

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"  
Химический институт им. А.М. Бутлерова



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности КФУ

Проф. Таюрский Д.А.



\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

*подписано электронно-цифровой подписью*

### Программа дисциплины

Теория симметрии в координационной химии СЗ.ДВ.1

Специальность: 020201.65 - Фундаментальная и прикладная химия

Специализация: Неорганическая химия

Квалификация выпускника: специалист

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

**Автор(ы):**

Штырлин В.Г.

**Рецензент(ы):**

Девятов Ф.В.

### **СОГЛАСОВАНО:**

Заведующий(ая) кафедрой: Амиров Р. Р.

Протокол заседания кафедры No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No \_\_\_\_ от " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 201\_\_ г

Регистрационный No 7120817

Казань  
2017

## Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) доцент, к.н. (доцент) Штырлин В.Г. Кафедра неорганической химии Химический институт им. А.М. Бутлерова, Valery.Shtyrlin@kpfu.ru

### 1. Цели освоения дисциплины

- 1) Формирование цельного мировоззрения студентов, основанного на простых и ясных принципах теории симметрии.
- 2) Подготовка студентов к освоению формирующейся методологии исследования сложных химических систем с помощью принципов и аппарата теории симметрии (теории групп).
- 3) Гармонизация образного и абстрактного мышления студентов путем сочетания геометрического и алгебраического подходов к симметрии молекулярных структур и химических реакций.
- 4) Развитие навыков решения практических задач современной координационной и неорганической химии на основе подходов теории симметрии.

### 2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел "СЗ.ДВ.1 Профессиональный" основной образовательной программы 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия и относится к дисциплинам по выбору. Осваивается на 4 курсе, 8 семестр.

Данная дисциплина (по выбору) относится к разделу дисциплин профессионального цикла, но тесно связана также с общими математическими и естественно-научными дисциплинами и другими профессиональными дисциплинами. Особенностью данной дисциплины является то, что она строится из "первых принципов" и не требует предварительной математической подготовки, хотя некоторое знакомство студентов с матричной алгеброй весьма желательно. Основы теории симметрии, преподаваемые в рамках данной дисциплины, существенны для освоения курсов "Неорганическая химия", "Координационная химия", "Квантовая химия", "Кристаллохимия", "Органическая химия", "Химия твердого тела". По отношению к этим курсам теория симметрии необходима и как предшествующая, и как последующая для более глубокого осмысления всего цикла химических дисциплин, в которых принципы симметрии играют ключевую, методологическую и структурирующую роль.

### 3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ПК-1 (профессиональные компетенции)	понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

элементы и операции точечной симметрии, математический и физический смысл неприводимых представлений, способы систематического построения таблиц характеров на основе генераторов групп и произведения подгрупп, формулу разложения и произведения неприводимых представлений, двойные группы и двузначные представления, алгебраическую теорию групп, операции с векторами и матрицами, неприводимые представления групп симметрии и их основные свойства, редукцию приводимых представлений по симметрии и классификацию термов атомов и молекул, правила отбора для матричных элементов, симметрические группы перестановок, диаграммы Юнга, симметрические группы перестановок с инверсией, сайт-симметрию, проекционные операторы, конфигурационное взаимодействие, неприводимые представления ядерных спиновых состояний, аспекты симметрии в механизмах химических реакций, вибранные и ровибронные эффекты и их роль в химических реакциях.

#### 2. должен уметь:

ориентироваться в таблицах характеров групп, аспектах симметрии в теории кристаллического поля, корреляционных таблицах, термах многоэлектронных состояний, оценивать роль межэлектронного отталкивания и спин-орбитального взаимодействия при LS- и j-j-связи, применять супергруппу Шредингера, оценивать связывание спинов ядер по Клебшу-Гордану, находить неприводимые представления ядерных спиновых состояний, оценивать сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР.

#### 3. должен владеть:

навыками применения понятий теории симметрии к анализу оптической активности, дипольных моментов, стереохимически нежестких структур, эквивалентных атомов и диастереотопии, электронных, ИК- и КР-спектров, к отнесению электронных переходов в спектрах поляризованного излучения, групп симметрии нежестких молекул, к анализу электронной структуры молекул, вращательных состояний, спектров ЯМР и ЭПР, симметрии в механизмах химических реакций.

#### 4. должен демонстрировать способность и готовность:

применения понятий теории симметрии к анализу оптической активности, дипольных моментов, стереохимически нежестких структур, эквивалентных атомов и диастереотопии, электронных, ИК- и КР-спектров, к отнесению электронных переходов в спектрах поляризованного излучения, групп симметрии нежестких молекул, к анализу электронной структуры молекул, вращательных состояний, спектров ЯМР и ЭПР, симметрии в механизмах химических реакций.

### 4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных(ые) единиц(ы) 72 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины зачет в 8 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

#### 4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю

##### Тематический план дисциплины/модуля

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Понятие симметрии в философии и естествознании. Геометрический подход к теории симметрии. Точечная симметрия. Инверсия. Отражение в плоскости симметрии. Собственное вращение вокруг оси симметрии. Несобственное вращение. Тожественное преобразование.	8	1	0	2	0	Письменное домашнее задание
2.	Тема 2. Понятие о точечных группах симметрии. Системы обозначений точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Четыре типа точечных групп: 1) $C_1, C_s, C_i$ ; 2) $C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}$ ; 3) $D_n, D_{nh}, D_{nd}$ ; 4) $T_d, T_h, T, O_h, O, I_h, I$ . Особенности непрерывных точечных групп $C_{\infty v}, D_{\infty h}$ и $Rh(3)$ .	8	2	0	2	0	Письменное домашнее задание
3.	Тема 3. Алгоритм определения точечной группы симметрии молекул. Критерий оптической активности. Оптическая активность комплексов. Типы симметрии молекул, обладающих дипольным моментом. Эквивалентные атомы. Стереохимически нежесткие структуры комплексов. Диастереотопия.	8	3	0	2	0	Письменное домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
4.	Тема 4. Антисимметрия. Симметрия и диссимметрия в природе и искусстве. Решение задач с применением геометрического подхода к теории симметрии.	8	4	0	2	0	Письменное домашнее задание
5.	Тема 5. Алгебраический подход к теории симметрии. Композиция (произведение) операций симметрии. Основные свойства математической группы. Примеры групп. Таблица умножения для группы. Подгруппы, циклические и абелевы группы. Преобразование подобия (операция сопряжения). Классы сопряженных элементов.	8	5	0	2	0	Письменное домашнее задание
6.	Тема 6. Генераторы группы. Прямые и полупрямые произведения групп. Операции над векторами. Скалярное произведение векторов. Базисные векторы. Вектор-столбец, вектор-строка, транспонированный и обратный вектор. Операции над матрицами. Скалярное произведение матриц. Характер (след) матрицы. Квадратные, единичные, обратные, транспонированные, эрмитово-сопряженные и унитарные матрицы.	8	6	0	2	0	Письменное домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
7.	Тема 7. Преобразование подобия для матриц. Матрицы преобразований для операций симметрии. Отображения, изо- и гомоморфизм. Неприводимые представления и их основные свойства. Таблицы характеров групп. Неприводимые представления групп $S_2$ и $S_3$ . Разделимо-вырожденные комплексно-сопряженные представления и их базисные функции.	8	7	0	2	0	Письменное домашнее задание
8.	Тема 8. Неприводимые представления группы $S_{2v}$ . Определение произведения неприводимых представлений. Таблицы Кэли. Физический смысл неприводимых представлений на примере молекулы воды. Способы систематического построения таблиц характеров на основе генераторов групп и произведения подгрупп. Таблицы характеров точечных групп и обозначения представлений по Малликену.	8	8	0	2	0	Письменное домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
9.	Тема 9. Редукция приводимых представлений. Формула разложения. Редукция произведения неприводимых представлений. Матрицы преобразований и неприводимые представления групп симметрии $R(3)$ и $Rh(3)$ . Произведения неприводимых представлений групп $R(3)$ и $Rh(3)$ , формула Клебша-Гордана.	8	9	0	2	0	Тестирование
10.	Тема 10. Неприводимые представления и классификация термов. Теорема Э.П. Вигнера. Классификация термов свободного атома. Аспекты симметрии в теории кристаллического поля. Редукция представлений группы $R(3)$ в кристаллических полях симметрии $Td$ и $Oh$ . Расщепление одноэлектронных d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии. Принципы инверсии энергетических уровней для дополнительных конфигураций в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Корреляционные таблицы.	8	10	0	2	0	Письменное домашнее задание



N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
11.	Тема 11. Термы многоэлектронных состояний. Неприводимые представления групп $SU_v, D_h$ и термы линейных молекул. Межэлектронное отталкивание и спин-орбитальное взаимодействие при LS- и jj-связи. Атомные термы. Расщепление под действием спин-орбитального взаимодействия термов с целочисленными значениями J. Расщепление термов с полуцелыми значениями J. Двойные группы и двузначные представления.	8	11	0	2	0	Письменное домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
12.	Тема 12. Расщепление термов конфигурации $d^2$ (целочисленные J) в слабом и сильном кристаллических полях симметрии $O_h$ . Определение спиновой мультиплетности состояний методом снижения симметрии. Диаграммы Танабе-Сугано. Расщепление термов конфигурации $d^7$ (полуцелые J) в слабом и сильном октаэдрических полях. Электронные спектры комплексов переходных d-металлов. Диаграммы Оргела для случаев D- и F-термов основного состояния в кристаллических полях симметрии $O_h$ и $T_d$ .	8	12	0	2	0	Письменное домашнее задание
13.	Тема 13. Правила отбора для матричных элементов. Интенсивность электронных переходов. Источники интенсивности запрещенных переходов. Отнесение электронных переходов в спектрах поляризованного излучения.	8	13	0	2	0	Письменное домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
14.	Тема 14. Классификация колебаний по типам симметрии. Правила отбора для поглощения излучения молекулярными колебаниями. Определение типа симметрии и числа колебаний, активных в ИК- и КР-спектрах. Решение задач с применением алгебраического подхода к теории симметрии.	8	14	0	2	0	Письменное домашнее задание
15.	Тема 15. Некоторые специальные группы. Симметрическая группа перестановок. Диаграммы Юнга. Симметрические группы перестановок с инверсией (группы Лонге-Хиггинса). Группы симметрии нежестких молекул. Изодинамические операции. Супергруппа Шредингера.	8	15	0	2	0	Письменное домашнее задание
16.	Тема 16. Квантовая механика и электронная структура молекул. Молекулярные орбитали как ЛКАО. Сайт-симметрия и симметрия МО. Гибридные орбитали. Проекционные операторы и МО ЛКАО. Волновые функции метода валентных связей. Конфигурационное взаимодействие.	8	16	0	2	0	Письменное домашнее задание

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
17.	Тема 17. Вращательные и ядерные спиновые состояния. Вращательные волновые функции. Правила отбора. Интенсивность вращательных переходов. Связывание спинов ядер по Клебшу-Гордану. Неприводимые представления ядерных спиновых состояний и спектры ЯМР. Сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР.	8	17	0	2	0	Письменное домашнее задание
18.	Тема 18. Аспекты симметрии в механизмах химических реакций. Анализ симметрии. Правила отбора. Электроциклические реакции. Реакции циклоприсоединения. Реакции перегруппировки и элиминирования. Структурная жесткость, вибронные и ровибронные эффекты и их роль в химических реакциях.	8	18	0	2	0	Контрольная работа
	Тема . Итоговая форма контроля	8		0	0	0	Зачет
	Итого			0	36	0	

#### 4.2 Содержание дисциплины

**Тема 1. Понятие симметрии в философии и естествознании. Геометрический подход к теории симметрии. Точечная симметрия. Инверсия. Отражение в плоскости симметрии. Собственное вращение вокруг оси симметрии. Несобственное вращение. Тожественное преобразование.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Понятие симметрии в философии и естествознании. Дедуктивно-аксиоматический метод в теории симметрии. Геометрический подход к теории симметрии. Определение точечной симметрии. Операции и элементы симметрии. Собственное вращение вокруг оси симметрии, по-рядок оси вращения. Правила ориентации молекул относительно системы координат. Отражение в плоскости симметрии, преобразование координат при отражении в плоскости симметрии. Несобственное вращение, количество операций несобственного вращения при нечетном и четном порядке оси поворота. Инверсия, преобразование координат при операции инверсии. Тожественное преобразование (операция идентичности), формальный и содержа-тельный смысл операции идентичности.

**Тема 2. Понятие о точечных группах симметрии. Системы обозначений точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Четыре типа точечных групп: 1)  $C_1, C_s, C_i$ ; 2)  $C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}$ ; 3)  $D_n, D_{nh}, D_{nd}$ ; 4)  $T_d, T_h, T, O_h, O, I_h, I$ . Особенности непрерывных точечных групп  $C_{\infty v}, D_{\infty h}$  и  $R_h(3)$ .**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Определение точечной группы. Системы обозначений точечных групп Шенфлиса и Германа-Могена (международная). Четыре типа точечных групп: 1) простейшие группы -  $C_1, C_s, C_i$ ; 2) циклические группы -  $C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}$ ; 3) диэдрические группы -  $D_n, D_{nh}, D_{nd}$ ; 4)  $T_d, T_h, T; O_h, O$  (кубические группы);  $I_h, I$ . Правильные многогранники (тела Платона). Примеры молекул, относящихся к различным группам симметрии, и количество операций симметрии в этих группах. Архимедовы и каталановы тела. Особенности непрерывных точечных групп  $C_{\infty v}, D_{\infty h}$  и  $R_h(3)$ . Параметрические группы Ли.

**Тема 3. Алгоритм определения точечной группы симметрии молекул. Критерий оптической активности. Оптическая активность комплексов. Типы симметрии молекул, обладающих дипольным моментом. Эквивалентные атомы. Стереохимически нежесткие структуры комплексов. Диастереотопия.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Алгоритм определения точечной группы симметрии молекул, применение алгоритма к отне-сению симметрии сэндвичевых комплексных соединений. Строгий критерий оптической активности молекул, группы симметрии оптически активных молекул?  $C_1, C_n, D_n, O, I, R(3)$ . Оптическая активность комплексов. Группы симметрии молекул, обладающих дипольным моментом?  $C_1, C_s, C_n, C_{nv}$  и  $C_{\infty v}$ . Эквивалентные атомы. Примеры отнесения симметрии молекул на основе определения числа эквивалентных атомов спектральными методами:  $[VOF_5]^{3-}, [Ni(CN)_5]^{3-}, [Mo(CN)_8]^{3-}, NiL_4$ . Стереохимически нежесткие структуры комплексов. Принцип относительности к средствам наблюдения. Изохронность, диастереотопия и прохиральность (на примерах соединений:  $H_3C-CH_2Cl, ABDC-CH_2Cl$  и  $(CH_3)_2CH-CH(NH_2)COOH$ ).

**Тема 4. Антисимметрия. Симметрия и диссимметрия в природе и искусстве. Решение задач с применением геометрического подхода к теории симметрии.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Определение точечной группы по системам Шенфлиса и Германа-Могена, наличия оптической активности, дипольного момента и числа неэквивалентных атомов у различных молекул на основе введенных алгоритмов. Анализ симметрии и физико-химических свойств молекул искаженной тетраэдрической и октаэдрической симметрии. Рассмотрение симметрии и физико-химических свойств конформеров. Понятие обобщенной симметрии. Операция антисимметрии. Группы антисимметрии (магнитные или шубниковские группы). Примеры точечных групп антисимметрии:  $1?, 2?/m?, 4?, 32?$ . Цветные (беловские) группы.

**Тема 5. Алгебраический подход к теории симметрии. Композиция (произведение) операций симметрии. Основные свойства математической группы. Примеры групп. Таблица умножения для группы. Подгруппы, циклические и абелевы группы. Преобразование подобия (операция сопряжения). Классы сопряженных элементов.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Алгебраический подход к теории симметрии. Композиция (произведение) операций симметрии. Группы с коммутирующими операциями (абелевы) и некоммутирующими операциями (неабелевы). Примеры произведения операций в группах  $C_{2v}$  (молекула  $H_2O$ ) и  $D_{3h}$  (молекула  $BF_3$ ). Математическое определение группы. Из истории становления теории групп (Э. Галуа ? К. Жордан ? Ф. Клейн ? С. Ли). Четыре основных свойства математической группы: 1) композиция любых двух элементов группы дает элемент, также принадлежащий данной группе (условие замкнутости); 2) для любых элементов группы выполняется ассоциативный закон (групповые свойства); 3) существует единственный единичный элемент (E), коммутирующий с любым другим элементом группы и дающий в произведении с ним этот же элемент; 4) для каждого элемента группы (A) существует обратный ему элемент ( $A^{-1}$ ), коммутирующий с ним и дающий в произведении с ним единичный элемент. Примеры групп. Таблица умножения для группы. Свойства таблицы умножения для группы. Построение таблицы умножения для абстрактной группы из трех элементов ? E, A и B. Подгруппы, циклические группы. Преобразование подобия (операция сопряжения). Три свойства операции сопряжения: 1) каждый элемент группы сопряжен сам с собой; 2) если элемент A сопряжен с элементом B, то и B сопряжен с A; 3) если элемент A сопряжен с элементами B и C, то B и C сопряжены между собой. Классы сопряженных элементов. Классификация элементов группы  $C_{3v}$ .

**Тема 6. Генераторы группы. Прямые и полупрямые произведения групп. Операции над векторами. Скалярное произведение векторов. Базисные векторы. Вектор-столбец, вектор-строка, транспонированный и обратный вектор. Операции над матрицами. Скалярное произведение матриц. Характер (след) матрицы. Квадратные, единичные, обратные, транспонированные, эрмитово-сопряженные и унитарные матрицы.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Генераторы группы. Пример построения группы  $C_{3v}$  на основе генераторов  $C_3$  и  $\sigma_v$ . Прямые и полупрямые произведения групп. Пример построения группы  $C_{3v}$  на основе подгрупп  $C_3$  и  $C_s$ . Правые и левые смежные классы элементов. Инвариантные подгруппы. Таблица иерархии точечных групп, записанных через генераторы и произведения независимых подгрупп. Формально-математический аппарат теории симметрии. Определение тензора как упорядоченной системы функций от координат точки. Ранг тензора. Операции над векторами: 1) сложение; 2) умножение на скаляр; 3) скалярное произведение векторов; 4) тензорное (прямое) произведение векторов. Базисные векторы. Вектор-столбец, вектор-строка, транспонированный и обратный вектор. Операции над матрицами: 1) сложение; 2) умножение матрицы на скаляр; 3) скалярное произведение матриц; 4) тензорное (прямое) произведение матриц. Характер (след) матрицы. Квадратные, единичные и обратные матрицы, транспонированные, эрмитово-сопряженные и унитарные матрицы. Обозначение единичной матрицы символом Кронекера.

**Тема 7. Преобразование подобия для матриц. Матрицы преобразований для операций симметрии. Отображения, изо- и гомоморфизм. Неприводимые представления и их основные свойства. Таблицы характеров групп. Неприводимые представления групп  $C_2$  и  $C_3$ . Разделимо-вырожденные комплексно-сопряженные представления и их базисные функции.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Преобразование подобия для матриц. Пример преобразования подобия с помощью векторов и матриц при повороте системы координат. Матрицы преобразований для операций симметрии. Матрица поворота в трехмерном пространстве, унитарность матрицы поворота. Матрицы преобразований для всех введенных генераторов точечных групп симметрии. Отображения, изо- и гомоморфизм. Определение представления группы. Определение неприводимого представления группы. Три главных свойства неприводимых представлений: 1) число неприводимых представлений группы равно числу ее классов; 2) сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы; 3) если неприводимые представления группы одномерны, то они сами образуют группу. Таблицы характеров групп. Неприводимые представления групп  $C_2$  и  $C_3$ . Разделимо-вырожденные комплексно-сопряженные представления и их базисные функции.



**Тема 8. Неприводимые представления группы  $C_{2v}$ . Определение произведения неприводимых представлений. Таблицы Кэли. Физический смысл неприводимых представлений на примере молекулы воды. Способы систематического построения таблиц характеров на основе генераторов групп и произведения подгрупп. Таблицы характеров точечных групп и обозначения представлений по Малликену.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Неприводимые представления группы  $C_{2v}$ . Определение произведения неприводимых представлений (с примером для группы  $C_{2v}$ ). Задание неприводимых представлений в пространстве ортогональных функций. Таблицы Кэли. Размерность неприводимых представлений в различных точечных группах и их обозначение. Физический смысл неприводимых представлений на примере молекулы воды. Преобразование векторов трансляции и компонент вектора углового момента при операциях симметрии группы  $C_{2v}$ . Способы систематического построения таблиц характеров на основе генераторов групп и произведения подгрупп (примеры построения таблиц для групп  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$ ). Таблицы характеров точечных групп и обозначения представлений. Краткий вариант таблиц характеров неприводимых представлений (из курса Ландау-Лифшица). Построение неприводимых представлений группы  $D_{3d}$  на основе произведения подгрупп  $D_3$  и  $C_i$ .

**Тема 9. Редукция приводимых представлений. Формула разложения. Редукция произведения неприводимых представлений. Матрицы преобразований и неприводимые представления групп симметрии  $R(3)$  и  $R_h(3)$ . Произведения неприводимых представлений групп  $R(3)$  и  $R_h(3)$ , формула Клебша-Гордана.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Способы редукции приводимых представлений. Векторы-строки неприводимых представлений как множество взаимно-ортогональных функций. Формула разложения, кратность вхождения неприводимого представления в приводимое. Редукция произведения неприводимых представлений  $E_1 \times E_2$  группы  $D_6$  методом подбора и по формуле разложения. Редукции произведений неприводимых представлений точечных групп с помощью правил изменения обозначений Малликена. Матрицы преобразований и неприводимые представления групп симметрии  $R(3)$  и  $R_h(3)$ . Матрица поворота произвольного порядка и ее базисные функции (однородные ортогональные полиномы, присоединенные полиномы Лежандра). Произведения неприводимых представлений групп  $R(3)$  и  $R_h(3)$ , формула Клебша-Гордана.

**Тема 10. Неприводимые представления и классификация термов. Теорема Э.П. Вигнера. Классификация термов свободного атома. Аспекты симметрии в теории кристаллического поля. Редукция представлений группы  $R(3)$  в кристаллических полях симметрии  $T_d$  и  $O_h$ . Расщепление одноэлектронных d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии. Принципы инверсии энергетических уровней для дополнительных конфигураций в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Корреляционные таблицы.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Теорема Э.П. Вигнера: решения уравнения Шредингера определяют множество неприводимых представлений в пространстве функций, заданных этими решениями. Квантовая механика как физическая интерпретация теории симметрии (теории групп). Классификация термов свободного атома, физический смысл неприводимых представлений группы  $R_h(3)$  и обозначения их базисных функций. Аспекты симметрии в теории кристаллического поля. Редукция представлений  $D_u(1)$  и  $D_g(2)$  группы  $R_h(3)$  в кристаллических полях симметрии  $T_d$ ,  $O$  и  $O_h$ . Редукция неприводимого представления  $T_2$  ( $F_2$ ) группы  $T_d$  к неприводимым представлениям групп  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ . Корреляционные таблицы. Расщепление одноэлектронных d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии. Принципы инверсии энергетических уровней для октаэдрического и тетраэдрического полей и для дополнительных конфигураций  $dn$  и  $d_{10-n}$ .

**Тема 11. Термы многоэлектронных состояний. Неприводимые представления групп  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  и термы линейных молекул. Межэлектронное отталкивание и спин-орбитальное взаимодействие при LS- и jj-связи. Атомные термы. Расщепление под действием спин-орбитального взаимодействия термов с целочисленными значениями J. Расщепление термов с полуцелыми значениями J. Двойные группы и двузначные представления.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Неприводимые представления групп  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  и термы линейных молекул, обозначения неприводимых представлений и их базисных функций, заимствованные из атомной спектроскопии. Концепция  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ - и других молекулярных орбиталей. Термы многоэлектронных состояний линейных молекул: выражение полной молекулярной волновой функции (и ее представления) в виде произведения одноэлектронных волновых функций (и их неприводимых представлений); разложение представления полной молекулярной волновой функции в случае замкнутых и открытых электронных оболочек; примеры термов молекул  $H_2$  и  $O_2$ . Атомные термы многоэлектронных состояний. Учет в полной группе симметрии атома группы перестановок  $S(n)$ , принцип Паули. Межэлектронное отталкивание и спин-орбитальное взаимодействие при LS- и jj-связи. Расщепление термов под действием межэлектронного отталкивания, обозначения атомных термов и принципы определения их мультиплетности. Терм конфигурации  $d^1$ . Расщепление под действием спин-орбитального взаимодействия атомных термов с целочисленными значениями J. Термы конфигурации  $d^2$ . Расщепление атомных термов с полуцелыми значениями J. Двойные группы и двузначные представления. Термы конфигураций  $d^3$  и  $d^7$ .

**Тема 12. Расщепление термов конфигурации  $d^2$  (целочисленные J) в слабом и сильном кристаллических полях симметрии  $O_h$ . Определение спиновой мультиплетности состояний методом снижения симметрии. Диаграммы Танабе-Сугано. Расщепление термов конфигурации  $d^7$  (полуцелые J) в слабом и сильном октаэдрических полях. Электронные спектры комплексов переходных d-металлов. Диаграммы Орбита для случаев D- и F-термов основного состояния в кристаллических полях симметрии  $O_h$  и  $T_d$ .**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Расщепление термов конфигурации  $d^2$  (целочисленные J) в слабом и сильном кристаллических полях симметрии  $O_h$ . Определение спиновой мультиплетности состояний методом снижения симметрии. Принципы корреляции термов слабого и сильного кристаллических полей: 1) все состояния слабого поля коррелируют с состояниями сильного поля той же симметрии и той же мультиплетности; 2) с изменением силы кристаллического поля состояние с одинаковой симметрией и мультиплетностью не пересекаются. Диаграммы Танабе-Сугано (пример для конфигурации  $d^5$ ). Расщепление термов конфигурации  $d^7$  (полуцелые J) в слабом и сильном октаэдрических полях. Расщепление атомных термов в случае jj-связи. Электронные спектры комплексов переходных d-металлов. Построение диаграмм Орбита для случаев D- и F-термов основного состояния в слабых кристаллических полях симметрии  $O_h$  и  $T_d$  с учетом трех принципов: 1) инвертирование энергетических уровней в полях симметрии  $T_d$  по отношению к  $O_h$ ; 2) инвертирование энергетических уровней дополнительных конфигураций  $d^n$  и  $d^{10-n}$ ; 3) идентичность высокоспиновых состояний для конфигураций  $d^n$  и  $d^{n+5}$ . Диаграмма Орбита для конфигурации  $d^5$

**Тема 13. Правила отбора для матричных элементов. Интенсивность электронных переходов. Источники интенсивности запрещенных переходов. Отнесение электронных переходов в спектрах поляризованного излучения.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**



Правила отбора для матричных элементов (ограничения по симметрии на квантово-механические интегралы): матричный элемент отличен от нуля только тогда, когда его представление содержит полносимметричное неприводимое представление ( $A, A_1, A_1g$ ). Интенсивность электронных переходов. Правила отбора для матричного элемента оператора дипольного момента (момента перехода,  $P$ ): 1) переходы между состояниями с одинаковой четностью запрещены (правило Лапорта); 2) переходы между состояниями с разными спиновыми мультиплетностями запрещены; 3) переходы с возбуждением двух и более электронов запрещены. Источники интенсивности запрещенных переходов: 1) спин-орбитальное взаимодействие; 2) смешивание орбиталей разной четности при некоторых симметриях (пример тетраэдрических комплексов кобальта(II)); 3) электронно-ядерное (вибронное) взаимодействие. Отнесение электронных переходов в спектрах поляризованного излучения (на примере монокристаллов комплексов  $K[Cu(NH_3)_5](PF_6)_3$  симметрии  $C_{4v}$  и  $K[Cu(NH_3)_2(NCS)_3]$  симметрии  $D_{3h}$ ).

**Тема 14. Классификация колебаний по типам симметрии. Правила отбора для поглощения излучения молекулярными колебаниями. Определение типа симметрии и числа колебаний, активных в ИК- и КР-спектрах. Решение задач с применением алгебраического подхода к теории симметрии.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Классификация колебаний по типам симметрии. Нормальные колебания. Представление матрицы преобразований координат атомов при операциях симметрии на примере молекулы воды (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ), его разложение на представления трансляций, вращений и колебаний. Неприводимые представления нормальных колебаний молекулы формальдегида (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ). Использование сайт-симметрии для нахождения нормальных колебательных мод. Применение проекционных операторов для анализа нормальных колебательных мод. Валентные и деформационные колебания. Правила отбора для поглощения излучения молекулярными колебаниями. Определение типа симметрии и числа колебаний, активных в ИК-спектрах, на примерах рассмотренных молекул. Основные полосы и обертоны. Определение типа симметрии и числа колебаний, активных в КР-спектрах, на примерах рассмотренных молекул. Вектор индуцированного дипольного момента  $D$ , тензор поляризуемости  $\alpha$  и неприводимые представления его компонент. Определение типов нормальных колебаний нитрат-иона (точечная группа симметрии  $D_{3h}$ ), ответственных за появление перехода  $A_1? \rightarrow A_1? (np^*)$  в спектре электрического дипольного излучения.

**Тема 15. Некоторые специальные группы. Симметрическая группа перестановок. Диаграммы Юнга. Симметрические группы перестановок с инверсией (группы Лонге-Хиггинса). Группы симметрии нежестких молекул. Изодинамические операции. Супергруппа Шредингера.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Симметрическая группа перестановок. Циклические перестановки. Обозначения перестановок. Классы сопряженных элементов симметрической группы перестановок. Неприводимые представления симметрической группы перестановок. Диаграммы Юнга. Хук-диаграммы. Неприводимые представления симметрической группы  $S(4)$ . Изоморфизм групп  $S(4)$  и  $Td$ . Симметрические группы перестановок с инверсией (группы Лонге-Хиггинса) ?  $S^*(n)$ . Изоморфизм групп  $S^*(3)$ ,  $S(6)$  и  $D_{3d}$  на примере заторможенной конформации молекулы этана. Группы симметрии нежестких молекул. Изодинамические операции. Рассмотрение изодинамических операций на примере молекулы этана. Супергруппа Шредингера. Рассмотрение супергрупп Шредингера на примере молекул аммиака, метанола и пропана. Таблица произведений супергруппы пропана. Таблица характеров супергруппы пропана.

**Тема 16. Квантовая механика и электронная структура молекул. Молекулярные орбитали как ЛКАО. Сайт-симметрия и симметрия МО. Гибридные орбитали. Проекционные операторы и МО ЛКАО. Волновые функции метода валентных связей. Конфигурационное взаимодействие.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Молекулярные орбитали как ЛКАО. Симметрия орбиталей двухатомных молекул (точечные группы  $D_{\infty h}$  или  $C_{\infty v}$ ). Симметрия молекулярных орбиталей на примере молекулы этилена (точечная группа  $D_{2h}$ ). Геометрический вывод представлений молекулярных орбиталей на примере группы  $D_{2h}$ . Сайт-симметрия и симметрия МО. Определение симметрии возможных молекулярных орбиталей аммиака с помощью сайт-симметрии. Определение симметрии возможных молекулярных орбиталей тетраэдрической молекулы с помощью сайт-симметрии. Гибридные орбитали. Группы сайт-симметрии и группы перестановок для молекул. Описание гибридизации в тригонально-пирамидальных молекулах (точечная группа симметрии  $C_{3v}$ ). Проекционные операторы и МО ЛКАО. Адаптированные по симметрии молекулярные орбитали тетраэдрических молекул. Молекулярные орбитали ферроцена. Молекулярные орбитали циклопентадиенилтрикарбонилмарганца. Заселенность орбиталей в молекулах. Определение заселенности гибридных орбиталей на примере молекулы аммиака (точечная группа симметрии  $C_{3v}$ ). Волновые функции метода валентных связей. Расчеты методом валентных схем с помощью групп перестановок на примере молекул с группами  $S(2)$ ,  $S(4)$  и  $S(6)$ . Конфигурационное взаимодействие. Факторизация по симметрии детерминанта конфигурационного взаимодействия на примерах координационных соединений.

**Тема 17. Вращательные и ядерные спиновые состояния. Вращательные волновые функции. Правила отбора. Интенсивность вращательных переходов. Связывание спинов ядер по Клебшу-Гордану. Неприводимые представления ядерных спиновых состояний и спектры ЯМР. Сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Вращательные волновые функции и уровни энергии. Теоретико-групповой подход к анализу вращательных состояний. Классификация значений  $J$  и  $K$  по неприводимым представлениям. Вращательная подгруппа. Статистические веса вращательных состояний. Правила отбора. Интенсивность вращательных переходов. Связывание спинов ядер по Клебшу-Гордану (на примере молекул хлорметана и фторметана). Неприводимые представления ядерных спиновых состояний и спектры ЯМР: анализ с использованием групп перестановок и метода проекционных операторов. Определение неприводимых представлений ядерных спиновых состояний на примере молекул метана и этилена. Сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР.

**Тема 18. Аспекты симметрии в механизмах химических реакций. Анализ симметрии. Правила отбора. Электроциклические реакции. Реакции циклоприсоединения. Реакции перегруппировки и элиминирования. Структурная нежесткость, вибронные и ровибронные эффекты и их роль в химических реакциях.**

**практическое занятие (2 часа(ов)):**

Группа химической реакции. Правила Вудворда-Хоффмана. Разрешенные и запрещенные реакции. Топологическая симметрия реакций. Анализ симметрии на примере реакции пре-вращения бутадиена в циклобутен. Правила отбора для запрещенных или несогласованных реакций. Электроциклические реакции (на примере изомеризации бутадиена - циклобутен). Реакции циклоприсоединения (на примере димеризации этилена). Реакции перегруппировки (на примере согласованного переноса двух связанных  $\sigma$ -групп). Реакции элиминирования с образованием радикалов (на примере фотолиза и термолиза циклопентанона). Структурная нежесткость, вибронные и ровибронные эффекты и их роль в химических реакциях

#### 4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
1.	Тема 1. Понятие симметрии в философии и естествознании. Геометрический подход к теории симметрии. Точечная симметрия. Инверсия. Отражение в плоскости симметрии. Собственное вращение вокруг оси симметрии. Несобственное вращение. Тожественное преобразование.	8	1	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
2.	Тема 2. Понятие о точечных группах симметрии. Системы обозначений точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Четыре типа точечных групп: 1) $C_1, C_s, C_i$ ; 2) $C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}$ ; 3) $D_n, D_{nh}, D_{nd}$ ; 4) $T_d, T_h, T, O_h, O, I_h, I$ . Особенности непрерывных точечных групп $C_{\infty v}, D_{\infty h}$ и $Rh(3)$ .	8	2	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
3.	Тема 3. Алгоритм определения точечной группы симметрии молекул. Критерий оптической активности. Оптическая активность комплексов. Типы симметрии молекул, обладающих дипольным моментом. Эквивалентные атомы. Стереохимически нежесткие структуры комплексов. Диастереотопия.	8	3	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
4.	Тема 4. Антисимметрия. Симметрия и диссимметрия в природе и искусстве. Решение задач с применением геометрического подхода к теории симметрии.	8	4	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
5.	Тема 5. Алгебраический подход к теории симметрии. Композиция (произведение) операций симметрии. Основные свойства математической группы. Примеры групп. Таблица умножения для группы. Подгруппы, циклические и абелевы группы. Преобразование подобия (операция сопряжения). Классы сопряженных элементов.	8	5	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
6.	Тема 6. Генераторы группы. Прямые и полупрямые произведения групп. Операции над векторами. Скалярное произведение векторов. Базисные векторы. Вектор-столбец, вектор-строка, транспонированный и обратный вектор. Операции над матрицами. Скалярное произведение матриц. Характер (след) матрицы. Квадратные, единичные, обратные, транспонированные, эрмитово-сопряженные и унитарные матрицы.	8	6	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
7.	<p>Тема 7. Преобразование подобия для матриц. Матрицы преобразований для операций симметрии. Отображения, изо- и гомоморфизм. Неприводимые представления и их основные свойства. Таблицы характеров групп. Неприводимые представления групп <math>C_2</math> и <math>C_3</math>. Разделимо-вырожденные комплексно-сопряженные представления и их базисные функции.</p>	8	7	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
8.	<p>Тема 8. Неприводимые представления группы <math>C_{2v}</math>. Определение произведения неприводимых представлений. Таблицы Кэли. Физический смысл неприводимых представлений на примере молекулы воды. Способы систематического построения таблиц характеров на основе генераторов групп и произведения подгрупп. Таблицы характеров точечных групп и обозначения представлений по Малликену.</p>	8	8	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
9.	Тема 9. Редукция приводимых представлений. Формула разложения. Редукция произведения неприводимых представлений. Матрицы преобразований и неприводимые представления групп симметрии $R(3)$ и $R_h(3)$ . Произведения неприводимых представлений групп $R(3)$ и $R_h(3)$ , формула Клебша-Гордана.	8	9	подготовка к тестированию	2	тестирование
10.	Тема 10. Неприводимые представления и классификация термов. Теорема Э.П. Вигнера. Классификация термов свободного атома. Аспекты симметрии в теории кристаллического поля. Редукция представлений группы $R(3)$ в кристаллических полях симметрии $T_d$ и $O_h$ . Расщепление одноэлектронных d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии. Принципы инверсии энергетических уровней для дополнительных конфигураций в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Корреляционные таблицы.	8	10	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
11.	<p>Тема 11. Термы многоэлектронных состояний. Неприводимые представления групп <math>S_{2v}</math>, <math>D_{2h}</math> и термы линейных молекул. Межэлектронное отталкивание и спин-орбитальное взаимодействие при LS- и jj-связи. Атомные термы. Расщепление под действием спин-орбитального взаимодействия термов с целочисленными значениями J. Расщепление термов с полуцелыми значениями J. Двойные группы и двузначные представления.</p>	8	11	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
12.	<p>Тема 12. Расщепление термов конфигурации <math>d^2</math> (целочисленные J) в слабом и сильном кристаллических полях симметрии <math>O_h</math>.                      Определение спиновой мультиплетности состояний методом снижения симметрии.                      Диаграммы Танабе-Сугано.                      Расщепление термов конфигурации <math>d^7</math> (полуцелые J) в слабом и сильном октаэдрических полях.                      Электронные спектры комплексов переходных d-металлов.                      Диаграммы Оргела для случаев D- и F-термов основного состояния в кристаллических полях симметрии <math>O_h</math> и <math>T_d</math>.</p>	8	12	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
13.	<p>Тема 13. Правила отбора для матричных элементов.                      Интенсивность электронных переходов. Источники интенсивности запрещенных переходов. Отнесение электронных переходов в спектрах поляризованного излучения.</p>	8	13	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание



N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
14.	Тема 14. Классификация колебаний по типам симметрии. Правила отбора для поглощения излучения молекулярными колебаниями. Определение типа симметрии и числа колебаний, активных в ИК- и КР-спектрах. Решение задач с применением алгебраического подхода к теории симметрии.	8	14	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
15.	Тема 15. Некоторые специальные группы. Симметрическая группа перестановок. Диаграммы Юнга. Симметрические группы перестановок с инверсией (группы Лонге-Хиггинса). Группы симметрии нежестких молекул. Изодинамические операции. Супергруппа Шредингера.	8	15	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
16.	Тема 16. Квантовая механика и электронная структура молекул. Молекулярные орбитали как ЛКАО. Сайт-симметрия и симметрия MO. Гибридизованные орбитали. Проекционные операторы и MO ЛКАО. Волновые функции метода валентных связей. Конфигурационное взаимодействие.	8	16	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
17.	Тема 17. Вращательные и ядерные спиновые состояния. Вращательные волновые функции. Правила отбора. Интенсивность вращательных переходов. Связывание спинов ядер по Клебшу-Гордану. Неприводимые представления ядерных спиновых состояний и спектры ЯМР. Сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР.	8	17	подготовка домашнего задания	2	домашнее задание
18.	Тема 18. Аспекты симметрии в механизмах химических реакций. Анализ симметрии. Правила отбора. Электроциклические реакции. Реакции циклоприсоединения. Реакции перегруппировки и элиминирования. Структурная нежесткость, вибронные и ровибронные эффекты и их роль в химических реакциях.	8	18	подготовка к контрольной работе	2	контрольная работа
	Итого				36	

### 5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

Каждая лекция сопровождается демонстрацией иллюстративных материалов с использованием проекционной техники и обязательными записями на доске. Значительная часть лекционного курса проводится в режиме диалога учитель-ученик. После завершения каждой лекции студенты получают домашние задания и все иллюстрации прошедшей лекции в электронной форме, а также наиболее важные материалы курса в печатном виде. В заключение каждого занятия студенты консультируются с преподавателем относительно решения задач предыдущих занятий. Кроме того, студентам предоставляется возможность консультироваться с лектором в назначенное внеаудиторное время. За недостатком аудиторного времени разбор контрольных работ проводится также во внеаудиторное время. Наиболее заинтересованные студенты получают дополнительные задания, включающие решение задач, написание рефератов и эссе, которые представляются и заслушиваются на заключительном занятии курса во внеаудиторное время.

## 6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

### Тема 1. Понятие симметрии в философии и естествознании. Геометрический подход к теории симметрии. Точечная симметрия. Инверсия. Отражение в плоскости симметрии. Собственное вращение вокруг оси симметрии. Несобственное вращение. Тожественное преобразование.

домашнее задание , примерные вопросы:

Дать определение понятий симметрии в современной философии и естествознании. Дать определение точечной симметрии. Рассмотреть, в чем состоит отличие операций и элементов симметрии. Дать определение собственного вращения и собственной оси вращения, порядка оси вращения, привести примеры молекул с осями вращения  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_\infty$ . Рассмотреть правила ориентации молекул относительно системы координат. Определить операцию отражения в плоскости симметрии, привести примеры молекул с плоскостями симметрии  $\sigma_h$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma_d$ . Рассмотреть преобразование координат при отражении в плоскости симметрии. Дать определение операции несобственного вращения, привести примеры молекул с осями  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_\infty$ . Определить количество операций не-собственного вращения при нечетном и четном порядке оси поворота на примерах осей  $S_3$  и  $S_4$ . Дать определение операции инверсии, привести примеры молекул с операцией  $i$ . Рассмотреть преобразование координат при операции инверсии. Определить операцию тождественного преобразования (операцию идентичности), рассмотреть формальный и содержательный смысл операции идентичности. Показать, что для описания точечной симметрии достаточно только двух операций,  $C_n$  и  $S_n$ . Установить, какие операции симметрии имеют: а) сфера; б) конус; конические сечения (окружность, эллипс, гипербола). Указать, какой элемент симметрии наиболее распространен в природе. Чему эквивалентна операция:  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_7$ ? В чем состоит отличие операций симметрии  $S_4$  и  $S_2$ ?

### Тема 2. Понятие о точечных группах симметрии. Системы обозначений точечных групп по Шенфлису и Герману-Могену. Четыре типа точечных групп: 1) $C_1, C_s, C_i$ ; 2) $C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}$ ; 3) $D_n, D_{nh}, D_{nd}$ ; 4) $T_d, T_h, T, O_h, O, I_h, I$ . Особенности непрерывных точечных групп $C_{\infty v}, D_{\infty h}$ и $Rh(3)$ .

домашнее задание , примерные вопросы:

Дать определение точечной группы. Рассмотреть системы обозначений точечных групп Шенфлиса и Германа-Могена (международной). Рассмотреть четыре типа точечных групп с соответствующими примерами молекул: 1) простейшие группы?  $C_1, C_s, C_i$ ; 2) циклические группы?  $C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}$ ; 3) диэдрические группы?  $D_n, D_{nh}, D_{nd}$ ; 4) группы высшей симметрии?  $T_d, T_h, T, O_h, O$  (кубические группы);  $I_h, I$ . Охарактеризовать правильные многогранники (тела Платона). Указать количество операций симметрии в этих группах. Рассмотреть особенности непрерывных точечных групп  $C_{\infty v}, D_{\infty h}$  и  $Rh(3)$ . Дать определение параметрических групп Ли. Привести примеры одно- и трехпараметрических групп Ли. Что такое архимедовы и каталановы тела? К какой группе симметрии относится теннисный мяч (с учетом швов)? К каким группам симметрии относятся молекулы  $SF_5Cl$ ,  $POCl_3$ ,  $H_2C=C=CH_2$ , хлорбензол, 1,2-дихлорбензол, 1,3-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол, 1,2,3-трихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1,3,5-трихлорбензол? К какой группе симметрии принадлежит тригональный (не пентагональный!) додекаэдр? К какой группе симметрии относится фигура, полученная поворотом верхней грани куба вокруг оси  $C_4$  на угол  $45^\circ$ ?

### Тема 3. Алгоритм определения точечной группы симметрии молекул. Критерий оптической активности. Оптическая активность комплексов. Типы симметрии молекул, обладающих дипольным моментом. Эквивалентные атомы. Стереохимически нежесткие структуры комплексов. Диастереотопия.

домашнее задание , примерные вопросы:

Изложить алгоритм определения точечной группы симметрии молекул. Рассмотреть примеры применения алгоритма к отнесению симметрии сэндвичевых комплексных соединений. Дать строгий критерий оптической активности молекул. Привести примеры молекул или фигур, относящихся к группам симметрии оптически активных молекул?  $C_1$ ,  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $O$ ,  $I$ ,  $R(3)$ . Рассмотреть симметрию и обозначения оптических изомеров оптически активных псевдотетраэдрических и псевдооктаэдрических комплексов. Дать критерии определения групп симметрии молекул, обладающих дипольным моментом -  $C_1$ ,  $CS$ ,  $C_n$ ,  $C_{nv}$  и  $C_{\infty v}$ . Дать определение эквивалентных атомов. Привести примеры отнесения симметрии молекул на основе определения числа эквивалентных атомов спектральными методами:  $[VOF_5]^{3-}$ ,  $[Ni(CN)_5]^{3-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{3-}$ ,  $NiL_4$ . Дать определение стереохимически нежестких структур. Сформулировать принцип относительности к средствам наблюдения. Что означают термины изохронность, диастереотопия и прохиральность? Привести примеры соединений, обладающих этими свойствами. К какой точечной группе относится псевдотетраэдрический бис-хелатный комплекс состава  $M(AA)_2$ ? К какой группе симметрии относится молекула триэтилендиамина (1,4-дизабицикло[2,2,2]октан или dabco), есть ли у нее дипольный момент? К каким группам симметрии относятся молекулы этилена, хлорэтилена, 1,1-дихлорэтилена, 1,2-транс-дихлорэтилена, 1,2-цис-дихлорэтилена, какие из них имеют дипольный момент? Какова точечная группа симметрии и каковы эквивалентные атомы в биядерном комплексе три- $\mu$ -карбонил-бис(трикарбонилжелезо)? Имеют ли оптическую активность комплексы  $cis-M(AA)_2B_2$ ,  $trans-M(AA)_2B_2$ ?

#### **Тема 4. Антисимметрия. Симметрия и диссимметрия в природе и искусстве. Решение задач с применением геометрического подхода к теории симметрии.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Определить точечную группу по системам Шенфлиса и Германа-Могена, наличие или отсутствие оптической активности, дипольного момента и число неэквивалентных атомов у заданных молекул. Провести анализ симметрии и физико-химических свойств молекул искаженной тетраэдрической и октаэдрической симметрии. Рассмотреть симметрию и физико-химические свойства конформеров. Дать понятие обобщенной симметрии. Рассмотреть операцию антисимметрии. Что такое группы антисимметрии (магнитные или шубниковские группы)? Привести примеры точечных групп антисимметрии. Что представляют собой цветные (беловские) группы?

#### **Тема 5. Алгебраический подход к теории симметрии. Композиция (произведение) операций симметрии. Основные свойства математической группы. Примеры групп. Таблица умножения для группы. Подгруппы, циклические и абелевы группы. Преобразование подобия (операция сопряжения). Классы сопряженных элементов.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Дать определение композиция (произведения) операций симметрии. Каков порядок выполнения операций в композиции? Привести примеры групп с коммутирующими операциями (абелевых) и с некоммутирующими операциями (неабелевых). Дать математическое определение группы, рассмотреть четыре основных свойства (постулата) математической группы: 1) условие замкнутости; 2) ассоциативный закон; 3) существование единичного элемента; 4) существование для каждого элемента группы обратного ему элемента. Проиллюстрировать выполнение постулатов группы на примере точечной группы  $C_{2v}$ . Привести несколько примеров групп. Определить таблицу умножения для группы и доказать ее основное свойство. Построить таблицу умножения для абстрактной группы из трех элементов?  $E$ ,  $A$  и  $B$ . Дать определение подгруппы, циклической группы. Определить операцию преобразования подобия (операцию сопряжения). Привести три свойства операции сопряжения: 1) каждый элемент группы сопряжен сам с собой; 2) если элемент  $A$  сопряжен с элементом  $B$ , то и  $B$  сопряжен с  $A$ ; 3) если элемент  $A$  сопряжен с элементами  $B$  и  $C$ , то  $B$  и  $C$  сопряжены между собой. Доказать второе свойство операции сопряжения. Дать определение классов сопряженных элементов. Провести классификацию элементов группы  $C_{3v}$  с помощью операции сопряжения. Указать классы элементов в группах  $C_{2v}$  и  $C_{4v}$ .

**Тема 6. Генераторы группы. Прямые и полупрямые произведения групп. Операции над векторами. Скалярное произведение векторов. Базисные векторы. Вектор-столбец, вектор-строка, транспонированный и обратный вектор. Операции над матрицами. Скалярное произведение матриц. Характер (след) матрицы. Квадратные, единичные, обратные, транспонированные, эрмитово-сопряженные и унитарные матрицы.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Дать определение генераторов группы. Построить группу  $C_{3v}$  на основе генераторов  $C_3$  и  $\sigma_v$ . Определить прямые и полупрямые произведения групп. Построить группу  $C_{2v}$  на основе подгрупп  $C_2$  и  $C_S$  и группу  $C_{3v}$  на основе подгрупп  $C_3$  и  $C_S$ . Определить правые и левые смежные классы элементов. Что такое инвариантная подгруппа? Привести таблицу иерархии четырех типов основных точечных групп, записанных через генераторы и произведения независимых подгрупп. Дать определение тензора. Что такое ранг тензора? Определить операции над векторами: сложение; умножение на скаляр; скалярное произведение векторов; тензорное (прямое) произведение векторов. Что такое ортонормированные базисные векторы? Что такое вектор-столбец, вектор-строка, транспонированный и обратный вектор? Определить операции над матрицами: сложение; умножение матрицы на скаляр; скалярное произведение матриц; тензорное (прямое) произведение матриц. Что такое характер (след) матрицы? Определить квадратные, единичные и обратные матрицы, транспонированные, эрмитово-сопряженные и унитарные матрицы. Что обозначает символ Кронекера?

**Тема 7. Преобразование подобия для матриц. Матрицы преобразований для операций симметрии. Отображения, изо- и гомоморфизм. Неприводимые представления и их основные свойства. Таблицы характеров групп. Неприводимые представления групп  $C_2$  и  $C_3$ . Разделимо-вырожденные комплексно-сопряженные представления и их базисные функции.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Определить преобразование подобия для матриц. Рассмотреть в общем виде преобразование подобия с помощью векторов и матриц при повороте системы координат. Вывести матрицу поворота в трехмерном пространстве, показать унитарность матрицы поворота. Записать матрицы преобразований для всех введенных генераторов точечных групп симметрии. Что такое отображения, изо- и гомоморфизм? Дать определение представления группы. Определить неприводимые представления группы, базисные функции неприводимых представлений. Сформулировать три главных свойства неприводимых представлений. Вывести неприводимые представления групп  $C_2$  и  $C_3$ . Определить разделимо-вырожденные комплексно-сопряженные представления и их базисные функции на примере группы  $C_3$ . Привести таблицы характеров групп  $C_2$  и  $C_3$  и дать обозначения их неприводимых представлений.

**Тема 8. Неприводимые представления группы  $C_{2v}$ . Определение произведения неприводимых представлений. Таблицы Кэли. Физический смысл неприводимых представлений на примере молекулы воды. Способы систематического построения таблиц характеров на основе генераторов групп и произведения подгрупп. Таблицы характеров точечных групп и обозначения представлений по Малликену.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Определить произведение неприводимых представлений. Привести все произведения неприводимых представлений группы  $C_{2v}$ . Дать обозначения неприводимых представлений группы  $C_{2v}$ . Рассмотреть, как задаются неприводимые представления в пространстве ортогональных функций и таблицы Кэли. Привести обозначение неприводимых представлений различной размерности в разных точечных группах. Проиллюстрировать физический смысл неприводимых представлений на примере молекулы воды, рассматривая преобразование векторов трансляции и компонент вектора углового момента при операциях симметрии группы  $C_{2v}$ . Рассмотреть два способа систематического построения таблиц характеров на основе генераторов групп и произведения подгрупп на примерах построения таблиц для групп  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$ . Описать в общем виде таблицы характеров изоморфных точечных групп и обозначения представлений (из курса Ландау-Лифшица). Построить неприводимые представления групп: а)  $D_{3d}$  на основе произведения подгрупп  $D_3$  и  $C_i$ ; б)  $D_{4h}$  на основе произведения подгрупп  $D_4$  и  $C_i$ ; в)  $O_h$  на основе произведения подгрупп  $O$  и  $C_i$ ;



**Тема 9. Редукция приводимых представлений. Формула разложения. Редукция произведения неприводимых представлений. Матрицы преобразований и неприводимые представления групп симметрии  $R(3)$  и  $Rh(3)$ . Произведения неприводимых представлений групп  $R(3)$  и  $Rh(3)$ , формула Клебша-Гордана.**

тестирование , примерные вопросы:

Ввести два способа редукции (разложения) приводимых представлений - методом подбора и по формуле разложения. Рассмотреть векторы-строки неприводимых представлений как множество взаимно-ортогональных функций. Вывести формулу разложения. Определить кратность вхождения неприводимого представления в приводимое. Произвести редукцию произведения неприводимых представлений  $E_1 \times E_2$  группы  $D_6$  методом подбора и по формуле разложения. Рассмотреть редукцию произведений неприводимых представлений точечных групп с помощью правил изменения обозначений Малликена. Рассмотреть матрицы преобразований и неприводимые представления группы симметрии  $R(3)$ . Определить матрицу поворота произвольного порядка и ее базисные функции (однородные ортогональные полиномы, присоединенные полиномы Лежандра). Получить матрицы преобразований и неприводимые представления группы симметрии  $Rh(3)$ , используя матрицу несобственного поворота,  $R(S(\phi))$ . Рассмотреть редукцию произведений неприводимых представлений групп  $R(3)$  и  $Rh(3)$  с помощью формулы Клебша-Гордана. Дать определение регулярного представления. Редуцировать регулярные представления групп: а)  $C_{2v}$ ; б)  $C_{3v}$ ; в)  $O_h$ . Редуцировать все бинарные произведения представлений для групп: а)  $D_3$ ; б)  $D_{3d}$ ; в)  $D_{4h}$ .

**Тема 10. Неприводимые представления и классификация термов. Теорема Э.П. Вигнера. Классификация термов свободного атома. Аспекты симметрии в теории кристаллического поля. Редукция представлений группы  $R(3)$  в кристаллических полях симметрии  $T_d$  и  $O_h$ . Расщепление одноэлектронных d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии. Принципы инверсии энергетических уровней для дополнительных конфигураций в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Корреляционные таблицы.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Сформулировать теорему Э.П. Вигнера. Показать, что квантовая механика является физической интерпретацией теории симметрии (теории групп). Провести классификацию термов свободного атома и пояснить физический смысл неприводимых представлений группы  $Rh(3)$  с различными значениями индекса  $l$ , дать обозначения их базисных функций. Рассмотреть аспекты симметрии в теории кристаллического поля и задачу редукции представлений свободного атома к полям различной симметрии. Произвести редукцию представлений  $D_u(1)$  и  $D_g(2)$  группы  $Rh(3)$  в кристаллических полях симметрии  $T_d$ ,  $O$  и  $O_h$ . Выполнить редукцию неприводимого представления  $T_2 (F_2)$  группы  $T_d$  к неприводимым представлениям групп  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ . Дать понятие корреляционных таблиц. Представить расщепление одноэлектронных d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии. Объяснить принципы инверсии энергетических уровней для октаэдрического и тетраэдрического полей и для дополнительных конфигураций  $dn$  и  $d^{10-n}$ .

**Тема 11. Термы многоэлектронных состояний. Неприводимые представления групп  $S_n$ ,  $D_n$  и термы линейных молекул. Межэлектронное отталкивание и спин-орбитальное взаимодействие при LS- и jj-связи. Атомные термы. Расщепление под действием спин-орбитального взаимодействия термов с целочисленными значениями  $J$ . Расщепление термов с полуцелыми значениями  $J$ . Двойные группы и двузначные представления.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Рассмотреть неприводимые представления групп  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  и термы линейных молекул, обозначения неприводимых представлений и их базисных функций. Пояснить концепцию  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ - и других молекулярных орбиталей. Привести термы многоэлектронных состояний линейных молекул. Представить выражение полной молекулярной волновой функции (и ее представления) в виде произведения одноэлектронных волновых функций (и их неприводимых представлений). Выполнить разложение представления полной молекулярной волновой функции в случае замкнутых и открытых электронных оболочек на примере молекул  $H_2$  и  $O_2$ . Определить атомные термы многоэлектронных состояний. Как учитывается в полной группе симметрии атома группы перестановок  $S(n)$ ? Сформулировать принцип Паули. Как учитывается межэлектронное отталкивание и спин-орбитальное взаимодействие при LS- и jj-связи? Рассмотреть расщепление термов под действием межэлектронного отталкивания. Ввести обозначения атомных термов и рассмотреть принципы определения их мультиплетности. Рассмотреть терм свободного атома конфигурации  $d^1$ . Описать расщепление под действием спин-орбитального взаимодействия атомных термов с целочисленными значениями  $J$ . Рассмотреть термы свободного атома конфигурации  $d^2$ . Описать расщепление атомных термов с полуцелыми значениями  $J$ , введя, двойные группы и двузначные представления. Вывести атомные термы конфигураций  $d^3$  и  $d^7$ . Найти термы основного состояния для первых десяти атомов Периодической системы. Найти термы основного состояния для элементов первого переходного периода ( $Z = 21-30$ ).

**Тема 12. Расщепление термов конфигурации  $d^2$  (целочисленные  $J$ ) в слабом и сильном кристаллических полях симметрии  $O_h$ . Определение спиновой мультиплетности состояний методом снижения симметрии. Диаграммы Танабе-Сугано. Расщепление термов конфигурации  $d^7$  (полуцелые  $J$ ) в слабом и сильном октаэдрических полях. Электронные спектры комплексов переходных  $d$ -металлов. Диаграммы Оргела для случаев D- и F-термов основного состояния в кристаллических полях симметрии  $O_h$  и  $T_d$ .**

домашнее задание , примерные вопросы:

Рассмотреть задачу редукции по симметрии термов многоэлектронных атомов. Найти расщепление термов конфигурации  $d^2$  (целочисленные  $J$ ) в слабом и сильном кристаллических полях симметрии  $O_h$ . Рассмотреть метод определения спиновой мультиплетности состояний путем снижения симметрии. Сформулировать два принципа корреляции термов слабого и сильного кристаллических полей. Охарактеризовать диаграммы Танабе-Сугано и привести пример такой диаграммы для конфигурации  $d^5$ . Найти расщепление термов конфигурации  $d^7$  (полуцелые  $J$ ) в слабом и сильном октаэдрических полях. Сформулировать принцип расщепления атомных термов в случае jj-связи. Описать электронные спектры комплексов переходных  $d$ -металлов, построив диаграммы Оргела для случаев D- и F-термов основного состояния в слабых кристаллических полях симметрии  $O_h$  и  $T_d$  с учетом трех принципов: 1) инвертирование энергетических уровней в полях симметрии  $T_d$  по отношению к  $O_h$ ; 2) инвертирование энергетических уровней дополнительных конфигураций  $d^n$  и  $d^{10-n}$ ; 3) идентичность высокоспиновых состояний для конфигураций  $d^n$  и  $d^{n+5}$ . Какова диаграмма Оргела для конфигурации  $d^5$ ? Определить симметрию основного состояния конфигурации  $d^2$  в кристаллических полях симметрии: а)  $D_{\infty h}$ ; б)  $D_{4h}$ ; в)  $D_{2d}$ ; г)  $C_{4v}$ . Определить симметрию основного состояния конфигурации  $d^4$  в сильных кристаллических полях симметрии: а)  $D_{\infty h}$ ; б)  $O_h$ ; в)  $T_d$ ; г)  $D_{4h}$ ; д)  $D_{2d}$ ; е)  $C_{4v}$ .

**Тема 13. Правила отбора для матричных элементов. Интенсивность электронных переходов. Источники интенсивности запрещенных переходов. Отнесение электронных переходов в спектрах поляризованного излучения.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Сформулировать правила отбора для матричных элементов (ограничения по симметрии на квантово-механические интегралы). Сформулировать три правила отбора для матричного элемента оператора дипольного момента (момента перехода,  $P$ ). Поясните, как действуют источники интенсивности запрещенных переходов: 1) спин-орбитальное взаимодействие; 2) смешивание орбиталей разной четности при некоторых симметриях (пример тетраэдрических комплексов кобальта(II)); 3) электронно-ядерное (вибронное) взаимодействие. Выполните отнесение электронных переходов в спектрах поляризованного излучения на примере монокристаллов комплексов  $K[Cu(NH_3)_5](PF_6)_3$  симметрии  $C_{4v}$  и  $K[Cu(NH_3)_2(NCS)_3]$  симметрии  $D_{3h}$ .

#### **Тема 14. Классификация колебаний по типам симметрии. Правила отбора для поглощения излучения молекулярными колебаниями. Определение типа симметрии и числа колебаний, активных в ИК- и КР-спектрах. Решение задач с применением алгебраического подхода к теории симметрии.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Что такое нормальные колебания? Приведите представление матрицы преобразований координат атомов при операциях симметрии на примере молекулы воды (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ ) и разложите его на представления трансляций, вращений и колебаний. Каковы неприводимые представления нормальных колебаний молекулы формальдегида (точечная группа симметрии  $C_{2v}$ )? Что такое сайт-симметрия? Рассмотрите использование сайт-симметрии для нахождения нормальных колебательных мод на примерах молекул  $H_2O$  и  $BF_3$ . Что такое проекционный оператор? Рассмотрите применение проекционных операторов для анализа нормальных колебательных мод молекул воды, аммиака и формальдегида. Что такое валентные и деформационные колебания? Сформулируйте правила отбора для поглощения излучения молекулярными колебаниями. Определите тип симметрии и числа колебаний, активных в ИК-спектрах молекул воды, аммиака и формальдегида. Что такое основные полосы и обертоны? Охарактеризуйте вектор индуцированного дипольного момента  $D$ , тензор поляризуемости  $\alpha$  и неприводимые представления его компонент. Определите тип симметрии и числа колебаний, активных в КР-спектрах, на примерах молекул воды, аммиака и формальдегида. Определите типы нормальных колебаний нитрат-иона (точечная группа симметрии  $D_{3h}$ ), ответственных за появление перехода  $A_1? \rightarrow A_1? (np^*)$  в спектре электрического дипольного излучения.

#### **Тема 15. Некоторые специальные группы. Симметрическая группа перестановок. Диаграммы Юнга. Симметрические группы перестановок с инверсией (группы Лонге-Хиггинса). Группы симметрии нежестких молекул. Изодинамические операции. Супергруппа Шредингера.**

домашнее задание , примерные вопросы:

Что представляет собой симметрическая группа перестановок? Что такое циклические перестановки? Приведите обозначения перестановок. Что представляют собой классы сопряженных элементов и неприводимые представления симметрической группы перестановок? Охарактеризуйте диаграммы Юнга. Для чего и как используются хук-диаграммы? Каковы неприводимые представления симметрической группы  $S(4)$ ? Какой точечной группе изоморфна группа  $S(4)$ ? Определите симметрические группы перестановок с инверсией (группы Лонге-Хиггинса)  $S^*(n)$ . Покажите изоморфизм групп  $S^*(3)$ ,  $S(6)$  и  $D_{3d}$  на примере заторможенной конформации молекулы этана. Определите группы симметрии нежестких молекул и изодинамические операции. Рассмотрите изодинамические операции на примере молекулы этана. Определите супергруппу Шредингера. Рассмотрите супергруппы Шредингера на примере молекул аммиака, метанола и пропана. Приведите таблицу произведений супергруппы пропана.

#### **Тема 16. Квантовая механика и электронная структура молекул. Молекулярные орбитали как ЛКАО. Сайт-симметрия и симметрия МО. Гибридные орбитали. Проекционные операторы и МО ЛКАО. Волновые функции метода валентных связей. Конфигурационное взаимодействие.**

домашнее задание , примерные вопросы:



Запишите молекулярные орбитали как ЛКАО. Рассмотрите симметрию орбиталей двухатомных молекул (точечные группы  $D_{\infty h}$  или  $C_{\infty v}$ ). Опишите симметрию молекулярных орбиталей на примере молекулы этилена (точечная группа  $D_{2h}$ ). Геометрическим методом выведите представления молекулярных орбиталей на примере группы  $D_{2h}$ . Как соотносится сайт-симметрия с симметрией МО? Определите симметрию возможных молекулярных орбиталей аммиака с помощью сайт-симметрии. Определите симметрию возможных молекулярных орбиталей тетраэдрической молекулы с помощью сайт-симметрии. Что представляют собой гибридизованные орбитали? Как соотносятся между собой группы сайт-симметрии и группы перестановок для молекул. Опишите гибридизацию в тригонально-пирамидальных молекулах (точечная группа симметрии  $C_{3v}$ ). Как используются проекционные операторы в методе МО ЛКАО? Приведите адаптированные по симметрии молекулярные орбитали тетраэдрических молекул. Запишите молекулярные орбитали ферроцена. Запишите молекулярные орбитали циклопентадиенилтрикарбонилмарганца. Определите заселенности гибридных орбиталей на примере молекулы аммиака (точечная группа симметрии  $C_{3v}$ ). Как записываются волновые функции метода валентных связей? Рассмотрите расчеты методом валентных схем с помощью групп перестановок на примере молекул с группами  $S(2)$ ,  $S(4)$  и  $S(6)$ . Выполните факторизацию по симметрии детерминанта конфигурационного взаимодействия на примерах координационных соединений меди(II) симметрии  $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$  и  $D_{4h}$ .

**Тема 17. Вращательные и ядерные спиновые состояния. Вращательные волновые функции. Правила отбора. Интенсивность вращательных переходов. Связывание спинов ядер по Клебшу-Гордану. Неприводимые представления ядерных спиновых состояний и спектры ЯМР. Сверхтонкое расщепление в спектрах ЭПР.**

домашнее задание, примерные вопросы:

Запишите выражения для вращательных волновых функций и уровней энергии симметричного и асимметричного волчка. Проведите классификацию значений  $J$  и  $K$  по неприводимым представлениям для молекул симметрии  $T_d$ ,  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ . Сформулируйте правила отбора для микроволнового поглощения. Как с помощью теории симметрии можно определить статистические веса вращательных состояний и интенсивность вращательных переходов? Опишите связывание спинов ядер по Клебшу-Гордану на примере молекул хлорметана и фторметана. Выполните анализ неприводимых представлений ядерных спиновых состояний и спектров ЯМР с использованием групп перестановок и метода проекционных операторов на примере молекул метана и этилена. Выполните анализ сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР комплексов меди(II). Найдите неприводимые представления для всех протонных спиновых состояний молекулы аммиака. Установите, какая комбинация вращательных и колебательных состояний делает разрешенным электронный переход  $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$  в бензоле.

**Тема 18. Аспекты симметрии в механизмах химических реакций. Анализ симметрии. Правила отбора. Электроциклические реакции. Реакции циклоприсоединения. Реакции перегруппировки и элиминирования. Структурная жесткость, вибронные и ровибронные эффекты и их роль в химических реакциях.**

контрольная работа, примерные вопросы:

Что представляет собой группа химической реакции? Изложите энергетический подход к описанию реакций в терминах гамильтониана. Определите разрешенные и запрещенные реакции. Сформулируйте три правила отбора для запрещенных или несогласованных реакций, правила Вудворда-Хоффмана. Выполните анализ симметрии электроциклических реакций на примере изомеризации бутадиен - циклобутен. Проанализируйте симметрию реакций циклоприсоединения на примере димеризации этилена. Рассмотрите симметрию реакций перегруппировки на примере согласованного переноса двух связанных  $\sigma$ -групп. Выполните анализ симметрии реакций элиминирования с образованием радикалов на примере фотолиза и термолиза циклопентанона. Проанализируйте структурную жесткость, вибронные и ровибронные эффекты и их роль в химических реакциях. На основании анализа симметрии сделайте заключение о том, разрешена ли термически или фотохимически реакция превращения ацетилен в бензол. Контрольная работа

**Тема . Итоговая форма контроля**

Примерные вопросы к зачету:

## ПРИМЕРЫ БИЛЕТОВ

к контрольной работе

Билет 1

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $S_6$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $E \otimes E$  в точечной группе  $C_{3v}$ .

Билет 2

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $C_{3v}$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $E' \otimes E''$  в точечной группе  $D_{3h}$ .

Билет 3

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $C_{3h}$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $E \otimes E$  в точечной группе  $T_d$ .

Билет 4

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $D_4$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $E \otimes T_1$  в точечной группе  $T_d$ .

Билет 5

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $D_{2h}$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $E \otimes T_2$  в точечной группе  $T_d$ .

Билет 6

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $D_{2d}$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $T_1 \otimes T_1$  в точечной группе  $O$ .

Билет 7

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $T_d$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $T_2 \otimes T_2$  в точечной группе  $O$ .

Билет 8

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $O$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $T_1 \otimes T_2$  в точечной группе  $O$ .

Билет 9

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $O_h$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $\Delta \otimes \Delta$  в точечной группе  $C_{\infty v}$ .

Билет 10

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $I_h$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $\Pi_u \otimes \Pi_u$  в точечной группе  $D_{\infty h}$ .

Билет 11

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $D_{\infty h}$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $T_{1g} \otimes T_{1g}$  в точечной группе  $I_h$ .

Билет 12

1. Приведите все операции симметрии точечной группы  $Rh(3)$ .
2. Произведите редукцию произведения представлений  $Dg(1) \otimes Du(3)$  в точечной группе  $Rh(3)$ .

## БИЛЕТЫ

к зачету

Билет N 1

1. Элементы и операции точечной симметрии: инверсия, отражение в плоскости симметрии, собственное вращение вокруг оси симметрии.
2. Матрицы преобразований для операций симметрии. Отображения, изо- и гомоморфизм.

3. Выполнить отнесение поляризации электронных d-d переходов в спектрах монокристаллов комплексов меди(II) симметрии  $D_{4h}$  ( $D_{2d}$ ).

Билет N 2

1. Элементы и операции точечной симметрии: несобственное вращение, тождественное преобразование.
2. Представления групп. Неприводимые представления и их основные свойства. Таблицы характеров точечных групп  $C_2$  и  $C_3$ .
3. Записать матрицы, отвечающие генераторам точечной группы  $C_{3v}$ .

Билет N 3

1. Элементы симметрии точечных групп  $C_1$ ,  $C_S$ ,  $C_i$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ ,  $T$ ;  $O_h$ ,  $O$ ;  $I_h$ ,  $I$ . Особенности непрерывных точечных групп  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  и  $Rh(3)$ .
2. Таблица характеров точечной группы  $C_{2v}$ . Физический смысл неприводимых представлений на примере молекулы воды.
3. Произвести редукцию представления  $\Gamma$  в точечной группе  $C_{3v}$ :

$C_{3v} \quad E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_v$

$\Gamma \quad 4 \quad 1 \quad 0$

Билет N 4

1. Элементы симметрии точечных групп  $C_n$ ,  $S_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ;  $D_n$ ,  $D_{nh}$  и  $D_{nd}$ .
2. Способы систематического построения таблиц характеров на основе генераторов групп и произведения подгрупп. Обозначения представлений по Малликену.
3. Осуществить редукцию представления  $D_u(1)$  группы  $Rh(3)$  к  $C_{3v}$ .

Билет N 5

1. Определение типа симметрии и числа колебаний, активных в ИК- и КР-спектрах.
2. Редукция приводимых представлений. Формула разложения. Редукция произведения двукратно вырожденных неприводимых представлений.
3. Определить точечную группу симметрии комплексного иона  $Cr(DAB)_3^{3+}$  ( $DAB$  - 2,3-диаминобутан). Имеет ли он оптическую активность и дипольный момент?

Билет N 6

1. Критерий оптической активности. Оптическая активность комплексов.
2. Матрицы преобразований и неприводимые представления групп симметрии  $R(3)$  и  $Rh(3)$ . Произведения неприводимых представлений групп  $R(3)$  и  $Rh(3)$ , формула Клебша-Гордана.
3. Построить все бинарные произведения неприводимых представлений группы  $C_{4v}$ .

Билет N 7

1. Эквивалентные атомы. Стереохимически нежесткие структуры комплексов. Диастерео-топия и прохиральность.
2. Неприводимые представления и классификация термов. Классификация термов свободного атома.
3. Записать матрицы, отвечающие генераторам точечной группы  $D_3$ .

Билет N 8

1. Четыре основных свойства математической группы.
2. Расщепление одноэлектронных d-орбиталей в кристаллических полях различной симметрии. Принципы дополнительности конфигураций и инверсии уровней в октаэдрическом и тетраэдрическом полях. Понятие о корреляционных таблицах.
3. Выполнить редукцию произведения неприводимых представлений  $B_1 \otimes E_2 \otimes E_1$  в точечной группе  $D_6$  по данной таблице характеров.

Билет N 9

1. Таблица умножения для группы. Подгруппы, циклические и абелевы группы.
2. Межэлектронное отталкивание и спин-орбитальное взаимодействие при LS- и jj-связи. Атомные термы.

3. Осуществить редукцию представления  $Du(1)$  группы  $Rh(3)$  к  $C2v$ .

Билет N 10

1. Преобразование подобия (операция сопряжения). Классы сопряженных элементов.
2. Расщепление под действием спин-орбитального взаимодействия термов с целочисленными и полуцелыми значениями  $J$ . Двойные группы и двузначные представления.
3. Определить точечные группы симметрии планарного иона  $Ni(CN)_4^{2-}$  с прямыми связями  $Ni-C-N$  и изогнутыми связями  $Ni/C\backslash N$ .

Билет N 11

1. Генераторы группы. Прямые и полупрямые произведения групп.
2. Расщепление термов конфигурации  $d^2$  в слабом и сильном кристаллических полях симметрии  $O_h$ . Определение спиновой мультиплетности состояний методом снижения симметрии. Диаграммы Танабе-Сугано.
3. Определить точечные группы симметрии молекул *цис*- $PtCl_2Br_2$  и *транс*- $PtCl_2Br_2$ .

Билет N 12

1. Скалярное произведение векторов и матриц. Базисные векторы. Преобразование подобия для матриц.
2. Электронные спектры комплексов переходных  $d$ -металлов. Диаграммы Орбиталя для случаев  $D$ - и  $F$ -термов основного состояния в кристаллических полях симметрии  $O_h$  и  $T_d$ .
3. Построить таблицу характеров для точечной группы  $C_{3h}$  на основе данной таблицы характеров группы  $C_3$ .

Билет N 13

1. Неприводимые представления групп  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$  и термы линейных молекул в синглетном и триплетном состояниях.
2. Правила отбора для матричных элементов. Момент перехода. Источники интенсивности запрещенных переходов.
3. Построить таблицу характеров для точечной группы  $D_{4h}$  на основе данной таблицы характеров группы  $D_4$ .

Билет N 14

1. Симметрическая группа перестановок. Диаграммы Юнга.
2. Сайт-симметрия и симметрия  $MO$ .
3. Построить таблицу характеров для точечной группы  $D_{6h}$  на основе данной таблицы характеров группы  $D_6$ .

Билет N 15

1. Симметрические группы перестановок с инверсией (группы Лонге-Хиггинса).
2. Проекционные операторы и  $MO$  ЛКАО.
3. Определить тип симметрии и число колебаний, активных в ИК- и КР-спектрах, для комплекса  $[NiCl_4]^{2-}$  симметрии  $D_{4h}$ .

Билет N 16

1. Изодинамические операции. Супергруппа Шредингера.
2. Вращательные волновые функции. Правила отбора.
3. Найти неприводимые представления для всех спиновых состояний атомов фтора в молекуле  $BF_3$ .

Билет N 17

1. Правила Вудворда-Хоффмана.
2. Неприводимые представления ядерных спиновых состояний и спектры ЯМР.
3. Выполнить классификацию значений  $J$  и  $K$  по неприводимым представлениям для комплекса  $[FeBr_4]^-$  симметрии  $T_d$ .

Билет N 18

1. Теория симметрии в анализе конфигурационных взаимодействий.
2. Вибронные и ровибронные эффекты и их роль в химических реакциях.
3. Методом сайт-симметрии найти нормальные колебательные моды металл-лиганд для комплекса  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  симметрии  $T_d$ .

### 7.1. Основная литература:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. 7-е изд., стер. - М.: Высшая школа, 2009. - 743 с.
2. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Неорганическая химия. [Электронный ресурс] - 2-е изд. - Санкт-Петербург: Лань, 2009. - 528 с.  
Режим доступа: [http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=4032](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4032)

### 7.2. Дополнительная литература:

1. Аминов, Л. К. Теория симметрии (краткие конспекты лекций и задачи) : учебное пособие для магистрантов физ.факультета. Ч. 2 / Л.К.Аминов .? Казань, 2000 . - 82 с.
2. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости[Электронный ресурс]. - М.: Физматлит, 2010. - 384 с.  
Режим доступа:[http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_cid=25&pl1\\_id=2151](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=2151)

### 7.3. Интернет-ресурсы:

- . Сайт ?Аминов ? Теория симметрии? - <http://www.znaika.org/?q=teorija-simmetrii>  
Пособие ?Н.А. Поклонский. Точечные группы симметрии? - <http://www.kinetics.nsc.ru/chichinin/books/spectroscopy/Poklonskii03.pdf>  
Сайт ?Симметрия в природе? - <http://900igr.net/prezentatsii/geometrija/Simmetrija-v-prirode/024-Simmetrija-v-prirode.html>  
Сайт ?Симметрия геометрических фигур? - <http://graphics.distant.ru/nachgeom/05.html>  
Сайт ?Электронная библиотека учебных материалов по химии. П.М. Зоркий. Симметрия молекул и кристаллических структур? - <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/zorkii2/welcome.html>  
Симметрия - <http://www.znaika.org/?q=teorija-simmetrii>

## 8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)

Освоение дисциплины "Теория симметрии в координационной химии" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Мультимедийная аудитория, вместимостью более 60 человек. Мультимедийная аудитория состоит из интегрированных инженерных систем с единой системой управления, оснащенная современными средствами воспроизведения и визуализации любой видео и аудио информации, получения и передачи электронных документов. Типовая комплектация мультимедийной аудитории состоит из: мультимедийного проектора, автоматизированного проекционного экрана, акустической системы, а также интерактивной трибуны преподавателя, включающей тач-скрин монитор с диагональю не менее 22 дюймов, персональный компьютер (с техническими характеристиками не ниже Intel Core i3-2100, DDR3 4096Mb, 500Gb), конференц-микрофон, беспроводной микрофон, блок управления оборудованием, интерфейсы подключения: USB, audio, HDMI. Интерактивная трибуна преподавателя является ключевым элементом управления, объединяющим все устройства в единую систему, и служит полноценным рабочим местом преподавателя. Преподаватель имеет возможность легко управлять всей системой, не отходя от трибуны, что позволяет проводить лекции, практические занятия, презентации, вебинары, конференции и другие виды аудиторной нагрузки обучающихся в удобной и доступной для них форме с применением современных интерактивных средств обучения, в том числе с использованием в процессе обучения всех корпоративных ресурсов. Мультимедийная аудитория также оснащена широкополосным доступом в сеть интернет. Компьютерное оборудование имеет соответствующее лицензионное программное обеспечение.

Дисциплина обеспечена компьютерами, проекционной техникой, сканером, принтером, печатными изданиями и электронными копиями основных учебников, а также базами данных и Интернет-ресурсами.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и учебным планом по специальности: 020201.65 "Фундаментальная и прикладная химия" и специализации Неорганическая химия .

Автор(ы):

Штырлин В.Г. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Рецензент(ы):

Девятов Ф.В. \_\_\_\_\_

"\_\_" \_\_\_\_\_ 201\_\_ г.