ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра неорганической химии

В.Н. Сережкин, Д.В. Пушкин, Л.Б. Сережкина

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Учебное пособие

Допущено УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов Самарского государственног университета, обучающихся по специальности 020101.65 -Химия

Самара
Издательство «Самарский университет»
2007

УДК 548.3
ББК 24.5
С 325

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. И.К. Гаркушин,
канд. хим. наук, доц. Ю.Л. Словохотов
Отв. редактор д-р хим. наук, проф. Л.Б.Сережкина

Сережкин В.Н.
С 325 **Точечные группы симметрии:** учебное пособие / В.Н. Сережкин, Д.В. Пушкин, Л.Б. Сережкина; Федер. агентство по образованию. - Самара: Изд-во «Самарский университет», 2007. - 52 с.

Пособие предназначено для студентов-химиков, изучающих курсы "Кристаллохимия" и "Строение вещества". В пособии в сжатой форме систематизированы важнейшие представления абстрактной теории групп, рассмотрены кристаллографические точечные группы и приведен ряд упражнений. Материал пособия поможет студентам уяснить суть симметрийных понятий и обозначений, подготовит их к самостоятельной работе с научной и учебной литературой, использующей теоретико-групповые представления для решения квантово-химических, кристаллохимических и кристаллографических задач.

УДК 548.3
ББК 24.5

Введение

Образование химических связей между атомами приводит к появлению пространственно-временной корреляции их положений. Наличие такой корреляции обусловливает существование у химического соединения определенной пространственной структуры (или атомного строения). При фиксированном химическом составе именно разное строение соединений является основной причиной различия их физико-химических свойств. Например, вещество с простейшим составом CH_2 может представлять собой как этилен C_2H_4, так и циклогексан C_6H_{12} или полиэтилен $(-CH_2-CH_2-)_n$, которые при стандартных условиях представляют собой соответственно бесцветный газ ($T_{пл}$=104K), бесцветную жидкость ($T_{пл}$= 280K) или твердое белое вещество с $T_{пл}$>378K. Таким образом, в триаде «состав – структура – свойства» важнейшую роль играет именно структура веществ.

Для выявления взаимосвязей между строением веществ и их свойствами современная структурная химия широко использует сведения о симметрии молекул и кристаллов. С фундаментальными понятиями симметрии и теории групп, которые используются в современной структурной химии и квантовой химии, студенты-химики сталкиваются при изучении целого ряда учебных курсов (в частности, «Кристаллохимия» и «Строение вещества») и спецкурсов. Основная цель данного пособия заключается в том, чтобы познакомить студентов с важнейшими понятиями, обозначениями и терминологией, знание которых необходимо при практическом использовании точечных групп симметрии.

1. Элементы симметрии кристаллов

Кристаллическое состояние вещества является термодинамически равновесным состоянием твердого тела. Кристаллами называют твердые вещества, обладающие трехмерно-периодическим пространственным расположением атомов. Важнейшим свойством кристаллических веществ является их симметрия (от греческого "συμμετρια" - соразмерность), которая на макроскопическом уровне проявляется во внешней форме кристаллов, а на микроскопическом уровне - в закономерностях его атомной структуры.

Симметрия кристаллов описывается с помощью операций симметрии - особых преобразований, в результате которых рассматриваемый объект самосовмещается, т.е. переходит в пространственную конфигурацию, неотличимую от исходной. Каждой такой операции соответствует определенный элемент симметрии. Совокупности элементов симметрии, с помощью которых можно полностью охарактеризовать симметрию кристалла на макро- и микроскопическом уровне, различны; они определяют, соответственно, точечную и пространственную группу симметрии кристалла.

На макроскопическом уровне отдельный кристалл можно рассматривать как многогранник, имеющий определенный размер, форму и расположение граней (или габитус). Элементами симметрии такого кристалла могут являться два типа осей - поворотные и инверсионно-поворотные каждая из которых характеризуется определенным элементарным углом поворота к и порядком оси п. Эти величины связаны соотношением п=360/к, причем в кристаллах, вследствие их трехмерной периодичности, возможны простые и инверсионные оси только 1, 2, 3, 4 и 6 порядка. Все оси симметрии являются воображаемыми линиями, проходящими через центр тяжести кристалла.

Поворотная ось симметрии порядка п - это такая линия, при повороте вокруг которой на угол к (где к = 1, 2, ..., п-1) кристалл совмещается сам с собой. **Инверсионно-поворотная ось** симметрии порядка п - это линия, при повороте вокруг которой на соответствующий угол к с последующим или предшествующим инвертированием кристалла относительно центра тяжести он совмещается сам с собой. Для обозначения осей симметрии в настоящее время используется два типа символов, один из которых соответствует международной номенклатуре, а второй - номенклатуре Шенфлиса. Обозначения всех осей симметрии, возможных в кристаллах, даны в таблице 1 (см. Приложение). Упоминающиеся далее в тексте элементы симметрии будут обозначаться с помощью как международной системы обозначений, так и с помощью символики Шенфлиса.

В отношении элементов симметрии кристаллов без доказательства отметим три момента.

1. Поворотная ось 1-го порядка, обозначаемая 1 по международной системе и C_1 по системе Шенфлиса, отвечает отсутствию преобразований или «тождественному преобразованию». В математической теории групп тождественное преобразование называется единичным элементом I.

2. Инверсионная ось первого порядка, обозначаемая $\bar{1}$ по международной символике, по своему действию тождественна центру инверсии, который по Шенфлису обозначается символом i. Центр инверсии - это точка, которая разделяет любую проходящую через нее прямую линию на два симметрически эквивалентных луча (т.е. любые две точки, равноотстоящие от центра на такой линии, тождественны).

3. Инверсионная ось второго порядка по результатам действия тождественна отражению в зеркальной плоскости симметрии, поэтому вместо символа $\bar{2}$ (или C_{2i}) для обозначения зеркальных плоскостей в международной системе и системе Шенфлиса используется соответственно символ m (или σ). Зеркальная плоскость симметрии делит кристалл на две

равных части так, что одна половина является зеркальным отражением второй. Центр инверсии и зеркальную плоскость симметрии в связи с их большей наглядностью используют вместо эквивалентных им инверсионных осей соответственно первого или второго порядка.

Существенно, что элементы симметрии встречаются не в любых, а только в строго определенных сочетаниях, которые определяют на основании теорем о взаимодействии элементов симметрии. Важнейшими из теорем являются следующие:

1. Линия пересечения двух зеркальных плоскостей симметрии является поворотной осью, элементарный угол поворота которой вдвое больше угла между плоскостями.

2. Если поворотная ось порядка п лежит в зеркальной плоскости, то по этой оси пересекаются п таких плоскостей. При этом угол между соседними плоскостями (180°/п) вдвое меньше элементарного угла поворота оси к.

3. Если поворотную ось порядка п пересекает перпендикулярная ей ось второго порядка 2 (C_2), то через точку их пересечения проходит п таких осей. При этом угол между соседними осями второго порядка равен **180°/n.**

4. Точка пересечения поворотной оси четного порядка и перпендикулярной ей зеркальной плоскости симметрии является центром инверсии.

В результате действия указанных теорем, десять элементов макроскопической симметрии, которые возможны в кристаллах (см. табл. 1) могут встречаться лишь в 32 разрешенных сочетаниях, называемых 32 кристаллографическими точечными группами. Термин "точечная группа" обусловлен тем, что все элементы симметрии, образующие конкретную совокупность, пересекаются в общей точке, являющейся центром тяжести кристалла. Отметим также, что 10 элементов симметрии, присутствующих в 32 точечных группах, называются закрытыми элементами симметрии.

2. Классификация кристаллов по сингониям _

В кристаллах, относящихся к точечным группам 1 или 1, любая линия, проведенная через центр тяжести кристалла, является единичным направлением, то есть не переводится операциями симметрии в другие линии. Если кристалл обладает более высокой симметрией, то в нем обязательно появляются также симметрически равные направления, которые тождественны между собой. В зависимости от числа единичных направлений и их взаимной ориентации все кристаллы подразделяют на семь сингоний, причем сингония одновременно характеризует и тип координатной системы, в которой принято рассматривать соответствующие кристаллы.

Названия сингоний, число и ориентация единичных направлений тип соответствующей координатной системы указаны в табл. 2 Приложения. Отметим также, что каждой сингоний соответствует характерная только для нее совокупность элементов симметрии кристалла.

Ориентация кристалла в трехмерной системе координат называется установкой. Во всех случаях установка начинается с совмещения центра тяжести кристалла с началом координат. Далее установка зависит от сингоний кристалла и связана с ориентацией характерных элементов симметрии.

Триклинная сингония. Оси X, Y, Z проводят параллельно трем ребрам кристалла, пересекающимся в одной точке, причем ось Z выбирается в направлении наибольшего числа его параллельных ребер.

Моноклинная сингония. За ось Y выбирается ось второго порядка или перпендикуляр к зеркальной плоскости симметрии, а оси X и Z проводят параллельно ребрам кристалла, лежащим в плоскости, перпендикулярной оси Y.

Ромбическая сингония. Оси X, Y, Z совмещают с тремя взаимно перпендикулярными единичными направлениями, которые совпадают с осями симметрии второго порядка или перпендикулярами к зеркальным плоскостям. При наличии только одной оси C_2 она совмещается с осью Z.

Тетрагональная сингония. С осью Z совмещают единичное направление, совпадающее с осью симметрии четвертого порядка, а за оси X и Y принимают два симметрически эквивалентных направления, перпендикулярных друг другу и оси Z.

Тригональная или гексагональная сингония. С осью Z совмещают единичное направление, совпадающее с осями симметрии соответственно третьего или шестого порядка. Координатные оси X и Y выбирают под углом 120° друг к другу в плоскости, перпендикулярной оси Z, совмещая их с другими элементами симметрии, если они присутствуют в данной кристаллографической группе.

Кубическая сингония. С кристаллографическими осями X, Y, Z совмещают три взаимно перпендикулярные поворотные оси четвертого порядка, а при их отсутствии - три взаимно перпендикулярные оси второго порядка. Характерный признак кубических кристаллов - наличие четырех поворотных осей третьего порядка, совпадающих с телесными диагоналями куба, что делает координатные оси x, y и z симметрически эквивалентными.

3. Обозначения точечных групп симметрии кристаллов

Обозначения 32 кристаллографических точечных групп симметрии приведены в таблице 3 Приложения. Из двух приведенных символов точечных групп в кристаллохимии и кристаллографии чаще используются международные обозначения. В этих символах указаны перечень и взаимная ориентация важнейших (основных) элементов симметрии группы, которыми в соответствии с теоремами о взаимодействии элементов симметрии порождаются все остальные элементы.

Вид символа точечной группы зависит от сингонии. В простейших случаях (триклинная и моноклинная сингония) в международном символе перечислены все элементы симметрии г](1, $\bar{1}$, 2, m или 2/m). а я черта указывает, что плоскость, обозначенная справа от черты, перпендикулярна оси симметрии, указанной слева от нее. Иными словами, символ 2/т показывает, что вдоль одного и того же направления (см. раздел 2) одновременно проходят как поворотная ось второго порядка, так и перпендикуляр к зеркальной плоскости.

Символы точечных групп ромбической сингонии (mm2, 222 или mmm) включают обозначения элементов симметрии, распространяющихся вдоль трех соответствующих единичных направлений (т.е. координатных осей X, Y, Z). Отметим, что позиция, которую занимает символ зеркальной плоскости т, соответствует пространственной ориентации нормали к этой плоскости. Так, первый и второй символы в группе mm2 отражают наличие зеркальных плоскостей, перпендикуляры к которым совпадают соответственно с координатными осями X и Y.

Для три-, тетра- и гексагональной сингонии в первой позиции символа точечной группы указаны элементы симметрии, совпадающие с единичным направлением (поэтому символ начинается с цифры, совпадающей с порядком главной оси), которое считается осью Z системы координат. На второй позиции в символе указывают элемент симметрии (ось или нормаль к плоскости), который лежит в плоскости, перпендикулярной оси Z, и совпадает с осью X. В третьей позиции символа указаны элементы симметрии (при их наличии), распространяющиеся вдоль направления, которое также лежит в плоскости, перпендикулярной оси Z и образует с осью X угол 45° (тетрагональная сингония) или 30° (гексагональная сингония).

В символах точечных групп кристаллов кубической сингонии на первой позиции указывают элементы симметрии, ориентированные вдоль симметрически эквивалентных координатных осей (X, Y и Z), на второй позиции - оси третьего порядка, совпадающие с телесной диагональю куба, и на третьей - элементы, совпадающие с диагональю боковой грани куба.

Например, символ 4mm показывает, что вдоль оси Z (первая позиция в точечной группе тетрагональной сингонии) в кристалле проходит поворотная ось четвертого порядка. Первая буква m свидетельствует, что имеется зеркальная плоскость (присвоим ей №1), нормаль которой перпендикулярна оси 4 (следовательно, нормаль к этой плоскости проходит вдоль оси X). Нормаль к плоскости т, указанной в последней позиции символа группы (плоскость №2), также перпендикулярна оси 4 и образует угол 45° с осью X.

4. Простые формы и стереографические проекции кристаллов

Расположение элементов группы 4mm, обсуждавшееся в предыдущем разделе, можно проиллюстрировать с помощью стереографической проекции (рис. 1). На этом рисунке зеркальные плоскости т, указанные в символе точечной группы, обозначены соответствующими цифрами (№1 и №2). В соответствии с теоремами о взаимодействии элементов симметрии образуются зеркальные плоскости № 3и 4 (результат действия оси четвертого порядка соответственно на плоскости №1 и 2).

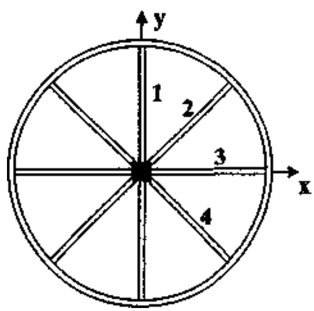


Рис. 1. Стереографическая проекция элементов симметрии точечной группы 4mm (C_{4v})

Поверхность любого кристалла образована определенным числом граней. Совокупность граней, связанных элементами симметрии точечной группы, называется простой формой (или изоэдром). В 32 точечных группах кристаллов реализуется 47 различных простых форм, названия которых состоят из греческих корней чисел (моно - один, ди - два и т.п.) и слов "эдр" - грань или "гон" - угол, или же они названы по имени соответствующего им геометрического тела. Например, в кристаллах триклинной, моноклинной и ромбической сингонии встречаются только семь простых форм: моноэдр, пинакоид, диэдр и, соответственно, ромбические призма, тетраэдр, пирамида и бипирамида. Отметим, что пинакоидом называют простую форму из двух параллельных граней, тогда как в диэдре эти грани пересекаются.

Огранку кристалла можно описать как комбинацию нескольких простых форм, свойственных его кристаллографической точечной группе, или (реже) как одну такую форму. Следует учитывать, что число разных простых форм, образующих огранку кристалла, равно числу его граней разного типа, т.е. отличающихся размером и формой. При этом идентичные грани кристалла связаны элементами симметрии точечной группы, соответствующей всему кристаллическому многограннику.

Стереографическая проекция, т.е. двумерное изображение трехмерного объекта, позволяет в компактной форме представить информацию как о симметрии кристалла, так и о его огранке. Построение стереографической проекции (точнее - гномостереографической, т.к. грани кристалла заменяются нормалями к этим граням) заключается в следующем.

1. Центр тяжести кристалла совмещают с центром сферы (рис. 2) и ориентируют кристалл в декартовой системе координат в соответствии с правилами ориентации, указанными в главе "Классификация кристаллов по сингониям",

2. В соответствии с обозначениями табл. 1 указывают ориентацию всех имеющихся элементов симметрии кристалла, подобно тому, как это сделано на рис. 1.

3. Из центра тяжести кристалла проводят перпендикуляры ко всем граням до пересечения их со сферой. На рис. 2 перпендикуляр ОА к треугольной грани, обозначенной жирными линиями, пересекает сферу проекции в точке В.

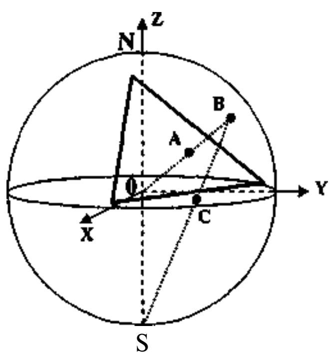


Рис. 2. Стереографическая проекция грани

4. Если точки пересечения нормалей и сферы окажутся в верхнем полушарии, т.е. расположены над плоскостью XY0 рис. 2, то их соединяют линией с точкой выхода оси Z из сферы, находящейся в нижнем полушарии, и наоборот. В нашем примере (рис. 2) точку B соединяем с точкой S.

5. Эти линии неизбежно пересекут экваториальную плоскость XY0, называемую плоскостью стереографической проекции, в определенных точках, называемых полюсами, каждая из которых будет соответствовать одной грани (на рис. 2 линия BS пересекает плоскость XY0 в точке C). Полюса граней, перпендикуляры к которым пересекают верхнее полушарие сферы или лежат в плоскости XY0, обозначают кружками, а полюса остальных граней - крестиками.

6. Положение полюсов зависит от ориентации граней кристалла. При этом возможны следующие случаи:

а) грань параллельна плоскости XY0: ее полюс проектируется в центр круга стереографической проекции;

б) грань перпендикулярна плоскости XYO: ее полюс проектируется на окружность стереопроекции (например, если грань параллельна плоскости X0Z, то ее полюс окажется в точке выхода оси Y из сферы);

в) грань ориентирована произвольно: ее полюс окажется в плоскости круга.

В качестве конкретного примера использования рассмотренных выше представлений рассмотрим кристалл, имеющий форму тригональной призмы.

<u>Определение элементов симметрии</u>. У модели имеется нечетное количество (пять) граней, следовательно, центр инверсии у данного кристалла отсутствует. К этому же выводу можно прийти и поочередно укладывая модель одной гранью на поверхность стола: только для треугольной грани имеется тождественная ей по форме и размеру параллельная грань, для прямоугольных же граней такие параллельные грани отсутствуют. Проверка наличия зеркальных плоскостей симметрии показывает, что модель можно мысленно разрезать на зеркально равные части четырьмя плоскостями, указанными на рис. 3.

Дополнительный анализ позволяет легко установить, что «вертикальные» плоскости, изображенные на рис. 3б-3г пересекаются под углом 60°. Следовательно, согласно первой теореме о взаимодействии элементов симметрии, можно утверждать, что линия пересечения этих плоскостей будет являться поворотной осью третьего порядка. Эта ось проходит перпендикулярно паре треугольных оснований призмы через ее центр тяжести (рис. 3д). С осью 3 совпадает и ось 6, которая является результатом взаимодействия оси 3 и перпендикулярной ей «горизонтальной» плоскости симметрии (рис. 3а). Аналогичным образом, анализируя взаимное размещение плоскости, показанной на рис. 3а, и трех плоскостей, изображенных на рис. 3б-3г, можно установить, что линии их пересечений являются поворотными осями второго порядка (одна из трех таких осей показана на рис. 3е).

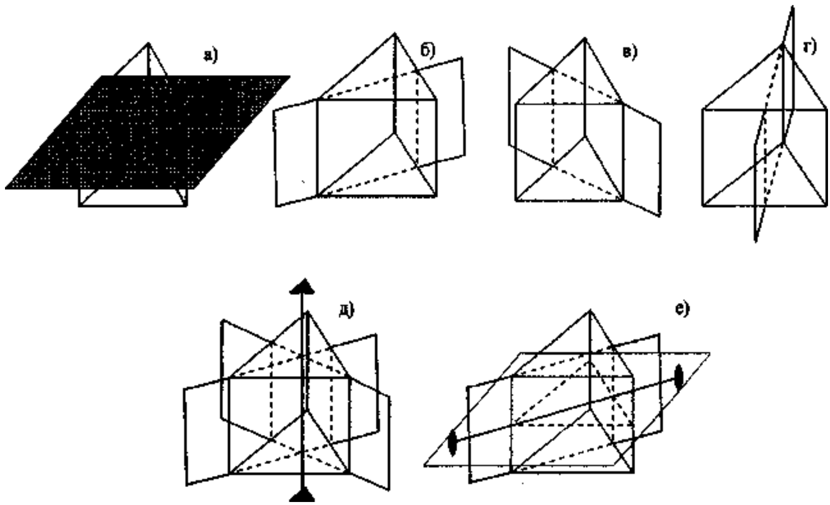


Рис. 3. Ориентация элементов симметрии в тригональной призме

Полученный набор элементов симметрии кристалла позволяет утверждать, что рассматриваемый кристалл принадлежит к гексагональной сингонии и относится к точечной группе **D_{3h} (по Шенфлису) или $\bar{6}m2$** (по международной символике).

<u>Установка кристалла</u>. Для построения стереографической проекции кристалла совмещаем его центр тяжести с центром проекции и ориентируем обсуждаемую призму в соответствии с правилами ориентации для гексагональной сингонии.

<u>Стереопроекция элементов симметрии.</u> При выбранной ориентации кристалла ось $\bar{6}$ совпадает с координатной осью Z и проходит перпендикулярно к плоскости стереопроекции XY0. В соответствии с обозначениями, указанными в последней колонке табл. 1, эта ось $\bar{6}$ должна быть изображена в центре круга, т.е. в месте, где она проходит через плоскость стереопроекции. Графические символы трех осей второго порядка, лежащих в плоскости стереопроекции, помещают в точках пересечения каждой такой

оси с кругом проекции. Совокупность оси 6 и трех осей 2 показана на рис. 4а.

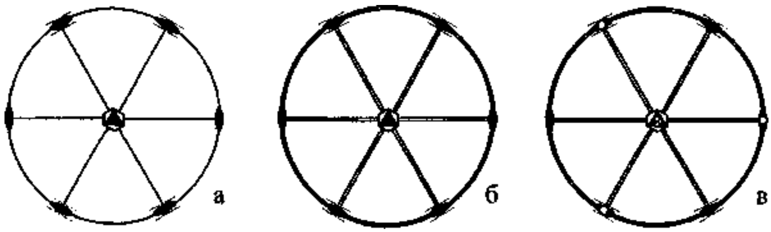


Рис. 4. Стадии построения стереографической проекции кристалла, имеющего форму тригональной призмы:

а) изображены только оси 6 и три оси 2;
б) указана ориентация всех элементов симметрии;
в) полная стереографическая проекция.

Из четырех зеркальных плоскостей симметрии кристалла одна, перпендикулярная оси Z, совпадает с плоскостью проекции, и, в соответствии с табл. 1 Приложения, обозначается двойной окружностью (рис. 46). Три другие плоскости перпендикулярны плоскости проекции и обозначаются двумя параллельными линиями, соединяющими выходы соответствующих осей 2. Заметим, что построение проекции элементов симметрии можно начинать и с обозначения зеркальных плоскостей. В этом случае места пересечения плоскостей являются точками выхода поворотных осей симметрии.

<u>Стереографическая проекция граней.</u> Чтобы показать не проекции форму кристалла, мысленно проводим перпендикуляр из его центра тяжести к каждой из пяти граней. Перпендикуляры к двум треугольным граням, параллельным плоскости стереопроекции, совпадают соответственно с положительным и отрицательным направлениями оси Z. Поэтому, согласно ранее рассмотренным правилам, полюса к этим плоскостям будут находиться в центре проекции и обозначаться соответственно кружком (грань, обращенная к наблюдателю) и крестиком (противоположная грань). Три остальных грани перпендикулярны плоскости проекции. Поэтому полюса, соответствующие этим трем граням, будут располагаться на окружности проекции и должны обозначаться кружками (рис. 4в).

<u>Простые формы.</u> Как уже отмечалось, пять граней кристалла разбиваются на две совокупности. Две параллельные треугольные грани образуют простую форму пинакоид, а три эквивалентные четырехугольные - другую простую форму: тригональную призму.

5. Точечные группы симметрии молекул

Рассматривая молекулу как наименьшую частицу данного вещества, определяющую его основные химические свойства и способную к самостоятельному существованию, отметим, что, в отличие от кристалла, изолированная молекула в общем случае не имеет трехмерного периодического упорядоченного строения. Вместе с тем, любая «жесткая» молекула характеризуется определенным пространственным расположением атомов и, как следствие, обладает определенной симметрией. Симметрию молекулы, как и симметрию кристалла, можно однозначно охарактеризовать, указав все элементы симметрии, которые образуют точечную группу молекулы. Отметим, что если точечные группы кристаллов в кристаллохимии чаще обозначают по международной символике (табл. 3), то для точечных групп молекул, как правило, используются обозначения по Шенфлису. Согласно Шенфлису, элементами симметрии любой молекулы могут являться два типа осей - поворотные (C_n) и зеркально-поворотные (S_n), подстрочный индекс **п** у которых указывает порядок оси и связан с элементарным углом поворота к уже указывавшимся соотношением k=360°/n. Подчеркнем, что отсутствие трехмерной периодичности у молекул снимает ограничения на возможные порядки осей C_n и S_n, имеющиеся в случае кристаллов (п = 1, 2, 3, 4 или 6), вследствие чего порядок оси п может принимать любые значения от 1 до ∞.

Зеркально-поворотная ось S_n - это линия, при повороте молекулы вокруг которой на угол 0 с последующим или предшествующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой линии и проходящей через центр тяжести молекулы, она совмещается сама с собой. Зеркальную плоскость симметрии и центр инверсии по Шенфлису обозначают соответственно *а* и i; эти символы принято использовать вместо эквивалентных им осей и S2=i. В зависимости от ориентации плоскости в декартовой системекоординат, в которой ось Z всегда считают вертикальной, по Шенфлису различают три типа зеркальных плоскостей: вертикальные, горизонтальные и диагональные, которые обозначают соответственно символами σ_v, σ_h и σ_d.

Таким образом, если для описания симметрии кристаллов используют поворотные (N) и инверсионно-поворотные (N) оси симметрии, то для описания симметрии молекул вместо последних используют зеркально-поворотные оси симметрии (S_n). Между осями типа N и S_n имеется взаимно однозначное соответствие. Так, инверсионно-поворотные оси одновременно являются и зеркально-поворотными осями, но с углом поворота, отличающимся на π (т.е. на 180°). Поэтому можно легко убедиться, что $\bar{1} \equiv S_2 \equiv i$, $\bar{2} \equiv m \equiv S_1 \equiv \sigma$, $\bar{3} \equiv S_6$, $\bar{4} \equiv S_4$, $\bar{6} \equiv S_3$.

Для определения совокупности элементов симметрии конкретной молекулы можно рекомендовать такую же последовательность действий, как и в случае кристаллов, а именно:

1. Выяснить, имеется ли у молекулы центр инверсии, который может располагаться (при его наличии) только в центре тяжести молекулы. Отметим, что у молекул типа AX_n центр инверсии возможен только в том случае, если единственный атом А находится в центре тяжести, а идентичные по химической природе атомы X попарно (т.е. n - четное число) располагаются на прямых линиях, проведенных через центр тяжести, по разные стороны на одинаковом расстоянии от него. Если n - нечетное число, то молекула (например, NH3, $PC1_5$ и т.п.) не может иметь центр инверсии ни при какой геометрической конфигурации.

2. Определить наличие и взаимную ориентацию зеркальных плоскостей симметрии.

3. Определить наличие поворотных осей симметрии.

На всех стадиях определения совокупности элементов симметрии молекулы необходимо учитывать и использовать указанные ранее теоремы о взаимодействии элементов симметрии.

В кристаллах количество возможных элементов симметрии ограничено (табл. 1 Приложения), поэтому их возможные сочетания дают только 32 точечных группы (табл. 3). Так как для молекул возможны оси симметрии любого порядка, то теоретически возможно бесчисленное множество точечных групп симметрии молекул. Отметим, что главной частью обозначений точечных групп по Шенфлису является заглавная буква: С - циклическая группа, D - диэдрическая группа, Т - группа из семейства тетраэдра, О - из семейства октаэдра, I - из семейства икосаэдра. Реально встречающиеся точечные группы можно разделить на три основных типа.

К первому типу относятся всего три группы, одна из которых (C_1) не содержит никаких элементов симметрии, другая (C_s) имеет лишь одну зеркальную плоскость симметрии, а последняя (C_i) включает только центр инверсии.

Ко второму, наиболее представительному типу относятся точечные группы, обозначаемые по Шенфлису символами C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}, D_n, D_{nh} или D_{nd}, где n – порядок высшей поворотной оси симметрии, который может принимать значения от 2 до ∞. Поскольку группы, принадлежащие к этим семействам (при конкретном значении n), чаще всего встречаются на практике приведем общую схему определения таких групп по элементам симметрии молекулы (или любой геометрической фигуры):

а) после определения высшей оси симметрии следует проверить наличие осей C_2, перпендикулярных C_n. Наличие оси C_2, перпендикулярной главной, позволяет заключить, что точечная группа относится к типу D. Отсутствие таких осей указывает, что группа относится к типу С или к семейству S_n;

б) далее проверяют наличие плоскостей симметрии. Если среди элементов симметрии молекулы вообще нет ни одной плоскости, ее группа относится к семействам C_n, S_n или D_n. Группы семейства S_n встречаются редко, порядок оси n в них может быть только четным. Если же среди элементов симметрии группы имеются плоскости, следует выяснить, присутствует ли горизонтальная, т.е. перпендикулярная главной оси, плоскость σ_h. Наличие такой плоскости позволяет утверждать, что молекула относится к группе C_{nh} (тип C) или D_{nh} (тип D). Если же горизонтальная плоскость отсутствует, молекула принадлежит, соответственно, к точечной группе C_{nv} или D_{nd}.

Третьим типом точечных групп, с которыми довольно часто приходится сталкиваться на практике, являются группы, характеризующие симметрию тетраэдрических и октаэдрических молекул соответственно состава AX_4 и AX_6, а именно T_d, T_h и O_h. Эти группы относятся к высшей категории симметрии, их характерной особенностью является наличие четырех поворотных осей C_3 (а для последней группы – также и трех взаимно перпендикулярных осей C_4) и плоскостей симметрии, проходящих через эти оси. В данном типе следует упомянуть также точечную группу I_h, которая характеризует симметрию икосаэдра и пентагондодекаэдра. Особенностью группы I_h, к которой относятся молекула фуллерена C_{60} и ион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, является одновременное наличие шести осей C_5 и десяти осей C_3 вместе с большим числом плоскостей и других элементов симметрии. Кроме того, к высшей категории относятся редко встречающиеся группы всех поворотов тетраэдра (T), октаэдра (O) и икосаэдра (I).

В процессе определении точечной группы рассматриваемую молекулу следует ориентировать в декартовой системе координат, руководствуясь следующими правилами:

- центр тяжести молекулы совмещают с началом координат.
- ось Z системы координат считают вертикальной и совмещают ее с поворотной осью симметрии высшего порядка. Если у молекулы имеется несколько равноценных поворотных осей высшего порядка, то на практике приходится сталкиваться с несколькими частными случаями.

I. Равноценными являются три оси C_2 (например, группа D_{2h}). В этом случае ось Z проводят через ту ось C_2, на которой лежит большее число атомов молекулы (рис. 5а).

II. Равноценными являются четыре оси C_3 (например, группа T_d). В таком случае молекулу ориентируют в соответствии с рис. 5б.

III. Равноценными являются три оси C_4 (например, группа O_h). В этом случае молекулу ориентируют в соответствии с рис. 5в.

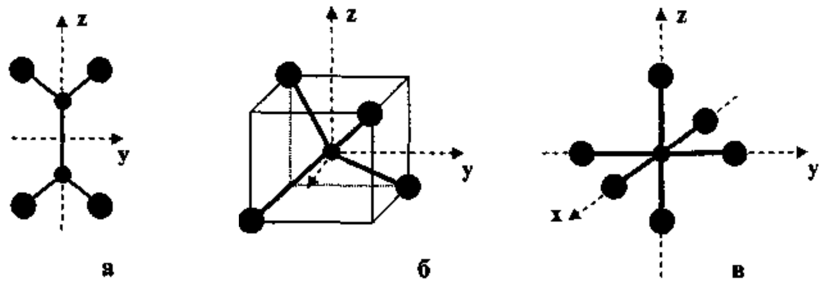


Рис. 5. Ориентация некоторых молекул в декартовой системе координат:

а) Молекула A_2B_4 симметрии D_{2h} (все атомы лежат в плоскости рисунка, ось X проходит перпендикулярно этой плоскости). У молекулы имеются три эквивалентных оси второго порядка (C_2^x, C_2^y и C_2^z).

б) Молекула AB_4 симметрии T_d (атом A находится в центре куба, атомы B занимают 4 из 8 вершин куба, оси координат проходят через центры граней куба). Четыре оси C_3 совпадают с телесными диагоналями куба.

в) Молекула AB_6 симметрии O_h (атом A находится в начале координат, атомы B располагаются на каждой оси по обе стороны от начала координат на одинаковом расстоянии от атома A). Три оси C_4 совпадают с осями координат.

- на следующем этапе выбирают ось X. При этом молекулу условно считают плоской. Если уже выбранная ось Z лежит в плоскости молекулы (например, рис. 5а), то ось X проводят перпендикулярно этой плоскости. Если же ось Z проходит перпендикулярно плоскости молекулы, то в качестве оси X выбирают линию, лежащую в этой плоскости и проходящую через максимальное число атомов.
- ось Y проводят перпендикулярно двум выбранным осям.

После того, как молекула ориентирована, зеркальным плоскостям симметрии σ присваивают подстрочные индексы. При этом плоскости, содержащие «вертикальную» ось Z, снабжают индексом v (σ_v), а «горизонтальную» плоскость симметрии, перпендикулярную оси Z (т.е. проходящую через оси X и Y),– индексом h (σ_h). Если имеются плоскости симметрии (проходящие через ось Z), которыми переводятся друг в друга две пересекающиеся оси C_2, такие «диагональные» плоскости снабжают индексом d (σ_d).

В качестве примера использования изложенной выше схемы рассмотрим определение точечной группы молекулы SO_3. На основании модели Гиллеспи можно установить, что в валентной оболочке атома серы имеется шесть электронных пар. Так как три из них идут на образование π-связей, то молекула относится к типу AX_3 и, следовательно, имеет форму равностороннего треугольника, в вершинах которого лежат атомы кислорода, а в центре – атом серы. Форма молекулы позволяет утверждать, что у нее отсутствует центр инверсии. В то же время у молекулы имеется четыре зеркальных плоскости симметрии, одна из которых совпадает с плоскостью самой молекулы, а три других расположены перпендикулярно к ней и проходят через связи сера-кислород. Линии пересечения этих трех плоскостей с первой согласно теореме № 1 являются тремя осями C_2, проходящими по связям S=O. Пересекаясь друг с другом под углом 60°, эти три плоскости порождают ось третьего порядка, перпендикулярную плоскости молекулы.

Для ориентации молекулы в декартовой системе координат вертикальную ось Z проводим вдоль оси C_3, т.е. перпендикулярно плоскости молекулы, ось X проводим в плоскости молекулы через один из атомов кислорода, а ось Y - перпендикулярно Z и X. Так как имеется единственная поворотная ось третьего порядка, точечной группой молекулы может быть одна из следующих: C_3, S_6, C_{3v}, C_{3h}, D_3, D_{3h} или D_{3d}. Наличие среди элементов симметрии осей C_2, перпендикулярных главной оси C_3, позволяет исключить из рассмотрения первые четыре варианта и указывает на принадлежность молекулы к диэдрическим группам (тип D). Наличие плоскостей симметрии дает возможность исключить и группу D_3. Так как среди плоскостей симметрии имеется горизонтальная, т.е. проходящая перпендикулярно оси высшего порядка (оси Z) плоскость самой молекулы, молекула SO_3 относится к точечной группе D_{3h}.

В качестве второго примера рассмотрим молекулу H_2O. Так как молекула воды нелинейная ($\angle$H-O-H≈104.5°), то у нее отсутствует центр инверсии. При этом имеется две зеркальных плоскости симметрии: одна совпадает с плоскостью молекулы, а вторая проходит перпендикулярно первой по биссектрисе угла H-O-H. В соответствии с теоремой №1 линия пересечения этих плоскостей является осью C_2. Совместив вертикальную ось Z декартовой системы координат с осью C_2 молекулы H_2O и выбрав координатную ось X перпендикулярно ее плоскости (а ось Y - перпендикулярно осям Z и X), обозначим ось симметрии C_2^z, а плоскости – σ_v^{xz} и σ_v^{yz}. Отметим, что обе плоскости являются вертикальными (имеют подстрочный индекс v), т.к. проходят через ось Z. Поскольку C_2^z является единственной поворотной осью молекулы H_2O, ее точечной группой может быть C_2, C_{2v} или C_{2h}. Наличие двух плоскостей σ_v и отсутствие горизонтальной плоскости, проходящей перпендикулярно оси C_2^z, позволяет утверждать, что молекула H_2O имеет точечную группу C_{2v}.

Примеры ориентации в декартовой системе координат некоторых других молекул, показаны на рис. 6.

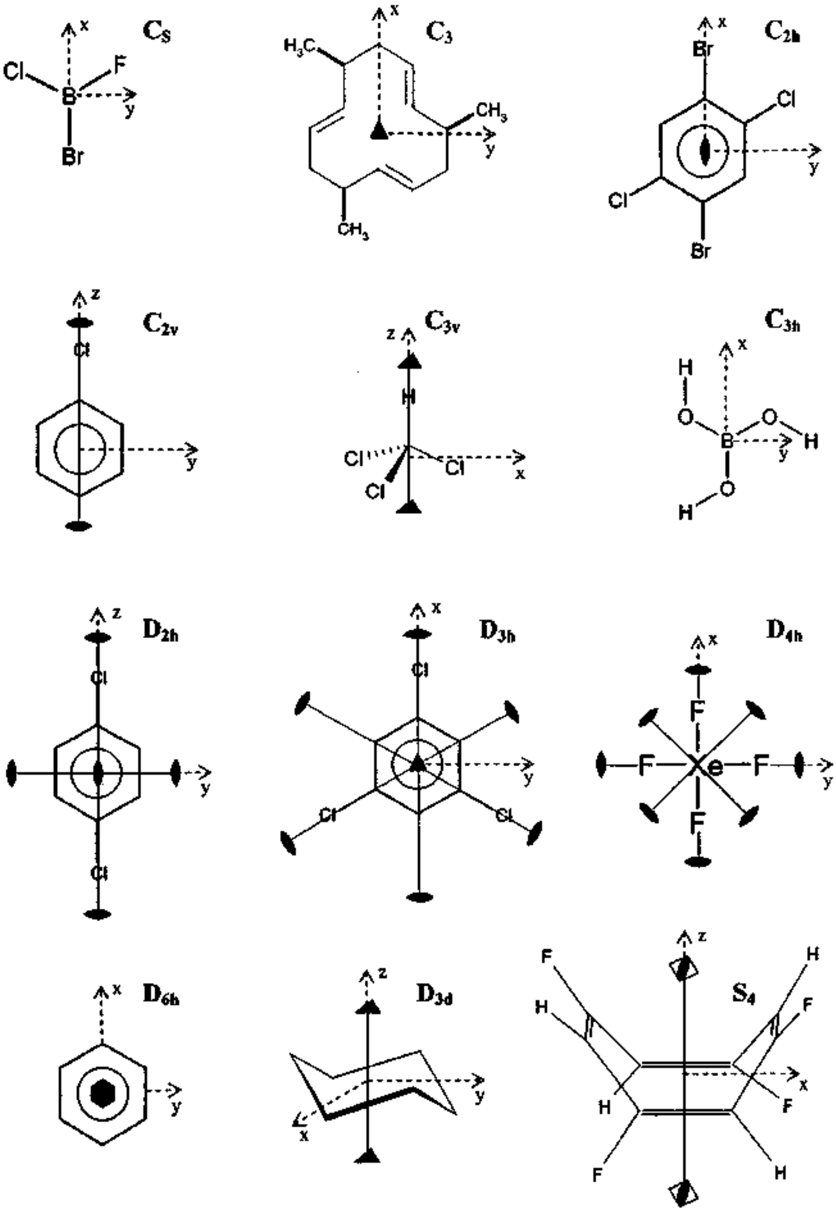


Рис. 6. Примеры ориентации молекул в декартовой системе координат

6. Основы математической теории групп

Все упоминавшиеся выше точечные группы симметрии представляют собой частный случай абстрактных групп. В высшей алгебре в общем случае группой G называется определенная совокупность элементов A, B, C, ..., для которых выполняются следующие четыре требования (групповые аксиомы).

1. Определен закон группового «умножения», согласно которому произведение любых двух элементов группы соответствует третьему элементу той же группы (например: $AB = C$, но в общем случае $BA=D\neq AB$).

2. Групповое умножение ассоциативно: $(AB)C = A(BC)$.

3. Один из элементов группы представляет собой единичный элемент I, при этом для любого элемента A этой группы $IA = AI = A$.

4. Для любого элемента группы A в этой же группе существует обратный элемент A^{-1}, такой, что $AA^{-1} = A^{-1}A = I$.

Из указанных групповых аксиом вытекает ряд свойств групп. Так, группа может содержать один, несколько или бесконечное число элементов. Общее число элементов группы G называется ее порядком g. В зависимости от общего числа элементов группы подразделяются на конечные и бесконечные.

Любая из рассмотренных нами точечных групп с математической точки зрения представляет собой совокупность преобразований симметрии молекулы или кристалла. Произведением преобразований AB при этом считают операцию симметрии, эквивалентную последовательности преобразований «B, и потом A». Так, два последовательных поворота на 90^0 вокруг оси 4-го порядка эквивалентны повороту вокруг той же оси на 180^0:

$$C_4\,C_4 = C_4^2 = C_2$$

Нетрудно проверить, что для всех точечных групп справедливы аксиомы (1) – (4).

В качестве примера рассмотрим молекулу воды, которая, как было показано выше, относится к точечной группе C_{2v}. Элементами этой группы являются: тождественное преобразование (единичный элемент) I, поворот вокруг оси C_2^z и отражения в двух плоскостях симметрии σ_v^{xz} и σ_v^{yz}. Таким образом, порядок группы C_{2v} равен 4. Охарактеризовать законы «умножения» элементов этой группы можно с помощью таблицы 6.1.

Табл. 6.1. Таблица умножения группы C_{2v}

Операция	I	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
I	I	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
C_2^z	C_2^z	I	σ_v^{yz}	σ_v^{xz}
σ_v^{xz}	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}	I	C_2^z
σ_v^{yz}	σ_v^{yz}	σ_v^{xz}	C_2^z	I

Результатом произведения двух операций (например, $C_2^z \times \sigma_v^{xz} = \sigma_v^{yz}$) является последовательное применение этих операций, причем первой всегда выполняется операция, указанная справа.

Если внутри группы G можно выделить замкнутый набор H из h элементов ($h < g$) с той же операцией умножения, который удовлетворяет всем групповым аксиомам, то такое подмножество H называют подгруппой группы G. Если G – группа конечного порядка g, то порядок h любой ее подгруппы H является делителем порядка группы G. Например, точечная группа C_2 состоит всего из двух элементов $\{I, C_2\}$, которые имеются и у точечной группы C_{2v}, состоящей из четырех элементов $\{I, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz}\}$. Таким образом, группа C_2 является подгруппой группы C_{2v}.

Важным понятием теории групп является изоморфизм. Если между элементами двух групп одинакового порядка можно установить взаимно-однозначное соответствие, такое, что произведению любых двух элементов одной группы отвечает произведение соответствующих им элементов другой группы, то такие группы называются изоморфными. Так, группы $G=\{g_1, g_2, \ldots, g_n\}$ и $H=\{h_1, h_2, \ldots, h_n\}$ изоморфны, т.е. $G \leftrightarrow H$, если $g_i \leftrightarrow h_i$, $g_j \leftrightarrow h_j$, $g_i g_j \leftrightarrow h_i h_j$.

Несложно доказать, что случае точечной группы C_{2h}, элементами которой являются I, C_2^z, σ_h^{xy} и i, таблица «умножения» будет иметь следующий вид (табл. 6.2).

Табл. 6.2. Таблица умножения группы C_{2h}

Операция	**I**	C_2^z	σ_h^{xy}	**i**
I	I	C_2^z	σ_h^{xy}	i
C_2^z	C_2^z	I	i	σ_h^{xy}
σ_h^{xy}	σ_h^{xy}	i	I	C_2^z
i	i	σ_h^{xy}	C_2^z	I

Если в таблицах умножения точечных групп C_{2v} и C_{2h} символы всех операций последовательно заменить номерами от 1 до 4 ($I=1$, $C_2^z=2$ и т.д.), то можно убедиться, что обе таблицы окажутся одинаковыми, хотя геометрический смысл операций (кроме I и C_2^z) в этих группах различается. Таким образом, с точки зрения абстрактной теории групп точечные группы C_{2v} и C_{2h} изоморфны. Изоморфизм групп широко используется в теории представлений (см. след. раздел).

Если в группе G имеется такой элемент g, совокупность степеней k которого образует все элементы группы, то такая группа называется циклической, а элемент g называется порождающим элементом или генератором группы. Циклическими являются все точечные группы C_n и S_n. Например, элементами точечной группы C_3 являются C_3^1, $C_3^2 \equiv C_3^{-1}$ и $C_3^3 \equiv I$. В случае группы C_6 элементами группы кроме C_6^1 являются также $C_6^2=C_3^1$, $C_6^3=C_2^1=C_2$ (надстрочный индекс 1 можно опустить, т.к. для C_2 результат операции не зависит от направления вращения), $C_6^4=C_3^2=C_3^{-1}$, $C_6^5=C_6^{-1}$ и $C_6^6=C_1^1=I$). В этих формулах надстрочный индекс k указывает степень (или кратность повторения) операции поворота, положительное значение k отвечает повороту по часовой стрелке вокруг оси, а отрицательное – вращению в противоположном направлении. Если группа G не циклическая, то в ней можно выделить несколько порождающих элементов, степени и произведения которых дают все элементы точечной группы.

Элементы группы подразделяют на классы сопряженных элементов. Два элемента A и B группы G называются сопряженными, если среди элементов группы имеется такой элемент R, что $B = RAR^{-1}$. Множество всех взаимно сопряженных элементов группы называют классом. Класс может содержать один или несколько элементов. Так, если в группе отсутствуют поворотные оси более высокого порядка чем C_2, то каждый элемент такой группы представляет собой класс. Поэтому группа C_{2v} содержит четыре класса элементов $\{I, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz}\}$. В случае же группы C_{4v} = 4mm, элементами которой являются $\{I, C_4^1, C_4^2, C_4^3, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4\}$ (зеркальные плоскости пронумерованы в соответствии с рис. 1, ось C_4 совпадает с осью Z декартовой системы координат), восемь элементов подразделяются на пять классов. Это позволяет более компактно записать элементы точечной группы C_{4v} в виде $\{I, 2C_4^z, C_2^z, 2\sigma_v, 2\sigma_d\}$. Установить принадлежность восьми указанных элементов к 5 разным классам (т.е. установить сопряженные элементы группы) можно на основании таблицы произведений типа RAR^{-1} (табл. 6.3).

Табл. 6.3. Таблица сопряженных элементов точечной группы C_{4v} *

R \ A	I	C_4^1	C_4^3	$C_4^2=C_2$	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	A / R^{-1}
I	I	C_4^1	C_4^3	$C_4^2=C_2$	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	I
C_4^1	I	C_4^1	C_4^3	$C_4^2=C_2$	σ_3	σ_4	σ_1	σ_2	$C_4^3=C_4^{-1}$
$C_4^3=C_4^{-1}$	I	C_4^1	C_4^3	$C_4^2=C_2$	σ_3	σ_4	σ_1	σ_2	C_4^1
$C_4^2=C_2$	I	C_4^1	C_4^3	$C_4^2=C_2$	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	$C_4^2=C_2$
σ_1	I	C_4^3	C_4^1	$C_4^2=C_2$	σ_1	σ_4	σ_3	σ_2	σ_1
σ_2	I	C_4^3	C_4^1	$C_4^2=C_2$	σ_3	σ_2	σ_1	σ_4	σ_2
σ_3	I	C_4^3	C_4^1	$C_4^2=C_2$	σ_1	σ_4	σ_3	σ_2	σ_3
σ_4	I	C_4^3	C_4^1	$C_4^2=C_2$	σ_3	σ_2	σ_1	σ_4	σ_4

* Каждый элемент таблицы – тройное произведение вида RAR^{-1}, где элемент R взят из крайнего левого столбца, элемент A из верхней строки , а обратный элемент R^{-1} – из крайнего правого столбца.

Отметим, что четыре зеркальных плоскости относятся к двум разным классам: $2\sigma_v$ (σ_1 и σ_3, рис. 1, табл. 6.3) и $2\sigma_d$ (σ_2 и σ_4). Принадлежность плоскостей к разным классам обусловлена тем, что поворотами вокруг оси четвертого порядка плоскость σ_1 можно перевести только в плоскость σ_3 (или наоборот), но невозможно преобразовать в плоскость σ_2 или σ_4, которые являются элементами другого класса и поэтому могут быть преобразованы только друг в друга, но не в σ_1 или σ_3 (табл. 6.3).

7. Неприводимые представления и таблицы характеров

Основываясь на понятии изоморфизма, каждой операции симметрии точечной группы можно сопоставить определенную матрицу преобразования некоторого пространства, выбранную таким образом, чтобы операции между отдельными матрицами удовлетворяли требованиям 1-4 предыдущего раздела, то есть образовывали группу. Эту совокупность квадратных матриц, которые действуют так же, как и соответствующие элементы симметрии, называют представлением точечной группы симметрии.

Например, подействуем операциями группы C_{2v} $\{I, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz}\}$ на некоторую точку с декартовыми координатами (x_1, y_1, z_1) и выразим координаты полученной точки (x_2, y_2, z_2) через координаты исходной. Результаты такого преобразования можно описать уравнениями

$$
\begin{aligned}
x_2 &= a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}z_1 , \\
y_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}y_1 + a_{23}z_1 , \\
z_2 &= a_{31}x_1 + a_{32}y_1 + a_{33}z_1 ,
\end{aligned}
$$

где a_{ij} – некоторые числа (элементы матрицы). Квадратная матрица из девяти чисел a_{ij}

$$
\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}
$$

называется матрицей преобразования. Несложно убедиться, что такие матрицы для операций точечной группы C_{2v} $\{I, C_2^z, \sigma_v^{xz}, \sigma_v^{yz}\}$ будут иметь соответственно вид:

$$
I: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = M_1, \qquad C_2^z: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = M_2,
$$

$$
\sigma_v^{xz}: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = M_3, \qquad \sigma_v^{yz}: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = M_4.
$$

Указанная совокупность матриц образует одно из возможных представлений группы C_{2v} (назовем его Γ_1, где Γ – заглавная буква «гамма» греческого алфавита). Примером другого представления той же группы (обозначим его Γ_2) может служить набор элементов a_{11} из матриц M_1, M_2, M_3 и M_4, а именно: (1, -1, 1, -1). Представление Γ_2 показывает, как операции группы C_{2v} изменяют координату x точки. Аналогично можно легко получить представление Γ_3 из элементов a_{22} (1, -1, -1, 1) (изменения координаты y) или Γ_4 из элементов a_{33} (1, 1, 1, 1) (изменения координаты z) тех же матриц M. Число строк (или столбцов) квадратных матриц, образующих некоторое представление Γ, называется размерностью этого представления. Очевидно, что Γ_1 является трехмерным представлением группы C_{2v}, а Γ_2, Γ_3 и Γ_4 – одномерными представлениями этой группы.

У любой группы теоретически существует бесчисленное множество представлений разной размерности, так как размерность любого представления всегда можно увеличить, добавляя в его матрицы новые диагональные элементы a_{ii}, которые сами по себе образуют одномерное представление той же самой группы и не изменяют групповых свойств матриц. Поэтому в общем случае квадратные матрицы M являются громоздкими. Однако для компактной записи представления группы можно использовать не сами матрицы M_1, M_2, ..., M_g, а одну строку из чисел $\chi(M_1)$, $\chi(M_2)$,..., $\chi(M_g)$ – характер представления. Каждое число $\chi(M_k)$ в такой строке представляет собой след матрицы M_k (сумму ее диагональных элементов a_{ii}). Строка чисел χ_Γ, относящихся к представлению Γ, обозначается символом этого представления.

Характер представления χ_Γ содержит всю информацию об алгебраических свойствах преобразований симметрии, заданных матрицами представления Γ. Так, для представления Γ_1, заданного выше матрицами M_1, M_2, M_3 и M_4, $\chi_{\Gamma 1}$ = (3, -1, 1, 1). Если же в каждой из этих матриц удалить правый столбец и нижнюю строку, то полученный набор квадратных матриц 2×2 будет соответствовать двумерному представлению Γ_5 соответственно с $\chi_{\Gamma 5}$ = (2, -2, 0, 0).

Хотя любая конечная группа порядка g имеет бесчисленное множество представлений, с математической точки зрения их все можно рассматривать как векторы в абстрактном g-мерном пространстве. В этом пространстве можно выбрать набор из конечного числа представлений, играющий роль базиса. Такие «базисные» представления называются неприводимыми представлениями группы. Подобно тому, как любой вектор обычного трехмерного пространства можно выразить через три декартовы координаты, любое представление Γ группы G можно разложить в сумму неприводимых представлений $\Gamma_1^{НП}$, $\Gamma_2^{НП}$,..., $\Gamma_m^{НП}$ этой группы:

$$\Gamma = n_1\,\Gamma_1^{НП} + n_2\,\Gamma_2^{НП} + \ldots + n_m\,\Gamma_m^{НП}\,.$$

В отличие от координат вектора в пространстве, коэффициенты n_1, n_2, ..., n_m в таком разложении - положительные целые числа или нули, а число неприводимых представлений может быть меньше порядка группы ($m<g$).

Векторный вид характера представления группы (строка чисел) позволяет разложить ее любое приводимое представление на неприводимые методами линейной алгебры. У каждой точечной группы есть свой набор «базисных», т.е. неприводимых представлений, которые нельзя выразить как комбинацию еще более простых представлений.

Вывод неприводимых представлений точечных групп выходит за рамки данного пособия. Укажем только их важнейшие свойства.

1. Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку g группы. Размерность неприводимого представления численно равна компоненте характера для операции I (т.е. следу единичной матрицы) в данном представлении.

2. Сумма квадратов компонент характера каждого неприводимого представления равна порядку g группы.

3. Характеры матриц, относящихся к операциям одного и того же класса, одинаковы для всех матриц одного и того же неприводимого представления.

4. Число неприводимых представлений равно числу классов группы.

Полные наборы неприводимых представлений точечных групп приводятся в виде таблиц характеров. Такие таблицы для важнейших точечных групп указаны в Приложении (табл. 4). В левом верхнем углу каждой таблицы характеров указан символ точечной группы. Далее в первой строке последовательно указаны все элементы симметрии точечной группы. Элементы симметрии сгруппированы по классам, поэтому цифры, стоящие перед обозначением класса, указывают число элементов симметрии в нем. Если цифры отсутствуют (как, например, для единичного элемента I), то это означает, что класс состоит из одного элемента. Под символом точечной группы в первой колонке таблицы последовательно указаны обозначения всех неприводимых представлений группы по мере увеличения их размерности, а под символами элементов симметрии в каждой строке указаны соответствующие им компоненты характера.

Неприводимые представления обозначаются в соответствии со следующими правилами.

1. Одномерные представления обозначают буквами A или B. Те одномерные представления, у которых компоненты характера для поворотов вокруг главной оси симметрии на элементарный угол $360°/n$ равны +1 (полносимметричные относительно поворота), обозначают A. Если же компонента характера для такого поворота равна -1, то представление называется антисимметричным относительно поворота и обозначается символом B.

2. Двумерные представления обозначают буквой E, а трехмерные – буквой T.

3. Если имеется несколько неприводимых представлений одинаковой размерности, то их снабжают подстрочными индексами. При наличии горизонтальной плоскости симметрии представления обозначают надстрочными штрихами: полносимметричные относительно σ_h одним штрихом, а антисимметричные двумя. Например: A_1, A_2, E', E'' и т.д.

4. Если точечная группа имеет центр симметрии, все ее неприводимые представления будут полносимметричными или антисимметричными относительно операции инверсии – и соответственно иметь подстрочный индекс g или u (например, E_u, T_{2g} и т.д.).

5. В бесконечных точечных группах ($C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$, раздел 8) одномерные представления обозначаются символом Σ, а двумерные - Π, Δ и Φ. Кроме того, одномерные представления, характеры которых для операции σ_v равны +1 и -1, снабжают соответственно надстрочным индексом + и -. Например, Σ_g^+, Σ_u^-.

6. В любой точечной группе имеется одно неприводимое представление, компоненты характера которого для всех операций симметрии равны +1. В зависимости от точечной группы такое представление, называемое полносимметричным, может обозначаться A_1, A_{1g}, A_1', Σ^+ или Σ_g^+.

Последние две колонки таблиц характеров (отмечены символами * и **) содержат сведения о симметрии некоторых функций, которые преобразуются по неприводимым представлениям точечной группы. Так, в предпоследней колонке символы x, y и z указывают симметрию компонент единичных векторов (соответственно T_x, T_y и T_z), символы R_x, R_y и R_z характеризуют симметрию вращения вокруг соответствующих осей декартовой системы координат, а в последней колонке указывается симметрия компонент тензора второго ранга.

Таблицы характеров в компактной форме содержат всю информацию о свойствах симметрии точечных групп. Они являются важным инструментом теоретического анализа в квантовой химии, молекулярной спектроскопии и других дисциплинах, использующих симметрию атомно-молекулярных систем.

8. Предельные точечные группы (группы Кюри)

Предельными (или бесконечными) точечными группами симметрии называют точечные группы, содержащие оси бесконечного порядка. Как впервые установил П. Кюри, существует всего семь предельных групп. Их можно считать предельными членами семейств конечных групп, рассмотренных в разд. 5 и 6, при неограниченном увеличении порядка поворотных осей в этих семействах. Обозначения этих групп даны в таблице 8.1.

Табл. 8.1. Обозначения предельных точечных групп

Международный символ	Обозначение по Шенфлису	Геометрический образ группы
∞	C_∞	Конус, вращающийся с постоянной скоростью вокруг оси C_∞
∞m	$C_{\infty v}$	Неподвижный конус
∞/m	S_∞	Цилиндр, вращающийся с постоянной скоростью вокруг оси C_∞
$\infty 2$	D_∞	Цилиндр, торцы которого закручены в противоположные стороны
∞/mm	$D_{\infty h}$	Неподвижный цилиндр
$\infty\infty$	K	Закрученный шар *
$\infty\infty m$	K_h	Неподвижный шар

*** В закрученном шаре любой диаметр имеет симметрию предельной группы D_∞, тогда как в неподвижном шаре любой диаметр имеет симметрию предельной группы $D_{\infty h}$.**

П. Кюри показал, что предельными группами можно описать симметрию многих физических свойств (например, гравитационного поля). Он также сформулировал важный постулат (принцип Кюри), который утверждает, что, если наблюдаемое явление является следствием некоторых физических причин, то элементы симметрии причин сохраняются в симметрии следствий. Указанный принцип позволяет определить влияние внешних воздействий на точечную симметрию кристаллов. Согласно принципу Кюри у кристалла, подвергнутого некоторому внешнему воздействию, сохраняются лишь те элементы симметрии, которые совпадают с элементами симметрии воздействия.

Как частный случай принципа Кюри можно рассматривать и фундаментальный постулат кристаллофизики, который известен как принцип Неймана. Согласно принципу Неймана группа симметрии любого физического свойства кристаллического вещества должна включать в себя все элементы точечной группы его кристаллов.

9. Взаимосвязь симметрии и свойств молекул и кристаллов

В качестве примера, иллюстрирующего взаимосвязь между симметрией молекул и их физическими свойствами, рассмотрим, чем принципиально отличаются полярные и неполярные молекулы. Как известно, одной из количественных характеристик распределения положительных и отрицательных зарядов в молекуле является дипольный момент. Если дипольный момент молекулы равен нулю, молекула называется неполярной, а если отличается от нуля – полярной. Рассматриваемое свойство молекул – дипольный момент – является векторной величиной и по своей симметрии относится к предельной группе $C_{\infty v}$ (группе неподвижного конуса). Согласно принципу Кюри симметрия молекул не может быть выше симметрии любого их свойства. Поэтому ненулевой дипольный момент могут иметь только такие молекулы, точечной группой которых является $C_{\infty v}$ либо ее подгруппы. Из бесконечного множества точечных групп указанному требованию удовлетворяют только семейства C_n и C_{nv}. Таким образом, можно заключить, что постоянным дипольным моментом могут обладать только молекулы, принадлежащие к точечным группам C_n или C_{nv} с любым порядком поворотной оси симметрии n в диапазоне от 1 до ∞. Отметим, что указанному критерию удовлетворяет и точечная группа C_s, поскольку $C_s \equiv C_{1v}$. Если же молекулы характеризуются любой другой точечной симметрией (например, относятся к семействам S_n, C_{nh}, D_n, D_{nd}, D_{nh} или к группам высшей категории), то они независимо от их состава и строения обязательно будут *неполярными. Следует отметить, что для полярных молекул* симметрия ничего не говорит об абсолютной величине дипольного момента, так как количественные характеристики диполя зависят от химического состава и строения молекулы, т.е. природы атомов в молекуле, длины химических связей и значений валентных углов.

Другим примером может служить связь симметрии с оптической активностью вещества. Явление оптической активности заключается в том, что при пропускании монохроматического плоскополяризованного света через исследуемое вещество плоскость поляризации поворачивается на некоторый угол α, который пропорционален толщине образца. В органической химии было установлено, что молекулы многих оптически активных веществ содержат асимметрический атом углерода, т.е. sp^3-гибридный атом С, имеющий четыре разных заместителя. Однако в общем случае оптическая активность зависит не от структуры молекулярных фрагментов, а от симметрии молекулы. Установлено, что вещество обладает оптической активностью только в том случае, если среди элементов симметрии молекулы нет ни одной зеркально-поворотной оси S_n. Если же имеется хотя бы одна ось S_n любого порядка, то оптическая активность принципиально невозможна. Заметим, что поскольку $S_1 \equiv \sigma$, а $S_2 \equiv i$, то молекулы, имеющие хотя бы одну плоскость симметрии или центр инверсии, не обладают оптической активностью.

В качестве примера взаимосвязи симметрии и физических свойств кристаллов рассмотрим пироэлектрический эффект. Он заключается в изменении спонтанной поляризации кристаллического вещества, т.е. величин электрических зарядов на определенных гранях кристалла при изменении его температуры. Пироэлектрики представляют большой практический интерес, так как, в частности, дают возможность преобразовать тепловую энергию в электрическую.

Все ли кристаллические вещества могут проявлять пироэлектрический эффект? Получить ответ на этот вопрос позволяет принцип Неймана, согласно которому точечная группа симметрии кристалла должна являться подгруппой группы симметрии свойства. Поскольку вектор спонтанной поляризации P_s, как и вектор дипольного момента молекул, по своей симметрии относится к точечной группе $C_{\infty v}$, пироэффект может наблюдаться только у *кристаллов, относящихся к десяти кристаллографическим точечным* группам C_n или C_{nv} с $n = 1, 2, 3, 4$ или 6. С помощью международной символики те же десять точечных групп обозначаются как 1, 2, 3, 4, 6, m, 2mm, 3m, 4mm и 6mm. Отметим, что принадлежность к десяти указанным точечным группам является только необходимым условием для проявления эффекта пироэлектричества. Так, рассмотренный критерий не говорит ничего о величине пироэлектрического эффекта (она может быть ничтожно малой, т.к. зависит от состава и структуры кристалла). Кроме того, для локализации зарядов в кристалле необходимо, чтобы само кристаллическое вещество являлось непроводящим. Вместе с тем, учитывая, что кристаллы по своей симметрии относятся к 32 разным точечным группам, понятно, что бессмысленно пытаться обнаружить пироэлектрики среди кристаллических веществ, принадлежащих к тем 22 из 32 кристаллографических точечных групп симметрии, которые не являются подгруппой группы $C_{\infty v}$.

10. Вопросы для самоконтроля

1. Какое утверждение **ошибочно**?

а) В кристаллах вследствие их трехмерно-периодического строения невозможны поворотные или инверсионные оси пятого, седьмого или более высокого порядка;

б) $\bar{2} \equiv m \equiv \sigma$;

в) Единичными направлениями в кристаллах называют направления, не имеющие аналогов;

г) Результатом пересечения поворотной оси четного порядка и перпендикулярной ей зеркальной плоскости симметрии является ось C_2;

д) В кристаллах тетрагональной сингонии единственное единичное направление совпадает с поворотной осью четвертого порядка.

2. Какие утверждения **ошибочны**?

а) Элементарный угол поворота θ поворотных и инверсионных осей содержится целое число раз (n) в 360°;

б) $\bar{1} \equiv C_{1i} \equiv i$;

в) В кристаллах элементы симметрии могут встречаться в любых сочетаниях;

г) Все кристаллы, принадлежащие к конкретной сингонии, например, ромбической, характеризуются равным числом единичных направлений и одинаковым типом координатных систем;

д) В кристаллах кубической сингонии единственное единичное направление совпадает с осью четвертого порядка.

3. Линия пересечения двух зеркальных плоскостей симметрии, расположенных под углом 90° друг к другу, является поворотной осью ..?.. порядка.

а) первого; б) второго; в) третьего; г) четвертого; д) шестого.

4. Линия пересечения двух зеркальных плоскостей симметрии, расположенных под углом 60° друг к другу, является поворотной осью ..?.. порядка.

а) первого; б) второго; в) третьего; г) четвертого; д) шестого

5. Наличие оси C_2, проходящей перпендикулярно зеркальной плоскости симметрии, позволяет утверждать, что среди элементов симметрии группы обязательно содержится

а) C_4 б) i в) σ_v г) σ_d д) σ_h

6. Наличие зеркальной плоскости, проходящей вдоль поворотной оси шестого порядка, позволяет утверждать, что среди элементов симметрии группы обязательно содержится

а) i б) σ в) шесть плоскостей σ г) три плоскости σ_d д) C_{6i}

7. Число единичных направлений равно трем только в кристаллах ..?.. сингонии.

а) триклинной б) моноклинной в) ромбической г) тригональной
д) тетрагональной е) гексагональной ж) кубической

8. Число единичных направлений равно 1 только в кристаллах ..?.. сингонии.

(варианты ответов смотри в предыдущем вопросе).

9. Число единичных направлений равно 0 только в кристаллах ..?.. сингонии.

(варианты ответов смотри в вопросе №7).

10. Кристалл, имеющий форму куба, принадлежит к точечной группе:

а) 23 б) $m\bar{3}$ в) $\bar{4}3m$ г) 432 д) $m\bar{3}m$

11. Кристалл, имеющий форму квадратной призмы, принадлежит к точечной группе:

а) 4 б) 4/m в) 4mm г) 422 д) 4/mmm

12. Кристалл, имеющий форму правильной треугольной бипирамиды, принадлежит к точечной группе:

а) 3m б) 32 в) $\bar{3}m$ г) $\bar{6}m2$ д) 6/m

13. Кристалл, имеющий форму правильной треугольной пирамиды, принадлежит к точечной группе:

а) 3 б) $\bar{3}$ в) 3m г) 32 д) $\bar{3}m$

14. Из указанных точечных групп к кубической сингонии относятся:

а) $m\bar{3}$ б) $\bar{3}m$ в) 32 г) 23 д) 3

15. Из указанных точечных групп к тригональной сингонии относятся:

(варианты ответов смотри в предыдущем вопросе).

16. Из указанных точечных групп к гексагональной сингонии относятся:

а) 2/m б) 3m в) 4/m г) 6/m д) $\bar{6}$

17. Из указанных точечных групп к тетрагональной сингонии относятся:

а) 4/m б) $\bar{4}$3m в) 432 г) 422 д) 4

18. Из указанных точечных групп к ромбической сингонии относятся:

а) mm2 б) 2/m в) 2 г) 222 д) 32

19. Из указанных точечных групп к моноклинной сингонии относятся:

(варианты ответов смотри в предыдущем вопросе).

20. Стереографическая проекция кристалла, имеющего форму правильной тригональной пирамиды, изображена на рисунке (см. рис. 7):

а) б) в) г)

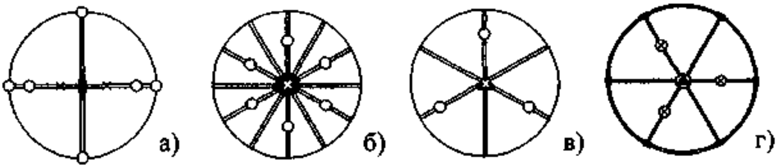


Рис. 7. Стереографические проекции некоторых кристаллов

21. Стереографическая проекция кристалла, имеющего форму тригональной бипирамиды, изображена на рисунке (см. рис. 7):

а) б) в) г)

22. Стереографическая проекция кристалла, имеющего форму гексагональной пирамиды, изображена на рисунке (см. рис. 7):

а) б) в) г)

23. Какое утверждение является верным?

Согласно рис. 7в четыре грани кристалла представляют собой:

а) одну простую форму – тетраэдр;

б) сочетание двух простых форм – тригональной призмы и моноэдра;

в) сочетание двух простых форм - тригональной пирамиды и моноэдра;

г) сочетание диэдра и двух моноэдров;

д) сочетание четырех моноэдров.

24. Какое утверждение является верным?

Согласно рис. 7а восемь граней кристалла представляют собой:

а) одну простую форму - октаэдр;

б) сочетание четырех простых форм - двух диэдров и двух пинакоидов;

в) сочетание трех простых форм - квадратной призмы и двух диэдров;

г) сочетание трех простых форм - квадратной пирамиды и двух диэдров;

д) сочетание восьми простых форм - восьми моноэдров.

25. Какое утверждение является верным?

Согласно рис. 7г шесть граней кристалла представляют собой:

а) сочетание шести простых форм - шести моноэдров;

б) сочетание двух простых форм - двух тригональных пирамид;

в) одну простую форму - тригональную бипирамиду;

г) одну простую форму - октаэдр;

д) сочетание трех простых форм - трех пинакоидов.

26. Какое утверждение является верным?

Согласно рис. 7б семь граней кристалла представляют собой:

а) сочетание двух простых форм - гексагональной призмы и моноэдра;

б) сочетание трех простых форм - двух тригональных призм и моноэдра;

в) сочетание двух простых форм - гексагональной пирамиды и моноэдра;

г) сочетание четырех простых форм - трех диэдров и моноэдра;

д) сочетание семи простых форм - семи моноэдров.

27. К какой сингонии принадлежит кристалл, стереографическая проекция которого изображена на рис. 7а?

а) триклинной; б) моноклинной; в) ромбической; г) тригональной; д) тетрагональной; е) гексагональной; ж) кубической.

28. К какой сингонии принадлежит кристалл, стереографическая проекция которого изображена на рис. 7б?

(Варианты ответов смотри в предыдущем вопросе).

29. К какой сингонии принадлежит кристалл, стереографическая проекция которого изображена на рис. 7в?

(Варианты ответов смотри в вопросе № 27).

30. К какой сингонии принадлежит кристалл, стереографическая проекция которого изображена на рис. 7г?

(Варианты ответов смотри в вопросе № 27).

31. Какое утверждение ошибочно?

а) По симметрии внешней формы все кристаллы относятся к одной из 32 точечных групп.

б) Совокупность граней, связанных элементами симметрии точечной группы, называют простой формой.

в) В кристаллах реализуется 47 различных простых форм.

г) Простая форма, состоящая из двух параллельных граней, называется диэдром.

д) Полюс грани, параллельной плоскости стереографической проекции, проецируется в центр круга проекции.

32. Какое утверждение является верным?

В кристалле, имеющем форму куба, вдоль линии, проходящей через любую вершину куба и его центр:

а) проходит поворотная ось второго порядка;

б) проходит ось третьего порядка;

в) проходит ось четвертого порядка;

г) проходит ось шестого порядка;

д) не проходит каких-либо элементов симметрии.

33. Какие утверждения ошибочны?

а) Среди элементов симметрии молекул не могут присутствовать поворотные оси пятого, седьмого и более высокого порядка.

б) $S_2 \equiv i$.

в) При ориентации молекул с вертикальной осью Z совмещают поворотную ось высшего порядка.

г) Горизонтальная плоскость симметрии обозначается символом σ_h.

д) В молекуле O_2 отсутствует центр инверсии.

34. Какое утверждение ошибочно?

а) Точечные группы типа D_n отличаются от групп типа C_n наличием осей C_2, перпендикулярных оси высшего порядка.

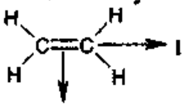
б) $S_2 \equiv \sigma$.

в) Плоскость симметрии, проходящая вдоль оси Z, обозначается σ_h.

г) В группах из семейств тетраэдра и октаэдра обязательно содержится четыре поворотных оси третьего порядка.

д) В молекуле CO вдоль линии связи проходит поворотная ось C_∞.

35. Молекула этилена относится к точечной группе

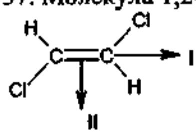


а) C_{2v} б) C_{2h} в) D_2 г) D_{2d} д) D_{2h}

36. В соответствии с правилами ориентации молекул, вдоль линий I и II (см. предшествующий вопрос) должны проходить соответственно координатные оси

а) X, Y б) X, Z в) Z, X г) Z, Y д) Y, Z

37. Молекула 1,2-дихлорэтилена относится к точечной группе

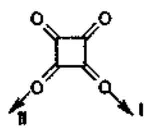


а) C_s б) C_2 в) C_{2v} г) C_{2h} д) D_{2h}

38. В соответствии с правилами ориентации молекул, вдоль линий I и II (см. предшествующий вопрос) должны проходить соответственно координатные оси

а) X, Y б) X, Z в) Z, X г) Z, Y д) Y, X

39. Плоская молекула скварана относится к точечной группе



а) D_{2h} б) D_{4h} в) C_{4h} г) C_4 д) T_d

40. В соответствии с правилами ориентации молекул, вдоль линий I и II (см. предшествующий вопрос) должны проходить соответственно координатные оси

а) Z, X б) Z, Y в) X, Y г) X, Z д) Y, Z

41. В соответствии с теорией ОЭПВО, молекула $COCl_2$ относится к точечной группе

а) C_s б) C_{2v} в) C_{3v} г) C_{2h} д) D_{3h}

42. Линейные молекулы ацетилена H–C≡C–H и CO_2 относятся к точечной группе

а) D_{2h} б) $D_{\infty h}$ в) $C_{\infty v}$ г) C_s д) C_i

43. Линейная молекула H−C≡N относится к точечной группе
(Варианты ответов смотри в предыдущем вопросе).

44. Матрица преобразования $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ соответствует операции симметрии: а) i   б) C_3^z в) σ^{xz} г) σ^{yz} д) σ^{xy} е) C_2^x ж) C_2^y

45. Матрица преобразования $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ соответствует операции симметрии: (Варианты ответов смотри в предыдущем вопросе).

46. Матрица преобразования $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ соответствует операции симметрии: (Варианты ответов смотри в вопросе № 44).

47. Матрица преобразования $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ соответствует операции симметрии: (Варианты ответов смотри в вопросе № 44).

48. Результатом умножения операций симметрии C_2^y и C_2^z является:
(Варианты ответов смотри в вопросе № 44).

49. Результатом умножения операций симметрии C_2^x и C_2^z является:
(Варианты ответов смотри в вопросе № 44).

50. Какие утверждения **ошибочны**?

а) Порядок группы C_{3v} равен шести.

б) Полносимметричное неприводимое представление группы C_{2h} обозначается символом A_g.

в) Неприводимое представление A_u является симметричным по отношению к центру инверсии.

г) Единичный вектор T_z в группе D_{2h} имеет симметрию B_{1u}.

д) Количество полносимметричных неприводимых представлений группы равно ее порядку.

51. Какие утверждения **ошибочны**?

а) Молекулы, относящиеся к точечной группе T_d (например, CF_4) являются неполярными.

б) В соответствии с принципом Неймана, точечная группа симметрии свойства кристалла должна являться подгруппой группы симметрии самого кристалла.

в) Плоские молекулы не могут проявлять оптическую активность.

г) Абсолютная величина ненулевого вектора дипольного момента молекулы определяется ее симметрией.

д) Молекулы, относящиеся к точечной группе C_{3v}, являются полярными и не обладают оптической активностью.

52. Какие утверждения **ошибочны**?

а) Существует бесконечное количество предельных точечных групп (групп Кюри).

б) В соответствии с принципом Неймана, в кристаллах, относящихся к точечной группе T_d, пироэффект наблюдаться не может.

в) Центросимметричные молекулы проявляют оптическую активнеость.

г) Число неприводимых представлений равно числу классов группы.

д) Молекулы, относящиеся к точечной группе D_{3h}, неполярны и не обладают оптической активностью.

53. Оптической активностью обладают молекулы, относящиеся к точечной группе:

а) C_1 б) C_{2h} в) C_{2v} г) D_{3h} д) C_6 е) T_d

54. Постоянный дипольный момент имеют молекулы, относящиеся к точечной группе:

(Варианты ответов смотри в предыдущем вопросе).

55. Кристалл, относящийся к точечной группе O_h, при помещении в однородное электрическое поле, вектор напряженности которого совпадает с осью C_4 кристалла, понизит свою симметрию до:

а) C_2 б) C_3 в) C_4 г) C_{2v} д) C_{3v} е) C_{4v}

11. ОТВЕТЫ

1- г	2 - в , д	3 - б	4 - в	5 - б
6 - в	7 - в	8 - г, д, е	9 - ж	Ю - д
11 - д	12 - г	13 - в	14 - а, г	15 - 6, в, д
16 - г, д	17 - а, г, д	18 - а, г	19 - б, в	20 - в
21 - г	22 - 6	23 - в	24 - 6	25 - в
26 - в	27 - в	28 - д	29 - г	30 - д
31 - г	32 - 6	33 - а, д	34 - в	35 - д
36 - г	37 - г	38 - а	39 - 6	40 - в
41 - 6	42 - 6	43 - в	44 - а	45 - е
46 - д	47 - ж	48 - е	49 - ж	50 - в, д
51 - 6, г	52 - а, в	53 - а, д	54 - а, в, д	55 - е

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артамонов, В.А. Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии / В.А. Артамонов, Ю.Л. Словохотов; - М: Изд. центр «Академия», 2005.-512 с.
2. Егоров-Тисменко, Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю.К. Егоров-Тисменко. - М.: Изд. КДУ, 2005. - 592 с.
3. Зоркий, П.М. Симметрия молекул и кристаллов / П.М. Зоркий, Н.Н. Афонина; - Изд. МГУ, 1979. - 176 с.
4. Порай-Кошиц, М.А. Основы структурного анализа химических соединений / М.А. Порай-Кошиц. - М: Высш. школа, 1989. - 152 с.
5. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография в 4 т. ТЛ. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии / Б.К. Вайнштейн. -М.: Наука, 1979.-384 с.
6. Фларри, Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения / Р. Фларри. - М.: Мир, 1983. - 400 с.
7. Чупрунов, Е.В. Основы кристаллографии / Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев; - М.: Физматлит, 2004. - 500 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Элементы симметрии кристаллических многогранников

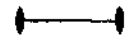
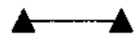
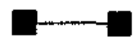
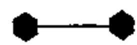
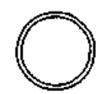
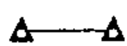
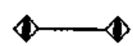
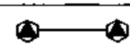
Наименование элемента симметрии	Обозначение элемента симметрии		Изображение на стереограммах по отношению к плоскости рисунка	
	Международный символ	По Шенфлису	перпендикулярно	параллельно
Поворотная ось 1-го порядка	1	C_1	нет	нет
Поворотная ось 2-го порядка	2	C_2		
Поворотная ось 3-го порядка	3	C_3		
Поворотная ось 4-го порядка	4	C_4		
Поворотная ось 6-го порядка	6	C_6		
Инверсионная ось 1-го порядка (центр инверсии)	$\bar{1}$	i		
Инверсионная ось 2-го порядка (зеркальная плоскость симметрии)	m	σ		
Инверсионная ось 3-го порядка	$\bar{3}$	C_{3i}		
Инверсионная ось 4-го порядка	$\bar{4}$	C_{4i}		
Инверсионная ось 6-го порядка	$\bar{6}$	C_{6i}		

Таблица 2

Сингонии, единичные направления и координатные системы кристаллов

Сингония	Единичные Направления		Углы между осями координат X,Y,Z		
	число	ориентация	α (Y, Z)	β (X, Z)	γ (X, Y)
Триклинная	00	любая линия	*90°	*90°	*90°
Моноклинная	00	любая линия в плоскости XZ и ось Y	90°	*90°	90°
Ромбическая	3	оси X, Y, Z	90°	90°	90°
Тетрагональная	1	осьZ	90°	90°	90°
Тригональная	1	осьZ	90°	90°	120°
Гексагональная	1	осьZ	90°	90°	120°
Кубическая	0	нет	90°	90°	90°

Таблица 3

Обозначения 32 точечных групп симметрии кристаллов

Сингония	Международный символ	Символ Шенфлиса	Перечень элементов симметрии
Триклинная	1	C_1	C_1
	$\bar{1}$	$C_i = S_2$	i
Моноклинная	2	C_2	C_2
	m	C_s	σ
	2/m	C_{2h}	C_2 σ i
Ромбическая	mm2	C_{2v}	C_2 2σ
	222	D_2	$3C_2$
	mmm	D_{2h}	$3C_2$ 3σ i
Тригональная	3	C_3	C_3
	$\bar{3}$	$C_{3i} = S_6$	C_{3i}
	3m	C_{3v}	C_3 3σ
	32	D_3	C_3 $3C_2$
	$\bar{3}$m	D_{3d}	C_3 $3C_2$ 3σ i
Тетрагональная	4	C_4	C_4
	4/m	C_{4h}	C_4 σ i
	4mm	C_{4v}	C_4 4σ
	422	D_4	C_4 $4C_2$
	4/mmm	D_{4h}	C_4 $4C_2$ 5σ i
	$\bar{4}$	S_4	C_{4i}
	$\bar{4}$2m	D_{2d}	$3C_2$ 2σ
Гексагональная	6	C_6	C_6
	6/m	C_{6h}	C_6 σ i
	6mm	C_{6v}	C_6 6σ
	622	D_6	C_6 $6C_2$
	6/mmm	D_{6h}	C_6 $6C_2$ 7σ i
	$\bar{6}$	C_{3h}	C_3 σ
	$\bar{6}$m2	D_{3h}	C_3 $3C_2$ 4σ
Кубическая	23	T	$4C_3$ $3C_2$
	m$\bar{3}$	T_h	$4C_3$ $3C_2$ 3σ i
	$\bar{4}$3m	T_d	$4C_3$ $3C_2$ 6σ
	432	O	$3C_4$ $4C_3$ $6C_2$
	m3m	O_h	$3C_4$ $4C_3$ $6C_2$ 9σ i

Таблица 4

Таблицы характеров некоторых точечных групп

В столбцах с меткой * указана симметрия линейных функций и вращения. В столбцах с меткой ** указана симметрия квадратичных функций.

Общей особенностью трех точечных групп (C_3, C_{4h} и C_{6h}) является наличие взаимно зависимых пар одномерных представлений с компонентами $e^{2\pi i/n}$ и $e^{-2\pi i/n}$. Два комплексно сопряженных друг с другом одномерных представления обычно представляют в действительной форме одним двумерным представлением. В итоге формально возникает нарушение некоторых свойств неприводимых представлений (глава 7), которые строго выполняются при записи представлений E в мнимой форме (подробнее см. [1, 6]).

C_s	I	σ(xy)	*	**
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	I	i	*	**
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz
A_u	1	-1	x, y, z	-

C_2	I	C_2(z)	*	**
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	I	$2C_3$	*	**
A	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	2	-1	x, y, R_x, R_y	x^2-y^2, xy, yz, xz

D_2	I	C_2 (z)	C_2 (y)	C_2 (x)	*	**
A	1	1	1	1	-	x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

D_3	I	$2C_3(z)$	$3C_2$	*	**
A_1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	z, R_z	-
E	2	-1	0	x, y, R_x, R_y	x^2-y^2, xy, xz, yz

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	*	**
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}	I	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	*	**
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, R_x, R_y	x^2-y^2, xy, xz, yz

C_{4v}	I	$2C_4(z)$	$C_4^2 \equiv C_2'$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	*	**
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	xz, yz

C_{6v}	I	$2C_6(z)$	$2C_6^2 \equiv 2C_3$	$C_6^3 \equiv C_2''$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	*	**
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	-
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	-	-
E_1	2	1	-1	-2	0	0	x, y, R_x, R_y	xz, yz
E_2	2	-1	-1	2	0	0	-	x^2-y^2, xy

C_{2h}	I	C_2 (z)	σ_h(xy)	i	*	**
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A_u	1	1	-1	-1	z	-
B_g	1	-1	-1	1	R_x, R_y	xz, yz
B_u	1	-1	1	-1	x, y	-

C_{4h}	I	$2C_4$(z)	$C_4^2 \equiv C_2''$	σ_h	$2S_4$	$S_2 \equiv i$	*	**
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	-
B_g	1	-1	1	1	-1	1	-	x^2-y^2, xy
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
E_g	2	0	-2	-2	0	2	R_x, R_y	xz, yz
E_u	2	0	-2	2	0	-2	x, y	-

C_{6h}	I	$2C_6$	$2C_6^2 \equiv 2C_3$	$C_6^3 \equiv C_2''$	σ_h	$2S_6$	$2S_3$	$S_2 \equiv i$	*	**
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	-
B_g	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-	-
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
E_{1g}	2	1	-1	-2	-2	-1	1	2	R_x, R_y	xz, yz
E_{1u}	2	1	-1	-2	2	1	-1	-2	x, y	-
E_{2g}	2	-1	-1	2	2	-1	-1	2	-	x^2-y^2, xy
E_{2u}	2	-1	-1	2	-2	1	1	-2	-	-

D_{2h}	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	i	*	**
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}	I	$2C_3(z)$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	*	**
A_1'	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	-	-
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	-
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	-
E'	2	-1	0	2	-1	0	x, y	x^2-y^2, xy
E''	2	-1	0	-2	1	0	R_x, R_y	xz, yz

D_{4h}	I	$2C_4(z)$	$C_4^2 \equiv C_2''$	$2C_2$	$2C_2'$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	$S_2 \equiv i$	*	**
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	R_z	-
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	z	-
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-	x^2-y^2
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-	-
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-	xy
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
E_g	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	2	R_x, R_y	xz, yz
E_u	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	-2	x, y	-

D_{6h}	I	$2C_6(z)$	$2C_6^2 \equiv 2C_3$	$C_6^3 \equiv C_2''$	$3C_2$	$3C_2'$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$S_6^3 \equiv S_2 \equiv i$	*	**
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	R_z	-
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	z	-
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	-	-
B_{1u}	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	-	-
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	1	2	R_x, R_y	xz, yz
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	-2	x, y	-
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	2	-	x^2-y^2, xy
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	1	-2	-	-

D_{2d}	I	$2S_4(z)$	$S_4^2 \equiv C_2''$	$2C_2$	$2\sigma_d$	*	**
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}	I	$2S_6(z)$	$2S_6^2 \equiv 2C_3$	$S_6^3 \equiv i$	$3C_2$	$3\sigma_d$	*	**
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2
A_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	R_z	-
A_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	z	-
E_g	2	-1	-1	2	0	0	R_x, R_y	x^2-y^2, xy, xz, yz
E_u	2	1	-1	-2	0	0	x, y	-

D_{4d}	I	$2S_8(z)$	$2S_8^2 \equiv 2C_4$	$2S_8^3$	$S_8^4 \equiv C_2''$	$4C_2$	$4\sigma_d$	*	**
A_1	1	1	1	1	1	1	1	-	x^2+y^2, z^2
A_2	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	$(2)^{1/2}$	0	$-(2)^{1/2}$	-2	0	0	x, y	-
E_2	2	0	-2	0	2	0	0	-	x^2-y^2, xy
E_3	2	$-(2)^{1/2}$	0	$(2)^{1/2}$	-2	0	0	R_x, R_y	xz, yz

T_d	I	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3S_4^2 \equiv 3C_2$	*	**
A_1	1	1	1	1	1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	-1	-1	1	-	-
E	2	-1	0	0	2	-	$x^2+y^2-2z^2, x^2-y^2$
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

O	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2$	*	**
A_1	1	1	1	1	1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	-1	-1	1	-	-
E	2	-1	0	0	2	-	$x^2-y^2, x^2+y^2-2z^2$
T_1	3	0	-1	1	-1	x, y, z, R_x, R_y, R_z	-
T_2	3	0	1	-1	-1	-	xy, xz, yz

O_h	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2''$	$S_2 \equiv i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	*	**
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-	-
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-	-
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	-	$x^2+y^2-2z^2, x^2-y^2$
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	-	-
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	R_x, R_y, R_z	-
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	x, y, z	-
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	-	xz, yz, xy
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	-	-

$C_{\infty v}$	I	$2C_\infty^\varphi$	...	$\infty\sigma_v$	*	**
Σ^+	1	1	...	1	z	x^2+y^2, z^2
Σ^-	1	1	...	-1	R_z	-
Π	2	$2\cos(\varphi)$	...	0	x, y, R_x, R_y	xz, yz
Δ	2	$2\cos(2\varphi)$	...	0	-	x^2-y^2, xy
Φ	2	$2\cos(3\varphi)$	...	0	-	-
...	...	...	...	...	-	-

$D_{\infty h}$	I	$2C_\infty^\varphi$	...	σ_h	∞C_2	$\infty\sigma_v$	$2S_\infty^\varphi$	$2S_\infty^{2\varphi}$	...	i	*	**
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	1	1	...	1	-	x^2+y^2, z^2
Σ_u^+	1	1	...	-1	-1	1	-1	-1	...	-1	z	-
Σ_g^-	1	1	...	1	-1	-1	1	1	...	1	R_z	-
Σ_u^-	1	1	...	-1	1	-1	-1	-1	...	-1	-	
Π_g	2	$2\cos(\varphi)$	...	-2	0	0	$-2\cos(\varphi)$	$-2\cos(2\varphi)$	...	2	R_x, R_y	xz, yz
Π_u	2	$2\cos(\varphi)$	...	2	0	0	$2\cos(\varphi)$	$2\cos(2\varphi)$	...	-2	x, y	-
Δ_g	2	$2\cos(2\varphi)$	...	2	0	0	$2\cos(2\varphi)$	$2\cos(4\varphi)$	...	2	-	x^2-y^2, xy
Δ_u	2	$2\cos(2\varphi)$	...	-2	0	0	$-2\cos(2\varphi)$	$-2\cos(4\varphi)$	...	-2	-	-
Φ_g	2	$2\cos(3\varphi)$	...	-2	0	0	$-2\cos(3\varphi)$	$-2\cos(4\varphi)$	...	2	-	-
Φ_u	2	$2\cos(3\varphi)$	...	2	0	0	$2\cos(3\varphi)$	$2\cos(4\varphi)$	...	-2	-	-
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	-	-

СОДЕРЖАНИЕ

Учебное издание

Сережкин Виктор Николаевич,
Пушкин Денис Валериевич,
Сережкина Лариса Борисовна

ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Учебное пособие

Публикуется в авторской редакции

Компьютерная верстка, макет Д.В. Пушкин

Подписано в печать 11.07.07. Гарнитура «Times New Roman».
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Объем 3,0 усл. печ. л., 3,25 уч. -изд. л. Тираж 200 экз. Заказ № *&9G* •
Издательство «Самарский университет», 443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, д. 1.

Отпечатано ООО «Универс групп»