

Лекция 2. Спектроскопия молекул, проекторы, молекулярные орбитали. Решётки

Описание: Используя сведения из теории групп, мы изучим нормальные колебания в молекулах, а также научимся получать молекулярные орбитали для некоторых молекул как линейные комбинации атомных.

5. Основы теории представлений конечных групп (продолжение)

Теорема 1. (лемма Шура) Пусть заданы два представления ρ, τ группы G в пространствах V_1, V_2 соответственно. Предположим, что $f: V_1 \rightarrow V_2$ – линейное отображение, такое что $f(\rho_g(v_1)) = \tau_g(f(v_1))$ для любых $g \in G$ и $v_1 \in V_1$.

Если ρ и τ неэквивалентны, то $f = 0$. Если $f \neq 0$, то $V_1 = V_2$ и существует такое число λ , что $f(v) = \lambda v$ для всех $v \in V_1$.

Доказательство. (набросок)

1. Пусть представления неэквивалентны и $f \neq 0$. Обозначим за W ядро f . Очевидно, что W инвариантно относительно ρ . Значит, $W = 0$. Аналогично $\text{Im } f$ – подпространство в V_2 , инвариантное относительно τ . Значит, f – эквивалентность, что невозможно.

2. Пусть $V_1 = V_2$. Тогда f имеет в V_1 собственный вектор с собственным значением λ . Собственное подпространство для оператора f с этим собственным значением λ является инвариантным относительно ρ . Пользуемся неприводимостью и получаем, что это подпространство совпадает с V_1 . \square

Следствие.

(1) Пусть заданы два неприводимых конечномерных комплексных представления ρ, τ группы G в пространствах V_1, V_2 соответственно и, предположим, что имеется линейное отображение $f: V_1 \rightarrow V_2$. Положим, $\Phi = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \tau_g f \rho_{g^{-1}}: V_1 \rightarrow V_2$. Тогда, если представления неэквивалентны, то $\Phi = 0$. Если же представления эквивалентны, то $\Phi(x) = \frac{\text{tr } f}{\dim V_1} x$ для любого $x \in V$.

(2) Пусть e и f – ортонормированный базис в пространстве V_1 и V_2 соответственно. Предположим, что заданы матрицы R_g и T_g для унитарных представлений ρ и τ в этих базисах. Если представления неэквивалентны, то

$$\sum_{g \in G} (R_g)_{ij} \overline{(T_g)_{kl}} = 0,$$

если же $V_1 = V_2$, то для любого набора индексов

$$\frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} (R_g)_{ij} \overline{(T_g)_{kl}} = \frac{\delta_{ik} \delta_{jl}}{\dim V_1}$$

Доказательство. (1) достаточно заметить, что $\text{tr } \Phi = \text{tr } f$, остальное следует из предыдущего предложения, если взять отображение f , у которого один элемент $f_{jr} = 1$ в матричном представлении, а остальные нулевые.

$$\frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \sum_{j,s} (R_g)_{ij} (f_{jr}) \overline{(T_g)_{sr}} = (\Phi)_{ij} \text{ (матричный элемент } \Phi).$$

(2) В силу унитарности $R_g^{-1} = {}^t \overline{R_g}$ \square

Характером представления ρ называется функция $\chi_\rho: G \rightarrow \mathbb{C}$, такая что $\chi_\rho(g) = \text{tr } \rho_g$. Ключевую роль в дальнейшем изложении играет следующая

Теорема 2. Пусть χ – характер некоторого неприводимого представления ρ . Тогда $(\chi, \chi) := \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \chi(g) \overline{\chi(g)} = 1$. Если же ρ и τ – два неприводимых неэквивалентных представления конечной группы G , то $(\chi_\rho, \chi_\tau) = 0$.

Для доказательства этой теоремы достаточно заметить, что $(\chi, \chi) = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} (\sum_s (R_g)_{ss}) (\sum_t \overline{(R_g)_{tt}}) = \sum_{s,t} \frac{1}{|G|} (R_g)_{ss} \overline{(R_g)_{tt}} = 1$.

Следствие. Пусть n_1, \dots, n_r – размерности всех неприводимых комплексных представлений конечной группы G . Тогда $n_1^2 + \dots + n_r^2 = |G|$.

Указание: Рассмотреть регулярное представление.

В частности, как легко заметить – из этого следует строение всех неприводимых представлений абелевых групп, эти представления оказываются одномерными.

Пример 3.

$C_{4v} (4mm)$			E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$D_2 (222)$			E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	A_1	1	1	1	1	
	R_z	A_2	1	1	1	-1	-1	xy	B_1	1	1	-1	-1	
$x^2 - y^2$		B_1	1	1	-1	1	-1	xz	B_2	1	-1	1	-1	
xy		B_2	1	1	-1	-1	1	yz	B_3	1	-1	-1	1	
(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	-2	0	0	0							

На самом деле, можно показать, что характеры всех неприводимых неэквивалентных представлений образуют базис пространства центральных функций. Из этого следует, число классов сопряжённых элементов равно числу неприводимых комплексных представлений группы G .

Возвращаясь к примеру выше, можно заключить, понять, как строить неприводимые представления группы диэдра:

Если на двумерном комплексном пространстве задано неприводимое представление группы диэдра D_n и e_1 – собственный вектор оператора поворота a , т.к. a имеет порядок n , то $ae_1 = \lambda e_1$, где λ – корень n -ой степени из 1. Легко заметить, что тогда матрицы поворота имеют вид $\begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} \end{pmatrix}$. Матрица оператора b имеет вид в таком случае $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$.

Одномерные представления строятся с помощью факторизации по коммутанту, в частности в случае чётного n их 4, нечётного – 2. Действительно, если n – нечётно, то классов сопряжённости $(n+3)/2$, а в случае чётного n таких классов $(n+6)/2$. Выше мы построили для нечётного $n = 2m + 1$ m двумерных представлений, а для $n = 2m$ $m - 1$ двумерных представлений. Плюс мы знаем число одномерных – теперь несложно убедиться, что число представлений действительно равно числу классов сопряжённых элементов.

5. Применения теории представлений: расщепление орбиталей, молекулярные орбитали, колебательная спектроскопия

Для начала рассмотрим ион металла, внешним (заполняемым в данный момент) электронным уровнем является $3d$, находящийся внутри кристаллической структуры определённой точечной симметрии. Энергетическое состояние такого элемента описывается гамильтонианом следующего вида:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Z^2}{r_{i\mu}} + \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_j \xi_{ij} l_i s_j + \gamma_{i\mu} j_i I_\mu \right\} + V_{\text{cryst}},$$

где первый член отвечает кинетической энергии, второй - кулоновскому взаимодействию между электронами и ядрами, третий - кулоновскому взаимодействию электронов иона с электронами кристалла, четвёртый отвечает спин-орбитальному взаимодействию электронов в ионе и пятый - гипертонкой структуре взаимодействия между электронами и ядром иона.

В зависимости от силы кристаллического поля, роль разных факторов выходит на первый план:

- а) в случае слабого поля главную роль играет спин-орбитальное взаимодействие, а кристаллический потенциал рассматривается как возмущение,
- б) в случае сильного поля в первую очередь основную роль играет потенциал кристаллического поля.

В дальнейшем мы будем рассматривать именно второй случай.

Свободный атом имеет полную шаровую симметрию: любое вращение вокруг любой оси - операция симметрии. В этом миникурсе бесконечные и непрерывные группы не будут рассматриваться, поэтому мы воспользуемся некоторыми результатами квантовой механики без доказательства. Так, известно, что сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (θ - полярный угол, ϕ - азимутальный угол) являются базисными функциями для группы всех вращений:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi},$$

где $P_l^m(x) = (1-x^2)^{1/2|m|} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$ - полином Лежандра, где $P_l(x)$ отвечают следующей производящей функции $1/\sqrt{1-2sx+x^2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)s^l$. Для сферических гармоник $Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m \overline{Y_{lm}(\theta, \phi)}$.

Для каждого l сферические гармоники задают нечётномерное представление группы вращений. В частности, для $l=2$ это представление пятимерно.

Факт. Если мы изменим ось квантования (полярную ось), то "новые" сферические гармоники $Y_{l'm'}(\theta', \phi')$ и "старые" $Y_{lm}(\theta, \phi)$ связаны линейным преобразованием базисных функций, если $l'=l$:

$$P_R Y_{l'm'}(\theta', \phi') = \sum_m (D_R^l)_{m'm} Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Выбор оси z произволен, в качестве таковой выберем ту ось, вокруг которой происходит вращение.

Тогда $P_\alpha Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi - \alpha) = e^{-im\alpha} Y_{lm}(\theta, \phi)$. Значит матрица этого оператора имеет диагональный вид, найдём её след:

$$\chi^l(\alpha) = \sum_{m=-l}^{m=+l} e^{-im\alpha} = e^{-il\alpha} \left[\frac{e^{-i(2l+1)\alpha} - 1}{e^{-i\alpha} - 1} \right] = \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \alpha \right]}{\sin \left[\left(\frac{1}{2} \right) \alpha \right]},$$

Теперь определим характеры, соответствующие другим элементам симметрии:

- центр инверсии:

$$P_i Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \pi - \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Значит, $\chi^l(i) = (-1)^l (2l+1)$.

- зеркально-поворотная ось:

$$\chi^l(S_n) = \chi^l(C_{n/2} \times i) = (-1)^l \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \alpha \right]}{\sin \left[\alpha/2 \right]}.$$

– плоскость симметрии:

$$\chi^l(\sigma) = \chi^l(C_2 \times i) = (-1)^l \cos(\pi l).$$

В случае октаэдрической симметрии получим (для $l = 2$):

$$\chi(\Gamma) \begin{matrix} e & 8C_3 & 3C_2 & 6C_2' & 6C_4 & i & 3iC_4^2 & 6iC_4 & 6iC_2' & 8iC_3 \\ \Gamma & 5 & -1 & 1 & 1 & -1 & 5 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{matrix}$$

Легко разложить это представление в сумму неприводимых для группы O_h : $\Gamma = T_{2g} + E_g$.

Тем самым, мы получаем трёхкратновырожденный уровень и двухкратновырожденный. Какой из них выше по энергии? На этот вопрос ответ данными методами мы получить не можем. Однако, легко заметить, что из закона сохранения энергии следует, что, если разницу в энергиях между этими уровнями обозначить за Δ , то уровень T_{2g} отличается по энергии от начального на $2/5\Delta$, а E_g на $-3/5\Delta$.

5. Применения теории представлений: расщепление орбиталей, молекулярные орбитали, колебательная спектроскопия

Рассмотрим молекулу химического соединения. Помимо различных физических свойств (температура плавления, кипения), определение которых с достаточной точностью не всегда легко, и которые не являются уникальной характеристикой данного соединения, существует ряд свойств, которые позволяют идентифицировать то или иное соединение.

Правила отбора. ИК- и КР- (Раман) спектроскопия.

Рассмотрим оператор перехода молекулы из одного квантового состояния в другое под действием электромагнитного излучения имеет вид:

$$\hat{F} = \sum e^{i \vec{k} \vec{r}} \hat{P} \cdot \vec{n},$$

где \vec{k} – волновой вектор электромагнитного излучения, \vec{n} – единичный вектор, перпендикулярный направлению распространения волны, т.е. параллельный электрическому полю, а $\hat{P} = -i \hbar \nabla_r$ – оператор импульса. Суммирование производится по всем атомам в молекуле.

Поскольку размер молекул достаточно мал, то можно считать, что $e^{i \vec{k} \vec{r}} = 1$, кроме того, если ψ_i, ψ_j – квантовые состояния, то $\left(\psi_j, \frac{\partial \psi_i}{\partial x} \right) = -\frac{m}{\hbar^2} (E_j - E_i) (\psi_j, x \psi_i)$ ¹.

Таким образом, правила отбора определяются представлениями вектора \vec{r} , которому пропорционален дипольный момент ($\mu = e \vec{r}$), на направление поля в электромагнитной волне. Т.е. для разрешённых переходов неприводимые компоненты представления должны быть неприводимыми представлениями сдвигов. Если переход разрешён не по всем координатам, то такой переход называется поляризованным. В некоторых случаях приближения $e^{i \vec{k} \vec{r}} = 1$ недостаточно, тогда экспоненциальный множитель разлагают в ряд. В этом случае получают элементы, соответствующие мультипольному приближению.

Помимо переходов в электрическом дипольном приближении могут происходить переходы под действием магнитной компоненты световой волны. В таком случае, первый ненулевой элемент содержит магнитный диполь $\frac{e}{2mc} \vec{r} \times \vec{p}$, такие переходы называются магнитными дипольными.

В общем случае, разрешённые электрические дипольных переходов (их интенсивность выше, чем у мультипольных и магнитных дипольных) определяются неприводимыми представлениями компонент вектора сдвига (x, y, z) и поворота (R_x, R_y, R_z) .

1. Это следует из сопряжённости операторов импульса и координаты в квантовой механике.

В дальнейшем речь будет идти о ИК- и КР-активных колебаниях. Для нелинейной молекулы, как легко заметить, может наблюдаться $3N - 6$ нормальных колебаний.

Базисные функции для представлений.

Пример 4. Рассмотрим точечную группу симметрии D_3 и определим базисные функции для них. Для этого напишем элементы симметрии в матричном виде:

$$R(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, R(C_2(1)) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, R(C_2(2)) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, R(C_2(3)) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Таким образом, как легко видеть, базисные функции, приведённые в таблице ниже преобразуются по соответствующим представлениям.

$D_3(32)$			E	$2C_3$	$3C'_2$
$x^2 + y^2, z^2$	R_z, z	A_1	1	1	1
		A_2	1	1	-1
$\left. \begin{matrix} (xz, yz) \\ (x^2 - y^2, xy) \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} (x, y) \\ (R_x, R_y) \end{matrix} \right\}$	E	2	-1	0

Базисные функции, обозначенные R_α отвечают угловому моменту вокруг оси α и имеют вид $R_\alpha = \beta p_\gamma - \gamma p_\beta$. Поэтому для многих групп (x, y, z) преобразуются не так, как (R_x, R_y, R_z) , поскольку последние преобразуются также как аксиальный вектор $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$.

Теперь мы спокойно можем определить ИК- и КР-активные колебания. Для этого надо разложить представление отвечающее $3N - 6$ нормальным колебаниям на неприводимые компоненты. Заметим, что представление, отвечающее всем возможным $3N$ колебаниям, является прямым произведением² представления размерности N , отвечающего всем возможным перестановкам атомов молекулы под действием элементов симметрии и трёхмерного представления, которое соответствует изменению радиального вектора (x, y, z) под действием точечной группы. Последнее получается в качестве прямой суммы тех представлений, для которых (x, y, z) являются базисными. Сделаем это на конкретных примерах:

Пример 5. Молекула воды (H_2O). Данная молекула, как мы уже обсуждали имеет точечную группу симметрии C_{2v} .

Таблица её характеров:

$C_{2v}(2mm)$			E	C_2	σ_v	σ'_v
x^2, y^2, z^2	z	A_1	1	1	1	1
xy	R_z	A_2	1	1	-1	-1
xz	R_y, x	B_1	1	-1	1	-1
yz	R_x, y	B_2	1	-1	-1	1

2. Подробнее об этом будет рассказано чуть ниже.

Несложно выписать трёхмерное (по числу атомов) представление соответствующее перестановкам атомов элементами симметрии данной молекулы, такой представление часто обозначается Γ_a (или $\Gamma_{a.s.}$)³. Характер данного представления следующий:

$$\begin{array}{cccccc} C_{2v} & e & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v & \\ \Gamma_a & 3 & 1 & 3 & 1 & \end{array}$$

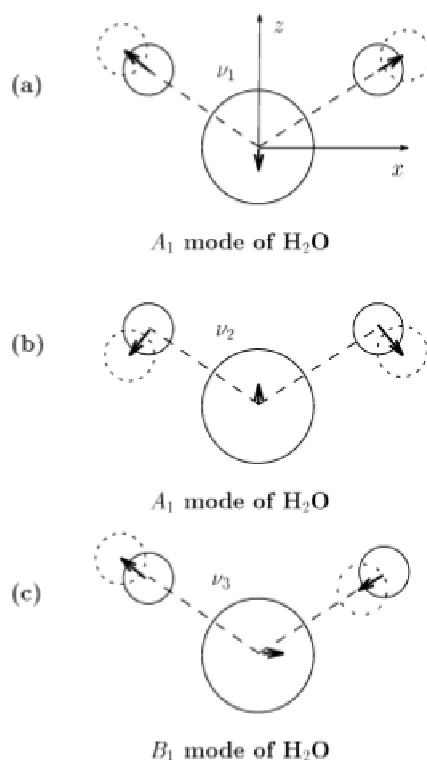
Это представление приводимо и раскладывается в $2A_1 + B_1$.

Представление, по которому преобразуются векторы (смотри таблицу характеров выше) имеет вид $A_1 + B_1 + B_2$.

Значит, представление, соответствующее нормальным колебаниям имеет вид:

$$\Gamma_a \otimes \Gamma_{\text{vec}} = (2A_1 + B_1) \otimes (A_1 + B_1 + B_2) - (A_1 + B_1 + B_2) - (A_2 + B_1 + B_2) = (3A_1 + 3B_1 + 2B_2 + A_2) - (A_1 + B_1 + B_2) - (A_2 + B_1 + B_2) = 2A_1 + B_1.$$

Теперь неплохо бы понять, как эти колебания устроены. Оказывается, так:



Чтобы получить сами колебания надо воспользоваться проекционным оператором – $P_{\Gamma_i}(\cdot) = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \chi_g R_g(\cdot)$. Такие операторы выделяют из представления Γ подпространство векторов атомных смещений, преобразующихся по представлению Γ_i . Эти операторы действительно являются проекторами в обычном понимании, т.е.

$$P_{\Gamma_i} P_{\Gamma_j} = P_{\Gamma_j} P_{\Gamma_i} = 0 \quad (i \neq j),$$

$$P_{\Gamma_i} P_{\Gamma_i} = P_{\Gamma_i}.$$

Таким образом для молекулы воды получаем три колебания (они все ИК- и Раман-активны).

³. a - atoms, a.s. - atomic sites.

Пример 6. Рассмотрим молекулу этилена (C_2H_4), точечная группа её симметрии – D_{2h} .

В случае этилена легко получить, что

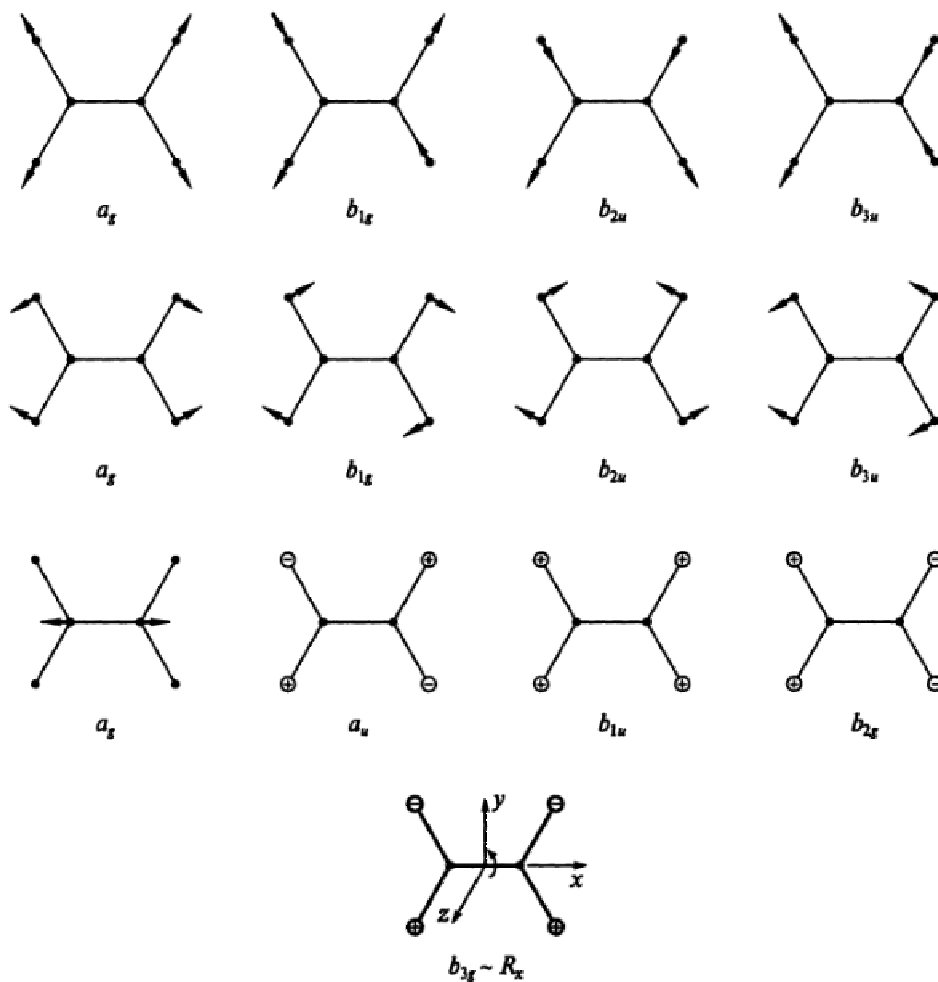
$$\begin{array}{cccccccc} D_{2h} & e & C_2^z & C_2^y & C_2^x & i & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \Gamma_a \otimes \Gamma_{\text{vec}} & 18 & 0 & 0 & -2 & 0 & 6 & 2 & 0 \end{array}$$

Вычитая, колебания отвечающее перемещению и вращению молекулы как целого имеем следующее представление:

$$\begin{array}{cccccccc} D_{2h} & e & C_2^z & C_2^y & C_2^x & i & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\ \Gamma & 12 & 2 & 2 & 0 & 0 & 6 & 2 & 0 \end{array},$$

раскладывая которое по неприводимым компонентам получим $\Gamma = 3a_g + 2b_{1g} + b_{2g} + a_u + b_{1u} + 2b_{2u} + 2b_{3u}$.

Соответствующие колебания имеют вид:



В общем случае, можно не выписывать представление Γ_{vec} , а смотреть, на каких элементах симметрии лежат различные атомы, а затем, используя таблицу ниже и учитывая число сохраняемых атомов выписывать представление всех колебаний.

E	C_2	C_3	C_4	C_6	i	σ	S_6	S_4	S_3
3	-1	0	1	2	-3	1	0	-1	-2

Выше шла речь о произведении представлений V и W – это представление, которое задаётся на тензорном произведении пространств $V \otimes W$ формулой

$$(\rho \otimes \tau)_g(v \otimes w) = \rho_g v \otimes \tau_g w,$$

для всех $g \in G, v \in V, w \in W$. Важным свойством этой конструкции, которым мы уже успели воспользоваться, является то, что характер произведения равен произведению характеров (для этого достаточно заметить, что матрица произведения разбивается на клетки, в каждой из которых стоит элемент $(R(\rho_g))_{ij} \cdot R(\tau_g)$).

Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО)

Если у нас есть молекула, то орбитали отдельных атомов взаимодействуют, давая химическую связь, при этом образуются новые орбитали, при этом орбитали разной симметрии не взаимодействуют. В этом разделе мы увидим, как с помощью теории представлений групп получать молекулярные орбитали в качестве линейной комбинации атомных. Молекулярные орбитали, образующиеся в результате взаимодействия атомных, обладают разной энергией. Так p_z двух атомов углерода в молекуле этилена дают двумерное представление, распадающиеся в сумму двух неприводимых одномерных - b_{1u} и b_{2g} .

При этом несложно заметить (например, воспользовавшись проекционным оператором), что

$$\psi(b_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2), \psi(b_{2g}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2),$$

где φ_i – атомные p_z – орбитали двух углеродов.

Пример 7. Рассмотрим молекулу бензола (D_{6h} симметрия).

Рассмотрим, как взаимодействуют p_z орбитали атомов углерода, с образованием новых молекулярных орбиталей, для этого в начале посмотрим, как преобразуются данные орбитали под действием элементов симметрии нашей точечной группы, а потом получившееся представление разложим на неприводимые компоненты.

Таблица характеров группы D_{6h} получается из таблицы характеров D_6 .

D_6 (622)			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C_2'$	$3C_2''$
$x^2 + y^2, z^2$	R_z, z	A_1	1	1	1	1	1	1
		A_2	1	1	1	1	-1	-1
		B_1	1	-1	1	-1	1	-1
		B_2	1	-1	1	-1	-1	1
(xz, yz)	$\left. \begin{array}{l} (x, y) \\ (R_x, R_y) \end{array} \right\}$	E_1	2	-2	-1	1	0	0
		E_2	2	2	-1	-1	0	0
$(x^2 - y^2, xy)$								

Подробнее о построении таблицы характеров для прямого произведения с циклической второго порядка говорилось на лекции.

Теперь, несложно записать, как выглядит таблица характеров для нашего представления Γ (совпадающего с $\Gamma_{a.s.}$):

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 D_{6h} & e & C_6^{1,2} & C_3^{1,2} & C_2 & 3C_2' & 3C_2'' & \sigma_h & 2S_6 & 2S_3 & i & 3\sigma_v & 3\sigma_d \\
 \Gamma & 6 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & -6 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0
 \end{array}$$

Тогда $\Gamma = A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}$. Теперь запишем соответствующие молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned}\psi(a_{2u}) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \dots + \varphi_6), \\ \psi_1(e_{1g}) &= \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5), \\ \psi_2(e_{1g}) &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1 - \varphi_2 - 2\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 + 2\varphi_6), \\ \psi_1(e_{2u}) &= \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5), \\ \psi_2(e_{2u}) &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 - 2\varphi_6), \\ \psi(b_{2g}) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - 2\varphi_6).\end{aligned}$$

Получить молекулярные орбитали можно следующим образом: подействуем проектором на заданную орбиталь φ_1 (можно и другую) и получим сумму орбиталей, меняющуюся по соответственному представлению, в случае двумерных представлений необходимо действовать оператором проекции на две разные орбитали – а затем симметризовать их:

$$\psi_{1,2}(e) = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_e(\varphi_1) \pm P_e(\varphi_2)).$$

Получающиеся молекулярные орбитали приведены на рисунке ниже:

