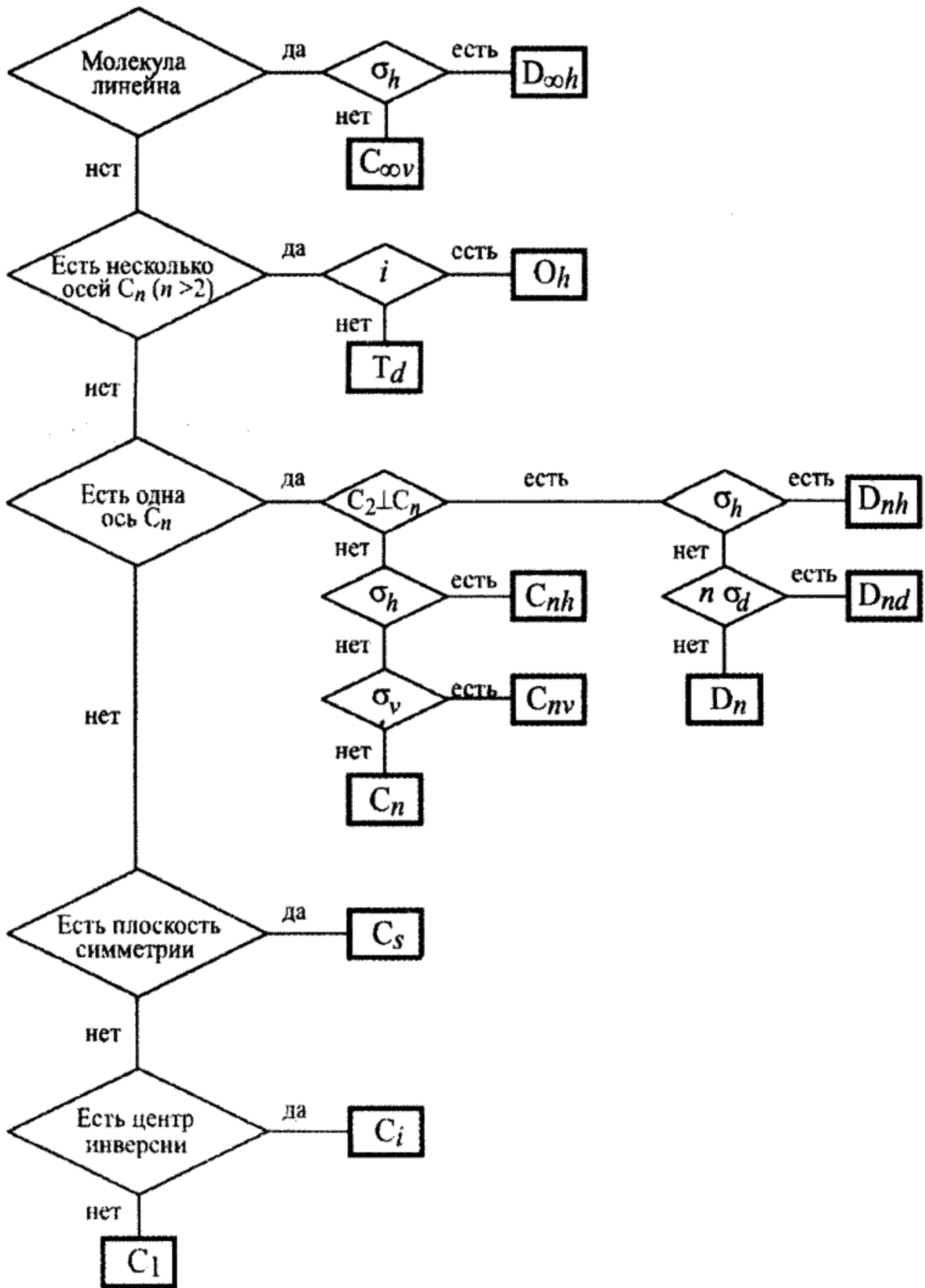


Рис. 9. Блок-схема определения точечной группы симметрии молекул

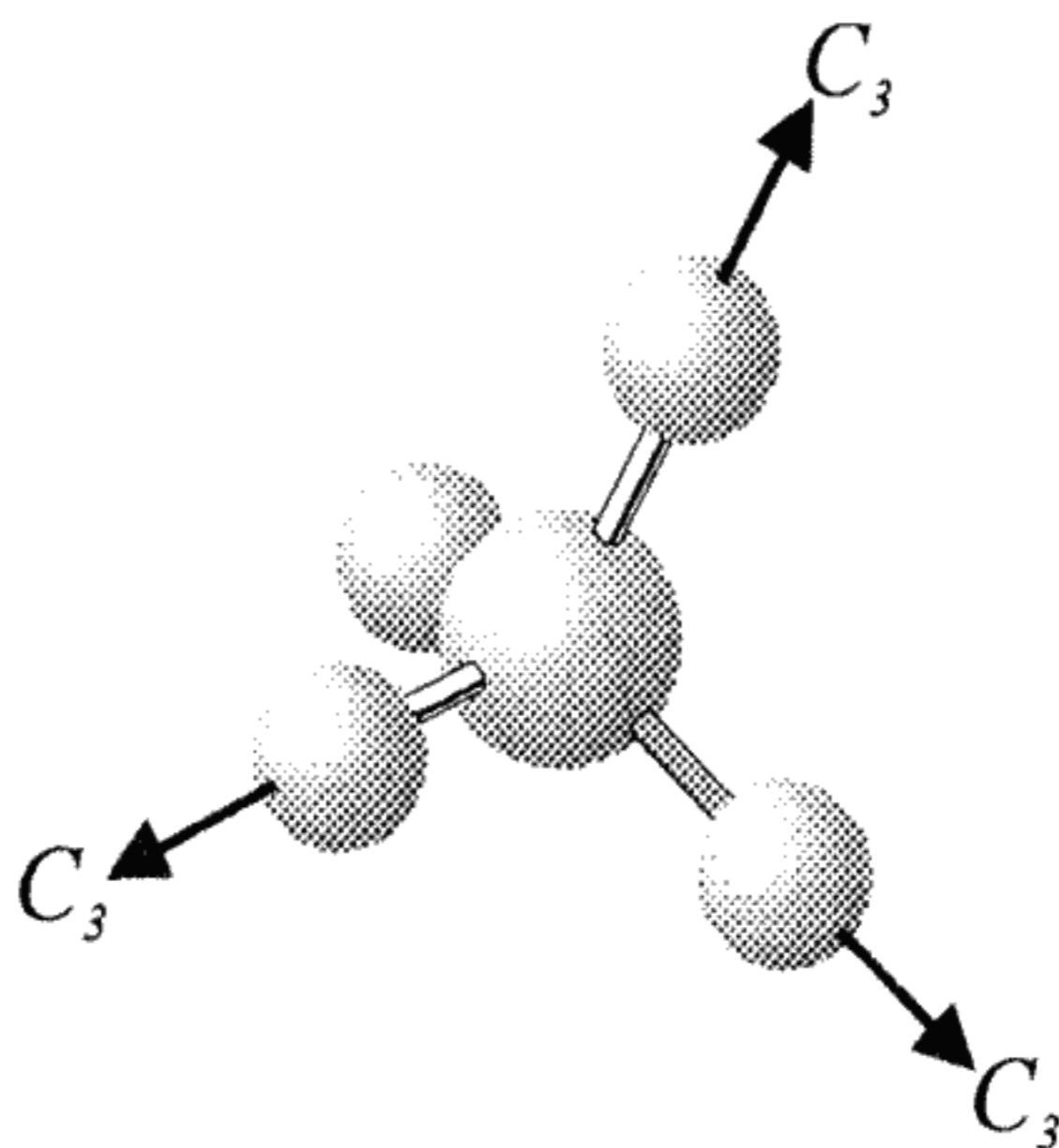


Рис. 10. Молекула метана  $\text{CH}_4$

Хлористый метил  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (рис. 11):

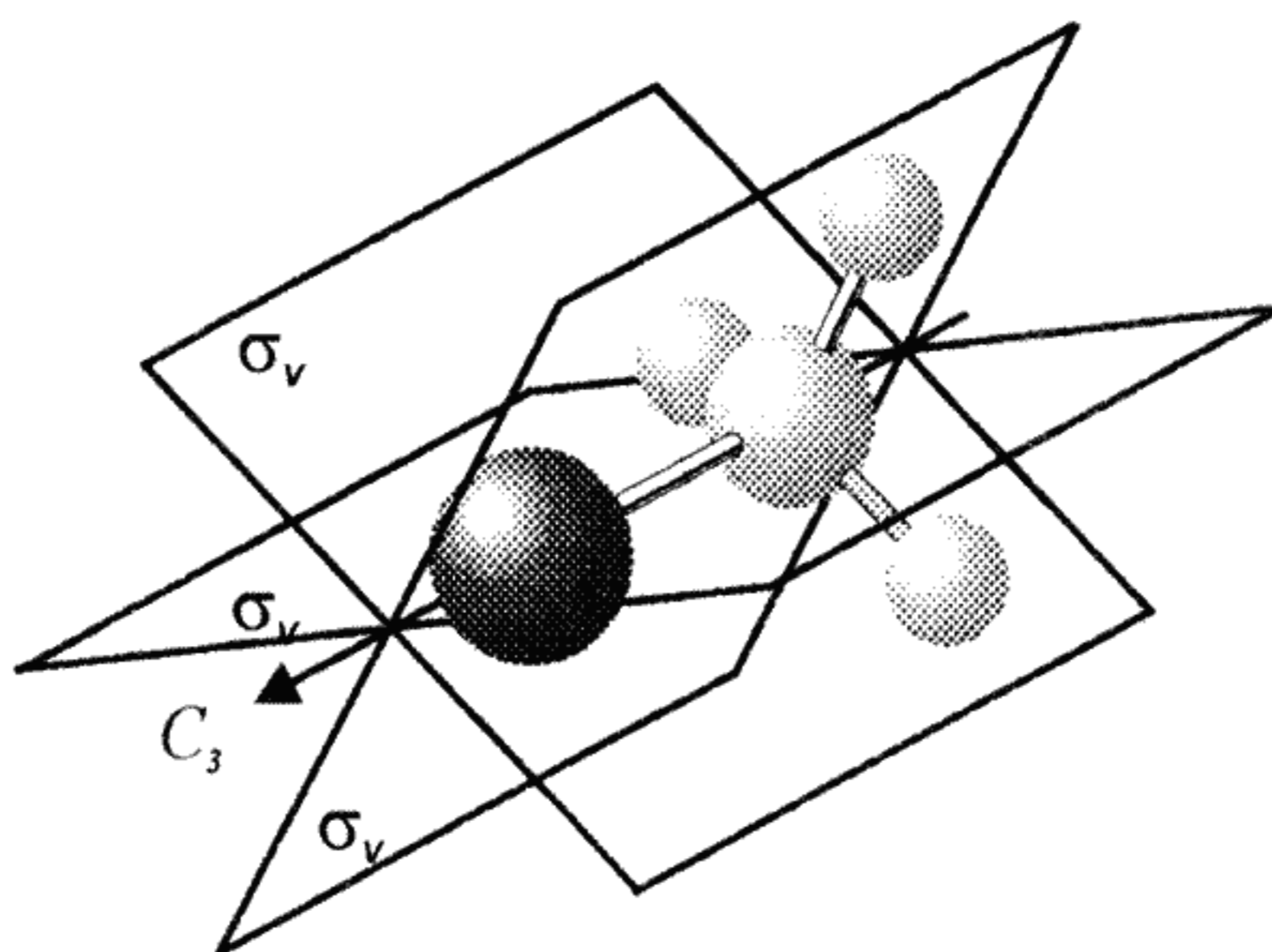


Рис. 11. Молекула хлористого метила  $\text{CH}_3\text{Cl}$

- Молекула линейна? Нет.
- Есть несколько осей выше 2-го порядка? Нет.
- Есть хотя бы одна ось вращения? Да, это ось  $C_3$ , проходящая по связи  $\text{C}-\text{Cl}$ . Запомним для дальнейшего поиска:  $n = 3$ .



- Есть ли оси второго порядка перпендикулярные к ней? Нет.
- Есть ли плоскость  $\sigma_h$ , перпендикулярная главной оси? Нет.
- Есть ли плоскости  $\sigma_v$ ? Да, это три плоскости, содержащие главную ось и любой из трех водородных атомов.

Таким образом, симметрия молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$  характеризуется точечной группой  $\text{C}_{3v}$ .

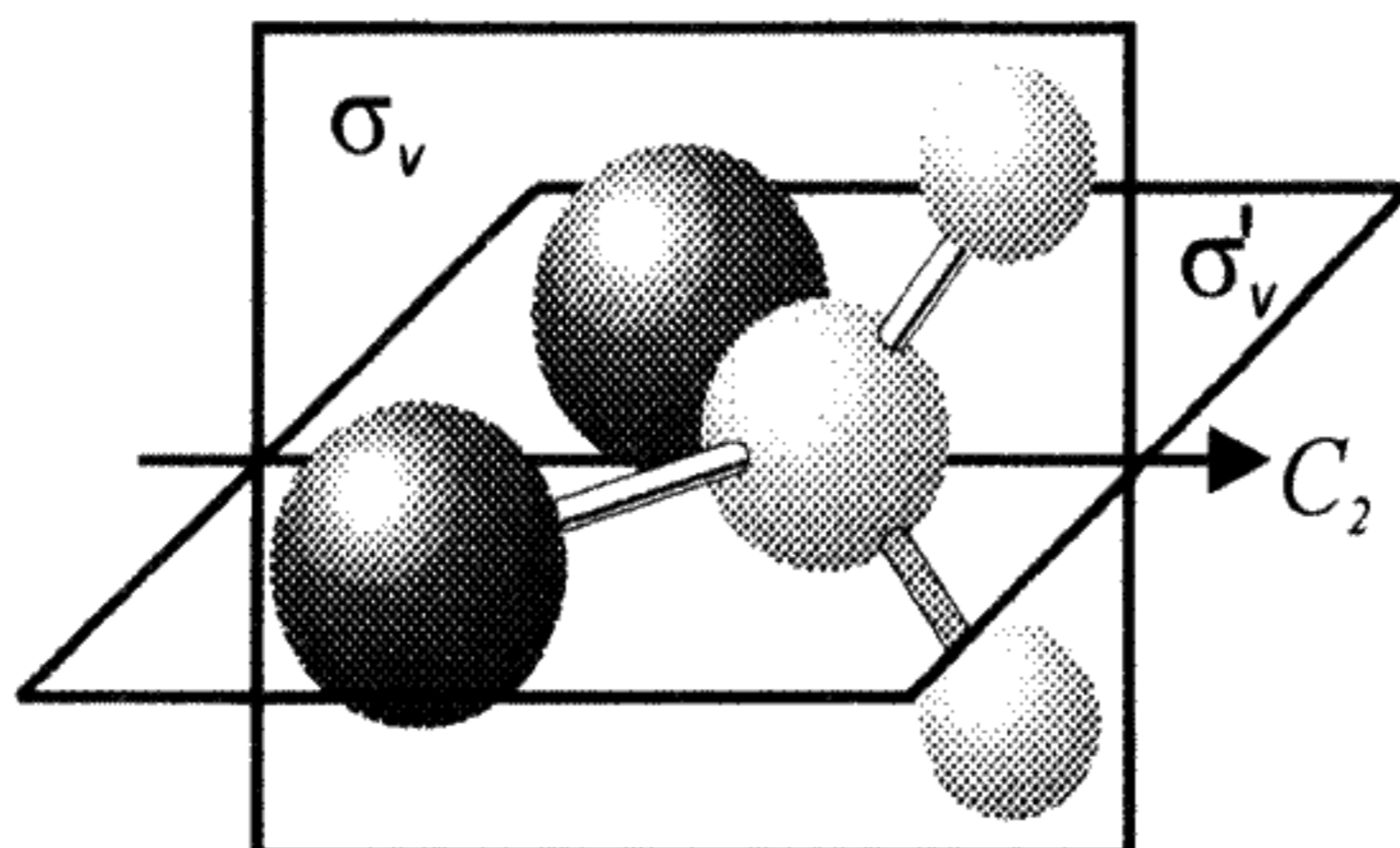


Рис. 12. Молекула хлористого метилена  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Хлористый метилен  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (рис. 12):

- Молекула линейна? Нет.
- Есть несколько осей выше 2-го порядка? Нет.
- Есть хотя бы одна ось вращения? Да, это ось  $\text{C}_2$ , делящая пополам углы  $\text{H-C-H}$  и  $\text{Cl-C-Cl}$ ,  $n = 2$ .
- Есть ли оси второго порядка перпендикулярные к ней? Нет.
- Есть ли плоскость  $\sigma_h$ , перпендикулярная главной оси? Нет.
- Есть ли плоскости  $\sigma_v$ ? Да. Одна из этих плоскостей содержит две связи  $\text{C-H}$ , а другая – две связи  $\text{C-Cl}$ .

Таким образом, симметрия молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  характеризуется точечной группой  $\text{C}_{2v}$ .

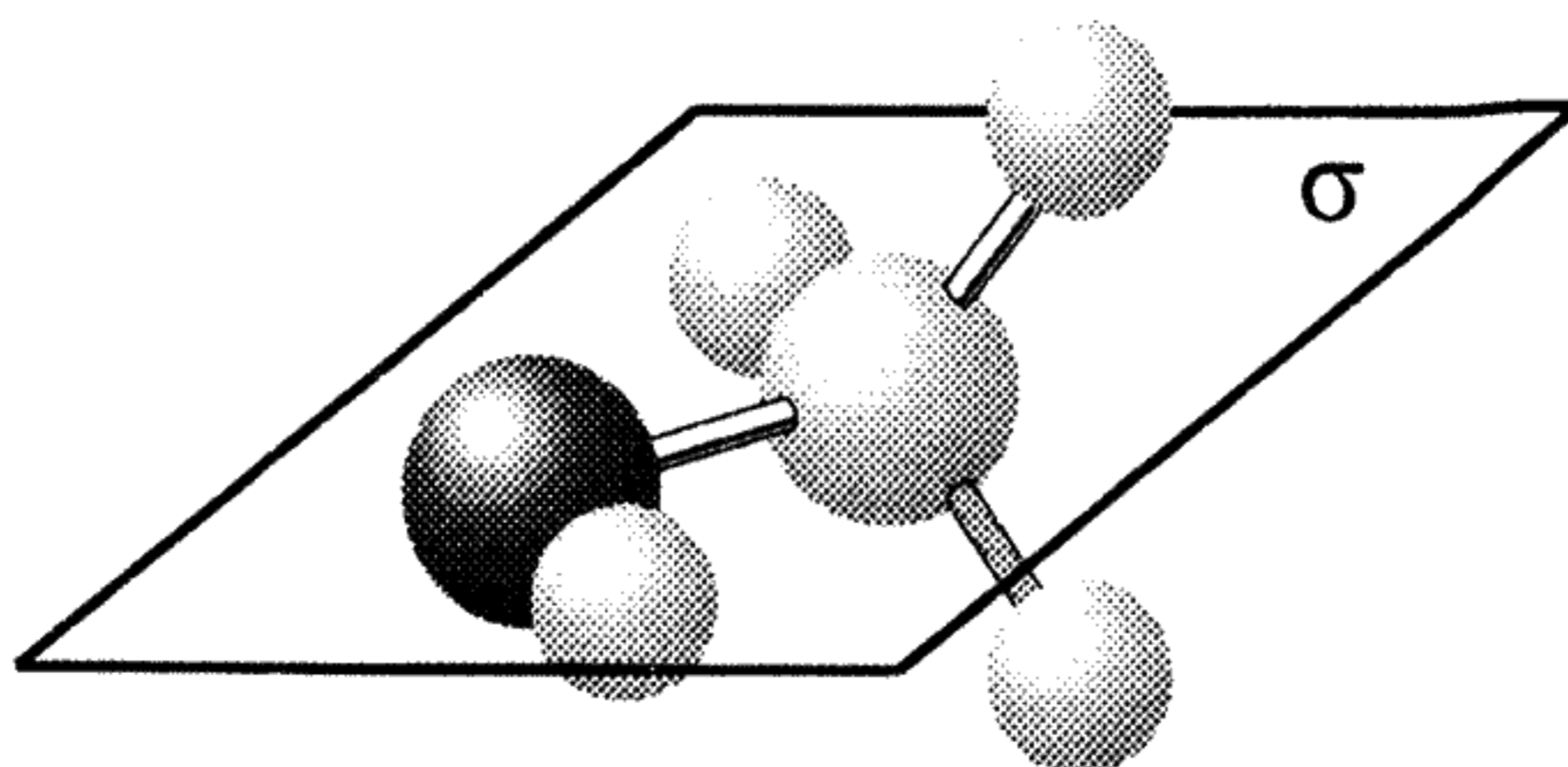


Рис. 13. Молекула метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$

Метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$  (рис. 13):

- Молекула линейна? Нет.
- Есть несколько осей выше 2-го порядка? Нет.
- Есть хотя бы одна ось вращения? Нет.
- Есть ли плоскость симметрии? Да. Для наиболее устойчивой конформации, показанной на рис. 10, плоскость, содержащая связи  $\text{C-O}$  и  $\text{O-H}$ , является плоскостью симметрии.

Таким образом, симметрия молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  характеризуется точечной группой  $\text{C}_s$ .

Рассмотрим, наконец, более сложный случай – молекулу аллена  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  (рис. 14, а). Ответим на вопросы заданные в блок-схеме.

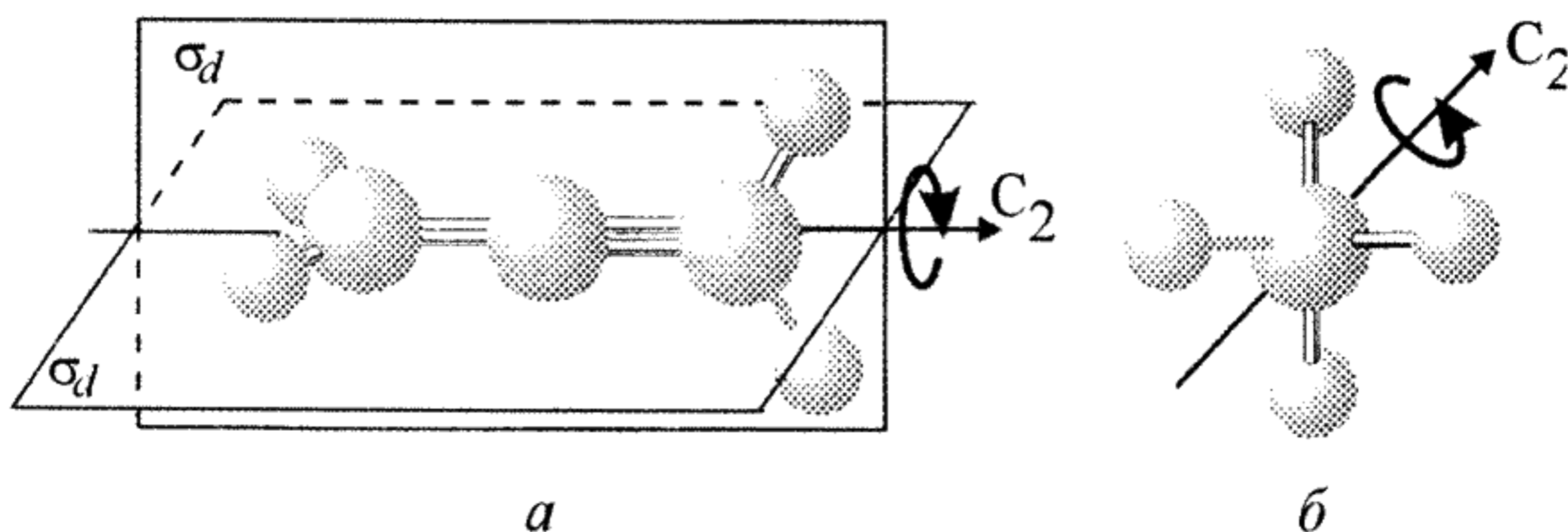


Рис. 14. Молекула аллена: а) пространственное строение, б) проекция Фишера

- Молекула линейна? Нет.
- Есть несколько осей выше 2-го порядка? Нет.
- Есть хотя бы одна ось вращения? Да, это ось  $C_2$ , проходящая через три атома углерода. Запомним для дальнейшего поиска:  $n = 2$ .
- Есть ли оси второго порядка перпендикулярные к ней? Не спешите ответить "нет". На проекции Фишера (рис. 10, б) можно отыскать две оси  $C_2$ , проходящие через центральный углеродный атом.
- Есть ли плоскость  $\sigma_h$ , перпендикулярная главной оси? Нет.
- Есть ли две ( $n = 2$ ) плоскости  $\sigma_d$ ? Да, это плоскости, содержащие главную ось и по два водородных атома, связанных с одним и тем же атомом углерода. Легко видеть, что эти плоскости делят углы между осями  $C_2$  пополам.

Таким образом, симметрия молекулы аллена характеризуется точечной группой  $D_{2d}$

В ряде случаев предварительное определение точечной группы может быть значительно упрощено. Так, обычно с первого взгляда распознаются группы  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ .

В табл. 1 Приложения приведены обозначения некоторых групп, а также примеры молекул, принадлежащих данной группе.

---

### Вопросы для самоподготовки:

Определить элементы симметрии и точечную группу симметрии следующих молекул (Ответы на вопросы на с. 37):

$H_2O$  (вода);  $H_2O_2$  (перекись водорода);  $MeOH$  (метанол);  $LiH$  (гидрид лития);  $KOH$  (гидроксид калия);  $C_2H_4$  (этилен);  $C_2H_2$  (ацетилен);  $C_4H_6$  (*цис*-бутадиен);  $C_4H_6$  (*транс*-бутадиен);  $CH_3Br$  (бромметан);  $CH_2O$  (формальдегид);  $CH_2O_2$  (муравьиная кислота);  $C_2H_2O_2$  (глиоксаль);  $C_6H_6$  (бензол);  $C_4H_4$  (циклобутадиен);  $C_4H_8$  (циклобутан);  $C_4H_5N$  (пиррол);  $C_6H_5Br$  (бромбензол);  $C_6H_7N$  (анилин);  $C_4H_4O$  (фуран);  $HNO_3$  (азотная кислота);  $(C_5H_5)_2Fe$  (ферроцен);  $PCl_5$  (тригональная бипирамида).

## 2.5. Представление групп

### 2.5.1. Матричное представление группы $C_{2v}$

До сих пор мы активно использовали понятие операции симметрии, не приводя их описания на математическом языке. На с. 14–15 мы характеризовали каждую операцию группы  $C_{2v}$  двумя векторами: вектором исходных координат и вектором координат, полученных в результате преобразования. Например, под действием операции  $C_2$  вектор  $(x, y, z)$  переходит в вектор  $(-x, -y, z)$ .

Однако пока неизвестно, могут ли эти векторы в полной мере представлять операции симметрии, в частности, сохраняются ли для таких наборов векторов все соотношения, характерные для заданной точечной группы симметрии (с. 16), т.к. непонятно, как это вообще проверить.

В то же время исходный вектор

$$\mathbf{a} = (x, y, z)$$

всегда может быть преобразован в другой вектор, например,

$$\mathbf{a}' = (-x, -y, z)$$

путем умножения его на подходящую квадратную матрицу  $\mathbf{M}$  :

$$(x \quad y \quad z) \times \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (-x \quad -y \quad z) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{a} \quad \times \quad \mathbf{M} \quad = \quad \mathbf{a}'$$

Если исходным вместо вектора-строки будет вектор-столбец, его преобразование можно выполнить, умножая на него *ту же* матрицу  $\mathbf{M}$ , изменяется только порядок умножения:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Таким образом, умножение матрицы  $M$  на исходный вектор *полностью эквивалентно* действию на него операции  $C_2$ , т.е. операции  $C_2$  соответствует матрица  $M$ . Иначе говоря, матрица  $M$  *представляет* операцию  $C_2$  группы  $C_{2v}$ .

В квантовой механике мы сталкивались с представлением операторов и функций в матричной форме. При этом операторные уравнения

$$L\varphi = \chi$$

записывались в виде:

$$L \times a = b,$$

где  $L$  – квадратная матрица, задающая оператор  $L$  в некотором представлении,  $a$  и  $b$  – векторы, определяющие функции в этом же представлении. Сравнивая приведенный выше пример с преобразованием координатных векторов под действием операции  $C_2$ , можно говорить о том, что матрица  $M$  представляет *оператор*  $C_2$ .

Запишем матрицы для всех операции симметрии группы  $C_{2v}$ .

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{2.3}$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma'_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Легко показать, что эти матрицы образуют группу, поскольку для них выполнены все необходимые условия (с. 16). Матрица тождественного преобразования играет роль единичного элемента.

Таблица умножения для этих матриц совпадает с таблицей умножения группы  $C_{2v}$  (табл. 2). Например, умножение матриц, представляющих операции  $C_2$  и  $\sigma_v$  дает матрицу, совпадающую с представлением операции  $\sigma'_v$ :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$C_2 \quad \times \quad \sigma_v \quad = \quad \sigma'_v$$

В тех случаях, когда закону умножения элементов какой-либо группы подчиняется некоторый набор матриц, говорят о *представлении* данной группы.

В представлении группы каждому элементу  $A$  соответствует некоторая матрица  $A$ , причем это соответствие таково, что всякому произведению  $AB$  соответствует произведение матриц  $A \times B$ . Единичному элементу  $E$  группы в представлении соответствует единичная матрица. Обратному элементу  $A^{-1}$  данной группы соответствует обратная матрица  $A^{-1}$ .

### 2.5.1. Матричные представления группы $C_{3v}$

Попытаемся построить набор матриц, образующих представление группы  $C_{3v}$ . Преобразование координатной оси  $z$  не представляет сложности (рис. 8), тогда как оси  $x$  и  $y$  не переходят друг в друга при операциях поворота и отражения: результатом действия этих операций, например, на вектор  $x$  является вектор, включающий как  $x$ , так и  $y$  компоненты. Позднее мы вернемся к этому представлению, но сначала рассмотрим другой способ описания симметрии группы  $C_{3v}$ .

До сих пор мы использовали так называемый пассивный подход, связанный с преобразованием системы координат. В активном подходе относительно фиксированной системы координат будут преобразовываться положения атомов.

Рассмотрим молекулу аммиака. Для операции  $C_3^+$  получим:

Атом	При действии операции симметрии переходит в	N	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>
N		*			
H <sub>1</sub>					*
H <sub>2</sub>			*		
H <sub>3</sub>				*	

Эту таблицу тоже можно представить в виде матрицы:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

которая представляет операцию  $C_3^+$ .

Для операции  $C_3^-$  получим матрицу

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

а для тождественного преобразования  $E$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Обратите внимание, что, как и в случае группы  $C_{2v}$ , тождественному преобразованию соответствует единичная матрица, только другой размерности.

Аналогичным способом можно построить матрицы для остальных элементов симметрии. Легко проверить, что для этих матриц сохраняется таблица умножения группы  $C_{3v}$ , и полученный набор из 6 матриц размерности  $4 \times 4$  представляет эту группу, или является ее представлением. Базисом этого представления является набор положений атомов молекулы  $NH_3$ . Очевидно, что данное представление не единственно. Другое представление может быть получено при рассмотрении преобразований координат.

Поворот вектора  $(x, y)$  на угол  $\varphi$ , переводящий его в вектор  $(x', y')$ , можно описать при помощи уравнений:

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \varphi + y \sin \varphi, \\ y' &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi. \end{aligned} \quad (2.8)$$

В матричной форме это можно записать:

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Тогда матрица, представляющая операцию  $C_3^+$  поворота на угол  $\varphi = 120^\circ$  запишется как

$$C_3^+ \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & | & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & | & 0 \\ \hline 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Другие матрицы данного представления имеют вид:

$$C_3^- \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & | & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & | & 0 \\ \hline 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

$$\sigma_{v1} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & | & 0 \\ 0 & 1 & | & 0 \\ \hline 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

$$\sigma_{v2} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & | & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & | & 0 \\ \hline 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$\sigma_{v3} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & | & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & | & 0 \\ \hline 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

$$E \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & | & 0 \\ 0 & 1 & | & 0 \\ \hline 0 & 0 & | & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Преимуществом этого набора является меньший размер матриц ( $3 \times 3$  вместо  $4 \times 4$ ). Число строк (или столбцов) в матрицах, описывающих операции симметрии, называют **размерностью**



*представления.* Возникает вопрос, можно ли получить представление меньшей размерности, если выбрать более удачный базис?

Рассмотрим как преобразуют все операции симметрии группы  $C_{3v}$  одну единственную координату  $z$ . На самом деле любая операция оставляет ее без изменения, и любая матрица преобразования будет единичной, а размерность этих матриц равна  $1 \times 1$ . Очевидно, что размерность полученного представления уже не может быть уменьшена.

*Представление, матрицы которого нельзя упростить преобразованием подобия, называется неприводимым представлением (НП).*

Легко убедиться, что любая операция симметрии, действуя на координату  $x$  (или  $y$ ), преобразует ее в линейную комбинацию  $x$  и  $y$ . Таким образом, ни координата  $x$ , ни координата  $y$  в отдельности не могут служить базисными функциями одномерного представления, но могут быть базисом двумерного представления, которое также неприводимо.

Обратим внимание на матрицы трехмерного представления (2.10–2.15) группы  $C_{3v}$ . Эти матрицы можно разбить (показано пунктиром) на отдельные блоки – выделить для всех элементов группы одномерные матрицы, образующие уже неприводимое представление  $\Gamma_1$  (условимся впредь обозначать представления буквой  $\Gamma$  и нумерующим его индексом) группы  $C_{3v}$  в базисе из одной функции  $z$ .

	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1

Оставшиеся блоки из двумерных матриц образуют также неприводимое, но уже двумерное представление  $\Gamma_2$  в базисе  $(x, y)$ . Число строк (столбцов) в определенной матрице представления называется *размерностью* представления. Говорят, что трехмерное *приводимое* представление разбивается на одномерное и двумерное НП.

Матрицы четырехмерного представления (2.5–2.7) изначально не являются блочно-диагональными, но, как доказывается в теории

групп, могут быть приведены к блочно-диагональному виду соответствующим преобразованием подобия.

### 2.5.3. Неприводимые представления группы $C_{2v}$

Рассмотрим представления группы  $C_{2v}$ . В группе  $C_{2v}$  все матрицы трехмерного представления ( $3 \times 3$ ) диагональны (2.3). Данное представление приводимо и может быть разбито на три одномерных.

Объединим в табл. 5 полученные ранее результаты преобразования системы координат для молекулы  $H_2CO$  ( $C_{2v}$ ).

Таблица 5.

	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$x$	$x$	$-x$	$x$	$-x$
$y$	$y$	$-y$	$-y$	$y$
$z$	$z$	$z$	$z$	$z$

Все перечисленные в табл. 5 преобразования можно представить, если заменить операции симметрии одномерными единичными матрицами преобразований. Так, для преобразования координаты  $z$  имеем представление  $\Gamma_1$ :

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$  1  $	$  1  $	$  1  $	$  1  $

а  $z$  является базисной функцией представления  $\Gamma_1$ . Для базисной функции  $x$  имеем представление

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$  1  $	$  -1  $	$  1  $	$  -1  $

Легко показать, что функция  $xz$  тоже является базисной для этого представления ( $\Gamma_2$ ). Функция  $y$ , а также  $yz$  являются базисными функциями представления  $\Gamma_3$

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
1	-1	-1	1

Матрицы каждого представления ( $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ) подчиняются таблице умножения группы  $C_{2v}$  (см. табл. 2). Все эти представления одномерны.

#### 2.5.4. Преимущества неприводимых представлений

*Матричное представление НП неразложимо на более простые матрицы и потому описывается матрицами минимальной возможной размерности.*

С неприводимыми представлениями (НП) в теории групп связано еще по крайней мере несколько замечательных утверждений:

- Число НП для любой конечной группы известно и равно числу классов в группе (приводимых представлений может быть бесконечное множество).
- Сами НП для всех точечных групп известны и сведены в таблицы.
- Можно доказать, что любое приводимое представление может быть разложено на НП *единственным образом*.

В соответствии с первым из положений, в группе  $C_{3v}$  должно быть три НП; в базисе трех координат нам удалось построить только два. Это означает, что полученное нами описание группы  $C_{3v}$  недостаточно полно. Недостающее НП  $\Gamma_3$  можно построить, рассмотрев изменение *направления* вращения вокруг оси  $z$ , обозначаемого  $R_z$  при действии различных операций симметрии. Легко убедиться (рис. 11), что *направление вращения вокруг оси  $z$*  остается неизменным при поворотах и меняется на противоположное при отражениях в любой плоскости, содержащей ось  $z$ .

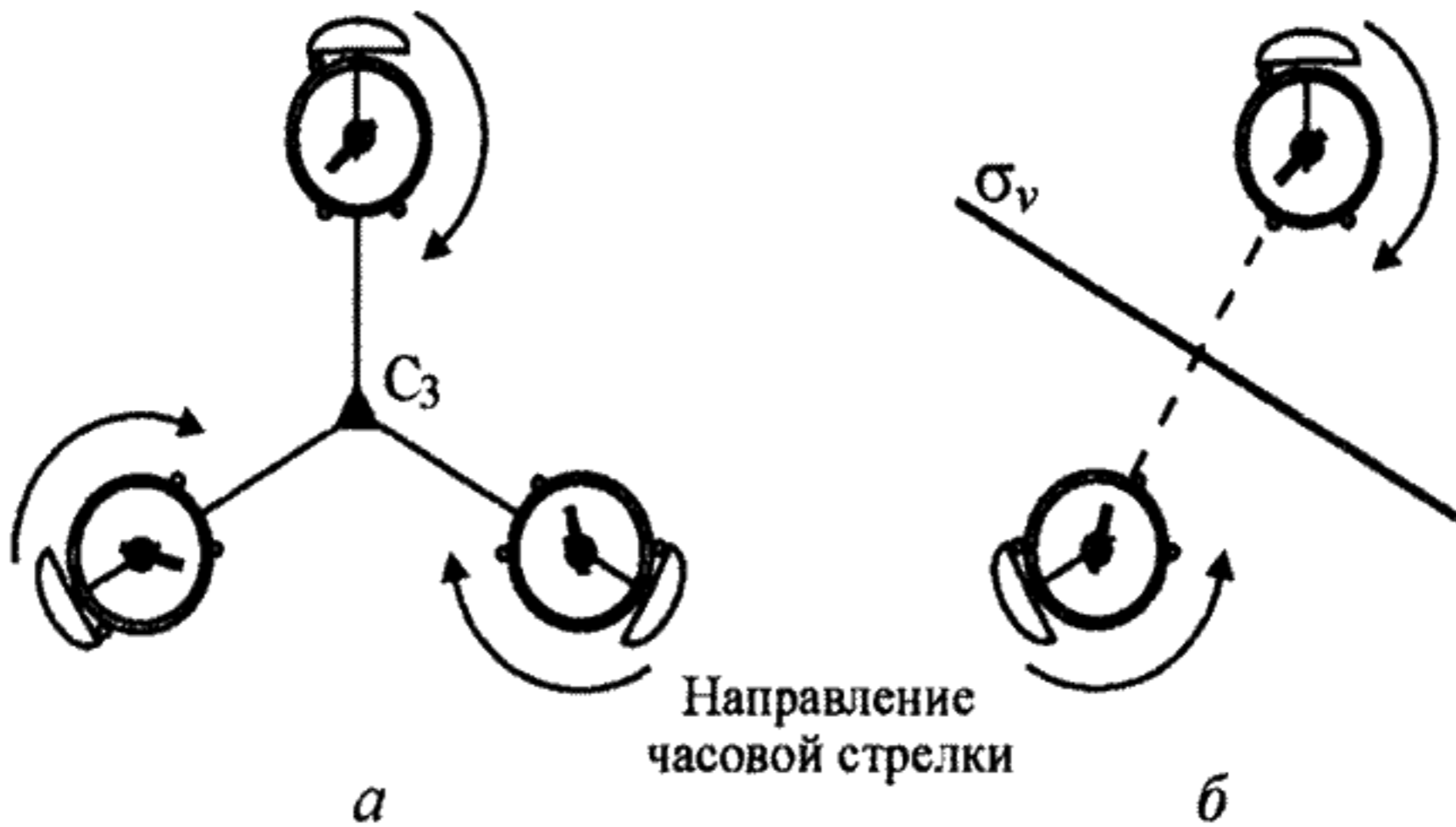


Рис. 15. Направление вращения сохраняется при повороте (а) и изменяется при отражении (б)

Соответствующий набор матриц преобразования можно записать:

	$E$	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$\sigma_{v3}$
$R_z$	1	1	1	-1	-1	-1

Группа  $C_{2v}$  содержит четыре класса, и соответственно в ней должно быть четыре НП, три из которых мы уже построили. Недостающее представление также может быть построено на основе  $R_z$ . Матрицы преобразования группы  $C_{2v}$  в базисе  $R_z$  имеют вид:

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
1	1	-1	-1

Интересно отметить, что это НП связано не только с направлением вращения, оно может описывать поведение атомной  $3d_{xy}$ -функции.

## 2.6. Характеры представлений

Для очень многих приложений нет необходимости знать даже вид матриц преобразований, соответствующих операциям симметрии группы, достаточно найти *характеры* этих матриц – суммы их *диагональных элементов*. Замечательно то, что в любом представлении для элементов одного класса сами матрицы могут различаться, но их характеры всегда одинаковы.

Характеры НП точечных групп сведены в специальные *таблицы характеров*. Для рассмотренных нами НП группы  $C_{3v}$  таблица характеров могла бы выглядеть так:

	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	базис
$\Gamma_1$	1	1	1	$z$
$\Gamma_2$	2	-1	0	$(x, y)$
$\Gamma_3$	1	1	-1	$R_z$

Обычно таблицы характеров выглядит не совсем так: вместо использованных нами номеров представлений  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  для неприводимых представлений используются стандартные обозначения.

## 2.7. Обозначение НП

Для обозначения неприводимых представлений пользуются следующими правилами:

- Одномерные неприводимые представления обозначаются буквами  $A$  и  $B$ . Функции базисов представления  $A$  симметричны, а функции базисов представления  $B$  антисимметричны по отношению к вращению вокруг главной оси симметрии  $z$ .
- Двумерные представления обозначаются буквой  $E$  (это обозначение не следует смешивать с обозначением  $E$  для единичного элемента группы).
- Трехмерные представления обозначаются буквой  $T$ .

- Нижние индексы при  $A$  и  $B$  (например,  $A_1, A_2, B_1, B_2$  указывают на симметричное (1) и антисимметричное (2) неприводимое представление относительно оси  $C_2$ , перпендикулярной  $C_n$  или отражению в плоскостях  $\sigma_v, \sigma_d$ .
- Функции базисов представлений, обозначенных одним штрихом ( $A', B'$ ), – симметричные, а двумя штрихами ( $A'', B''$ ) – антисимметричные по отношению к отражению в плоскости  $\sigma_h$ .
- Индексы  $g$  (gerade – четный), и  $u$  (ungerade – нечетный) указывают на симметричность и антисимметричность по отношению к инверсии.
- В бесконечных точечных группах  $C_{\infty v}$  и  $D_{\infty h}$  одномерные неприводимые представления обозначаются  $\Sigma$ . Верхний индекс для них означает симметричное ( $\Sigma^+$ ) или антисимметричное ( $\Sigma^-$ ) поведение при отражении в плоскости  $\sigma_v$ . Все другие НП в этих группах двумерны и обозначаются  $\Pi, \Delta, \Phi$  и т.д.

### Вопросы для самоподготовки:

Что означают следующие записи:

$A'_2, B'_2, A''_1, B''_1, T, B_{2g}, B_{2u}, A''_2, A_{1g}$  ?

Ответ должен выглядеть так:  $A'_2$  –  $A$  НП симметрично относительно главной оси  $C_n$ ,  $A'$  симметрично относительно плоскости  $\sigma_h$ , и  $A'_2$  антисимметрично относительно оси  $C_2$  перпендикулярной главной оси  $C_n$ , или плоскости  $\sigma_v$ .

### Ответы на вопросы для самоподготовки (с. 26)

$H_2O$  (вода)  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$ ,

$H_2O_2$  (перекись водорода)  $C_2, C_2$ ,

$MeOH$  (метанол)  $\sigma, C_s$ ,

$LiH$  (гидрид лития)  $C_{\infty}, \infty\sigma_v, C_{\infty v}$ ,

$KOH$  (гидроксид калия)  $\sigma, C_s$ ,

$C_2H_4$  (этилен)  $C_2, C_2, C_2, i, 2\sigma_v, \sigma_h, D_{2h}$ ,

$C_2H_2$  (ацетилен)  $C_{\infty}, \infty\sigma_v, \sigma_h, \infty C_2, i, D_{\infty h}$ ,

$C_4H_6$  (цис-бутадиен)  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$ ,

$C_4H_6$  (транс-бутадиен)  $C_2, i, \sigma_h, C_{2h}$

$CH_3Br$  (бромметан)  $C_3, 3\sigma_v, C_{3v}$

$CH_2O$  (формальдегид)  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$

$CH_2O_2$  (муравьиная кислота)  $C_1$ , возможно,  $\sigma, C_s$

$C_2H_2O_2$  (глиоксаль) *цис*-форма  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$

*транс*-форма  $C_2, i, \sigma_h, C_{2h}$

$C_6H_6$  (бензол)  $C_6, 3C_2, 3C_2', i, 3\sigma_v, 3\sigma_d, \sigma_h, S_6, D_{6h}$

$C_4H_4$  (циклобутадиен)

квадрат  $C_4, 2C_2, 2C_2', i, 2\sigma_v, 2\sigma_d, \sigma_h, S_4, D_{4h}$

прямоугольник  $C_2, C_2, C_2, i, 2\sigma_v, \sigma_h, D_{2h}$

$C_4H_8$  (циклобутан)  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$

$C_4H_5N$  (пиррол)  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$

$C_6H_5Br$  (бромбензол)  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$

$C_6H_7N$  (анилин)  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$

$C_4H_4O$  (фуран)  $C_2, 2\sigma_v, C_{2v}$

$HNO_3$  (азотная кислота)  $\sigma, C_s$

$(C_5H_5)_2Fe$  (ферроцен).



Fe



Fe



$C_5, 5C_2, 5\sigma_v, \sigma_h, S_5, D_{5h}$

$C_5, 5C_2, i, 5\sigma_d, S_{10}, D_{5d}$

$PCl_5$  (тригональная бипирамида)  $C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h, S_3, D_{3h}$

### Библиографический список

1. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии / Р. Хохштрассер. – М. : Мир, 1968. – 384 с.
2. Болотин А. Б. Теория групп и ее применения в квантовой механике молекул / А. Б. Болотин, Н. Ф. Степанов. – Вильнюс: UAB “ELCOM”, 1999. – 246 с.
3. Харгиттай И. Симметрия глазами химика / И. Харгиттай, М. Харгиттай. – М. : Мир, 1989. – 496 с.
4. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения / Р. Фларри. – М. : Мир, 1983. – 396 с.
5. Джаффе Г. Симметрия в химии / Г. Джаффе, М. Орчин. – М. : Мир, 1967. – 233 с.
6. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия / Ф. Банкер. – М. : Мир, 1981. – 451 с.
7. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях / Р. Пирсон. – М. : Мир, 1979. – 592 с.
8. Вудворд Р. Сохранение орбитальной симметрии / Р. Вудворд, Р. Хоффман. – М. : Мир, 1971. – 207 с.
9. Дяткина М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей / М. Е. Дяткина. – М. : Наука, 1975. – 189 с.
10. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И. Б. Берсукер. – Л. : Химия, 1986. – 288 с.
11. Хенрици-Оливэ Г. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. – М. : Мир, 1980. – 424 с.
12. Маррел Дж. Теория валентности / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. – М. : Мир, 1968. – 520 с.
13. Дмитриев И. С. Симметрия в мире молекул / И. С. Дмитриев. – Л. : Химия, 1976. – 124 с.
14. Кобычев В. Б. Химические приложения теории групп / В. Б. Кобычев. – Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 2006. – 80 с.



## Примеры точечных групп симметрии

Обозначение	Порядок	Операции симметрии	Примеры молекул
$C_1$	1	$E$	SiBrClFI
$C_s$	2	$E, \sigma$	$C_2H_2ClBr$
$C_2$	2	$E, C_2$	$H_2O_2$ .
$C_{2v}$	4	$E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$	$H_2O, H_2S, H_2CO, NO_2,$ $H_2CCl_2$ .
$C_{2h}$	4	$E, C_2, \sigma_v, i$	<i>транс</i> - $C_2H_2Cl_2,$ $C_6H_2Cl_2Br_2$ .
$C_{3v}$	6	$E, 2C_2, 3\sigma_v$ .	$NH_3, CH_3Cl, CHCl_3$ .
$D_{2h}$	8	$E, C^x_2, C^y_2, C^z_2, \sigma_h,$ $\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z, i$	$C_2H_4, C_2Cl_4, C_2(CH_3)_4$ .
$D_{3h}$	12	$E, \sigma_h, 2C_3, 3S_3,$ $3C_2, 3\sigma_v$	$C_6H_3Cl_3, C_2(CH_3)_6$ .
$D_{3d}$	12	$E, 3C_3, 3C'_2, 2S_6,$ $3\sigma_d, I$	$C_2Cl_6, C_6H_{12}$ .
$D_{6h}$	24	$E, 2C_6, 2C_3, C_2,$ $2S_6, 3S_3, 3\sigma_v, 3\sigma_d,$ $\sigma_h, 3C'_2, 3C''_2, i$	$C_6H_6$ .
$T_d$	24	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4,$ $6\sigma_d$	$CH_4, CCl_4$ .
$O_h$	48	$E, 8C_3, 8S_6, 3\sigma_h,$ $6C_4, 6S_4, 6C_2, 6\sigma_d,$ $3C_2, i$	$SF_6$ .

## Приложение 2

## Таблицы характеров некоторых точечных групп

Все таблицы построены следующим образом:

Группа	Классы		
Представления	Характеры представлений	Декартовы координаты и вращения	Квадратичные формы

Циклические группы  $C_n$ 

$C_1$	$E$		
$A$	1	Все координаты и вращения	
$C_2$	$E$	$C_2$	
$A$	1	1	$z, R_z$
$B$	1	-1	$x, y, R_x, R_y$
			$x^2, y^2, z^2, xy$
			$xz, yz$

Группы  $C_{nh}$ 

$C_s (= C_{1h})$	$E$	$\sigma_h$				
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$		
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$xz, yz$		
$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	$z,$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y,$	

Группы  $C_{nv}$ 

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x,y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	

Группы  $D_{nh}$ 

$D_{2h}$	$E$	$C_{2(z)}$	$C_{2(y)}$	$C_{2(x)}$	$i$	$\sigma_{(xy)}$	$\sigma_{(xz)}$	$\sigma_{(yz)}$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A'_1$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$x^2 - y^2, xy$
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$i$	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	$(x, y)$	
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Группы  $D_{nd}$ 

$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z$	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$D_{3d}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$
$A_{1g}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$(x, y)$	

$D_{4d}$	$E$	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	$C_2$	$4C'_2$	$4\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	$z$	
$E_1$	2	$\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	$(x, y)$	
$E_2$	2	0	-2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	2	$\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$D_{5d}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$6C_4$	$5C_2$	$i$	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	$R_z$	
$E_{1g}$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	1	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1		
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$E_{1u}$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	-1	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)$	
$E_{2u}$	1	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0		



## Кубические группы

$O_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	$i$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
$E_g$	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	$(xy, xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
$E_u$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

### Непрерывные группы двумерных вращений

$C_{\infty v}$	$E$	$2C_\varphi$	$\infty\sigma_v$		
$\Sigma^+$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma^-$	1	1	-1	$R_z$	
$\Pi$	2	$2\cos\varphi$	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$\Delta$	2	$2\cos 2\varphi$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$\Phi$	2	$2\cos 3\varphi$	0		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
$\Gamma_\lambda$	2	$2\cos\lambda\varphi$	0		

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_\varphi$	$\infty C_2$	$i$	$2S_\varphi$	$\infty\sigma_v$		
$\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$\Pi_g$	2	$2\cos\varphi$	0	2	$-2\cos\varphi$	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$\Delta_g$	2	$2\cos 2\varphi$	0	2	$2\cos 2\varphi$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$\Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$\Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1		
$\Pi_u$	2	$2\cos\varphi$	0	-2	$2\cos\varphi$	0	$(x, y)$	
$\Delta_u$	2	$2\cos 2\varphi$	0	-2	$-2\cos 2\varphi$	0		

Учебное издание

*КОБЫЧЕВ Владимир Борисович*  
*ВИТКОВСКАЯ Надежда Моисеевна*

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ ГРУПП ДЛЯ ХИМИКОВ**  
Учебно-методическое пособие

Редакционно-издательский отдел  
Иркутского государственного университета  
664003, Иркутск, б. Гагарина, 36  
тел. (3952) 24-14-36

Темплан 2006 г. Поз. 118  
Подписано в печать 27.10.06.  
Формат бумаги 60×84 1/16 Объем 1,9 уч.-изд. л.  
Тираж 50 экз.

Отпечатано на RISO в ОКИС ЦНИТ ИГУ  
664003, Иркутск, б. Гагарина, 20  
тел. 24-22-10