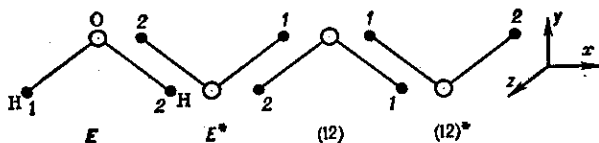


получается ПИ-группа обычно небольшой размерности, к-рая и используется при классификации уровней энергии молекулы. Напр., для C_6H_5Cl такая подгруппа состоит всего из 4 элементов и изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} (см. ниже).

В нек-рых случаях полная ПИ-группа состоит только из физических возможных операций. Напр., ПИ-группа молекулы H_2O состоит из 4 операций: E , перестановки (12), E^* и $(12)^*$, к-рые графически можно представить в виде:



где каждый вид молекулы получен из первого с помощью операции, указанной под ним. Эта ПИ-группа изоморфна точечной группе C_{2v} , состоящей из чисто геом. операций вращения C_2 вокруг биссектрисы валентного угла H_1OH_2 на 180° , отражения σ_{xy} на плоскости молекулы и отражения σ_{yz} на плоскости, проходящей через ось C_2 и перпендикулярной плоскости молекулы. Изоморфизм выражается следующими тождествами:

$$E \equiv E, (12) \equiv R_{2y}C_2, E^* \equiv R_{2z}\sigma_{xy}, (12)^* \equiv R_{2x}\sigma_{yz}, \quad (1)$$

где R_{2x}, R_{2y}, R_{2z} — операции вращения на 180° вокруг осей x, y, z соответственно.

В случае H_2O все операции ПИ-группы физически осуществимы, т. к. молекула H_2O имеет только одну равновесную конфигурацию. Если молекула имеет неск. равновесных конфигураций, то ПИ-группа имеет подгруппу, к-рая изоморфна точечной группе симметрии одной из равновесных конфигураций. Напр., полная ПИ-группа молекулы NH_3 состоит из элементов:

$$E, (123), (132), (12)^*, (13)^*, (23)^*; \quad (2a)$$

$$E^*, (123)^*, (132)^*, (12), (13), (23), \quad (26)$$

где (123) обозначает циклич. перестановку трёх протонов, (12), (13), (23) — парные перестановки, а $(...)^*$ — парные перестановки с последующей инверсией. ПИ-группа изоморфна точечной группе D_{3h} , но элементы в (2a) [а также и в (26)] составляют подгруппу, к-рая изоморфна точечной группе D_{3h} . Подгруппа (2a) описывает также геом. симметрию пирамидальной равновесной конфигурации NH_3 , подгруппа (26) описывает геом. симметрию др. пирамидальной равновесной конфигурации NH_3 , получаемой от первой при инверсии. Поэтому если инверсионный потенциальный барьер невысок и туннелирование через него наблюдается в виде туннельного расщепления ровибронных уровней (см. Молекула), то следует использовать для классификации уровней энергии ПИ-группу или точечную группу D_{3h} ; если туннельное расщепление не наблюдается, то можно использовать группу C_{3v} . Для NH_3 инверсионный барьер составляет ок. 2000 см^{-1} (в единицах частоты перехода) и инверсионное туннельное расщепление уровней, равное в основном колебат. состоянии $0,8 \text{ см}^{-1}$, в первом возбуждённом колебат. состоянии 36 см^{-1} , во 2-м — 285 см^{-1} , легко наблюдается. Поэтому для NH_3 используют группу D_{3h} . Для молекул PH_3, AsH_3, SbH_3 инверсионное расщепление в низких колебат. состояниях не наблюдается, и для них используется группа C_{3v} . Интересен также пример молекулы N_2H_4 (гидразин), равновесная конфигурация к-рой имеет низкую геом. симметрию C_2 , но, т. к. инверсия на обоих атомах азота и внутр. вращение вокруг связи $N-N$ имеют достаточно низкие барьеры, ПИ-группа состоит из 16 физических возможных операций и изоморфна точечной группе D_{4h} ; фактически происходит туннелирование гидразина между 8 эквивалентными равновесными конфигу-

рациями и уровни жёсткой конфигурации с симметрией C_2 расщепляются в соответствии с корреляцией между типами симметрии групп C_2 и D_{4h} .

Точечные группы симметрии молекул. Как было указано выше, симметрия равновесной конфигурации молекулы описывается точечной группой, к-рая может быть изоморфна подгруппе ПИ-группы или самой ПИ-группе. Точечные группы состоят из чисто геом. операций поворотов и отражений, переводящих равновесную конфигурацию молекулы в саму себя. Точечными эти группы наз. потому, что по крайней мере одна точка молекулы при операциях точечной группы симметрии остаётся неподвижной. Элементами таких групп кроме идентичной операции E могут быть: поворот C_n вокруг оси симметрии n -го порядка, отражение σ_v на плоскости, содержащей ось C_n , отражение σ_h на плоскости, перпендикулярной к оси C_n , и инверсия i (не следует путать i с E^*). Напр., группа C_{2v} состоит из E , поворота вокруг оси C_2 на 180° и двух отражений на взаимно перпендикулярных плоскостях с осью пересечения на C_2 ; группа C_{3v} состоит из E , поворотов C_3 и C_3^2 вокруг оси C_3 на 120° и 240° , трёх отражений σ_v на плоскостях, проходящих через ось C_3 .

Оси. характеристиками точечной группы (как и ПИ-группы) являются их неприводимые представления (см. Представление группы), наз. также типами симметрии, к-рые определяют свойства преобразования волновых ф-ций при операциях точечной группы. Типы симметрии обозначают буквами A, B, E, F (или T) с индексами 1, 2, *, ", g, u. Буквами A и B обозначают одномерные неприводимые представления, или невы-

рожденные типы симметрии. Так, A_{1g} означает, что волновая ф-ция типа A_{1g} полносимметрична относительно

всех операций точечной группы. Если волновая ф-ция симметрична относительно операции поворота вокруг оси, она обозначается буквой A , а если антисимметрична, — буквой B . Индексы 1 и 2 указывают симметричность и антисимметричность ф-ции относительно отражения на плоскости σ_v , верхние индексы * и " — относительно отражения на плоскости σ_h . Буквой E (от нем. entartet — вырожденный) обозначают дважды вырожденный, а буквой F (или T) трижды вырожденный тип симметрии. Напр., точечная группа T_d молекулы CH_4 состоит из 24 операций и имеет типы симметрии A_1, A_2, E, F_1 и F_2 . ПИ-группа CH_4 состоит из $2 \cdot 4! = 48$ операций и изоморфна прямому произведению $E^* \times T_d$, но инверсия связана с преодолением очень высокого барьера. Поэтому уровни типа A_1, A_2 и т. д. CH_4 фактически состоят из двух инверсионных подуровней с одинаковой энергией, обозначаемых верхними индексами «+» и «-», к-рые указывают симметрию и антисимметрию относительно пространственной инверсии: $A_1^+, A_1^-, A_2^+, A_2^-$ и т. д. На практике часто используются х а р а к т е р ы неприводимых представлений точечных групп, таблицы к-рых приводятся обычно в литературе по теории групп и по молекулярной спектроскопии.

Классификация нормальных колебаний молекулы по типам симметрии. Молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N$ степеней свободы (N — число атомов в молекуле), из к-рых $3N - 6$ связаны с относит. движением атомов — их колебаниями, а остальные 6 относятся к вращениям и поступат. движениям молекулы в целом. Для симметричных молекул смещения атомов в данном колебании или вращения (трансляция) относятся к определённому типу симметрии точечной группы или ПИ-группы. Число степеней свободы типа симметрии Γ_r определяется по ф-ле

$$n_r = \frac{1}{g} \sum_{\Gamma} (\chi_r^{\Gamma})^* \chi_r^{\Gamma}, \quad (3)$$