<u>ЛЕКЦІЯ №3</u> ТЕОРІЯ ГРУП І ТАБЛИЦІ ХАРАКТЕРІВ

Вступ

Будь-яку послідовність виконання операцій симетрії над молекулою можна виразити, як одну операцію. Наприклад для молекули води (рис. 3.1):

$$\sigma_{zy}\cdot C_2 = \sigma_{zx}\,,\;\; C_2\cdot C_2 = E,\;\; \sigma_{zy}\cdot\sigma_{zy} = E,\;\; \sigma_{zx}\cdot\sigma_{zx} = E,\;\; \sigma_{zx}\cdot C_2 = \sigma_{zy}$$

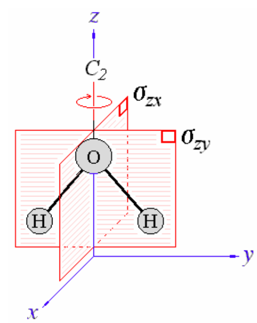


Рис. 3.1. Елементи симетрії молекули води (точкова група C_{2v})

Ця властивість називається "груповою властивістю" і є головною в *теорії груп*, яку використовують для кількісного опису симетрії молекул. Взагалі, *теорія груп* – це розділ алгебри, який можна використовувати для операцій з системами, що відповідають певним вимогам.

Математична група – це сукупність елементів, що відповідає певним вимогам. Цим вимогам задовільняє набір операцій симетрії молекули.

Приведемо ці вимоги і проілюструємо їх на прикладі точкової групи C_{2v}:

1. Результат добутку (комбінації) двох елементів (чи квадрат одного) рівний елементу цієї ж групи:

$$\sigma_{zy}\cdot C_2 = \sigma_{zx},\; C_2\cdot C_2 = E,\; \sigma_{zy}\cdot\sigma_{zy} = E$$

2. Одна з операцій групи повинна комутувати з усіма іншими і залишати їх без змін. Таким елементом є тотожне перетворення (E):

$$C_2\cdot E = E\cdot C_2 = C_2$$

3. Повинен виконуватися асоціативний закон множення: (XY)Z = X(YZ) :

$$(\sigma_{zx}\cdot\sigma_{zy})\cdot C_2 = \sigma_{zx}\cdot(\sigma_{zy}\cdot C_2)$$

4. Кожен елемент повинен мати обернений елемент, який також є елементом групи. Обернений – це елемент, який "усуває" дію першого. Для точкової групи C_{2v} всі операції симетрії є обернені самі до себе:

$$C_2\cdot C_2 = E,\;\; \sigma_{zy}\cdot\sigma_{zy} = E,\;\; \sigma_{zx}\cdot\sigma_{zx} = E$$

Порядок групи (h) − це кількість елементів, що в неї входять.

Стосовно точкових груп симетрії, h – це кількість "незалежних" операцій симетрії, якими володіє дана група. Під "незалежними" розуміють операції симетрії, які не можна виразити іншими операціями симетрії групи.

Для одного елементу симетрії можна запропонувати безліч операцій симетрії. Так, для осі C_2 є такі операції: C_2^1, C_2^2, C_2^3, ... C_2^n. Однак "незалежною" є лише перша, а решта можна виразити іншими операціями симетрії даної групи:

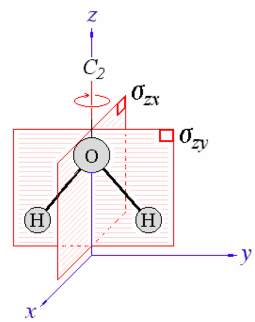
$C_2^n = E$ (якщо n – парне);
$C_2^n = C_2$ (якщо n – непарне).

Переконайтесь самостійно, що для точкової групи C_{3v} є дві "незалежні" операції симетрії, що пов’язані з віссю власного обертання C_3, – це операції C_3^1 і C_3^2.

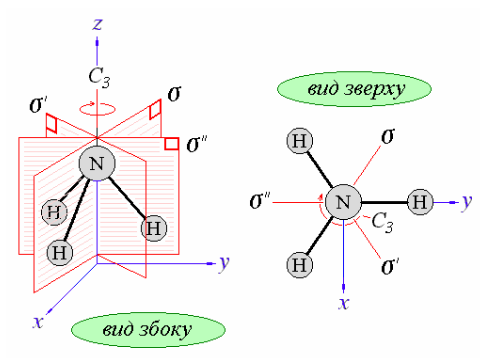
Таблиця множення для групи

Вважається, що *група є повністю і однозначно визначена*, якщо відомі всі її елементи та їх добутки. Ця інформація може бути представлена таблицею множення для групи. Для прикладу, наведено таблиці множення для точкових груп C_{2v} і C_{3v}:

Таблиця 3.1. Таблиці множення для точкових груп C_{2v} і C_{3v}



C_{2v}	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}
E	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}
C_2	C_2	E	σ_{zy}	σ_{zx}
σ_{zx}	σ_{zx}	σ_{zy}	E	C_2
σ_{zy}	σ_{zy}	σ_{zx}	C_2	E



C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ	σ'	σ''
E	E	C_3	C_3^2	σ	σ'	σ''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ''	σ	σ'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ'	σ''	σ
σ	σ	σ'	σ''	E	C_3	C_3^2
σ'	σ'	σ''	σ	C_3^2	E	C_3
σ''	σ''	σ	σ'	C_3	C_3^2	E

Оскільки множення загалом *некомутативне*, то при складанні таких таблиць дотримуються певного порядку: *елемент рядка множиться на елемент стовпчика* (тобто спершу виконується операція стовпчика, потім − рядка):

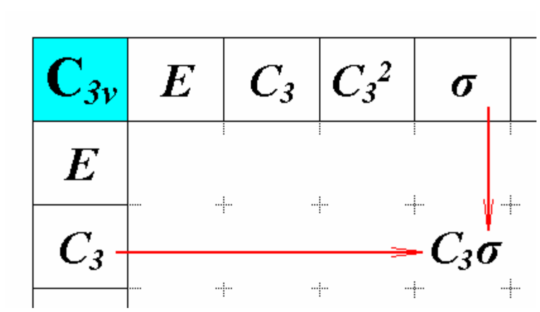


Рис. 3.2. Порядок множення елементів групи
(спершу виконується операція *стовпчика*, потім − *рядка*)

Кожен рядок та кожен стовпчик таблиці множення повинен містити всі елементи групи. Як наслідок цього − *елемент групи з'являється в кожному рядку та стовпчику лише один раз.*

В таблицю множення для групи входять *підгрупи*, які об'єднують менше число елементів. Порядок підгрупи є цілочисельним дільником порядку групи. Наприклад, група C_{3v} (її порядок 6) містить дві підгрупи:

− першого порядку (h=1) з елементом E ,

− третього порядку (h=1) з елементами E, C_3, C_3^2 .

Класи елементів

Елементи групи можна ще поділити на *класи*. Класи об'єднують операції симетрії, яким відповідають еквівалентні елементи симетрії Такі операції є *спряженими* (див. далі). Порядок класу (g) − це кількість елементів, які він містить. Наприклад в групі C_{3v} є три класи елементів:

клас першого порядку − E,
клас другого порядку − C_3, C_3^2,
клас третього порядку − $\sigma, \sigma', \sigma''$.

3 класи елементів

підгрупа першого порядку

підгрупа третього порядку

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ	σ'	σ''
E	E	C_3	C_3^2	σ	σ'	σ''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ''	σ	σ'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ'	σ''	σ
σ	σ	σ'	σ''	E	C_3	C_3^2
σ'	σ'	σ''	σ	C_3^2	E	C_3
σ''	σ''	σ	σ'	C_3	C_3^2	E

Рис. 3.3. Підгрупи та класи елементів групи C_{3v}

Елементи, які входять до одного класу, називають *спряженими елементами*. Загалом, якщо елементи A і B спряжені (входять до одного класу), то група повинна містити елемент X, для якого:

$$X^{-1}\cdot A\cdot X = B\ , \qquad \text{де } X^{-1} - \text{елемент, обернений до } X\ \ (X^{-1}\cdot X = E).$$

Кажуть, що "операція B є *перетворенням подібності* операції A під дією операції X".

Є три важливі властивості спряжених операцій:

1. Кожна операція симетрії A спряжена сама з собою. Тобто є хоча б одна операція, для якої $X^{-1}\cdot A\cdot X = A$ (наприклад для $X = E$);

2. Якщо операція A спряжена з B, то й B спряжена з A. Тобто, якщо справджується $X^{-1}\cdot A\cdot X = B$, то має бути операція Y, для якої $Y^{-1}\cdot B\cdot Y = A$ ($X=Y^{-1}$);

3. Якщо операція A спряжена з B і C, то операції B і C спряжені між собою.

Перетворення координат при операціях симетрії. Матричні представлення

Внаслідок виконання операцій симетрії над молекулою змінюються координати її атомів. Це дозволяє "математично описувати" операції симетрії. Перетворення координат зручно розглядати "прив'язавши" молекулу до декартових координат. Ми будемо використовувати т.з. правосторонню систему координат:

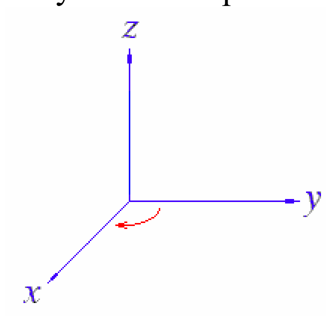


Рис. 3.4. Правостороння система декартових координат

Поворот по осі **z** в напрямку від **y** до **x** вважається поворотом з додатнім знаком

При розташуванні молекули в системі координат дотримуються таких правил:

– якщо є центр симетрії (i), то він повинен бути в центрі координат;

– якщо є головна вісь симетрії (C_n), то вона повинна лежати на осі z;

– якщо молекула плоска і вісь z лежить в площині молекули (наприклад H_2O), то вісь x має бути перпендикулярною до площини молекули;

– якщо молекула плоска і вісь z перпендикулярна до площини молекули (C_6H_6), то вісь x повинна проходити через якнайбільшу кількість атомів.

Перетворення координат внаслідок операцій симетрії зручно представляти у вигляді матриць. Нові координати атома (після виконання операції симетрії) знаходять в результаті множення матричного представлення операції на матрицю початкових координат атома:

$$\underbrace{\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}}_{\text{матриця операції}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}}_{\text{початкові координати}} = \underbrace{\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}}_{\text{кінцеві координати}}$$

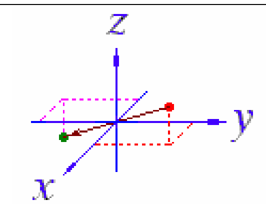
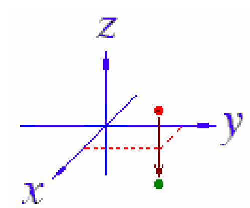
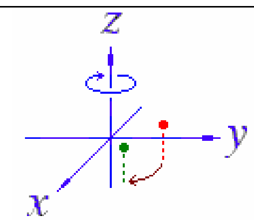
В таблиці 3.2 приведено матричні представлення деяких операцій симетрії.

Матричне представлення операцій симетрії дуже важливе, адже дає можливість описувати перетворення координат в операціях симетрії "математичною мовою". Цінність матриць операцій симетрії полягає в тому, що вони повністю відтворюють таблицю множення точкової групи:

$$C_2 \cdot \sigma_{zy} = \sigma_{zx}$$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{C_2} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\sigma_{zy}} = \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{\sigma_{zx}}$$

Таблиця 3.2. Матричне представлення деяких операцій симетрії

Операція		Рисунок	Матриця	Зміна координат
E			$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$	$x_2 = x_1$ $y_2 = y_1$ $z_2 = z_1$
i			$\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$	$x_2 = -x_1$ $y_2 = -y_1$ $z_2 = -z_1$
σ	σ_{xy}	для σ_{xy} : 	$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$	$x_2 = x_1$ $y_2 = y_1$ $z_2 = -z_1$
	σ_{zx}		$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$	$x_2 = x_1$ $y_2 = -y_1$ $z_2 = z_1$
	σ_{zy}		$\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$	$x_2 = -x_1$ $y_2 = y_1$ $z_2 = z_1$
C	на кут α		$\begin{bmatrix}\cos\alpha&\sin\alpha&0\\-\sin\alpha&\cos\alpha&0\\0&0&1\end{bmatrix}$	$x_2 = \cos\alpha\cdot x_1 + \sin\alpha\cdot y_1$ $y_2 = -\sin\alpha\cdot x_1 + \cos\alpha\cdot y_1$ $z_2 = z_1$
	C_2	$\alpha = 180^{o}$	$\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$	$x_2 = -x_1$ $y_2 = -y_1$ $z_2 = z_1$

Представлення груп

Представлення групи − це повний набір квадратних матриць, що відповідають операціям симетрії цієї групи.

Для прикладу представлення групи C_{2v} таке*:

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_{zx} & \sigma_{zy} \\ \begin{bmatrix}1&&\\&1&\\&&1\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}-1&&\\&-1&\\&&1\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}1&&\\&-1&\\&&1\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}-1&&\\&1&\\&&1\end{bmatrix} \end{array}$$

* нульові значення матричних елементів опущено

Зазначимо, що таких наборів матриць можна вивести багато, в залежності від вибору *базисних функцій*. Представлений набір одержано на основі базисних функцій x, y, і z, що характеризують координати довільної точки системи. Єдина вимога до матричного представлення − це відтворення таблиці множення групи.

Незвідні представлення

Матричне представлення групи може виявитись *звідним представленням*, тобто таким, яке можна звести до простішого. Спрощення представлення супроводжується зменшенням розмірності матриць. Якщо матриці представлення не можна спростити, то таке представлення є *незвідним*. Розроблено спеціальні алгоритми пошуку незвідних представлень. Ми не будемо детально розглядати математичний апарат такого пошуку, а лише зазначимо важливі наслідки:

– кількість незвідних представлень групи рівне кількості класів операцій симетрії, які вона містить.

Зокрема у групі C_{3v} є 3 незвідні представлення, бо вона містить 3 класи операцій симетрії.

– кожне незвідне представлення групи характеризує симетрію певної базисної функції (чи функцій), які перетворюються незалежно від інших функцій.

Так з повного представлення групи C_{2v} (див. вище) видно, що базисні функції x, y, і z перетворюються при операціях симетрії незалежно. По-іншому можна сказати, що зміна однієї координати не залежить від значення інших координат. Незвідні представлення, які характеризують симетрію функцій x, y, z для C_{2v} є набором матриць з розмірністю 1×1:

представлення операцій симетрії				базисна функція
E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}	
[1]	[-1]	[1]	[-1]	x
[1]	[-1]	[-1]	[1]	y
[1]	[1]	[1]	[1]	z

Таблиці характерів

Важливою характеристикою матриці, що представляє певну операцію симетрії, є сума її діагональних елементів, яка називається *характером* або *слідом матриці* і позначається символом χ. Для представлень операцій, що входять до одного класу, характери однакові. Крім цього, характери матричних представлень операцій симетрії не залежать від вибору базисних функцій.

Інформацію про матричні незвідні представлення операцій симетрії точкової групи компактно представляють у вигляді *таблиці характерів*:

Таблиця 3.3. Таблиця характерів точкових груп C_{3v} і C_{2v}

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

C_{2v}	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}	Базисні функції
A_1	1	1	1	1	z x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y yz R_x

В першому стовпчику є символи незвідних представлень (нижче розглянемо їх значення). Далі показано характери представлень операцій симетрії, які згруповані по класам (наводити характер для кожної операції окремо немає потреби, адже в межах одного класу характери однакові). В останньому стовпчику представлені базисні функції, які відповідають певним незвідним представленням (переважно це ф-ції x, y, z, різні їхні квадратичні форми: x^2, xy, z^2 і т.д. та комбінації: x^2+y^2 і т.д., а також різні типи обертань: R_x, R_y, R_z).

Значення символів незвідних представлень

A – однократно вироджений (невироджений) стан, симетричний до головної осі.

B – однократно вироджений (невироджений) стан, антисиметричний до головної осі.

E – двократно вироджений стан.

T – тричі вироджений стан.

Невиродженим представленням (A чи B) відповідають матриці розміром 1x1. Їхні характери можуть бути лише 1 чи -1. Двічі виродженому представленню (E) відповідають матриці розміром 2x2, які представляють сумісне перетворення двох базисних функцій. Тричі виродженому стану – відповідно 3x3, трьох базисних функцій.

Нижні індекси 1 чи 2 – симетрія чи антисиметрія відносно інших елементів (неголовної осі чи вертикальної площини).

Нижні індекси g чи u – симетрія чи антисиметрія щодо центру інверсії.

Верхні індекси ' чи " симетрія чи антисиметрія щодо площини відбиття σ_h.

Наприклад, A_2'' – незвідне представлення, що вказує на однократно вироджений стан, симетричний до головної осі, антисиметричний до інших елементів та антисиметричний щодо горизонтальної площини відбиття.

Множення (добуток) незвідних представлень

При множенні незвідних представлень просто перемножують відповідні характери. Розглянемо це на прикладі точкової групи C_{2v}:

Таблиця характерів точкової групи C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_{zx}	σ_{zy}	Базисні функції		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	
A_2	1	1	-1	-1		xy	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x	xz	R_y
B_2	1	-1	-1	1	y	yz	R_x

$$A_2 \cdot B_1 = \Gamma(1\cdot1 \;\; 1\cdot(-1) \;\; -1\cdot1 \;\; -1\cdot(-1)) = \Gamma(1 \;\; -1 \;\; -1 \;\; 1) = B_2$$

Примітка. Загалом представлення зображають буквою "Г", після якої в дужках наводять характери. Незвідні представлення можна також додавати та віднімати – при цьому, відповідно, додаються чи віднімаються відповідні характери.

Властивості добутків незвідних представлень (НП):

1. Добуток представлення на A_1 залишає його без змін:

$$\Gamma \cdot A_1 = \Gamma$$

2. Квадрат однократно виродженого представлення завжди рівний A_1:

$$B_1 \cdot B_1 = A_1 \qquad B_2 \cdot B_2 = A_1 \qquad A_2 \cdot A_2 = A_1$$

3. Квадрат дво- чи трикратно виродженого НП дає звідне представлення

$E \cdot E = \Gamma(4\ \ 1\ \ 0)$ (для точкової групи C_{3v})

4. Звідне представлення завжди є лінійною комбінацією незвідних:

$\Gamma(4\ \ 1\ \ 0) = A_1 + A_2 + E$ (для точкової групи C_{3v})

5. Добуток виродженого і невиродженого НП дорівнює незвідному представленню цієї ж групи:

$E \cdot A_2 = E$ (для точкової групи C_{3v})

Розклад повних (звідних) представлень

За допомогою цієї формули можна знайти вклад НП у повне представлення:

$$n_i = \frac{1}{h} \sum g(R) \cdot \chi_i(R) \cdot \chi_T(R) ,$$

де n_i – вклад i-го НП у повне представлення,
h – порядок групи,
g – порядок класу R,
$\chi_i(R)$ – характер для класу R у таблиці характерів,
$\chi_T(R)$ – характер звідного представлення для класу R.

<u>Приклад</u>. Розклад Г(3 1 3 1) для точкової групи C_{2v}:

$$n_{A_1} = 1/4 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 2$$
$$n_{A_2} = 1/4 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot (-1)) = 0$$
$$n_{B_1} = 1/4 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot (-1)) = 1$$
$$n_{B_2} = 1/4 \cdot (1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1) = 0$$

Отже $\Gamma(3\ \ 1\ \ 3\ \ 1) = 2A_1 + B_1$