

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně
katedra teoretické a fyzikální chemie

Didaktika symetrie molekul

diplomová práce

duben 1999

Olga Ivaničová

Děkuji Doc. RNDr. Pavlu Kubáčkovi, CSc za rady a připomínky,
které mi pomohly při vypracování diplomového úkolu.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| 1. Úvod | 5 |
| 2. Operace a prvky symetrie | 6 |
| 2.1. Identita, operace identity | 7 |
| 2.2. Osy rotace, operace rotace | 7 |
| 2.3. Roviny symetrie, operace zrcadlení | 10 |
| 2.4. Střed symetrie, operace inverze | 12 |
| 2.5. Rotačně-reflexní osy, rotačně-reflexní operace (nevládní rotace) | 13 |
| 3. Základní pojmy a vztahy z teorie grup | 15 |
| 3.1. Skládání operací symetrie | 15 |
| 3.2. Grupy | 17 |
| 4. Bodové grupy symetrie | 20 |
| 4.1. Bodové grupy C_1 , C_i , C_s | 20 |
| 4.2. Bodové grupy C_n , C_{nv} , C_{nh} | 21 |
| 4.3. Bodové grupy D_n , D_{nh} , D_{nd} | 22 |
| 4.4. Kubické grupy | 24 |
| 4.5. Úplná rotační grupa | 24 |
| 5. Ireducibilní reprezentace | 26 |
| 5.1. Nedegenerované reprezentace | 26 |
| 5.2. Degenerované reprezentace | 29 |
| 6. Reducibilní reprezentace | 33 |
| 7. Některé bezprostřední důsledky symetrie | 36 |
| 7.1. Dipólový moment | 36 |
| 7.2. Chiralita | 37 |
| 7.3. Extrém energie při změně symetrie molekuly | 38 |
| 8. Aplikace na chemickou vazbu | 41 |
| 8.1. Konstrukce molekulových orbitalů | 41 |
| 8.2. Konstrukce interakčních diagramů | 44 |
| 9. Aplikace na molekulové vibrace | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 10. Dodatky 1 | 54 |
| 10.1. <i>Inverzní operace</i> | 54 |
| 10.2. <i>Třídy prvků grupy</i> | 56 |
| 10.3. <i>Schéma k určení bodové grupy symetrie</i> | 58 |
| 10.4. <i>Označení ireducibilních reprezentací bodových grup symetrie</i> | 59 |
| 10.5. <i>Tabulky charakterů nejdůležitějších bodových grup</i> | 60 |
| 10.6. <i>Příklady na redukci reducibilních reprezentací</i> | 66 |
| 10.7. <i>Jahn–Tellerův efekt</i> | 68 |
| 11. Dodatek 2 – Matice | 70 |
| 11.1. <i>Matice</i> | 70 |
| 11.2. <i>Násobení matic</i> | 71 |
| 11.3. <i>Maticové reprezentace</i> | 71 |
| 11.4. <i>Charaktery operací symetrie</i> | 75 |
| 12. Literatura | 77 |

1. ÚVOD

Tento učební text je určen pro studenty odborného i učitelského studia chemie a je úvodní částí do dalšího studia struktury molekul, kde se používá pojmů a označení symetrie molekul.

Text je psán ve dvou úrovních. První úroveň, která tvoří základní text, je obsahem druhé až deváté kapitoly. Druhá úroveň, která je určena náročnějším studentům, doplňuje základní text a je uvedena v dodatcích – kapitolách 10 a 11.

Druhá kapitola je věnována jednotlivým prvkům a operacím symetrie. V dodatku 10.1 k této kapitole je uveden pojem inverzní operace a některé obecné vztahy týkající se rotačně–reflexní operace.

Ve třetí kapitole jsou definovány základní pojmy a vztahy z teorie grup. První oddíl se zabývá skládáním operací symetrie jako binárních operací na množině všech operací symetrie dané molekuly. Druhý oddíl je již věnován samotným grupám. Na vyšší úrovni (v dodatku 10.2) jsou uvedeny pojmy: podgrupa, konjugované prvky a třídy prvků grupy.

Jednotlivé bodové grupy symetrie jsou popsány ve *čtvrté kapitole*. Pro účely tohoto textu jsem zvolila jednodušší a názornější způsob určení příslušnosti molekuly k bodové grupě symetrie, a to pomocí prvků symetrie dané molekuly.

V páté a šesté kapitole jsou zavedeny matematické prostředky popisu symetrie molekul (tj. pojem reprezentace – ireducibilní a reducibilní – a charakter) bez použití maticové algebry. Těmto kapitolám předchází výklad o maticové algebře, který tvoří samostatnou kapitolu uvedenou jako dodatek – 11. kapitola. Tento výklad je určen studentům, kterým matematika nečiní potíže. Pojem reprezentace a charakter jsou zde zavedeny (přesněji než v páté kapitole) pomocí matic.

Sedmá kapitola je věnována některým bezprostředním důsledkům plynoucím ze symetrie molekul. Jde o určení toho, má-li molekula dipólový moment a je-li opticky aktivní. Také je probrána skutečnost, že molekule při změně symetrie nutně přísluší extrém energie. V dodatku 10.7 je ve zkratce uveden –spíše jako zajímavost– Jahn–Tellerův efekt.

V osmé kapitole je stručně uvedeno využití poznatků ze symetrie molekul v teorii chemické vazby.

V deváté kapitole jsou uvedena pravidla, pomocí kterých lze na základě symetrie molekuly určit, jsou-li její vibrační přechody aktivní v IČ nebo Ramanově spektru.

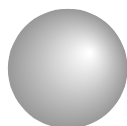
Celý učební text je doprovázen obrázky vytvořenými primárně ve formátu vektorové grafiky.

Tato diplomová práce je zpracována ve třech elektronických verzích: textovém editoru MS® Word 97, v Portable Document Format (PDF, Adobe Systems' Acrobat) a v hypertextovém formátu HTML. Všechny formy jsou dostupné na URL:

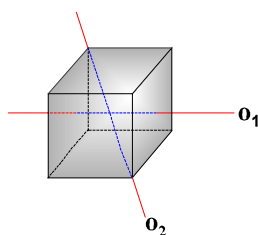
<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/olga/>

2. OPERACE A PRVKY SYMETRIE

Každý má určitě intuitivní představu o symetrii a dokáže určit, zda je nějaký objekt symetrický či asymetrický, nebo že má ve srovnání s jiným objektem vyšší nebo nižší symetrii. Například koule (obr. 2.1a) je symetričtější než krychle (obr. 2.1b),

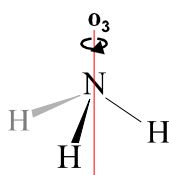


Obr. 2.1 a

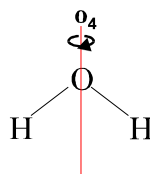


Obr. 2.1b

protože se její vzhled nezmění otočením okolo libovolného průměru o libovolný úhel. Vzhled krychle se nezmění při otáčení o 90° , 180° nebo 270° okolo některé osy \mathbf{o}_1 procházející středy protějších stran, nebo při otáčení o 120° nebo 240° okolo některé osy \mathbf{o}_2 procházející protějšími rohy. Stejně tak molekula amoniaku NH_3 je symetričtější než molekula vody H_2O , protože molekula NH_3 je převedena do ekvivalentní polohy otočením o 120° nebo 240° kolem osy \mathbf{o}_3 (obr. 2.2a) a molekula vody jen otočením o 180° kolem osy \mathbf{o}_4 (obr. 2.2b).



Obr. 2.2a



Obr. 2.2b

Operace, po jejímž provedení je objekt nerozlišitelný od původního objektu, se nazývá operace symetrie.

Rozlišujeme 5 operací symetrie:

1. otáčení (tzv. vlastní rotace)
2. zrcadlení (reflexe)
3. inverze
4. otáčení kolem osy složené se zrcadlením v rovině kolmé k ose otáčení (tzv. nevlastní rotace)
5. identita

Každé operaci symetrie přísluší nějaký **prvek symetrie**, vůči kterému se příslušná operace symetrie provádí: k inverzi je to bod (střed inverze), k vlastní rotaci přímka (osa rotace), k zrcadlení rovina (rovina zrcadlení), k nevlastní rotaci dvojice přímka a rovina na ní kolmá (osa rotačně-reflexní) a k identitě celý objekt.

Prvky symetrie uvedených operací (kromě nevlastní rotace) jsou množiny bodů, které při provedení příslušné operace nemění svoji polohu.

Operace symetrie, jim odpovídající prvky symetrie a jejich označení:

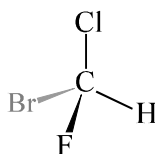
| Prvek symetrie | | Operace symetrie | |
|----------------|----------------------|------------------|--|
| E | celý objekt | E | identita |
| C_n | osa rotace | C_n | rotace (o úhel $2\pi/n$) |
| σ | rovina symetrie | σ | zrcadlení |
| i | střed symetrie | i | inverze |
| S_n | rotačně-reflexní osa | S_n | nevlastní rotace (složení rotace kolem osy rotace o úhel $2\pi/n$ a zrcadlení v rovině kolmé k této ose) |

Podívejme se na jednotlivé prvky a operace symetrie podrobněji:

2.1. Identita, operace identity

Identita se provede tak, že se nic neudělá, odpovídajícím prvkem symetrie je celý objekt. Protože všechny objekty jsou samy od sebe nerozlišitelné, když se s nimi nic neudělá, operace identity je operace symetrie všech objektů.

Molekuly, které nemají jinou operaci symetrie než E, se nazývají *asymetrické* (obr. 2.3)

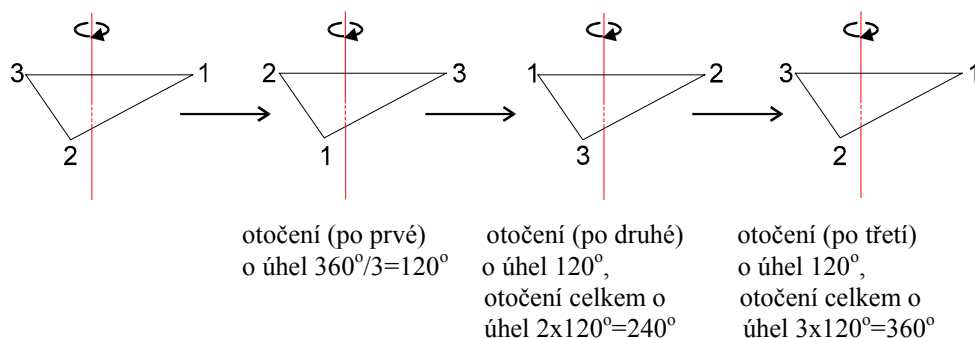


Obr. 2.3 Molekula $CHClBrF$

2.2. Osy rotace, operace rotace

Vezměme rovnostranný trojúhelník: při otáčení kolem osy rotace, která prochází středem trojúhelníku a je kolmá na jeho rovinu, přechází trojúhelník třikrát sám v sebe (obr. 2.4). Pro lepší názornost si vrcholy tohoto rovnostranného trojúhelníka očíslováme.

! úmluva: Pokud není řečeno jinak, provádí se rotace ve směru hodinových ručiček.!



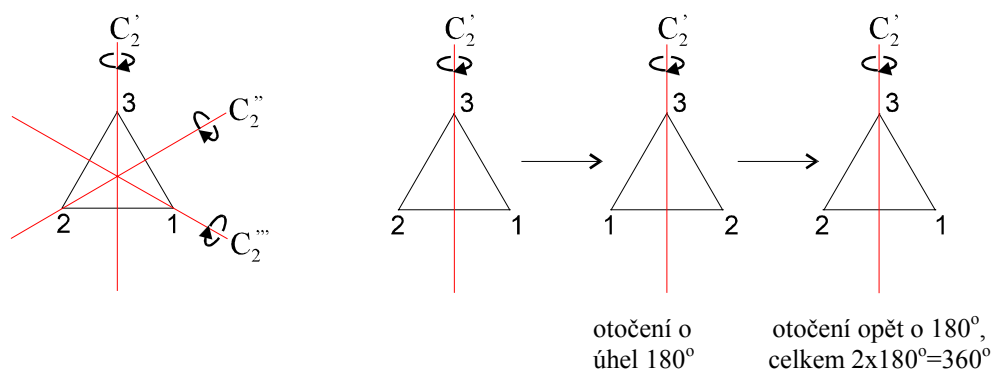
Obr. 2.4

Tato osa rotace se nazývá *trojčetná osa rotace* a označuje se C_3 . Index 3 znamená, že objekt se po trojí aplikaci operace rotace (o úhel 120°) dostane do výchozí polohy.

Obecně: přechází-li objekt, při otáčení kolem osy rotace o úhel $360^\circ/n$, n -krát sám v sebe, nazývá se tato osa **n -četná osa rotace** a značí se C_n .

Je zřejmé, že C_1 (tj. osa otočení o $360^\circ/1$) je totéž co E : $C_1 = E$.

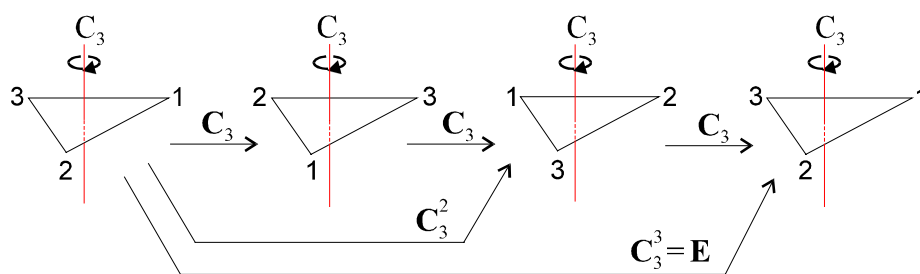
Tento trojúhelník má ještě další tři dvojčetné osy rotace (C_2', C_2'', C_2''') které procházejí jedním z vrcholů a středem protější strany (obr. 2.5).



Obr. 2.5

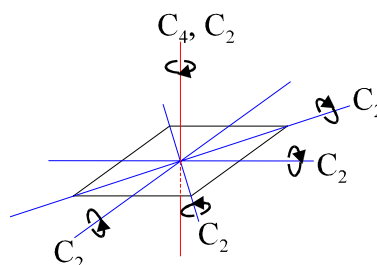
Operace rotace příslušné trojčetné rotační ose (C_3) se značí: C_3 otočení o 120° , C_3^2 otočení o 240° a C_3^3 otočení o 360° (obr. 2.6). Stejně tak pro osu C_2 se operace rotace značí: C_2 otočení o 180° a C_2^2 otočení o 360° . Otočením kolem osy C_3 (resp. C_2) o $3 \times 120^\circ$ tj. o 360° , což odpovídá operaci C_3^3 (resp. o $2 \times 180^\circ = 360^\circ = C_2^2$), se trojúhelník vrátil do své původní polohy. To znamená, že provedeme-li otočení kolem n -četné osy n -krát, vrátíme objekt do původní polohy, tj. operace C_n^n je totožná s operací identity E :

$$C_n^n = E.$$



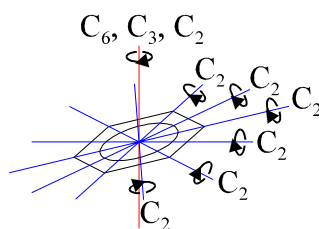
Obr. 2.6

Jako další příklad vezměme čtverec, který má jednu čtyřčetnou rotační osu kolmou na rovinu čtverce (a čtyři dvoučetné osy ležící v rovině čtverce). Provedeme-li operaci C_4^2 (tj. otočení $2 \times 90^\circ = 180^\circ$ kolem osy C_4), obdržíme stejný výsledek, jako kdybychom provedli operaci C_2 (tj. otočení o 180° kolem osy C_2). To znamená, že současně s osou C_4 existuje osa C_2 , která je s ní koincidentní (obr. 2.7).



Obr. 2.7

Ukažme ještě tuto situaci na molekule benzenu. Operace příslušné ose C_6 jsou C_6 , C_6^2 , C_6^3 , C_6^4 , C_6^5 a $C_6^6 = E$. Operace C_6^3 je ekvivalentní operaci C_2 , operace C_6^2 operaci C_3 a C_6^4 operaci C_3^2 . Tedy současně s osou C_6 existují i osy C_2 a C_3 , které jsou s ní koincidentní (obr. 2.8).

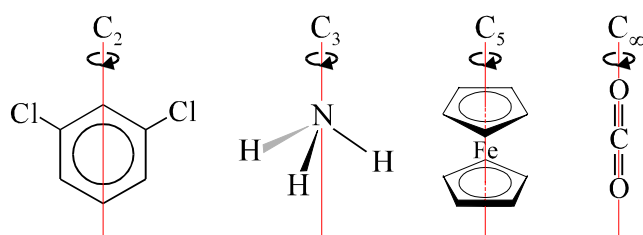


Obr. 2.8

Obecně můžeme říct, že $C_n^{n/f} = C_f$, kde n/f je celé číslo.

Má-li objekt více rotačních os, nazývá se osa s nejvyšší četností **hlavní osa**.

Na obrázku 2.9 jsou uvedeny příklady molekul s rotačními osami různé četnosti – NH_3 , benzen, ferocen a CO_2 (–nekonečněčetná osa rotace).

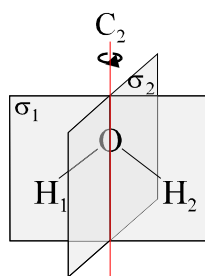


Obr. 2.9

2.3. Roviny symetrie, operace zrcadlení

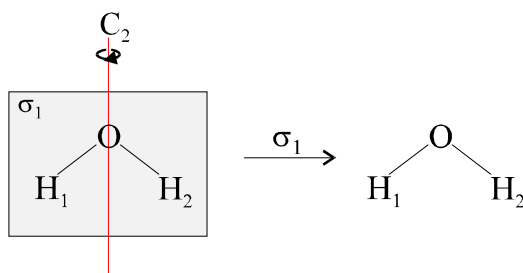
Zrcadlení v rovině symetrie je další z operací symetrie. Rovina zrcadlení se nazývá *rovina symetrie* (σ), jestliže je objekt po operaci *zrcadlení* (σ) v této rovině nerozlišitelný od původního objektu.

Molekula vody H_2O má dvě na sebe kolmé roviny symetrie, jedna leží v rovině molekuly (označíme ji σ_1), druhá je kolmá na rovinu molekuly (označíme ji σ_2), viz obr. 2.10 (pro názornost očísujeme vodíky).



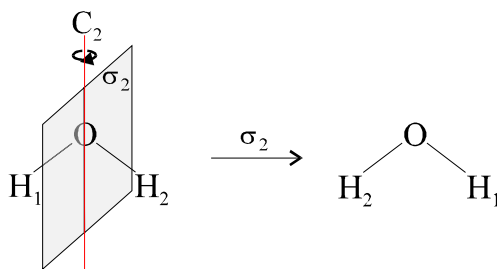
Obr. 2.10

Zrcadlením v rovině σ_1 (obr. 2.11) se H_1 zobrazí na H_1 , H_2 na H_2 a O na O .



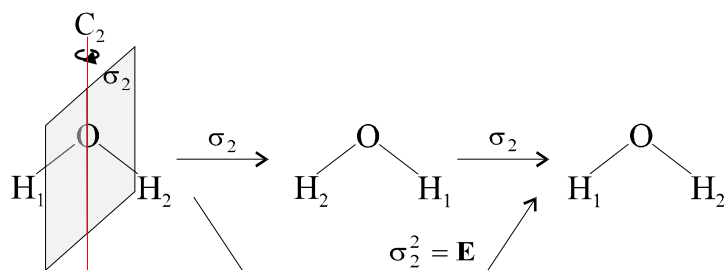
Obr. 2.11

Zrcadlením v rovině σ_2 (obr. 2.12) se H_1 zobrazí na H_2 , H_2 na H_1 a O na O .



Obr. 2.12

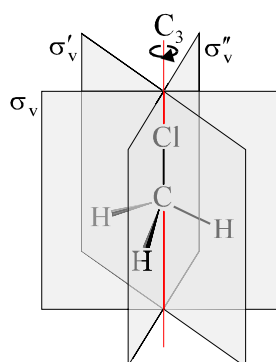
Je zřejmé, že každé rovině symetrie σ přísluší jediná operace zrcadlení σ . Provedeme-li dvakrát po sobě zrcadlení v rovině symetrie, dostaneme původní molekulu, tedy $\sigma^2 = \mathbf{E}$ (obr. 2.13).



Obr. 2.13

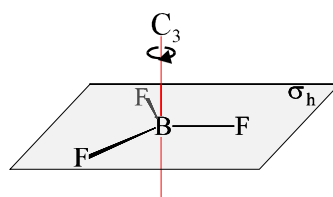
Typy rovin symetrie:

a). *Rovina symetrie, která obsahuje hlavní osu, se nazývá **vertikální rovina symetrie** a značí se σ_v . Např. molekula vody má dvě vertikální roviny symetrie (viz. obr. 2.10), molekula chloroformu má tři σ_v (viz. obr. 2.14).*



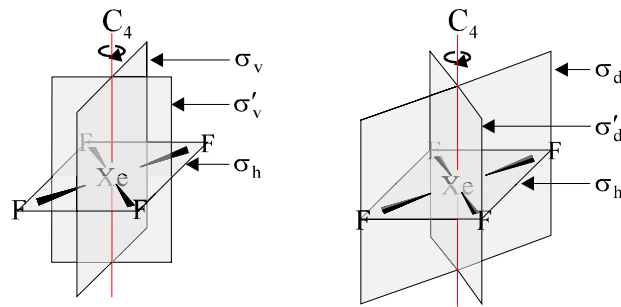
Obr. 2.14

b). *Rovina symetrie, která je kolmá na hlavní osu, se nazývá **horizontální rovina symetrie** a značí se σ_h . Např. molekula fluoridu boritého má (kromě tří σ_v) horizontální rovinu symetrie (obr. 2.15).*



Obr. 2.15

c). *Vertikální rovina symetrie, která půlí úhel mezi dvěma dvoučetnými osami kolmými na hlavní osu, se nazývá **dihedrální rovina symetrie** a značí se σ_d . Např. molekula XeF₄ má (kromě jiných prvků) dvě dihedrální roviny (obr. 2.16).*

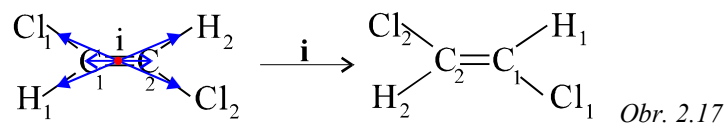


Obr. 2.16

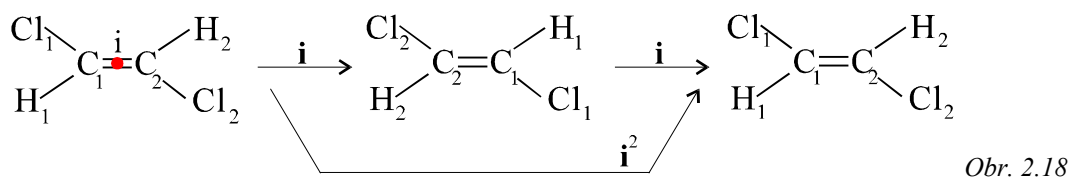
2.4. *Střed symetrie, operace inverze*

Operaci inverze si můžeme jednoduše představit takto: vezměme v prostoru libovolné dva body P a I. Bod I zvolíme za střed symetrie a bod P zobrazíme podle tohoto středu I. Obraz bodu P, označme ho P', bude ležet na přímce určené body P a I ve vzdálenosti od středu symetrie I rovné vzdálenosti bodů P a I. Tedy při *operaci inverze* se jednotlivé body objektu zobrazí přes *střed symetrie* na protější body objektu.

Např. molekula trans-1,2-dichlorethenu má střed symetrie, inverzí podle tohoto středu i se C₁ zobrazí na C₂, C₂ na C₁, H₁ na H₂, H₂ na H₁, Cl₁ na Cl₂ a Cl₂ na Cl₁ (obr. 2.17).



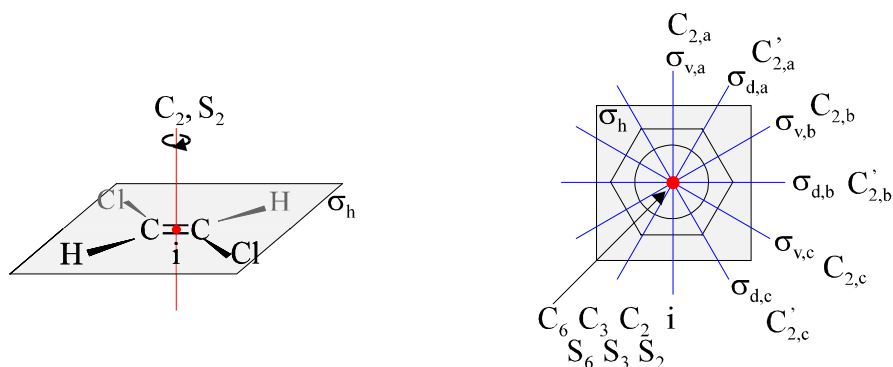
Provedeme-li dvakrát po sobě operaci inverze, dostaneme identitu, tj. $i^2 = E$ (obr. 2.18).



Má-li molekula střed symetrie, pak je tento střed symetrie společným bodem všech prvků symetrie.

Molekula trans-1,2-dichlorethen má tyto prvky symetrie: E, osu C₂, S₂^{*)}, σ_h a i (obr. 2.19a), benzen má: E, osu C₆, C₃, sedm os C₂, σ_h, tři σ_v, tři σ_d, i a S₆, S₃ (obr. 2.19b).

^{*)} S₂ značí rotačně-reflexní osu – viz následující oddíl 2.5.



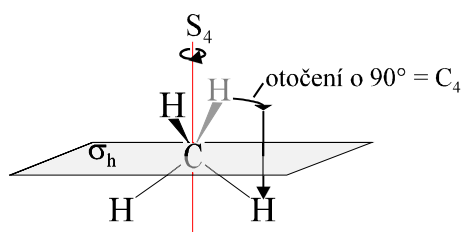
Obr. 2.19a

2.19b

2.5. Rotačně-reflexní osy, rotačně-reflexní operace (nevlastní rotace)

Operace symetrie složená z rotace kolem osy o úhel $360^\circ/n$ a zrcadlení v rovině kolmé k této ose, se nazývá *rotačně-reflexní operace* a značí se S_n .

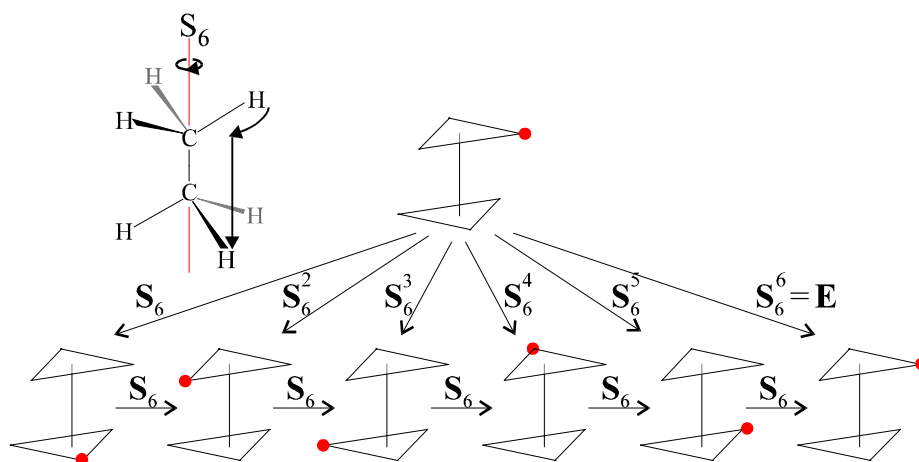
Mechanismus rotačně-reflexní operace je znázorněn na obrázku 2.20 na molekule methanu:



Obr. 2.20

U rotačně-reflexní operace nezáleží na pořadí, ve kterém provádíme dílčí operace. Stejný výsledek, jako ve výše uvedeném obrázku, obdržíme, když jako první provedeme zrcadlení a pak rotaci.

Molekula ethanu ve střídavé konformaci má rotačně-reflexní osu S_6 , pro lepší názornost si ji zobrazíme jako dva rovnostranné trojúhelníky nad sebou a jeden z vrcholů označíme tečkou viz.obr. 2.21:



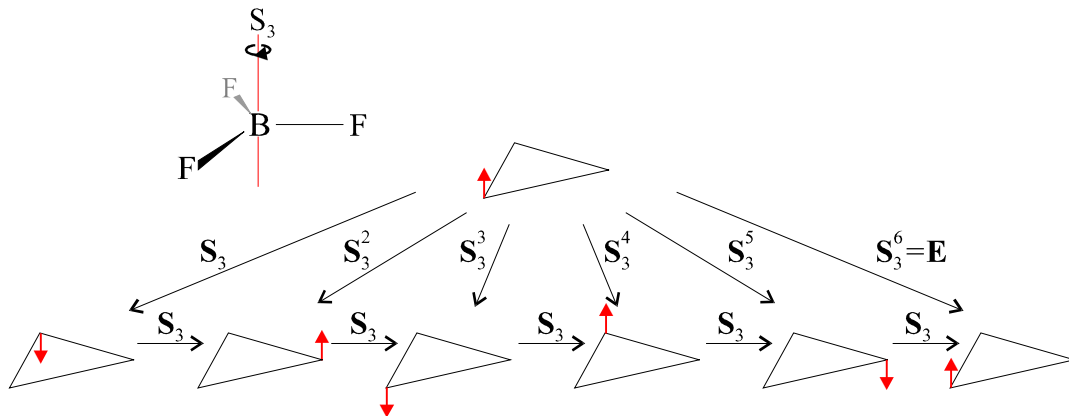
Obr. 2.21

Všimněte si, že:

- operace S_6^2 je totéž co C_3 , protože molekula je otočená o $2 \times 360^\circ / 6 = 120^\circ (= C_3)$ a dvakrát zrcadlená ($\sigma^2 = E$),
- operace S_6^3 je stejná jako i ,
- $S_6^4 = C_3^2$, protože se molekula otáčí o $4 \times 360^\circ / 6 = 240^\circ (= C_3^2)$ a čtyřikrát zrcadlí ($\sigma^4 = \sigma^2 = E$) a
- $S_6^6 = E$.

Jen operaci S_6 a S_6^5 nelze ztotožnit s žádnou jinou operací.

Molekula BF_3 má trojčetnou rotačně-reflexní osu (S_3), na obr. 2.22 jsou uvedeny jednotlivé operace S_3 , pro lepší názornost je molekula znázorněna jako rovnostranný trojúhelník a jeden z vrcholů označen šipkou:



Obr. 2.22

Všimněte si, že:

- operace $S_3^2 = C_3^2$, protože molekula je otočená o $2 \times 360^\circ / 3 = 240^\circ (= C_3^2)$ a dvakrát zrcadlená ($\sigma^2 = E$),
- $S_3^3 = \sigma$ (nikoli E), molekula se otáčí o $3 \times 360^\circ / 3 = 360^\circ (= E)$ a třikrát zrcadlí ($\sigma^3 = \sigma$),
- $S_3^4 = C_3$, molekula je otočená o $4 \times 360^\circ / 3 = 1 \times 360^\circ / 3 = 120^\circ (= C_3)$ a čtyřikrát zrcadlená ($\sigma^4 = E$)
- a $S_3^6 = E$, protože $6 \times 360^\circ / 6 = 360^\circ (= E)$ a $\sigma^6 = E$.

Operace S_3 a S_3^5 nelze ztotožnit s žádnou jinou operací.

Z výše uvedeného plyne, že se musí rozlišovat dva případy: pro n sudé (např. osa S_6) a pro n liché (např. osa S_3).

Pokud má čtenář zájem dozvědět se více o prvcích a operacích symetrie, v dodatku 10.1 jsou uvedeny *inverzní operace* k jednotlivým operacím symetrie a v poznámce na konci tohoto dodatku jsou uvedeny některé obecné vztahy týkající se rotačně-reflexní operace.

3. ZÁKLADNÍ POJMY A VZTAHY Z TEORIE GRUP

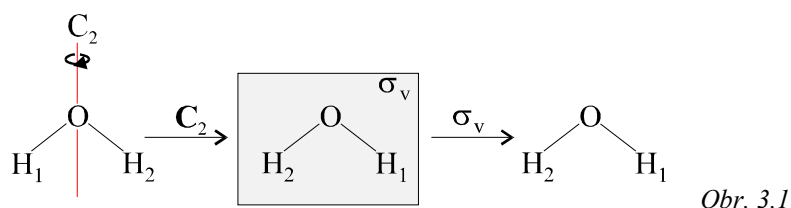
Naším cílem nebude hluboké zvládnutí abstraktní teorie grup. Pro popis molekulární symetrie vystačíme jen se základními pojmy a vztahy této matematické teorie.

Volně řečeno, *grupa* je skupina (množina) objektů, jejichž individuální vlastnosti jsou podmíněny navzájem: má-li objekt do grupy patřit, musí respektovat vlastnosti celku. Grupa je „těsným kolektivem“. Takže je často rozumnější, užitečnější hovořit o skupině (o grupě) jako o celku, než o jejich jednotlivých součástech. Nejzávažnější vlastností objektů v grupě, která je vzájemně poutá, je to, že „kombinováním“ (složením) dvou objektů grupy vzniká objekt, který patří opět do téže grupy. Jak to souvisí se symetrií? Jednoduše: všechny symetrické operace (např. otočení nebo zrcadlení), které můžeme se symetrickou molekulou provádět, tvoří grupu. To, co tyto operace navzájem poutá do grupy je skutečnost, že provedeme-li dvě operace po sobě („kombinujeme je“, složíme je), dostaneme výsledek dosažitelný také provedením *jediné* operace symetrie z té stejné grupy. Je proto užitečné začít tím, že si upřesníme naše dosavadní znalosti o *skládání operací symetrie* tak, abychom mohli využít jednoduché matematiky grup k posuzování chemických důsledků molekulové symetrie.

3.1. Skládání operací symetrie

Skládáním (nebo-li „násobením“) operací symetrie rozumíme jejich postupné provedení.

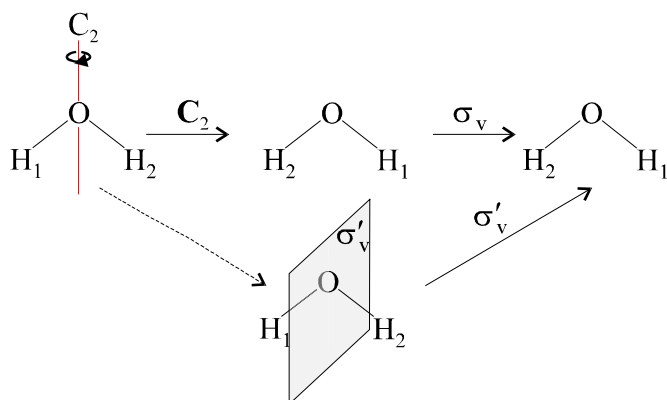
Například u molekuly vody, která má tyto operace symetrie: E , C_2 , σ_v a σ'_v , složení (násobení) operace C_2 s operací σ_v znamená, že molekula se otočí o 180° kolem osy C_2 a pak se zrcadlí v rovině σ_v (viz obr. 3.1).



Toto složení zapíšeme: $\sigma_v C_2$ a čteme: „operace zrcadlení σ_v následuje po operaci otočení C_2 “.

Výsledkem skládání operací symetrie molekuly je zase nějaká operace symetrie této molekuly.

V našem případě je výsledkem skládání σ'_v , píšeme: $\sigma_v C_2 = \sigma'_v$ (obr. 3.2).

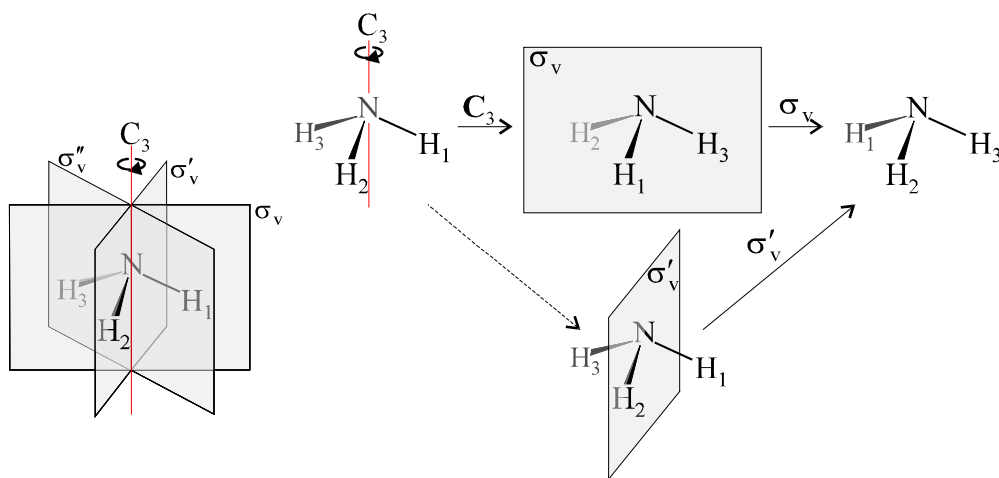


Obr. 3.2

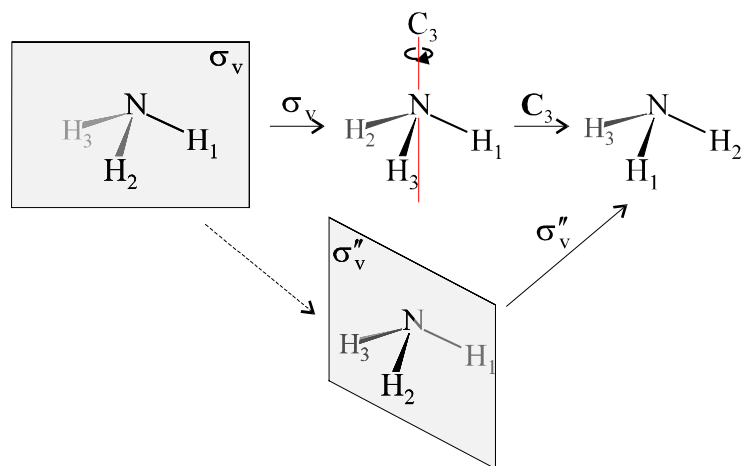
Výsledek skládání operací symetrie nemusí, ale může záviset na pořadí, ve kterém operace provádíme, tj. *skládání operací symetrie obecně není komutativní*.

Skládání operací symetrie molekuly vody je komutativní (tzn. nezáleží na pořadí, ve kterém tyto operace provádíme): $\sigma_v C_2 = C_2 \sigma_v = \sigma'_v$.

Pro molekulu amoniaku, která má tyto operace symetrie: E , C_3 , C_3^2 , σ_v , σ'_v a σ''_v , skládáním např. operace C_3 s operací σ_v dostaneme stejný výsledek, jako kdybychom provedli operaci σ'_v , tj. $\sigma_v C_3 = \sigma'_v$ (viz obr. 3.3). Obrátíme-li pořadí operací, výsledkem bude operace σ''_v , to znamená, že $C_3 \sigma_v = \sigma''_v$ a $\sigma_v C_3 \neq C_3 \sigma_v$ (viz obr. 3.4). Tedy skládání operací symetrie molekuly NH_3 není komutativní.



Obr. 3.3



Obr. 3.4

Výsledky skládání (násobení) každých dvou operací symetrie molekuly vody resp. amoniaku můžeme zapsat do tzv. multiplikační tabulky (tabulka 3.1 resp. 3.2).

Tabulka 3.1 multiplikační tabulka operací symetrie molekuly H_2O

| | E | C₂ | σ_v | σ'_v |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| E | E | C₂ | σ_v | σ'_v |
| C₂ | C₂ | E | σ'_v | σ_v |
| σ_v | σ_v | σ'_v | E | C₂ |
| σ'_v | σ'_v | σ_v | C₂ | E |

Tabulka 3.2 multiplikační tabulka operací symetrie molekuly NH_3

| | E | C₃ | C₃² | σ_v | σ'_v | σ''_v |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| E | E | C₃ | C₃² | σ_v | σ'_v | σ''_v |
| C₃ | C₃ | C₃² | E | σ''_v | σ_v | σ'_v |
| C₃² | C₃² | E | C₃ | σ'_v | σ''_v | σ_v |
| σ_v | σ_v | σ'_v | σ''_v | E | C₃ | C₃² |
| σ'_v | σ'_v | σ''_v | σ_v | C₃² | E | C₃ |
| σ''_v | σ''_v | σ_v | σ'_v | C₃ | C₃² | E |

3.2. Grupy

Grupou rozumíme množinu prvků (prvky mohou být předměty, pojmy, čísla apod.), mezi nimiž existují určité binární vztahy.

Uvažujme množinu prvků $\{A, B, C, \dots, K, L, \dots\}$, aby se o této množině mohlo říci, že je grupou, musí splňovat následující čtyři podmínky:

1. musí být definována *operace*, která libovolným dvěma prvkům množiny přiřadí prvek téže množiny.

Označme tuto operaci například \star „operace hvězdička“, pak můžeme psát:

$$A \star B = K.$$

2. pro danou operaci musí platit *asociativní zákon*.

To znamená, že pro libovolné tři prvky A, B, C množiny platí:

$$(A \star B) \star C = A \star (B \star C).$$

3. v grupě musí existovat takový prvek (značí se E), aby pro libovolný prvek A grupy platil vztah:

$$A \star E = E \star A = A.$$

Tento prvek E se nazývá *neutrální prvek* grupy.

4. ke každému prvku A grupy musí existovat jiný prvek A^{-1} téže grupy, pro který platí:

$$A \star A^{-1} = A^{-1} \star A = E.$$

Prvek A^{-1} se nazývá *inverzní prvek* prvku A v dané grupě.

Grupová operace obecně *není komutativní*. Platí-li v grupě pro každé dva prvky vztah: $A \star B = B \star A$, nazývá se grupa *komutativní (Abelova) grupa*.

Počet prvků grupy označuje **řád grupy** a značí se písmenem h . Grupa může být konečná i nekonečná. Pro konkrétnější představu uvedeme jednoduché příklady nekonečné i konečné grupy:

a). Tvoří množina všech celých čísel (\mathbf{Z}) s operací sečítání grupu?

To zjistíme ověřením čtyř podmínek definujících grupu:

1. Operace $+$ přiřazuje každým dvěma celým číslům celé číslo,

$$\text{např. } 5 + 4 = 9.$$

2. Sečteme-li první dvě čísla a pak k jejich součtu přičteme číslo třetí, dostaneme stejný výsledek, jako když k prvnímu číslu přičteme součet prvního a druhého čísla,

$$\text{např. } (1 + 2) + 3 = 1 + (2 + 3).$$

3. Neutrálním prvkem, pro operaci sečítání v množině všech celých čísel, je nula,

$$\text{např. } 5 + 0 = 0 + 5 = 5.$$

4. Inverzním prvkem ke kladnému číslu (při operaci sečítání) je číslo záporné a naopak,

$$\text{např. } 5 + (-5) = -5 + 5 = 0.$$

Všechny čtyři podmínky jsou splněny, tedy množina všech celých čísel s operací sečítání tvoří nekonečnou grupu. Navíc tato grupa je komutativní, protože sčítání je komutativní operace.

b). Bude také množina všech celých čísel s operací násobení tvořit grupu?

Podmínky 1. a 2. platí, neutrálním prvkem je jednička, ale inverzním prvkem k celému číslu při operaci násobení není celé číslo (např. k číslu 5 je inverzní $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{5} \times 5 = 5 \times \frac{1}{5} = 1$, ale $\frac{1}{5}$ není celé číslo). Tedy množina všech celých čísel s operací násobení netvoří grupu.

c). Příkladem konečné grupy je množina komplexních čísel $\{1, -1, i, -i\}$, která tvoří konečnou grupu 4. řádu s operací násobení komplexních čísel.

Pozn.: $i = \sqrt{-1}$.

d). Nyní ukážeme, že množina všech operací symetrie nějaké molekuly s operací skládání (viz. oddíl 3.1) tvoří grupu. Jako příklad vezměme opět molekulu vody, která má tyto operace symetrie: \mathbf{E} , \mathbf{C}_2 , σ_v a σ'_v .

1. podmínka je splněna (viz. oddíl 3.1 a multiplikační tabulka 3.1).

Platnost 2. podmínky je zřejmá, když opět použijeme multiplikační tabulku 3.1:

$$\text{např.: } (\mathbf{E}\mathbf{C}_2)\sigma_v = \mathbf{E}(\mathbf{C}_2\sigma_v)$$

$$\text{levá strana: } \mathbf{E}\mathbf{C}_2 = \mathbf{C}_2, \mathbf{C}_2\sigma_v = \sigma'_v$$

$$\text{pravá strana: } \mathbf{C}_2\sigma_v = \sigma'_v, \mathbf{E}\sigma'_v = \sigma'_v$$

3. podmínka: neutrálním prvkem je samozřejmě operace identity **E**.

Pozn.: Operace identity **E**, i když se zdála být zbytečná, se zavádí právě kvůli této podmínce v definici grupy.

4. podmínka: každá operace symetrie má svoji inverzní operaci (značí se indexem - 1) –viz. dodatek 10.1. K operaci C_2 je inverzní operace C_2^{-1} , což znamená provedení této operace, ale v opačném směru, tj. proti směru hodinových ručiček.

$$EE^{-1} = E^{-1}E = E,$$

$$C_2C_2^{-1} = C_2^{-1}C_2 = E,$$

$$\sigma_v\sigma_v^{-1} = \sigma_v^{-1}\sigma_v = E,$$

$$\sigma'_v\sigma'^{-1}_v = \sigma'^{-1}_v\sigma'_v = E.$$

Všechny čtyři podmínky jsou splněny a množina všech operací symetrie vody s operací skládání tedy tvoří konečnou grupu 4. řádu.

V dodatku 10.2 jsou uvedeny další pojmy a vztahy z teorie grup (podgrupa grupy, konjugované prvky grupy, třídy prvků grupy). Rozdělení prvků (operací symetrie dané molekuly) grupy do *tříd* čtenář uplatní ve výkladu o tabulkách charakterů v kapitole 5.

4. BODOVÉ GRUPY SYMETRIE

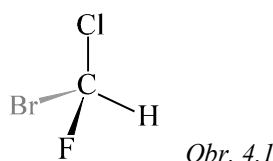
Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.: množina všech operací symetrie dané molekuly s operací skládání tvoří grupu. Tyto grupy se nazývají bodové grupy, protože při aplikaci libovolné operace grupy zůstává beze změny alespoň jeden bod prostoru.

Příslušnost molekuly k bodové grupě určíme snadno podle prvků symetrie této molekuly, ale je třeba mít na paměti, že grupu tvoří operace symetrie nikoliv prvky symetrie molekuly.

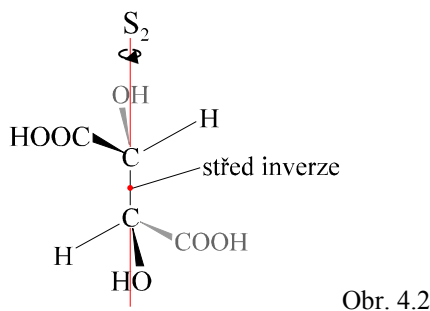
Pro označení jednotlivých bodových grup použijeme nejčastěji užívanou Schönfliesovu symboliku.

4.1. Bodové grupy C_1 , C_i , C_s

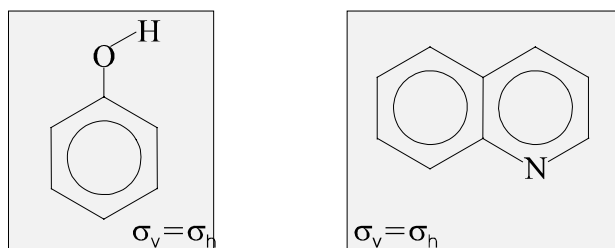
Do bodové grupy C_1 patří *asymetrické molekuly*, které mají jediný prvek symetrie: $C_1 = E$. Asymetrická je např. molekula CHFCIBr na obr. 4.1.



Do bodové grupy C_i náleží molekuly, které mají prvky symetrie: E a střed symetrie i . Protože operace $i = S_2$, můžeme grupu C_i značit také S_2 . Jako příklad uvedeme kyselinu mezovinnou (obr. 4.2).



Molekuly, které patří do bodové grupy C_s , mají identitu a rovinu zrcadlení. V tomto případě nelze rozlišit, zda jde o horizontální nebo vertikální rovinu symetrie, to znamená, že $\sigma_h = \sigma_v$ (viz obr. 4.3) a grupu C_s můžeme značit i C_{1v} nebo C_{1h} .

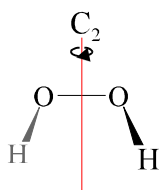


Obr. 4.3 molekula fenolu a chinolinu

4.2. Bodové grupy C_n , C_{nv} , C_{nh}

Molekuly patří do bodové grupy C_n , jestliže mají pouze identitu a n -četnou osu rotace.

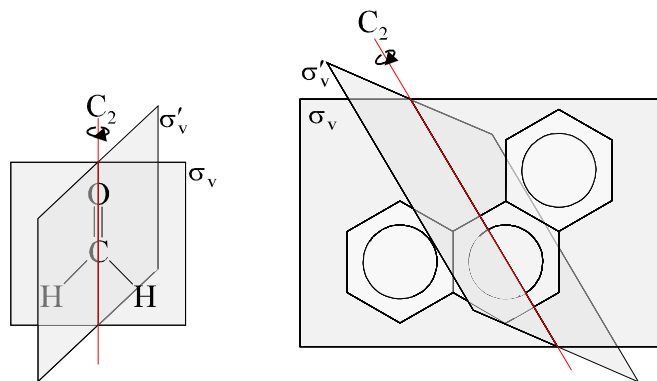
Například molekula peroxidu vodíku H_2O_2 (obr. 4.4), má symetrii bodové grupy C_2 . Připomínáme, že $C_1 = E$ viz 4.1.



Obr. 4.4

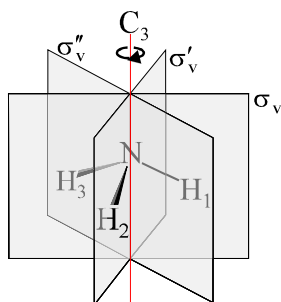
Molekula, která má n -četnou hlavní osu a n vertikálních rovin symetrie, náleží do bodové grupy C_{nv} . (Připomínáme, že $C_{Iv} = C_{Ih} = C_s$ viz 4.1.)

Například molekula vody, formaldehydu nebo fenanthrenu (obr. 4.5) má prvky symetrie: E , osu C_2 a dvě roviny σ_v , patří tedy do bodové grupy C_{2v} .



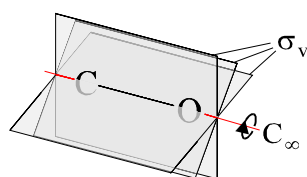
Obr. 4.5

Molekula amoniaku nebo chloroformu má E , osu C_3 a tři σ_v (obr. 4.6), takže patří do bodové grupy C_{3v} . Do bodové grupy C_{4v} náleží například $XeOF_4$.



Obr. 4.6

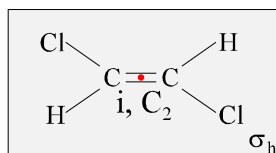
Molekuly nebo ionty, jako je HCl, CO nebo SCN^- , mají nekonečně-četnou osu rotace a také nekonečně mnoho vertikálních rovin symetrie (obr. 4.7), tvoří tedy nekonečnou bodovou grupu C_∞ , (tato grupa se také někdy nazývá grupa symetrie kužele).



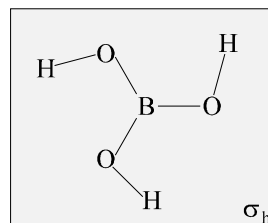
Obr. 4.7

Do bodové grupy C_{nh} náleží molekuly, které mají n -četnou hlavní osu a horizontální rovinu symetrie σ_h . Je-li n sudé, má molekula také střed symetrie.

Příkladem je molekula trans 1,2-dichlorethenu (obr. 4.8), která patří do bodové grupy C_{2h} . Do bodové grupy C_{3h} patří například kyselina orthoboritá (obr. 4.9).



Obr. 4.8



Obr. 4.9

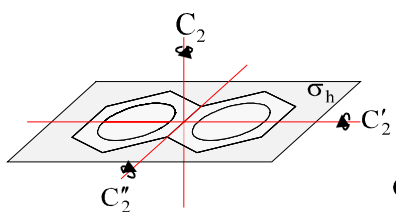
4.3. Bodové grupy D_n , D_{nh} , D_{nd}

Molekula, která má n -četnou hlavní osu a n dvoučetných os na ni kolmých, náleží do bodové grupy D_n .

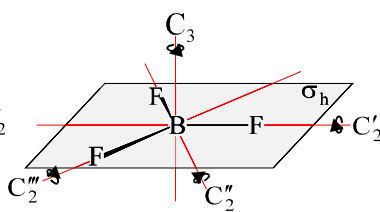
Molekuly patřící do bodové grupy D_1 mají dva prvky symetrie. E a C_2 , proto grupa D_1 je ekvivalentní bodové grupě C_2 , tj. $D_1 = C_2$.

Molekuly, které mají hlavní osu C_n ($n > 1$), n os C_2 kolmých na C_n , (n vertikálních rovin symetrie, v nichž leží osy C_2) a horizontální rovinu symetrie σ_h , patří do bodové grupy D_{nh} . Je-li n sudé, molekula má střed symetrie.

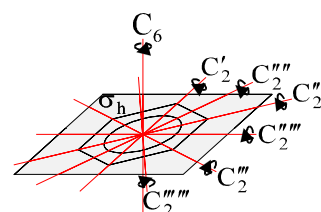
Příkladem molekuly patřící do bodové grupy D_{2h} je naftalen (obr. 4.10). Planární molekula BF_3 náleží do bodové grupy D_{3h} (obr. 4.11). Nejznámějším příkladem molekuly se symetrií D_{6h} je benzen (obr. 4.12).



Obr. 4.10

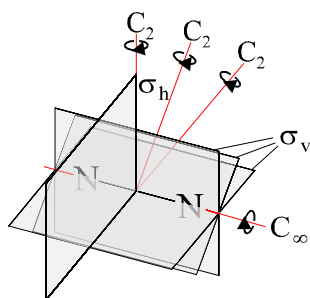


Obr. 4.11



Obr. 4.12

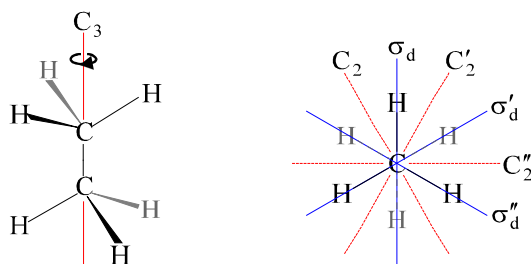
Molekuly, které mají hlavní osu C_∞ nekonečně mnoho os C_2 kolmých na C_∞ a rovinu σ_h , přísluší bodové grupě $D_{\infty h}$, takovými molekulami jsou např. O_2 , CO_2 , acetylen ($HCCH$) nebo N_2 uvedený na obr. 4.13, (tato grupa se také někdy nazývá grupa symetrie válce).



Obr. 4.13

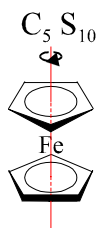
Molekuly příslušející bodové grupě D_{nd} mají n dvoučetných os kolmých k hlavní ose C_n a n dihedrálních rovin symetrie σ_d , které půlí úhly mezi dvoučetnými osami. Je-li n liché mají molekuly i střed symetrie.

Příkladem molekuly náležící grupě D_{3d} je molekula ethanu ve střídavé konformaci (obr. 4.14), která má prvky symetrie E , C_3 , $3C_2$, $3\sigma_d$, S_6 a i .

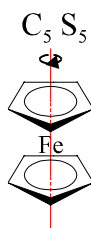


Obr. 4.14

Ferocen ve střídavé konformaci (obr. 4.15a) má 5-četnou hlavní osu, pět os C_2 kolmých na osu C_5 , pět σ_d (obsahují diagonálu sousedních C_2) a patří tedy do bodové grupy D_{5d} . Ovšem ferocen v zákrytové konformaci (obr. 4.15b) přísluší bodové grupě D_{5h} , protože má hlavní osu C_5 , pět os C_2 kolmých na C_5 , pět σ_v (každá obsahuje jednu osu C_2) a rovinu σ_h .



Obr. 4.15a

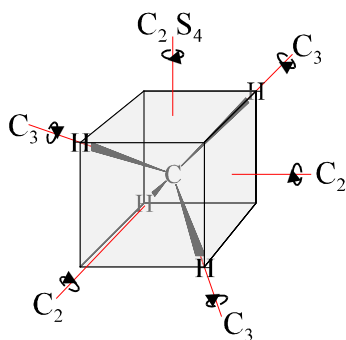


Obr. 4.15b

4.4. Kubické grupy

Molekuly, které mají více než jednu osu s četností větší jako dva, náleží do kubických grup. Tyto bodové grupy se rozdělují na tetraedrické grupy T , T_d a T_h , oktaedrické grupy O , O_h a ikosaedrické grupy I_h .

Molekuly patřící do bodové grupy T_d mají čtyři osy C_3 , tři osy C_2 a šest diagonálních rovin symetrie σ_d . Bodová grupa T_d je grupou pravidelného čtyřstěnu, patří sem například CH_4 (obr. 4.16), CCl_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{CoI}_4]^{2-}$.

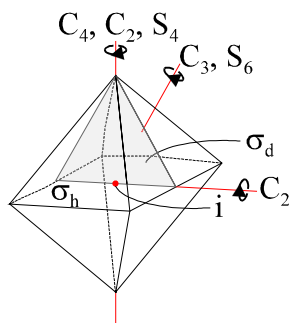


Obr. 4.16

Čtyři osy C_3 jsou tělesovými úhlopříčkami krychle, tři osy C_2 jsou přímky spojující středy protilehlých stěn krychle. Roviny σ_d procházejí všemi dvojicemi diagonálně protilehlých vrcholů krychle

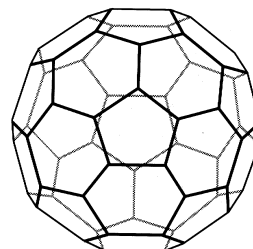
Molekuly nebo ionty s oktaedrickou strukturou (obr. 4.17) přísluší bodové grupě O_h . Jako příklad uvedeme SF_6 , $[\text{SiF}_6]^{2-}$, IO_6^{5-} , $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Molekuly nebo ionty s ikosaedrickou strukturou náleží bodové grupě I_h . Sem patří například některé borany, elementární bor B_{12} (krystalová struktura α -romboedrická) nebo na obr. 4.18 uvedený buckminsterfullerén C_{60} .



Obr. 4.17

Některé typické prvky symetrie pravidelného oktaedru



Obr. 4.18

4.5. Úplná rotační grupa

Úplná rotační grupa R_h je bodová grupa kulové symetrie. Tato grupa se skládá z nekonečně mnoha os rotací se všemi možnými hodnotami čísla n , které prochází středem inverze a z nekonečně mnoha rovin symetrie procházejících středem inverze.

Nejdůležitější bodové grupy symetrie jsou shrnuty v tabulce 4.1

Tabulka 4.1 *Nejdůležitější bodové grupy symetrie*

| Bodová grupa molekuly | Prvky symetrie nebo tvar molekuly |
|-----------------------|---|
| C_1 | E |
| C_i | i |
| C_s | σ |
| C_n | C_n |
| C_{nv} | $C_n + n\sigma_v$ |
| C_{nh} | $C_n + \sigma_h$ |
| D_n | $C_n + nC_2$ (kolmých na C_n) |
| D_{nh} | $C_n + nC_2$ (kolmých na C_n) + $n\sigma_v + \sigma_h$ |
| D_{nd} | $C_n + nC_2$ (kolmých na C_n) + $n\sigma_d$ |
| T_d | tetraedr |
| O_h | oktaedr nebo krychle |
| R_h | koule |

V dodatku 10.3 je uvedeno schéma k určení bodové grupy symetrie.

5. IREDUCIBILNÍ REPREZENTACE

Této kapitole předchází výklad o *maticové reprezentaci operací symetrie*. Studenti, kterým matematika nečiní potíže, si jej mohou přečíst v kapitole 11.

5.1. Nedegenerované reprezentace

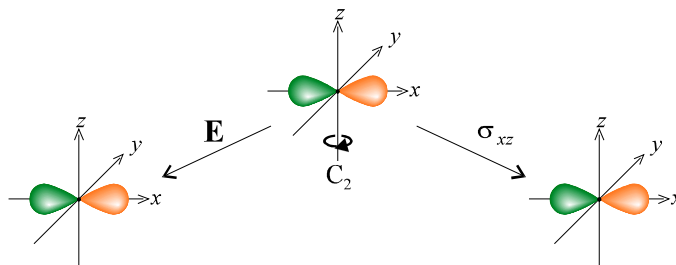
Pojmy ireducibilní a nedegenerovaná reprezentace budou vysvětleny v průběhu výkladu.

V této kapitole se naučíme popisovat symetrii molekul pomocí čísel reprezentujících operace symetrie. Tato čísla reprezentující operace symetrie se nazývají **charaktery** a značí se řeckým písmenem χ (chí).

Pro následující výklad zvolíme kartézskou souřadnou soustavu tak, že hlavní osa symetrie bude totožná s osou z . Dále uvažujme působení operací symetrie grupy C_{2v} na orbitály typu p :

Působením operace **E** a σ_{xz} se orbital p_x nezmění – viz obr. 5.1. Proto operace **E** a σ_{xz} v bázi orbitalu p_x budou reprezentovány číslem 1¹⁾, což se dá algebraicky vyjádřit:

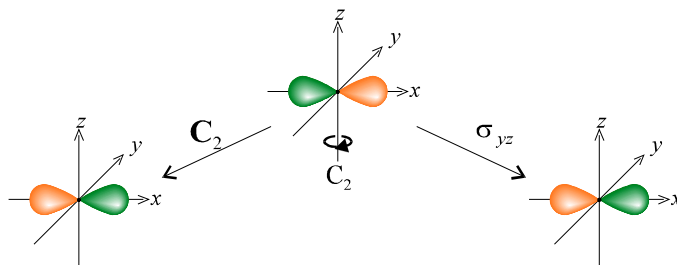
$$E p_x = 1 \times p_x \quad \text{a} \quad \sigma_{xz} p_x = 1 \times p_x, \quad \text{tj. } \chi(E) = 1 \quad \text{a} \quad \chi(\sigma_{xz}) = 1.$$



Obr. 5.1

Operace C_2 a σ_{yz} mění znaménko orbitalu p_x na opačné – viz obr. 5.2. Operace **E** a σ_{yz} v bázi p_x budou reprezentovány číslem -1 , příslušný algebraický zápis je:

$$C_2 p_x = -1 \times p_x \quad \text{a} \quad \sigma_{yz} p_x = -1 \times p_x, \quad \text{tj. } \chi(C_2) = -1 \quad \text{a} \quad \chi(\sigma_{yz}) = -1.$$



Obr. 5.2

¹⁾ V maticovém vyjádření (dodatek 11.3 a 11.4) se jedná o triviální matici (1) v bázi p_x , charakterem příslušné operace je tedy číslo 1.

V tabulce 5.1 jsou shrnuty charaktery operací symetrie grupy C_{2v} v bázi p_x :

Tabulka 5.1 Charaktery operací symetrie grupy C_{2v} v bázi p_x

| C_{2v} | E | C₂ | σ_{xz} | σ_{yz} |
|----------------------|----------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| B₁ | 1 | -1 | 1 | -1 |

Tato čtveřice čísel (charakterů) určuje, jak se orbital p_x transformuje působením všech operací symetrie grupy C_{2v} a nazývá se **ireducibilní reprezentace grupy C_{2v} v bázi orbitalu p_x** (značí se symbolem $B_1^{2)}$.

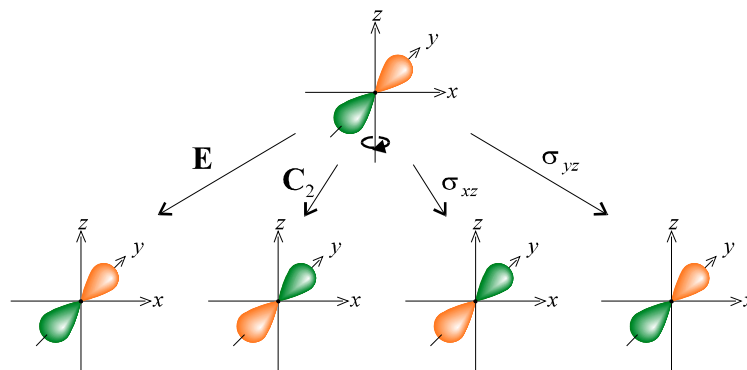
Jestliže tato čtveřice čísel reprezentuje operace symetrie grupy C_{2v} , musí také reprezentovat skládání těchto operací. Podle oddílu 3.1 (věnovanému skládání operací) v grupě C_{2v} platí: $C_2\sigma_{xz} = \sigma_{yz}$, $\sigma_{yz}\sigma_{yz} = E$ apod. Toto skládání („násobení“) operací symetrie odpovídá násobení čísel (charakterů) reprezentujících příslušné operace symetrie:

$$C_2\sigma_{xz} = \sigma_{yz} \Leftrightarrow -1 \times 1 = -1$$

$$\sigma_{yz}\sigma_{yz} = E \Leftrightarrow -1 \times (-1) = 1 \text{ atd.}$$

Operací **E** a **σ_{xz}** se znaménko orbitalu p_x nezměnilo, proto říkáme, že orbital p_x je *symetrický* vzhledem k **E** a **σ_{xz}** v grupě C_{2v} . Operace **C_2** a **σ_{yz}** mění znaménko orbitalu p_x , říkáme tedy, že je *antisymetrický* vzhledem k **C_2** a **σ_{yz}** v grupě C_{2v} .

Dále budeme uvažovat působení operací symetrie grupy C_{2v} na orbital p_y – viz obr. 5.3.



Obr. 5.3

$$\begin{aligned} E p_y &= p_y & \chi(E) &= 1 \\ C_2 p_y &= -p_y & \chi(C_2) &= -1 \\ \sigma_{xz} p_y &= -p_y & \chi(\sigma_{xz}) &= -1 \\ \sigma_{yz} p_y &= p_y & \chi(\sigma_{yz}) &= 1 \end{aligned}$$

Orbital p_y tedy patří do ireducibilní reprezentace B_2 uvedené v tabulce 5.2:

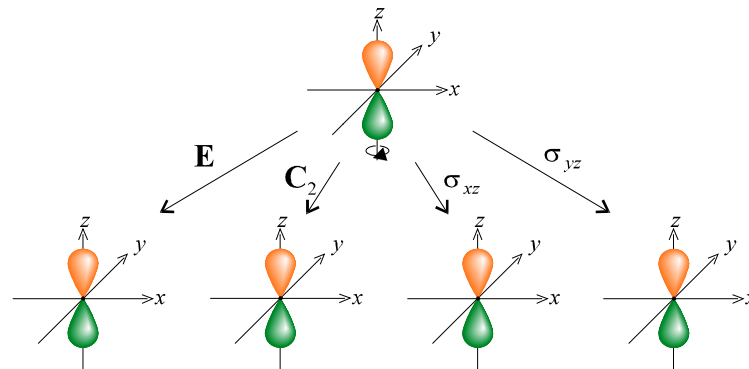
Tabulka 5.2 Ireducibilní reprezentace grupy C_{2v} v bázi p_y

| C_{2v} | E | C₂ | σ_{xz} | σ_{yz} |
|----------|----------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|----------|----------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|

²⁾ Pravidla pro značení ireducibilních reprezentací jsou uvedena v dodatku 10.4.

| | | | | |
|-------|---|----|----|---|
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 |
|-------|---|----|----|---|

Na obrázku 5.4 jsou znázorněny transformace orbitalu p_z působením operací symetrie grupy C_{2v} :



Obr. 5.4

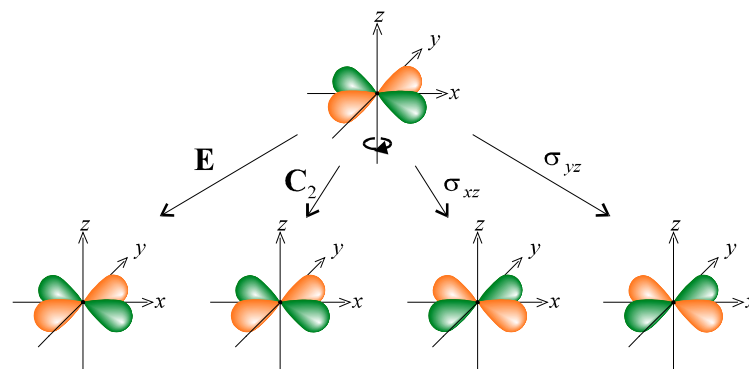
$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}p_z &= p_z & \chi(\mathbf{E}) &= 1 \\
 \mathbf{C}_2p_z &= p_z & \chi(\mathbf{C}_2) &= 1 \\
 \sigma_{xz}p_z &= p_z & \chi(\sigma_{xz}) &= 1 \\
 \sigma_{yz}p_z &= p_z & \chi(\sigma_{yz}) &= 1
 \end{aligned}$$

Orbital p_z se nemění působením žádné operace symetrie grupy C_{2v} , je tedy v grupě C_{2v} **úplně symetrický**. Ireducibilní reprezentace A_1 , do které orbital p_z patří, se nazývá **úplně symetrická**. (Kulově symetrický orbital s je také úplně symetrický a patří do úplně symetrické ireducibilní reprezentace v každé bodové grupě symetrie.)

 Tabulka 5.3 Ireducibilní reprezentace grupy C_{2v} v bázi p_z

| C_{2v} | \mathbf{E} | \mathbf{C}_2 | σ_{xz} | σ_{yz} |
|----------|--------------|----------------|---------------|---------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Nyní uvažujme působení operací symetrie grupy C_{2v} na orbital d_{xy} – viz obr. 5.5:



Obr. 5.5

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}d_{xy} &= d_{xy} & \chi(\mathbf{E}) &= 1 \\
 \mathbf{C}_2d_{xy} &= d_{xy} & \chi(\mathbf{C}_2) &= 1 \\
 \sigma_{xz}d_{xy} &= -d_{xy} & \chi(\sigma_{xz}) &= -1 \\
 \sigma_{yz}d_{xy} &= -d_{xy} & \chi(\sigma_{yz}) &= -1
 \end{aligned}$$

Tedy orbital d_{xy} přísluší ireducibilní reprezentaci A_2 uvedené v tabulce 5.4:

Tabulka 5.4 Ireducibilní reprezentace grupy C_{2v} v bázi d_{xy}

| C_{2v} | E | C_2 | σ_z | σ_y |
|----------|---|-------|------------|------------|
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 |

Všechny čtyři ireducibilní reprezentace (A_1 , A_2 , B_1 a B_2) jsou uvedeny v tabulce 5.5:

Tabulka 5.5 Tabulka charakterů grupy C_{2v}

| C_{2v} | E | C_2 | σ_z | σ_y | | |
|----------|---|-------|------------|------------|-----|---------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | x^2, y^2, z^2 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | | xy \mathbf{R}_z |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x | xz \mathbf{R}_y |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y | yz \mathbf{R}_x |

Tabulka 5.5 se nazývá **tabulka charakterů grupy C_{2v}** a obsahuje všechny existující ireducibilní reprezentace grupy.

V posledním sloupci tabulky 5.5 jsou uvedeny báze příslušných ireducibilních reprezentací. Jsou to orbitály p a d , u kterých se zapisují pouze indexy, protože například souřadnice x se transformuje stejně jako orbital p_x , podobně funkce xy se transformuje stejně jako orbital d_{xy} . Dále jsou zde uvedeny rotace \mathbf{R}_x , \mathbf{R}_y a \mathbf{R}_z kolem os x , y a z (viz kapitola 9). Některé speciální tabulky mohou obsahovat i funkce příslušející f orbitalům, polarizabilitu apod.

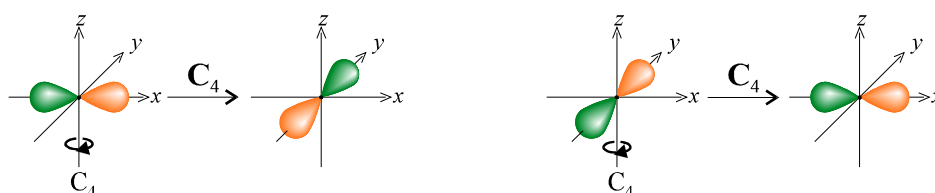
Tabulky charakterů nejdůležitějších bodových grup jsou uvedeny v dodatku 10.5.

První sloupec tabulky 5.5 obsahuje označení ireducibilních reprezentací. Pravidla pro značení ireducibilních reprezentací jsou uvedena v dodatku 10.4.

5.2. Degenerované reprezentace

Pojem degenerované reprezentace (tím i nedegenerované reprezentace) si vysvětlíme na příkladě transformací atomových orbitalů p_x a p_y působením operací symetrie grupy C_{4v} .

Při operaci C_4 (tj. rotaci o 90° kolem osy z) se orbital p_x transformuje na orbital $-p_y$ a orbital p_y na p_x – viz obr. 5.6:



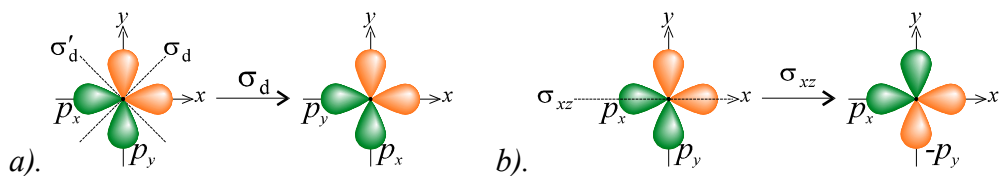
Obr. 5.6

Po operaci symetrie je molekula nerozlišitelná od původní molekuly, tzn., že se nesmí měnit ani její energie. Tedy *jsou-li dva orbitaly operací symetrie vzájemně zaměňovány, musí mít stejnou energii, tj. jsou degenerované a tvoří (společně) bázi jedné degenerované ireducibilní reprezentace příslušné grupy.*

Charaktery tvořící tuto degenerovanou reprezentaci zjistíme tak, že si napíšeme matice reprezentující operace grupy C_{4v} v bázi (p_x, p_y) a určíme součet diagonálních elementů –viz kapitola 11, nebo využijeme následujícího tvrzení:

(5.1) *Transformuje-li se více orbitalů současně, pak charakterem rozumíme součet charakterů odpovídajících jednotlivým orbitalům, které po transformaci zůstávají na původním místě, nebo mění jen své znaménko.*

Po operaci E zůstávají oba orbitaly na svém místě, charakter tedy je 2. Při operaci C_4 se transformuje orbital p_x na orbital $-p_y$ a orbital p_y na p_x (viz obr. 5.6), proto je charakter nulový. Zrcadlením v rovině σ_d se p_x transformuje na p_y a naopak (obr. 5.7a), tedy $\chi(\sigma_d) = 0$. Po operaci σ_{xz} zůstává orbital p_x na svém místě a orbital p_y změní znaménko (obr. 5.7b), tj. $\chi(\sigma_{xz}) = 1 + (-1) = 0$. Podobně se určí charaktery zbývajících operací.



Obr. 5.7a, b

V tabulce 5.6 jsou uvedeny charaktery všech operací symetrie grupy C_{4v} v bázi (p_x, p_y) :

Tabulka 5.6 Degenerovaná ireducibilní reprezentace grupy C_{4v} v bázi (p_x, p_y)

| C_{4v} | E | C_4 | C_4^3 | $C_4^2 = C_2$ | σ_{xz} | σ_{yz} | σ_{yz} | σ'_d |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|-------------|
| E | 2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{K_1}$ | $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{K_2}$ | $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{K_3}$ | $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{K_4}$ | $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{K_5}$ | | | |

Podle dodatku 10.2 operace C_4 a C_4^3 patří do téže třídy (v tabulce 5.6 označené K_2), stejně tak σ_{xz} a σ_{yz} patří do jedné třídy (K_4) a do další třídy (K_5) patří σ_d a σ'_d , operace E a C_2 tvoří samostatné třídy (označené K_1 a K_3). Jelikož *všechny operace patřící do téže třídy mají stejný charakter*, lze zapsat tabulku 5.6 stručněji (počet prvků třídy K_i se píše v horní řádce před operací symetrie) –viz tabulka 5.7:

Tabulka 5.7 Degenerovaná ireducibilní reprezentace grupy C_{4v} v bázi (p_x, p_y)

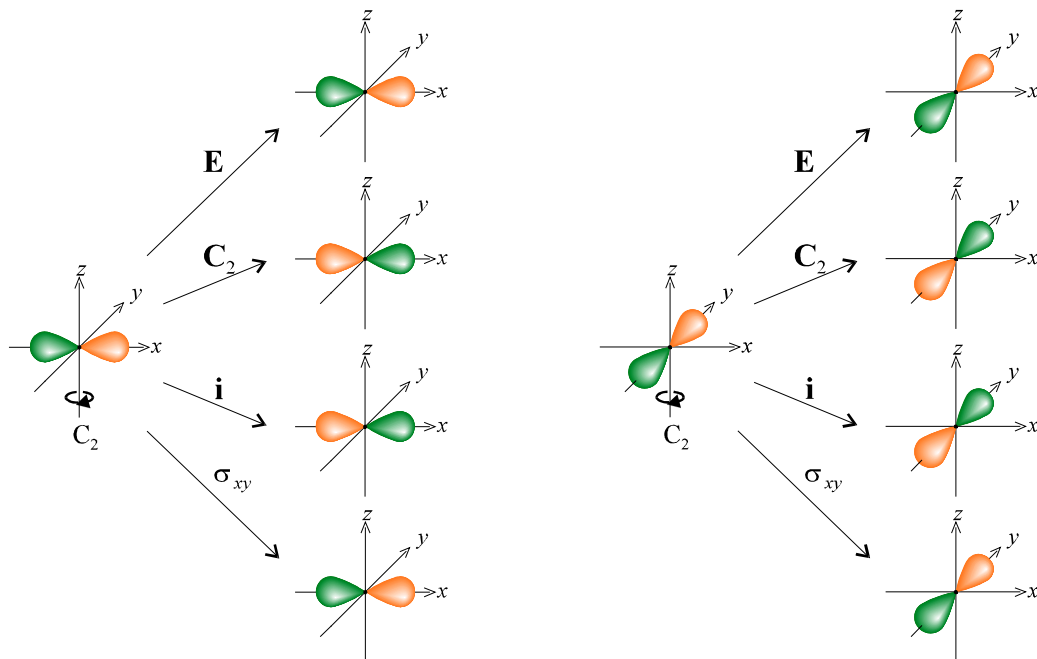
| C_{4v} | E | $2C_4$ | C_2 | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|----------|---|--------|-------|-------------|-------------|------------------|
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(x,y), (xz,yz)$ |

Působením operací symetrie grupy C_{4v} se orbitaly p_x a p_y vzájemně zaměňují (jsou degenerované), a proto tvoří bázi *degenerované ireducibilní reprezentace*. Tato reprezentace je **dvourozměrná** a značí se písmenem E. Orbitaly tvořící bázi dvourozměrné reprezentace se v tabulce charakterů zapisují do závorky tj. (x,y) . Podobně jako orbitaly p_x a p_y jsou v této symetrii degenerované orbitaly d_{xz} a d_{yz} (tj. (xz,yz)).

Zaměňují-li se tři orbitaly, jako je tomu například v grupě T_d a O_h , jedná se o **třírozměrnou** degenerovanou ireducibilní reprezentaci, která se značí písmenem T. (Ikosaedrická grupa, k níž přísluší Buckminsterfulleren C_{60} , má i pětirozměrné reprezentace).

V grupě C_{2v} se orbitaly p_x a p_y působením operací nezaměňují tj. tvoří báze různých ireducibilních reprezentací (značených A nebo B), tyto ireducibilní reprezentace jsou tedy *nedegenerované* neboli **jednorozměrné**.

Obrázek 5.8 znázorňuje transformace orbitalů p_x a p_y v grupě C_{2h} :



Obr. 5.8

$$\begin{aligned} E p_x &= p_x \\ C_2 p_x &= -p_x \\ i p_x &= -p_x \\ \sigma_{xy} p_x &= p_x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E p_y &= p_y \\ C_2 p_y &= -p_y \\ i p_y &= -p_y \\ \sigma_{xy} p_y &= p_y \end{aligned}$$

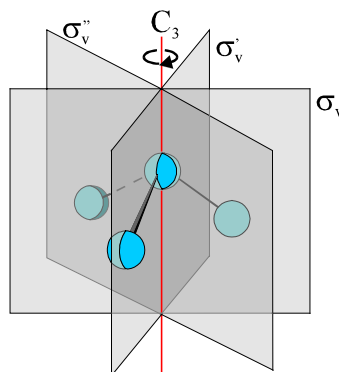
Jak je vidět, orbitaly p_x a p_y patří do stejné ireducibilní reprezentace, ale nejsou degenerované, protože symetrické operace tyto orbitaly navzájem nezaměňují. V charakterové tabulce grupy C_{2h} bude x a y na stejném řádku, ale nebudou v závorce – viz tabulka 5.8:

Tabulka 5.8 Ireducibilní reprezentace grupy C_{2h} v bázi p_x (resp. p_y)

| C_{2h} | E | C₂ | i | σ_y | |
|----------------------|----------|----------------------|----------|------------------------------|--------|
| B_g | 1 | -1 | -1 | 1 | x, y |

6. REDUCIBILNÍ REPREZENTACE

V předchozí kapitole jsme se zabývali působením operací symetrie dané grupy na jednotlivé atomové orbitály. Nyní uvažujme působení operací symetrie grupy C_{3v} na orbitály typu s všech atomů molekuly NH_3 . Orbital $2s$ atomu dusíku označme s_N a orbitály $1s$ atomů vodíků s_A, s_B, s_C –viz obr. 6.1.



Obr. 6.1

Potřebujeme opět získat charaktery operací symetrie, které tvoří nějakou reprezentaci této grupy. Tyto charaktery najdeme buď pomocí matic (kapitola 11.), které reprezentují grupové operace v bázi (s_N, s_A, s_B, s_C) , nebo, stejně jako v předcházející kapitole, posouzením toho, který člen báze „nemění svoji polohu“ –viz tvrzení (5.1).

Dostáváme takto charaktery operací symetrie grupy C_{3v} v bázi (s_N, s_A, s_B, s_C) uvedené v tabulce 6.1:

Tabulka 6.1 Reducibilní reprezentace grupy C_{3v} v bázi (s_N, s_A, s_B, s_C)

| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |
|----------|----------|--------|-------------|
| Γ | 4 | 1 | 2 |

Podíváme-li se na tabulku charakterů grupy C_{3v} v dodatku 10.5, zjistíme, že žádná z ireducibilních reprezentací této tabulky nemá charakter jako reprezentace Γ uvedená v tabulce 6.1. To znamená, že tato reprezentace se dá rozložit –*redukovat*– na součet ireducibilních reprezentací uvedených v tabulce charakterů. Proto se reprezentace Γ^* nazývá **reducibilní reprezentací** grupy C_{3v} v bázi (s_N, s_A, s_B, s_C) .

Pokud je reprezentace reducibilní (dá se rozložit), rozkládá se na ireducibilní (dále nerozložitelné) reprezentace. Obecně může být každá z ireducibilních reprezentací v rozkladu zastoupena, ale nemusí. Je-li zastoupena, může být zastoupena jednou, ale i vícekrát. *Kolikrát je ireducibilní reprezentace zastoupena* (včetně toho, že zastoupena

*) Reprezentace se obecně značí řeckým písmenem Γ (gama).

není pro $n(I) = 0$) zjistíme podle následujícího vzorce 6.1 (vzorec vypadá složitě, ve skutečnosti je návodem pro lehce zvládnutelnou manipulaci s celými čísly):

$$n(I) = \frac{1}{h} \times \sum_{\substack{\text{přes} \\ \text{všechny} \\ \text{třídy}}} \chi_R \times \chi_I \times N, \quad (6.1)$$

kde $n(I)$ = počet kolikrát se ireducibilní reprezentace vyskytuje v reducibilní reprezentaci,

h = řád grupy (tj. počet operací v grupě),

χ_R = charakter reducibilní reprezentace,

χ_I = charakter ireducibilní reprezentace a

N = počet operací symetrie v třídě (viz dodatek 10.2).

Řád grupy C_{3v} je 6, tj. $h = 6$. Počet operací symetrie v třídě je uveden v tabulce charakterů v horním řádku před operací symetrie (E , $2C_3$, $3\sigma_v$). Charaktery χ_I ireducibilní reprezentace A_1 jsou: 1, 1, 1. Počet zastoupení ireducibilních reprezentací A_1 v reducibilní reprezentaci Γ zjistíme následujícím způsobem:

$$n(A_1) = \frac{1}{6} \left(\underbrace{4 \times 1 \times 1}_E + \underbrace{1 \times 1 \times 2}_{2C_3} + \underbrace{2 \times 1 \times 3}_{3\sigma_v} \right) = \frac{1}{6} (4 + 2 + 6) = 2$$

Stejně vypočteme, kolikrát jsou v reducibilní reprezentaci Γ obsaženy ireducibilní reprezentace A_2 a E , charaktery χ_I reprezentace A_2 (resp. E) jsou 1, 1, -1 (resp. 2, -1, 0):

$$n(A_2) = \frac{1}{6} (4 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 3) = \frac{1}{6} (4 + 2 - 6) = 0$$

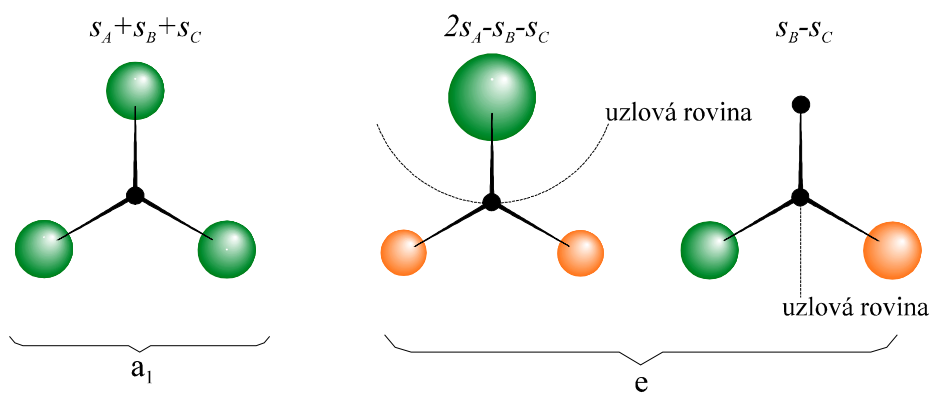
$$n(E) = \frac{1}{6} (4 \times 2 \times 1 + 1 \times (-1) \times 2 + 2 \times 0 \times 3) = \frac{1}{6} (8 - 2 + 0) = 1$$

Reducibilní reprezentace Γ je tedy součtem dvou ireducibilních reprezentací A_1 a jedné ireducibilní reprezentace E , tj. $\Gamma = (2 \times A_1 + 0 \times A_2 + 1 \times E) = 2A_1 + E$. Ověření této rovnosti pomocí charakterů je uvedeno v tabulce 6.2:

Tabulka 6.2 Rozklad reducibilní reprezentace grupy C_{3v} na součet ireducibilních reprezentací

| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |
|---------------------|-----|--------|-------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 |
| A_1 | 1 | 1 | 1 |
| E | 2 | -1 | 0 |
| $\Gamma = 2A_1 + E$ | 4 | 1 | 2 |

Bází jedné ireducibilní reprezentace A_1 je s_N orbital atomu dusíku. Bází druhé ireducibilní reprezentace A_1 je lineární kombinace s orbitalů atomů vodíku: $s_A + s_B + s_C$. A bázi dvouřozměrné ireducibilní reprezentace E jsou lineární kombinace s orbitalů atomů vodíku: $2s_A - s_B - s_C$ a $s_B - s_C$. Tyto lineární kombinace s orbitalů atomů vodíku jsou znázorněny na obrázku 6.2.



6.2

**) Obr.

Odvození vzorce 6.1 není složité, vyžaduje však zavedení nových pojmů a vztahů algebry matic, které v dalším výkladu neuplatníme, proto v tomto textu není uvedeno. (Zájemci jej mohou najít například v publikaci ¹⁾ strana 99–104 nebo ²⁾ strana 75–86 viz seznam literatury.)

V dodatku 10.6 čtenář najde příklady na redukci reducibilních reprezentací.

**) Uzlová rovina je taková rovina, v jejíž bodech má vlnová funkce nulovou hodnotu a pravděpodobnost výskytu elektronu v těchto bodech je nulová.

7. NĚKTERÉ BEZPROSTŘEDNÍ DŮSLEDKY SYMETRIE

7.1. Dipólový moment

Polární molekuly mají permanentní dipól, který je způsobený různou afinitou atomů molekuly k elektronům. Velikost dipólu molekuly je určena vektorovou veličinou – *elektrickým dipólovým momentem* molekuly. Vektor dipólového momentu směřuje od záporného pólu ke kladnému. Ve složitějších molekulách můžeme celkový dipólový moment molekuly považovat za vektorový součet vektorů dílčích dipólových momentů vazeb nebo větších částí molekuly.

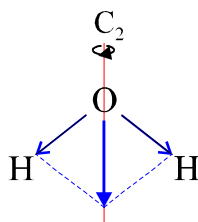
Má-li být molekula po provedení operace symetrie fyzikálně neodlišitelná od molekuly původní, nesmí se působením operace symetrie měnit ani vektor celkového permanentního dipólového momentu, tedy i jeho složky musí respektovat symetrii molekuly.

Je-li některá složka dipólového momentu kolmá na osu symetrie, pak je zrušena jinou složkou, která je stejně velká opačně orientovaná (její existence je daná zachováním symetrie vůči rotaci kolem této osy). Proto *molekuly patřící do bodových grup C_{nh} , D_n a vyšší symetrie nemohou mít dipólový moment*.

Podobně *molekuly patřící do bodové grupy C_i nemohou mít dipólový moment, protože mají střed inverze*: jedna složka dipólového momentu je zrušena druhou složkou, která je k ní symetrická vůči středu symetrie.

Z výše uvedeného plyne, že *molekuly, které mají permanentní dipólový moment, mohou příslušet pouze bodovým grupám symetrie C_1 , C_s , C_n , C_{nv}* . Přičemž u molekul, patřících do bodových grup C_n , C_{nv} , výsledný dipólový moment leží podél osy C_n a u molekul patřících do C_s leží výsledný dipólový moment v rovině symetrie.

V molekule vody H_2O (příslušející grupě C_{2v}) leží jedna složka dipólového momentu podél vazby jednoho vodíku s kyslíkem, druhá složka dipólového momentu leží podél vazby druhého vodíku s kyslíkem. Výsledný dipólový moment je součet těchto dvou dipólových momentů a směřuje podél osy C_2 (obr. 7.1).



Obr. 7.1

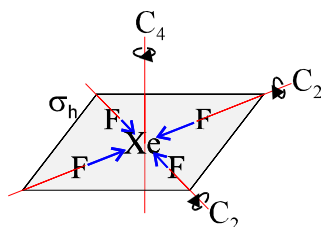
Lineární molekula CO_2 patřící do bodové grupy $D_{\infty h}$ je nepolární – nemá permanentní dipólový moment. Protože první složka dipólového momentu ve směru jedné vazby C–O se vektorově odečte od složky dipólového momentu druhé vazby C–O (obr. 7.2). Takže výsledný dipólový moment je nulový.

Stejná situace nastane u molekuly XeF_4 (bodová grupa D_{4h}), kde každé dvě stejně velké navzájem opačně orientované složky dipólových momentů se odečtou (obr. 7.3).

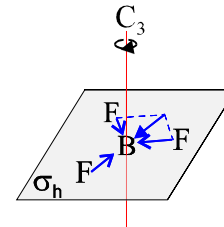
Také molekula BF_3 , patřící do bodové grupy D_{3h} , je nepolární: Součet libovolných dvou složek dipólového momentu je stejně velký opačně orientovaný než třetí složka dipólového momentu (obr. 7.4), tedy výsledný dipólový moment je nulový.



Obr. 7.2



Obr. 7.3



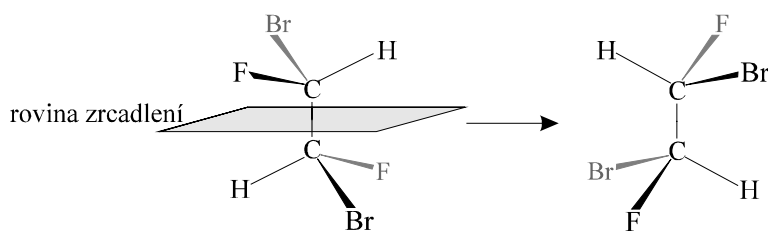
Obr. 7.4

7.2. Chiralita

Chirální molekula je molekula, která nemůže být ztotožněna se svým zrcadlovým obrazem ani pootočením ani posunutím nebo kombinací těchto operací.

Chirální molekuly jsou *opticky aktivní*, tzn. že otáčí rovinu polarizovaného světla. Chirální molekula a její zrcadlový obraz se označují jako *enantiomery*, otáčí rovinu polarizovaného světla pod stejným úhlem, ale opačným směrem.

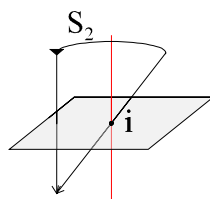
Molekula má jediný zrcadlový obraz, přičemž nezáleží na tom, kam zrcadlovou rovinu umístíme. Může tedy procházet i molekulou (obr. 7.5).



Obr. 7.5

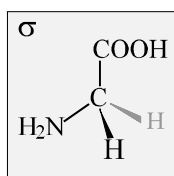
Pootočením tohoto zrcadlového obrazu dostáváme molekulu ztotožnitelnou s původní molekulou. Právě popsané zrcadlení a následné otočení není nic jiného než postupně provedení rotačně-reflexní operace. Z toho vyplývá, že *molekuly, které mají rotačně-reflexní osu, jsou ztotožnitelné se svým zrcadlovým obrazem (nejsou tedy chirální)*.

Rotačně-reflexní osa může být důsledkem existence jiných prvků symetrie dané molekuly a její přítomnost nemusí být vždy na první pohled zřejmá. Například molekuly patřící do grupy C_{nh} mají osu S_n , protože mají osu C_n a rovinu σ_h . Molekuly, které mají střed symetrie i , mají také osu S_2 , protože $i = \sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h = S_2$ (viz. obr. 7.6). Podobně molekuly s rovinou symetrie σ mají rotačně-reflexní osu, protože $S_1 = \sigma C_1 = C_1 \sigma = \sigma$.

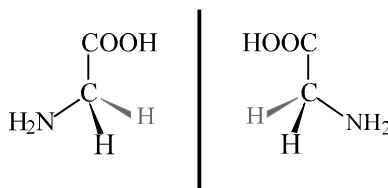


Obr. 7.6

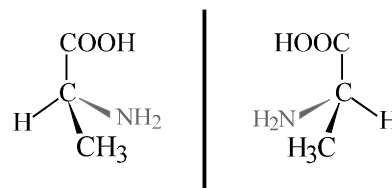
Například molekula glycinu má rovinu symetrie (obr. 7.7) a lze ji ztotožnit s jejím zrcadlovým obrazem (obr. 7.8), proto není opticky aktivní. Molekula L-alaninu (obr. 7.9) nemá žádnou rovinu symetrie ani střed symetrie ani žádnou rotačně reflexní osu, je tedy chirální. Molekula BrFHC-CHFBr uvedená na obrázku 7.5 má střed inverze (tj. osu S_2) a není tedy chirální.



Obr. 7.7

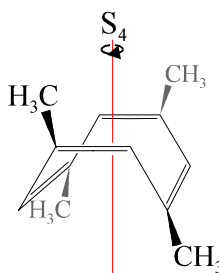


Obr. 7.8



Obr. 7.9

Molekula 1,3,5,7-tetramethylcyklooktatetraenu je ztotožnitelná se svým zrcadlovým obrazem (tj. není chirální), přestože nemá ani střed symetrie ani rovinu symetrie, má však rotačně-reflexní osu S_4 (obr. 7.10).



Obr. 7.10

7.3. Extrém energie při změně symetrie molekuly

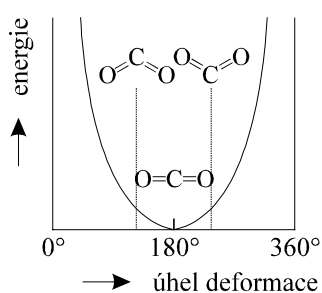
Mění-li se skutečnou nebo myšlenkovou deformací geometrie molekuly, mění se současně její potenciální energie. Během deformace se může též změnit její příslušnost k bodové grupě symetrie. V geometrii, při níž dochází ke změně příslušnosti molekuly k bodové grupě, nabývá energie molekuly maximální nebo minimální energie. Z hlediska energetické hyperplochy se molekula nachází v bodě lokálního extrému. Zda jde o maximum či minimum energie nelze pouze ze symetrie samotné zjistit, extrém však nastat musí.

Uvažujme o deformaci libovolné lineární molekuly AB_2 (bodová grupa symetrie $D_{\infty h}$), zmenšením vazebného úhlu BAB z hodnoty 180° na hodnotu nižší. Toto „ohýbání“ může být provedeno do kterékoliv poloroviny omezené osou C_∞ , energie se vždy bude měnit po stejné křivce. Pro každé dvě vzájemně opačné poloroviny bude křivka změny energie symetrická (matematicky řečeno, funkce bude sudá) a

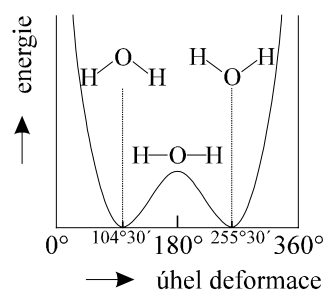
tudíž musí nutně mít pro přímý úhel extrém (minimum nebo maximum). Symetrie nám tedy říká, že molekuly typu BAB mohou mít stabilní rovnovážnou geometrii lineární ($D_{\infty h}$) nebo ohnutou (C_{2v}).

Molekula CO_2 je v základním stavu lineární a přísluší bodové grupě $D_{\infty h}$. Znamená to, že tato geometrie molekuly odpovídá energetickému minimu. Budeme-li tuto molekulu deformovat – ohýbat vazebný úhel OCO, bude se zvětšovat její potenciální energie a současně s tím se změní (sníží) její symetrie z $D_{\infty h}$ na C_{2v} . Tuto situaci popisuje graf závislosti potenciální energie molekuly na úhlu deformace uvedený na obrázku 7.11.

Molekula H_2O je v základním stavu lomená, vazby H–O svírají úhel $104^\circ 30'$ a přísluší bodové grupě C_{2v} . Budeme-li tuto molekulu „narovnávat“, její energie bude postupně vzrůstat, dokud molekula nedosáhne lineární geometrie, tj. symetrie $D_{\infty h}$. Dalším ohýbáním bude její energie opět klesat, až pro úhel $104^\circ 30'$ dosáhne opět minima. Budeme-li tuto molekulu dále ohýbat (tj. zmenšovat úhel mezi vazbami O–H), bude její energie znovu vzrůstat, avšak minimum energie zde není spojeno se změnou příslušnosti molekuly k bodové grupě symetrie (viz. obr. 7.12). Analogicky se bude chovat molekula NH_3 .

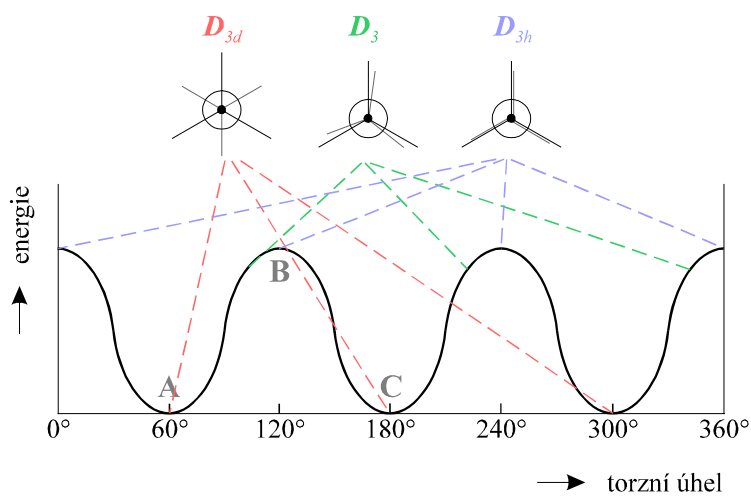


Obr. 7.11



Obr. 7.12

Jiným typem deformace je změna torzního (dihedrálního) úhlu molekuly. Například u molekuly ethanu mohou methylové skupiny rotovat kolem jednoduché vazby C–C, přičemž molekula ethanu je ve stavu s nejnižší energií ve střídavé konformaci a přísluší bodové grupě D_{3d} (viz bod A na obr. 7.13). Konformačním pohybem otáčením kolem jednoduché vazby C–C se sníží symetrie molekuly z D_{3d} na D_3 a potenciální energie molekuly bude vzrůstat, až do otočení o úhel 60° , kdy molekula bude v zákrytové konformaci, tj. bude mít symetrii D_{3h} (viz. bod B na obr. 7.13). Dalším otáčením bude její energie opět klesat, přičemž se opět sníží její symetrie z D_{3h} na D_3 , až do otočení o dalších 60° , kdy molekula bude opět v minimu energie – v symetrii D_{3d} (viz bod C na obr. 7.13)....



Obr. 7.13

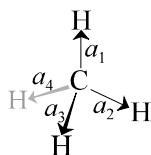
Dalším –zajímavým– důsledkem plynoucím ze symetrie molekul je Jahn–Tellerův efekt, který je uveden v dodatku 10.7.

8. APLIKACE NA CHEMICKOU VAZBU

8.1. Konstrukce molekulových orbitalů

Pomocí teorie grup lze určit, jakou kombinaci atomových orbitalů je možno použít při konstrukci molekulových orbitalů.

Konstrukci molekulových orbitalů σ -vazeb ukážeme na molekule CH_4 , která přísluší bodové grupě T_d . Jako bázi pro vytvoření reprezentace můžeme použít vektory a_1, a_2, a_3, a_4 reprezentující σ -vazby C–H –viz obr. 8.1.



Obr. 8.1

Charaktery reprezentace grupy T_d v bázi (a_1, a_2, a_3, a_4) jsou uvedeny v tabulce 8.1. Charakter příslušné operace symetrie je roven počtu vektorů, které zůstanou po provedení operace nezměněny (viz. dodatek 11.4–matice).

Tabulka 8.1 Reprezentace grupy T_d v bázi (a_1, a_2, a_3, a_4)

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
|------------|---|--------|--------|--------|-------------|
| Γ_1 | 4 | 1 | 0 | 0 | 2 |

Při pohledu do tabulky charakterů grupy T_d zjistíme, že tato reprezentace je reducibilní. Po její redukci (viz kapitola 6) obdržíme:

$$\Gamma_1 = A_1 + T_2.$$

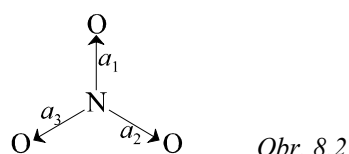
Z pravého krajního sloupce tabulky charakterů dále zjistíme, že do ireducibilní reprezentace T_2 patří orbitaly p_x, p_y a p_z a do ireducibilní reprezentace A_1 patří orbital s . To znamená, že reducibilní reprezentace Γ_4 se rozkládá na s orbital a tři p orbitaly. Molekulové orbitaly odpovídající čtyřem klasickým C–H vazbám tedy nemají všechny stejnou energii. To je v rozporu s teorií hybridizace, která hovoří o čtyřech ekvivalentních (tvarem i energií) sp^3 orbitalech atomu C. Symetrie molekuly CH_4 však míšení s a p orbitalů centrálního atomu nedovoluje.

Do ireducibilní reprezentace T_2 patří kromě tří p orbitalů i orbitaly d_{xy}, d_{xz} a d_{yz} , které se mohou také podílet na σ -vazbách v tetraedrické molekule.

Symetrie samotná tedy nečiní rozdíl mezi MO tvořenými s, p_x, p_y, p_z orbitaly a MO tvořenými $s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ orbitaly. Ale víme, že v případě molekuly CH_4 jsou pro vazebné MO energeticky přístupné pouze orbitaly $2s$ a $2p$ na centrálním atomu C ($3d$ orbitaly atomu uhlíku nejsou valenční orbitaly – jejich energie je příliš vysoká).

Kdežto například u RuO_4 nebo MnO_4^- (které mají symetrii T_d jako CH_4) jsou valenčními orbitály Ru a Mn („ d -prvky“) d orbitály, které se nejvíce podílí na vazebných interakcích.

Na příkladu anionu NO_3^- (bodová grupa D_{3h}) ukážeme, jak najít orbitály vhodné pro π -vazby. Nejdříve však musíme určit, které orbitály se podílejí na σ -vazbách, protože tyto orbitály se již nemohou prakticky podílet na π -vazbě (atom použije svoje orbitály přednostně v interakcích spojených s větší energetickou stabilizací). Jako bázi pro vytvoření reprezentace σ -vazeb molekul typu AB_3 v symetrii D_{3h} opět použijeme vektory a_1, a_2, a_3 reprezentující σ -vazby N–O (obr. 8.2).



Obr. 8.2

Tabulka 8.2 Reprezentace grupy D_{3h} v bázi (a_1, a_2, a_3)

| D_{3h} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | σ_h | $2S_3$ | $3\sigma_v$ |
|------------|---|--------|--------|------------|--------|-------------|
| Γ_2 | 3 | 0 | 1 | 3 | 0 | 1 |

Po redukci reprezentace Γ_2 dostaneme:

$$\Gamma_2 = A'_1 + E'$$

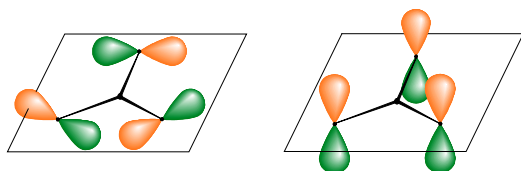
Z tabulky charakterů zjistíme, že ireducibilní reprezentaci A'_1 přísluší s a d_{z^2} orbital a ireducibilní reprezentaci E' přísluší degenerované p_x a p_y orbitály a degenerované $d_{x^2-y^2}$ a d_{xy} orbitály.

Pro tvorbu molekulových orbitalů by z hlediska symetrie mohla přicházet v úvahu kterákoliv z následujících kombinací:

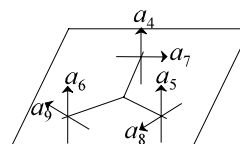
1. s, p_x, p_y
2. $s, d_{z^2-y^2}, d_{xy}$
3. d_{z^2}, p_x, p_y
4. $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$

Stejnou úvahou jako v předchozím případě odhadneme, že dusík použije na tvorbu σ -vazeb s a dvojici p_x, p_y atomových orbitalů.

π -vazby v anionu NO_3^- mohou tvořit p orbitály atomů O, které leží buď v rovině molekuly nebo v rovině na ni kolmé –viz obr. 8.3.



Obr. 8.3



Obr. 8.4.

Na vytvoření báze reprezentace (Γ_π) možných π -vazeb molekuly typu AB_3 v symetrii D_{3h} použijeme šest vektorů, které reprezentují p orbitály na atomech O (šipky vektorů směřují ke kladné části p orbitalu) – viz obr. 8.4. Žádná operace symetrie nezaměňuje vektory ležící v rovině molekuly s vektory kolnými k této rovině a proto můžeme uvažovat zvlášť reprezentaci $\Gamma_3(\perp)$ v bázi vektorů a_4, a_5, a_6 kolmých na rovinu molekuly a zvlášť reprezentaci $\Gamma_4(\parallel)$ v bázi vektorů a_7, a_8, a_9 ležících v rovině molekuly. (Reprezentace Γ_π je tedy součtem reprezentací $\Gamma_3(\perp)$ a $\Gamma_4(\parallel)$.) Charaktery těchto reprezentací nalezneme pomocí tvrzení 8.1 (nebo pomocí matic – dodatek 11. kapitola):

- (8.1) *Transformuje-li se více vektorů současně, pak výsledným charakterem dané operace symetrie rozumíme součet charakterů příslušejících jednotlivým vektorům, které po této operaci zůstávají na původním místě (k výslednému charakteru přispívají číslem +1), nebo mění jen svůj směr (k výslednému charakteru přispívají číslem -1).*

Reprezentace $\Gamma_3(\perp)$, $\Gamma_4(\parallel)$ a jejich rozklady jsou uvedeny v tabulce 8.3:

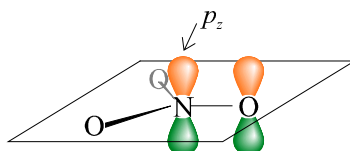
Tabulka 8.3 Reprezentace $\Gamma_3(\perp)$ resp. $\Gamma_4(\parallel)$ grupy D_{3h} v bázi (a_4, a_5, a_6) resp. (a_7, a_8, a_9)

| D_{3h} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | σ_h | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | |
|-----------------------|---|--------|--------|------------|--------|-------------|---------------|
| $\Gamma_3(\perp)$ | 3 | 0 | -1 | -3 | 0 | 1 | $A_2'' + E''$ |
| $\Gamma_4(\parallel)$ | 3 | 0 | -1 | 3 | 0 | -1 | $A_2' + E'$ |

Z tabulky charakterů grupy D_{3h} zjistíme, že:

| | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------|---------|----------|-------------------------------------|
| v rovině kolmé na rovinu molekuly | ireducibilní reprezentaci | A_2'' | přísluší | p_z |
| | | E'' | | (d_{xz}, d_{yz}) |
| v rovině molekuly | ireducibilní reprezentaci | A_2' | přísluší | – |
| | | E' | | $(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ |

Nyní z těchto nalezených orbitalů vybereme orbitály vhodné pro π -vazby v anionu NO_3^- . Pro prvky v první řadě periodické soustavy prvků (tedy i pro N) jsou d orbitály energeticky prakticky nedostupné a orbitály p_x a p_y se (spolu s orbitalem s) účastní σ -vazeb anionu. Zbývá tedy pouze p_z orbital atomu N, který je vhodný pro tvorbu π -vazby (obr. 8.5). Tato π -vazba je sdílena stejným dílem všemi atomy kyslíku.



Obr. 8.5

Z hlediska pouhé symetrie však mohou existovat až tři π - MO s překryvem mimo rovinu molekuly, které jsou tvořeny p_z , d_{xz} , d_{yz} atomovými orbitaly, a dva π - MO s překryvem v rovině molekuly (sdílené rovnoměrně třemi atomy vázanými k centrálnímu atomu), které jsou tvořeny $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} orbitaly. Tato situace může nastat u molekul, jejichž centrální atom má obsazené či energeticky dostupné d orbitaly.

8.2. Konstrukce interakčních diagramů

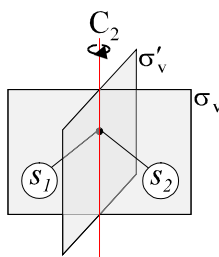
V tomto oddílu posoudíme vznik MO z příspěvků *částí (fragmentů)* molekuly a na základě těchto poznatků sestavíme *kvalitativní interakční diagram* molekuly

Jako příklad vezmeme molekulu H_2O , kterou formálně rozdělíme na dva fragmenty: atom kyslíku + dva atomy vodíku. Je to jediné možné „přerušení“ $O-H$ vazeb, které dovoluje posuzovat obě formální části molekuly v bodové symetrii C_{2v} . Budeme hledat možné (symetricky povolené) interakce orbitalů těchto fragmentů.

Z tabulky charakterů grupy C_{2v} určíme transformační vlastnosti valenčních orbitalů atomu O a označíme je stejně jako příslušné ireducibilní reprezentace, jen velká písmena abecedy nahradíme malými, tj.:

| | | | | | |
|---------|--------|------------------------------------|-------|------------|-------|
| orbital | $2s$ | přísluší ireducibilní reprezentaci | A_1 | a značí se | a_1 |
| | $2p_x$ | | B_1 | | b_1 |
| | $2p_y$ | | B_2 | | b_2 |
| | $2p_z$ | | A_1 | | a_1 |

Dvojici $1s$ orbitalů (s_1 , s_2) atomů vodíku (obr. 8.6) musíme uvažovat společně, protože některými operacemi symetrie přechází jeden orbital ve druhý.



Obr. 8.6

Tyto dva $1s$ orbitály tvoří bázi reprezentace grupy C_{2v} uvedené v tabulce 8.4:

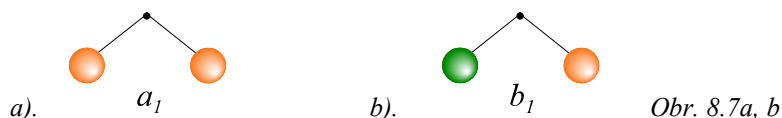
Tabulka 8.4 reprezentace grupy C_{2v} v bázi (s_1, s_2)

| C_{2v} | E | C_2 | σ | σ' |
|------------|-----|-------|----------|-----------|
| Γ_5 | 2 | 0 | 2 | 0 |

Redukcí reprezentace Γ_5 dostaneme:

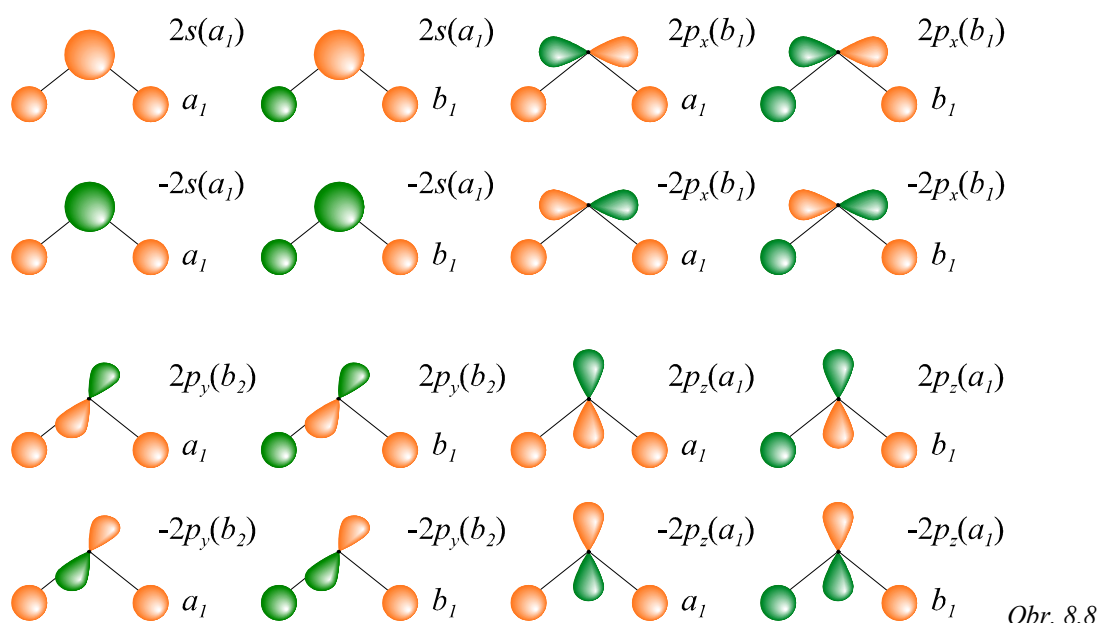
$$\Gamma_5 = A_1 + B_1$$

Jako báze těchto ireducibilních reprezentací zvolíme vhodné lineární kombinace s_1 a s_2 orbitalů vodíku, tj. *přizpůsobíme je symetrii molekuly* H_2O . Bází ireducibilní reprezentace A_1 je lineární kombinace $s_1 + s_2$ (obr. 8.7a) a bázi ireducibilní reprezentace B_1 je lineární kombinace $s_1 - s_2$ (obr. 8.7b).



Pokud lineární kombinace $s_1 + s_2$, $s_1 - s_2$ znormujeme (vynásobíme vhodnou konstantou), získáme molekulové orbitály fragmentu tvořeného dvojicí atomů vodíku v molekule H_2O . Nazýváme je **symetricky přizpůsobené orbitály** (Symmetry Adapted Orbitals, *SAO*) *fragmentu 2H* nebo též (*symetricky přizpůsobené fragmentové orbitály*) a značíme je podle jejich příslušnosti k ireducibilní reprezentaci tj. a_1 pro $s_1 + s_2$ a b_1 pro $s_1 - s_2$.

Všechny možné kombinace atomových orbitalů kyslíku a symetricky přizpůsobených orbitalů fragmentu $2H$ jsou zachyceny na obrázku 8.8:



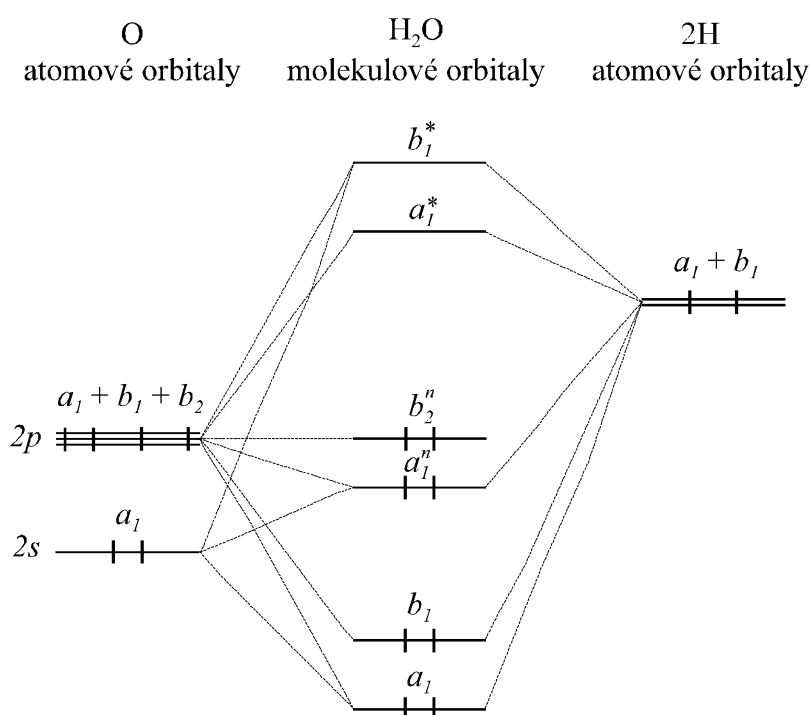
Z obrázku 8.8 je zřejmé, že $2s(a_1)$ i $2p_z(a_1)$ atomový orbital kyslíku interaguje (překrývá se) se symetricky přizpůsobeným orbitalem a_1 fragmentu $2H$ za vzniku vazebného *MO*, který má symetrii A_1 , a antivazebného *MO*, který má také symetrii A_1 (vzniká „odečtením“ těchto orbitalů – na obr. 8.8 $-2s + a_1$). Atomový orbital $2p_x(b_1)$ kyslíku interaguje s b_1 *SAO* vodíků, vznikající vazebný a antivazebný molekulový orbital má symetrii B_1 . Atomového orbital $p_y(b_2)$ kyslíku neinteraguje (nepřekrývá se) ani s jedním *SAO* vodíků, je tedy v molekule H_2O nevazebný.

Z výše uvedeného plyne:

Orbitaly obou fragmentů spolu interagují pouze tehdy, když se při působení operací grupy symetrie dané molekuly transformují stejně, tj. když orbitaly jednoho fragmentu přísluší stejné ireducibilní reprezentaci jako orbitaly druhého fragmentu.

Na základě těchto poznatků sestavíme **kvalitativní interakční diagram** molekuly H_2O (kvalitativní – protože ze symetrie samotné nezjistíme energie fragmentových ani molekulových orbitalů, nezjistíme ani kolika procenty jednotlivé fragmentové orbitaly přispívají k tvorbě molekulových orbitalů).

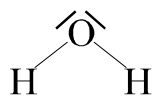
Obrázek 8.9 představuje kvalitativní interakční diagram molekuly vody. Na pravé straně diagramu jsou uvedeny valenční orbitaly fragmentu kyslíku, na levé straně *SAO* orbitaly fragmentu vodíků a uprostřed molekulové orbitaly H_2O .



Obr. 8.9

Jeden a_1 orbital kyslíku interaguje s jedním *SAO* a_1 fragmentu vodíků a tvoří vazebný *MO*, který se podle své symetrie označuje a_1 , a antivazebný *MO*, který se značí a_1^* . Druhý a_1 orbital kyslíku, který nemá mezi *SAO* vodíků žádného volného „partnera“ se stejnou symetrií, zůstává nevazebný (v interakčním diagramu se značí a_1''). Ve skutečnosti interagují oba a_1 atomové orbitaly kyslíku s a_1 *SAO* vodíků za vzniku tří *MO* (vazebného, „nevazebného“ a antivazebného) ze symetrie však nepoznáme kolika procenty jednotlivé orbitaly přispívají k tvorbě molekulových orbitalů, tedy a_1'' *MO* není čistě nevazebný jako atomový orbital b_2 kyslíku, který nemá mezi *SAO* fragmentu 2H žádného „partnera“ stejné symetrie (neinteraguje s žádným *SAO* vodíků) a zůstane nevazebný (v interakčním diagramu se značí b_2^n). Jeden b_1 orbital kyslíku interaguje s jedním *SAO* b_1 fragmentu vodíků a tvoří vazebný b_1 a antivazebný b_1^* molekulový orbital. Nakonec do diagramu doplníme elektrony: 6

elektronů poskytuje atom kyslíku a 2 dva atomy vodíku. Čtyři elektrony obsazují vazebné orbitály a čtyři elektrony obsazují nevazebné orbitály, což odpovídá lewisovkému vzorci molekuly vody:



9. APLIKACE NA MOLEKULOVÉ VIBRACE

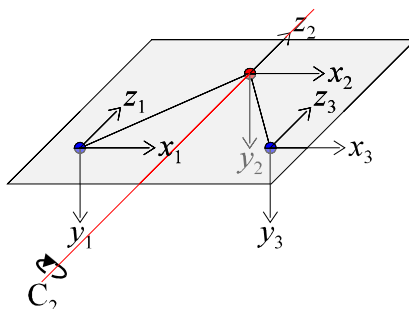
Teorie grup nám může pomoci při rozhodování, je-li pro danou molekulu vibrační přechod v infračervených nebo Ramanových spektrech dovolený nebo zakázaný.

Pro následující výklad opět zvolíme kartézskou souřadnou soustavu tak, že hlavní osa symetrie bude totožná s osou z a molekula vody bude ležet v rovině xz .

Každý pohyb atomu v molekule můžeme rozložit na tři části jdoucí podél os x , y a z . Tedy n -atomová molekula bude mít $3n$ možných pohybů. Z těchto $3n$ pohybů připadají tři na translační pohyb a tři (u lineární molekuly dva) na rotační pohyb molekuly jako celku. Zbývajících $3n - 6$ (u lineární molekuly $3n - 5$) možných pohybů přísluší vibračním pohybům molekuly. Tedy například pro molekulu H_2O existují $3 \times 3 - 6 = 3$ vibrační pohyby.

Jako bázi reprezentace všech možných pohybů molekuly použijeme kartézskou souřadnou soustavu na každém atomu molekuly.

Pro molekulu vody (příslušející bodové grupě C_{2v}) tvoří bázi reprezentace tři kartézské souřadné soustavy – viz obr. 9.1. Charaktery této reprezentace najdeme stejně jako v kapitole 8 podle tvrzení (8.1).



Obr.9.1

Tedy $\chi(E) = 9$ (všechny souřadnice zůstanou nezměněny),
 $\chi(C_2) = -1$ (vodíky se vzájemně vymění, u kyslíku se x_2 transformuje na $-x_2$, y_2 na $-y_2$ a z_2 se nemění),
 $\chi(\sigma_{xz}) = 3$ (všechny souřadnice x a z zůstanou nezměněny, všechny y se transformují na $-y$) a
 $\chi(\sigma_{yz}) = 1$ (nezměněny zůstanou pouze souřadnice y_2 a z_2 u kyslíku a x_2 se transformuje na $-x_2$).

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 9.1:

Tabulka 9.1 Reprezentace grupy C_{2v} v bázi $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3)$

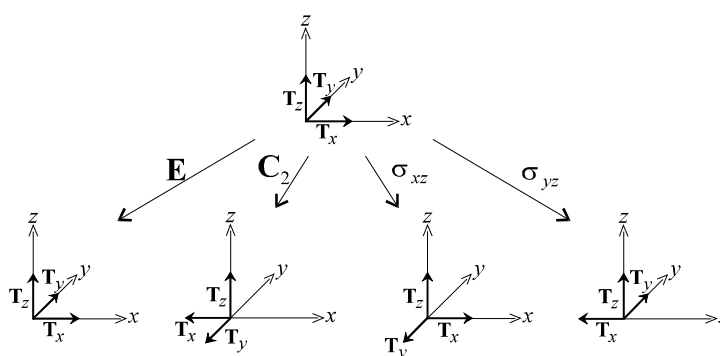
| C_{2v} | E | C₂ | σ_{xz} | σ_{yz} |
|---------------|----------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Γ_{3n} | 9 | -1 | 3 | 1 |

Je zřejmé, že reprezentace Γ_{3n} je reducibilní. Po její redukci na ireducibilní reprezentace grupy C_{2v} (viz kapitola 6) dostáváme:

$$\Gamma_{3n} = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

Tato reprezentace Γ_{3n} obsahuje kromě reprezentace všech molekulových vibrací Γ_{vib} i reprezentace translace Γ_{tr} a rotace Γ_{rot} molekuly, proto Γ_{tr} a Γ_{rot} musí být z Γ_{3n} vyjmuty.

Translační pohyb molekuly odpovídá posunutí molekuly jako celku v určitém směru a může být popsán jediným vektorem, znázorňujícím pohyb těžiště molekuly. Tento vektor můžeme rozložit na tři složky vyjadřující pohyb podél os x , y , z . Proto budeme uvažovat působení operací symetrie na složky translace reprezentované jednotkovými vektory \mathbf{T}_x , \mathbf{T}_y , \mathbf{T}_z podél os x , y , z kartézské souřadné soustavy. Působení operací symetrie grupy C_{2v} na vektory translace je znázorněno na obrázku 9.2.



Obr. 9.2

V tabulce 9.2 je uvedena reprezentace Γ_{tr} v bázi $(\mathbf{T}_x, \mathbf{T}_y, \mathbf{T}_z)$ a její rozklad na ireducibilní reprezentace grupy C_{2v} :

Tabulka 9.2 Reprezentace grupy C_{2v} v bázi $(\mathbf{T}_x, \mathbf{T}_y, \mathbf{T}_z)$

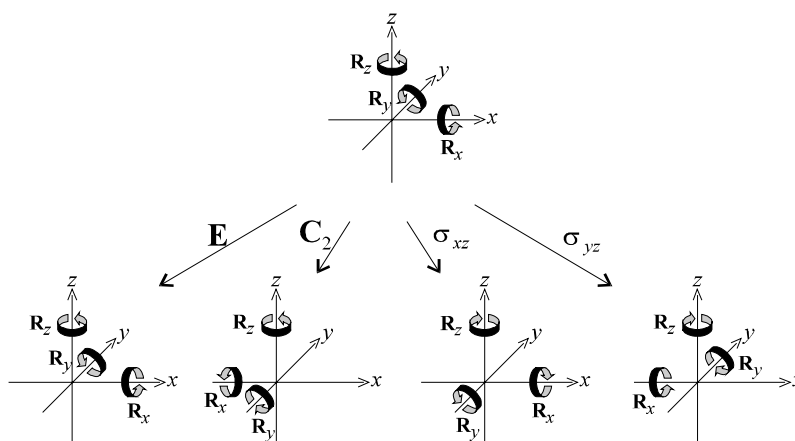
| C_{2v} | E | C₂ | σ_{xz} | σ_{yz} | |
|----------------------|----------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Γ_{tr} | 3 | -1 | 1 | 1 | $A_1 + B_1 + B_2$ |

Takto hledat reprezentaci Γ_{tr} a její rozklad je nepraktické, uvědomíme-li si, že vektory \mathbf{T}_x , \mathbf{T}_y , \mathbf{T}_z se transformují stejně jako osy x , y , z a každá z těchto os tvoří bázi ireducibilní reprezentace grupy C_{2v} . To znamená, že reprezentace $\Gamma(\mathbf{T}_x)$ (tj. jednodimenzionální reprezentace v bázi vektoru \mathbf{T}_x) odpovídá ireducibilní reprezentaci B_1 , reprezentace $\Gamma(\mathbf{T}_y)$ odpovídá B_2 a $\Gamma(\mathbf{T}_z)$ odpovídá A_1 (viz tabulka 9.3). Proto rozklad reprezentace Γ_{tr} jednoduše určíme tak, že v pravém krajním sloupci tabulky charakterů najdeme, podle kterých ireducibilních reprezentací se transformují osy x , y , z .

Tabulka 9.3 Reprezentace $\Gamma(\mathbf{T}_x)$, $\Gamma(\mathbf{T}_y)$, $\Gamma(\mathbf{T}_z)$ a Γ_{tr} grupy C_{2v}

| C_{2v} | E | C_2 | σ_{xz} | σ_{yz} | | |
|------------------------|---|-------|---------------|---------------|--|-----|
| $\Gamma(\mathbf{T}_x)$ | 1 | -1 | 1 | -1 | B_1 | x |
| $\Gamma(\mathbf{T}_y)$ | 1 | -1 | -1 | 1 | B_2 | y |
| $\Gamma(\mathbf{T}_z)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 | z |
| Γ_{tr} | 3 | -1 | 1 | 1 | $\Gamma(\mathbf{T}_x) + \Gamma(\mathbf{T}_y) + \Gamma(\mathbf{T}_z)$ $=$ $= B_1 + B_2 + A_1$ | |

Podobně rotační pohyb molekuly lze rozložit do tří složek vyjadřujících rotaci kolem os x , y a z . Obrázek 9.3 znázorňuje působení operací symetrie grupy C_{2v} na složky rotace označené šipkami \mathbf{R}_x , \mathbf{R}_y a \mathbf{R}_z .



Obr. 9.3

Stejně jako v předchozím případě i pro Γ_{rot} platí vztah:

$$\Gamma_{\text{rot}} = \Gamma(\mathbf{R}_x) + \Gamma(\mathbf{R}_y) + \Gamma(\mathbf{R}_z)$$

Reprezentace $\Gamma(\mathbf{R}_x)$, $\Gamma(\mathbf{R}_y)$ a $\Gamma(\mathbf{R}_z)$ jednotlivých složek rotace jsou uvedeny v tabulce 9.4. Porovnáním charakterů těchto reprezentací s charaktery ireducibilních reprezentací v tabulce charakterů grupy C_{2v} zjistíme, že odpovídají reprezentacím B_2 , B_1 a A_2 . Tedy reducibilní reprezentaci Γ_{rot} lze rozložit na součet ireducibilních reprezentací B_2 , B_1 a A_2 .

Tabulka 9.4 Reprezentace $\Gamma(\mathbf{R}_x)$, $\Gamma(\mathbf{R}_y)$, $\Gamma(\mathbf{R}_z)$ a Γ_{rot} grupy C_{2v}

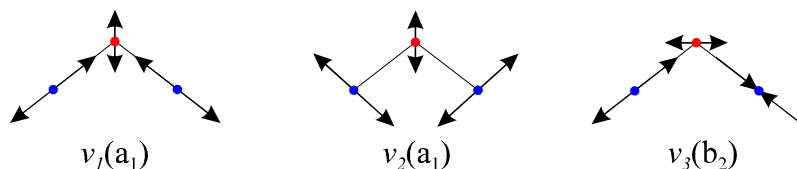
| C_{2v} | E | C_2 | σ_{xz} | σ_{yz} | |
|------------------------|---|-------|---------------|---------------|-------------------|
| $\Gamma(\mathbf{R}_x)$ | 1 | -1 | -1 | 1 | B_2 |
| $\Gamma(\mathbf{R}_y)$ | 1 | -1 | 1 | -1 | B_1 |
| $\Gamma(\mathbf{R}_z)$ | 1 | 1 | -1 | -1 | A_2 |
| Γ_{rot} | 3 | -1 | -1 | -1 | $B_2 + B_1 + A_2$ |

Rozklad reprezentace Γ_{rot} nemusíme určovat takto složitě, *ale můžeme z pravého krajního sloupce tabulky charakterů přímo vyčíst, podle kterých ireducibilních reprezentací se \mathbf{R}_x , \mathbf{R}_y a \mathbf{R}_z transformují.*

Odečtením zjištěných reprezentací Γ_{tr} a Γ_{rot} od reprezentace Γ_{3n} dostáváme reprezentaci všech vibrací Γ_{vib} :

| | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| symetrie všech molekulových pohybů: | $3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$ |
| symetrie translace: | $-(A_1 + B_1 + B_2)$ |
| symetrie rotace: | $-(A_2 + B_1 + B_2)$ |
| symetrie vibrace: | <u><u>$2A_1 + B_1$</u></u> |

Pro molekulu H_2O tedy existují tři vibrace, dvě se symetrií A_1 a jedna se symetrií B_1 , tyto vibrace jsou znázorněny na obr. 9.4.



Obr. 9.4

Nyní pomocí tzv. **výběrových pravidel** určíme, které z těchto vibrací molekuly jsou aktivní v IČ a které v Ramanových spektrech. Uvedeme pouze znění těchto pravidel, jejich odvození přesahuje rámec této práce.

Výběrová pravidla pro infračervená spektra:

Vibrace bude aktivní v infračerveném spektru, jestliže přísluší stejné ireducibilní reprezentaci jako složka elektrického dipólového momentu, tj. přísluší stejné ireducibilní reprezentaci jako osa x , y , nebo z .

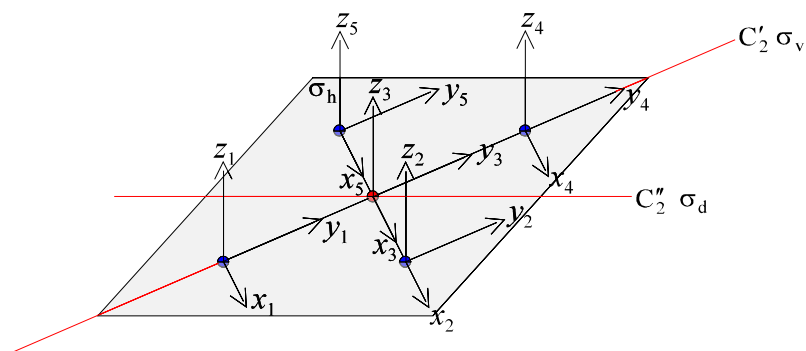
Pro molekulu H_2O jsou tedy všechny tři vibrace v IČ spektru aktivní, protože reprezentaci A_1 přísluší z a reprezentaci B_1 přísluší x .

Výběrová pravidla pro Ramanova spektra:

Vibrace bude aktivní v Ramanově spektru, jestliže přísluší stejné ireducibilní reprezentaci jako složka polarizovatelnosti, tj. přísluší stejné ireducibilní reprezentaci jako jedna z kvadratických forem x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz , yz , $x^2 - y^2$ apod..

Všechny tři vibrace molekuly H_2O jsou v Ramanově spektru aktivní, protože reprezentaci A_1 přísluší x^2 , y^2 a z^2 a reprezentaci B_1 přísluší xz .

Pro molekulu XeF_4 , která přísluší bodové grupě D_{4h} , existuje $3 \times 5 - 6 = 9$ možných vibračních pohybů. Jako bázi reprezentace všech možných pohybů této molekuly použijeme opět kartézské souřadné soustavy na každém atomu molekuly – viz obr. 9.5.



Obr. 9.5

Charaktery operací symetrie grupy D_{4h} v bázi těchto pěti kartézských souřadných soustav najdeme stejným způsobem jako u molekuly H_2O – viz tabulka 9.4:

Tabulka 9.4 Reprezentace grupy D_{4h} v bázi pěti kartézských souřadných soustav

| D_{4h} | E | $2C_4$ | $C_2 (= C_4^2)$ | $2C_2'$ | $2C_2''$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|---------------|----|--------|-----------------|---------|----------|----|--------|------------|-------------|-------------|
| Γ_{3n} | 15 | 1 | -1 | -3 | -1 | -3 | -1 | 5 | 3 | 1 |

Po redukci reprezentace Γ_{3n} dostáváme:

$$\Gamma_{3n} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$$

Z tabulky charakterů grupy D_{4h} zjistíme, že translaci odpovídají ireducibilní reprezentace A_{2u} a E_u (A_{2u} – nedegenerovaná translace podél osy z , E_u – degenerované translace podél os x, y) a rotaci odpovídají ireducibilní reprezentace A_{2g} a E_g (A_{2g} – nedegenerovaná rotace kolem osy z , E_g – degenerované rotace kolem os x a y). Po odečtení reprezentací Γ_{tr} a Γ_{rot} od reprezentace Γ_{3n} obdržíme reprezentaci všech vibrací molekuly Γ_{vib} :

$$\begin{array}{l} \Gamma_{3n} : \quad A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u \\ \Gamma_{tr} : \quad - (\quad \quad \quad A_{2u} \quad \quad + E_u) \\ \Gamma_{rot} : \quad - (\quad \quad \quad A_{2g} \quad \quad + E_g) \\ \hline \Gamma_{vib} : \quad \quad + A_{1g} \quad \quad + B_{1g} + B_{2g} \quad \quad + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u \end{array}$$

Z tabulky charakterů grupy D_{4h} dále zjistíme, že pro molekulu XeF_4 :
 do A_{1g} patří $z^2, x^2 + y^2 \Rightarrow$ vibrace se symetrií A_{1g} je aktivní v Ramanově spektru,
 $B_{1g} \quad x^2 - y^2 \Rightarrow \quad \quad \quad B_{1g}$ je aktivní v Ramanově spektru,
 $B_{2g} \quad xy \quad \Rightarrow \quad \quad \quad B_{2g}$ je aktivní v Ramanově spektru,
 $A_{2u} \quad z \quad \Rightarrow \quad \quad \quad A_{2u}$ je aktivní v IČ spektru,
 $B_{2u} \quad - \quad \Rightarrow \quad \quad \quad B_{2u}$ je inaktivní v obou spektrech,
 $E_u \quad (x, y) \quad \Rightarrow \quad \quad \quad E_u$ je aktivní v IČ spektru.

Pro molekulu H_2O i pro molekulu XeF_4 existují tři pásy v IČ spektru. U molekuly H_2O symetrie $2A_1$ označuje dvě (nedegenerované) vibrace stejné symetrie, tj. dva pásy. Symetrie $2E_u$ u molekuly XeF_4 označuje také dva pásy, ale každý z nich se skládá ze dvou degenerovaných vibrací.

U molekuly H_2O jsou vibrace aktivní současně v IČ i v Ramanově spektru, tj. frekvence IČ absorpcí a Ramanových posunů se shodují. Kdežto u molekuly XeF_4 se vibrace aktivní v IČ a Ramanově spektru neshodují ani v jednom případě. Tento jev se nazývá **exkluzní (vylučovací) pravidlo**:

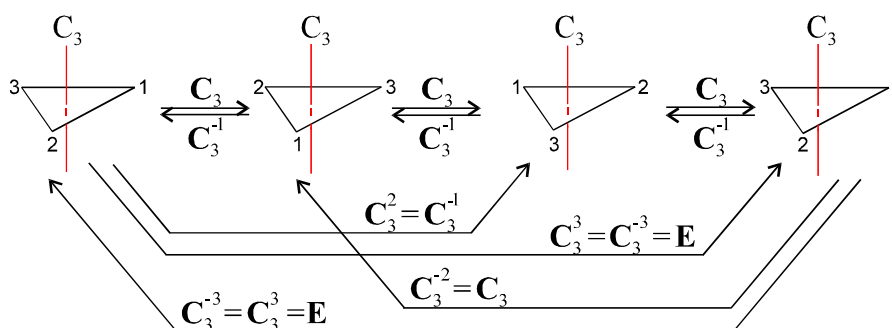
V molekule se středem symetrie nemůže být žádná vibrace aktivní současně v IČ a Ramanově spektru. Je-li alespoň jedna vibrace molekuly aktivní v obou spektrech, pak molekula nemá střed symetrie, a naopak.

Kartézské souřadnice x , y , z jsou totiž vždy antisymetrické vzhledem k operaci inverze (a patří do reprezentací, které mají dolní index „u“ –viz dodatek 10.4), zatímco funkce x^2 , xz , atd. jsou vždy symetrické vůči operaci inverze (a patří do „g“ reprezentací).

10.DODATKY 1

10.1. Inverzní operace

Ke každé operaci rotace C_n existuje operace **inverzní**, tj. rotace o $360^\circ/n$, ale v opačném směru (otáčíme proti směru hodinových ručiček), značí se C_n^{-1} . Například inverzní operace k C_3 je C_3^{-1} , ale operace C_3^{-1} je ta stejná jako operace C_3^2 , píšeme tedy $C_3^{-1} = C_3^2$. Inverzní operace k C_3^2 je C_3^{-2} a $C_3^{-2} = C_3$ (viz. obr. 10.1).



Obr. 10.1

Jako další příklad vezměme čtverec, který má jednu čtyřčetnou osu a pět dvoučetných os (obr. 2.7). Pro každou rotační osu C_2 platí: $C_2 = C_2^{-1}$. Inverzní operace k C_4 je C_4^{-1} a $C_4^{-1} = C_4^3$. K C_4^2 je inverzní C_4^{-2} a $C_4^{-2} = C_4^2$. K C_4^3 je inverzní C_4^{-3} a $C_4^{-3} = C_4$.

Každé zrcadlení v rovině symetrie je totožné se svým inverzním zobrazením: $\sigma = \sigma^{-1}$. Stejně každá operace inverze je totožná se svou inverzní operací, tj. $i^{-1} = i$.

K rotačně–reflexní operaci S_n je inverzní operace S_n^{-1} . Protože S_n se skládá z operací C_n a σ , platí pro její inverzní operaci S_n^{-1} :

$$S_n^{-1} = \sigma^{-1}C_n^{-1} = C_n^{-1}\sigma^{-1} = C_n^{-1}\sigma = \sigma C_n^{-1}$$

Poznámka: pro rotačně–reflexní operaci platí následující obecné vztahy:

- $S_n^n = E$ pro n sudé, (protože je-li n sudé, je σ^n je totéž co σ^2 a $\sigma^2 = E$,
dále $C_n^n = E$, tedy. $S_n^n = \sigma^n C_n^n = EE = E$)
- $S_n^n = \sigma_h$ pro n liché, (je-li n liché, pak $n-1$ je sudé a platí :
 $\sigma^n = \sigma\sigma^{n-1} = \sigma E = \sigma$, $C_n^n = E$, tj.
 $S_n^n = \sigma^n C_n^n = \sigma E = \sigma$),

- $\mathbf{S}_n^{n/2} = \mathbf{i}$, pro n sudé a $n/2$ liché, (je-li $n/2$ liché, pak $(n/2)-1$ je sudé a platí
 $\sigma^{n/2} = \sigma \sigma^{(n/2)-1} = \sigma \mathbf{E} = \sigma$, dále $\mathbf{C}_n^{n/2} = \mathbf{C}_2$, tedy
 $\mathbf{S}_n^{n/2} = \sigma^{n/2} \mathbf{C}_n^{n/2} = \sigma \mathbf{C}_2 = \mathbf{i}$
- $\mathbf{S}_n^{2n} = \mathbf{E}$ pro n liché, (je-li n liché pak $2n$ je sudé a platí: $\sigma^{2n} = \sigma^2 = \mathbf{E}$ a
 $\mathbf{C}_n^{2n} = \mathbf{C}_n^n = \mathbf{E}$, tj. $\mathbf{S}_n^n = \sigma^{2n} \mathbf{C}_n^{2n} = \mathbf{E} \mathbf{E} = \mathbf{E}$),
- $\mathbf{S}_n^k = \mathbf{C}_n^k$ pro k sudé, (je-li k sudé, pak σ^k je totéž co σ^2 a $\sigma^2 = \mathbf{E}$, pak platí:
 $\mathbf{S}_n^k = \sigma^k \mathbf{C}_n^k = \sigma^2 \mathbf{C}_n^k = \mathbf{E} \mathbf{C}_n^k = \mathbf{C}_n^k$),
- $\mathbf{S}_n^k = \sigma_h \mathbf{C}_n^k$ pro k liché, (je-li k liché, pak $k-1$ je sudé a platí :
 $\sigma^k = \sigma \sigma^{k-1} = \sigma \mathbf{E} = \sigma$, tedy $\mathbf{S}_n^k = \sigma^k \mathbf{C}_n^k = \sigma \mathbf{C}_n^k$).

10.2. Třídy prvků grupy

Podgrupa grupy je podmnožina prvků grupy, která splňuje čtyři podmínky definující grupu pro danou grupovou operaci.

Třída je množina všech prvků dané grupy, v našem případě všech operací symetrie dané molekuly, které jsou navzájem konjugované (sdružené).

Prvek A grupy je *konjugovaný* s prvkem B téže grupy, jestliže existuje takový prvek Z této grupy, pro který platí:

$$B = Z^{-1} A Z,$$

přitom Z nemusí být různý od A nebo B . Je-li prvek A konjugovaný s prvkem B , pak prvek B je konjugovaný s prvkem A . Je-li prvek A konjugovaný s prvkem B a prvek B s prvkem C , pak prvek A je konjugovaný s prvkem C .

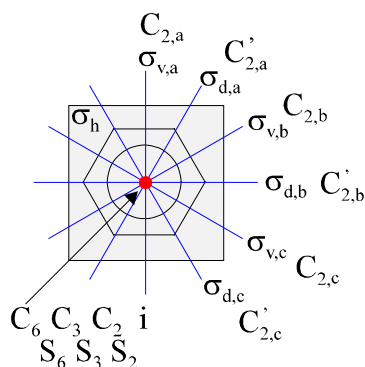
Třída obecně netvoří podgrupu.

Zkusme najít všechny třídy například grupy všech operací symetrie molekuly NH_3 . Pomocí multiplikační tabulky (tab. 3.2) sestavíme tabulku (tab. 10.1) všech možných výrazů $Z^{-1} A Z$, kde za Z a A budeme postupně dosazovat všechny operace symetrie molekuly amoniaku:

Tabulka 10.1

| Z | $Z^{-1} E Z$ | $Z^{-1} C_3 Z$ | $Z^{-1} C_3^2 Z$ | $Z^{-1} \sigma_v Z$ | $Z^{-1} \sigma'_v Z$ | $Z^{-1} \sigma''_v Z$ |
|----------------------------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| E | E | C₃ | C₃² | σ_v | σ'_v | σ''_v |
| C₃ | E | C₃ | C₃² | σ''_v | σ_v | σ'_v |
| C₃² | E | C₃ | C₃² | σ'_v | σ''_v | σ_v |
| σ_v | E | C₃² | C₃ | σ_v | σ''_v | σ'_v |
| σ'_v | E | C₃² | C₃ | σ''_v | σ'_v | σ_v |
| σ''_v | E | C₃² | C₃ | σ'_v | σ_v | σ''_v |

Vidíme, že **E** není konjugovaná s žádnou další operací, a tak vždy tvoří samostatnou třídu. Druhou třídu tvoří navzájem konjugované operace **C₃** a **C₃²** a třetí třídu tvoří **σ_v**, **σ'_v** a **σ''_v**. Je zřejmé, že do stejné třídy patří operace téhož typu: např. rotace o jistý úhel a příslušné inverzní operace (**C₃**, **C₃²** = **C₃⁻¹**) nebo všechny operace zrcadlení ve vertikálních rovinách symetrie apod.



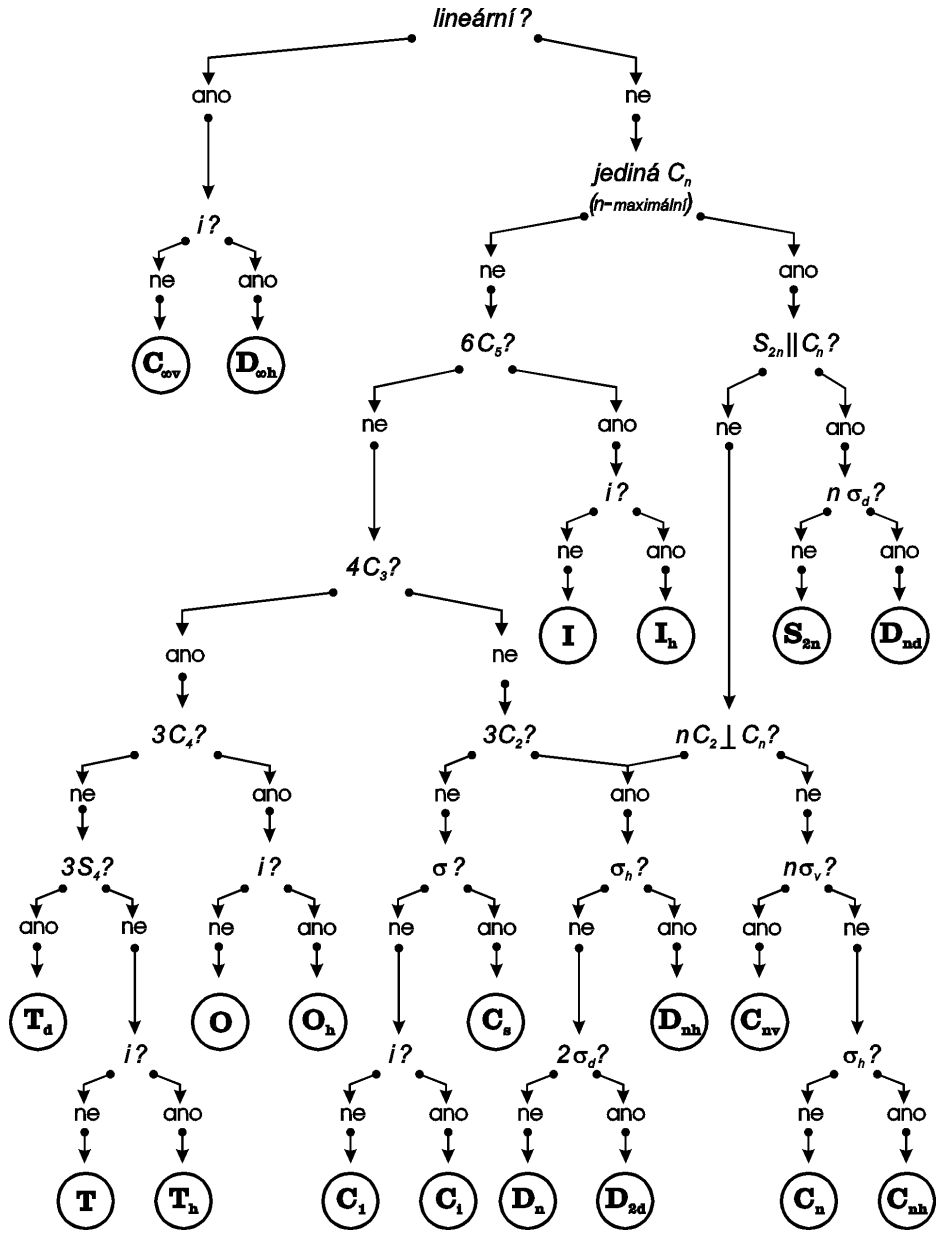
Obr. 10.2

Na obrázku 10.2 je znázorněna molekula benzenu a její prvky symetrie. Grupa molekuly benzenu má 24 prvků, tedy 24 operací symetrie: \mathbf{E} , \mathbf{C}_6 , \mathbf{C}_6^2 , \mathbf{C}_6^3 , \mathbf{C}_6^4 , \mathbf{C}_6^5 , \mathbf{C}_3 , \mathbf{C}_3^2 , \mathbf{S}_6 , \mathbf{S}_6^5 , \mathbf{C}_{2a} , \mathbf{C}_{2b} , \mathbf{C}_{2c} , \mathbf{C}'_{2a} , \mathbf{C}'_{2b} , \mathbf{C}'_{2c} , σ_v , σ'_v , σ''_v , σ_d , σ'_d , σ''_d , σ_h , \mathbf{i} . Připomínáme, že hlavní osa \mathbf{C}_6 je současně osou \mathbf{C}_3 , \mathbf{C}_2 , \mathbf{S}_2 , \mathbf{S}_3 a \mathbf{S}_6 . Operace \mathbf{S}_6^3 a \mathbf{S}_6^4 nejsou v seznamu operací, protože \mathbf{S}_6^2 je totožná s operací \mathbf{C}_3 , $\mathbf{S}_6^3 = \mathbf{S}_2 = \mathbf{i}$ a $\mathbf{S}_6^4 = \mathbf{S}_3^2 = \mathbf{C}_3^2$.

Tuto grupu lze rozdělit do 12-ti tříd:

1. $\{\mathbf{E}\}$,
2. $\{\mathbf{C}_6, \mathbf{C}_6^5\}$,
3. $\{\mathbf{C}_6^2, \mathbf{C}_6^4\}$,
4. $\{\mathbf{C}_6^3\}$,
5. $\{\mathbf{S}_6, \mathbf{S}_6^5\}$,
6. $\{\mathbf{C}_3, \mathbf{C}_3^2\}$,
7. $\{\mathbf{C}_{2a}, \mathbf{C}_{2b}, \mathbf{C}_{2c}\}$,
8. $\{\mathbf{C}'_{2a}, \mathbf{C}'_{2b}, \mathbf{C}'_{2c}\}$,
9. $\{\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$,
10. $\{\sigma_d, \sigma'_d, \sigma''_d\}$,
11. $\{\sigma_h\}$ a
12. $\{\mathbf{i}\}$.

10.3. Schéma k určení bodové grupy symetrie



10.4. Označení ireducibilních reprezentací bodových grup symetrie

Symbole ireducibilních reprezentací popisují hlavní symetrické vlastnosti. Obecný tvar symbolů, používaný v tabulkách je

$$X_{1(2,3,\dots)g(u)}^{(')}$$

kde pro konečné bodové grupy $X = A$ označuje nedegenerované reprezentace, symetrické vzhledem rotaci okolo hlavní osy, $X = B$ označuje nedegenerované reprezentace antisymetrické vzhledem k rotaci okolo hlavní osy, $X = E$ (resp. $X = T$) značí dvojnásobně (resp. trojnásobně) degenerované reprezentace.

Ireducibilní reprezentace nekonečných bodových grup ($C_{\infty v}$ a $D_{\infty h}$) se označují velkými řeckými písmeny $X = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Číselné indexy 1, 2, 3, ... se užívají k rozlišení ireducibilních reprezentací, které mají ostatní symboly shodné. (Někdy index 1 resp. 2 označuje reprezentaci symetrickou resp. antisymetrickou vzhledem k zrcadlení ve vertikální rovině symetrie, která leží v rovině xz souřadné soustavy.)

Dolní indexy g, u se používají, existuje-li střed symetrie. Index g (gerade) označuje reprezentaci symetrickou vzhledem k inverzi, index u (ungerade) reprezentaci antisymetrickou vzhledem k inverzi.

Apostrofy $'$, $''$ se používají existuje-li horizontální rovina symetrie. Jeden apostrof $'$ označuje reprezentaci symetrickou vzhledem k zrcadlení v této rovině, dva apostrofy $''$ reprezentaci antisymetrickou.

Pokud tato pravidla dovolují více různých označení, pak g a u má přednost před 1 a 2, přičemž 1 a 2 má přednost před apostrofy $'$ a $''$.

Malá písmena a, b, e, t u konečných bodových grup resp. σ, π, δ u nekonečných bodových grup se používají pro označení molekulových orbitalů.

Z označení ireducibilních reprezentací bodových grup $C_{\infty v}$ a $D_{\infty h}$ je odvozena klasifikace vazeb na vazby typu σ, π, δ . Jedině u lineárních molekul je tato klasifikace přesná. U ostatních molekul je možno o σ, π, δ -vazbách uvažovat pouze tehdy, pokud z molekuly myšlenkově vyčleníme jednu vazbu, obecně lineární část. Označení vazby či interakce symbolem σ, π nebo δ má pak vztah pouze k lokální symetrii vyčleněné části a je nutně přibližné.

10.5. Tabulky charakterů nejdůležitějších bodových grup

Bodové grupy C_1, C_i, C_s

| | | |
|-------|-----|-------|
| C_1 | E | $h=1$ |
| (1) | | |
| A | 1 | |

| | | | |
|---------------|-----|-----|-----------------|
| $C_i = S_2$ | E | i | $h=2$ |
| ($\bar{1}$) | | | |
| A_g | 1 | 1 | R_x, R_y, R_z |
| A_u | 1 | -1 | x, y, z |

| | | | |
|-------------|-----|------------|---------------|
| $C_s = C_h$ | E | σ_h | $h=2$ |
| (m) | | | |
| A' | 1 | 1 | x, y, R_z |
| A'' | 1 | -1 | z, R_x, R_y |

Bodové grupy C_n ($n = 2, 3, 4$)

| | | | |
|-------|-----|-------|------------------|
| C_2 | E | C_2 | $h=2$ |
| (2) | | | |
| A | 1 | 1 | z, R_z |
| B | 1 | -1 | x, y, R_x, R_y |

| | | | | | |
|-------|--|-------|---------|--------------------------------|---------------------------|
| C_3 | E | C_3 | C_3^2 | $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ | $h=3$ |
| (3) | | | | | |
| A | 1 | 1 | 1 | z, R_z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| E | $\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$ | | | $(x, y)(R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$ |

| | | | | | |
|-------|--|-------|-------|---------|------------------|
| C_4 | E | C_4 | C_2 | C_4^3 | $h=4$ |
| (4) | | | | | |
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | z, R_z |
| B | 1 | -1 | 1 | -1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| E | $\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$ | | | | $x^2 - y^2, xy$ |

Bodové grupy C_{nv} ($n = 1, \dots, 6$) a $C_{\infty v}$

| C_{2v} (2mm) | E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma_v'(yz)$ | $h = 4$ | |
|-------------------|-----|-------|----------------|-----------------|----------|-----------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | x^2, y^2, z^2 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | xy |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x, R_y | xz |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y, R_x | yz |

| C_{3v} (3m) | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | $h = 6$ | |
|------------------|-----|--------|-------------|--------------------|---------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| E | 2 | -1 | 0 | $(x, y)(R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$ |

| C_{4v} (4mm) | E | $2C_4$ | C_2 | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | $h = 8$ | |
|-------------------|-----|--------|-------|-------------|-------------|--------------------|------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | xy |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(x, y)(R_x, R_y)$ | (xz, yz) |

| C_{5v} | E | $2C_5$ | $2C_5^2$ | $5\sigma_v$ | $h = 10, \alpha = 72^\circ$ | |
|----------|-----|------------------|------------------|-------------|-----------------------------|-------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| E_1 | 2 | $2 \cos \alpha$ | $2 \cos 2\alpha$ | 0 | $(x, y)(R_x, R_y)$ | (xz, yz) |
| E_2 | 2 | $2 \cos 2\alpha$ | $2 \cos \alpha$ | 0 | | $(x^2 - y^2, xy)$ |

| C_{6v} (6mm) | E | $2C_6$ | $2C_3$ | C_2 | $3\sigma_v$ | $3\sigma_d$ | $h = 12$ | |
|-------------------|-----|--------|--------|-------|-------------|-------------|--------------------|-------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | | |
| E_1 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | $(x, y)(R_x, R_y)$ | (xz, yz) |
| E_2 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | | $(x^2 - y^2, xy)$ |

| $C_{\infty v}$ | E | C_2 | $2C_\phi$ | $\infty\sigma_v$ | $h = \infty$ | |
|-----------------|----------|----------|----------------|------------------|----------------------|-------------------|
| $A_1(\Sigma^+)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | z | $z^2, x^2 + y^2$ |
| $A_2(\Sigma^-)$ | 1 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| $E_1(\Pi)$ | 2 | -2 | $2 \cos \phi$ | 0 | $(x, y), (R_x, R_y)$ | (xz, yz) |
| $E_2(\Delta)$ | 2 | 2 | $2 \cos 2\phi$ | 0 | | $(xy, x^2 - y^2)$ |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | | |

Bodová grupa C_{2h}

| C_{2h} | E | C_2 | σ_h | i | $h=4$ |
|----------|-----|-------|------------|-----|---------------------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z xy, x^2, y^2, z^2 |
| A_u | 1 | 1 | -1 | -1 | z |
| B_g | 1 | -1 | -1 | 1 | R_x, R_y xz, yz |
| B_u | 1 | -1 | 1 | -1 | x, y |

Bodové grupy D_n ($n = 2, 3$)

| D_2 (222) | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | $h = 4$ |
|----------------|-----|----------|----------|----------|-----------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | x^2, y^2, z^2 |
| B_1 | 1 | 1 | -1 | -1 | z, R_z xy |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | y, R_y xz |
| B_3 | 1 | -1 | -1 | 1 | x, R_x yz |

| C_3 (3) | E | C_3 | C_3^2 | $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$ | $h = 3$ |
|--------------|--|-------|---------|--------------------------------|---------------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | z, R_z | $x^2 + y^2, z^2$ |
| E | $\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$ | | | $(x, y)(R_x, R_y)$ | $(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$ |

Bodové grupy D_{nh} ($n = 2, \dots, 6$) a $D_{\infty h}$

| D_{2h} (mmm) | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | i | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ | $h = 8$ |
|-------------------|-----|----------|----------|----------|-----|--------------|--------------|--------------|-----------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | x^2, y^2, z^2 |
| B_{1g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z xy |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | R_y xz |
| B_{3g} | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | R_x yz |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| B_{1u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | y |
| B_{3u} | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | x |

| D_{3h} ($6m2$) | E | $2C_3$ | $3C_2$ | σ_h | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | $h = 12$ | |
|-----------------------|-----|--------|--------|------------|--------|-------------|--------------|-------------------|
| A_1' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2' | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| E' | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | (x, y) | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| A_1'' | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_2'' | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | z | |
| E'' | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | (R_x, R_y) | (xz, yz) |

| D_{4h} ($4/mmm$) | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | i | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | $h = 16$ | |
|-------------------------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|--------------|------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | $x^2 - y^2$ |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | xy |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) | (xz, yz) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z | |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (x, y) | |

| D_{5h} | E | $2C_5$ | $2C_5^2$ | $5C_2$ | σ_h | $2S_5$ | $2S_5^3$ | $5\sigma_v$ | $h = 20, \alpha = 72^\circ$ | |
|----------|-----|------------------|------------------|--------|------------|-------------------|-------------------|-------------|-----------------------------|-------------------|
| A_1' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2' | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | R_z | |
| E_1' | 2 | $2 \cos \alpha$ | $2 \cos 2\alpha$ | 0 | 2 | $2 \cos \alpha$ | $2 \cos 2\alpha$ | 0 | (x, y) | |
| E_2' | 2 | $2 \cos 2\alpha$ | $2 \cos \alpha$ | 0 | 2 | $2 \cos 2\alpha$ | $2 \cos \alpha$ | 0 | | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| A_1'' | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_2'' | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | z | |
| E_1'' | 2 | $2 \cos \alpha$ | $2 \cos 2\alpha$ | 0 | -2 | $-2 \cos \alpha$ | $-2 \cos 2\alpha$ | 0 | (R_x, R_y) | (xz, yz) |
| E_2'' | 2 | $2 \cos 2\alpha$ | $2 \cos \alpha$ | 0 | -2 | $-2 \cos 2\alpha$ | $-2 \cos \alpha$ | 0 | | |

| D_{6h} ($6/mmm$) | E | $2C_6$ | $2C_3$ | C_2 | $3C_2'$ | $3C_2''$ | i | $2S_3$ | $2S_6$ | σ_h | $3\sigma_d$ | $3\sigma_v$ | $h = 24$ | |
|-------------------------|-----|--------|--------|-------|---------|----------|-----|--------|--------|------------|-------------|-------------|--------------|-------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z | |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | | |
| E_{1g} | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) | (xz, yz) |
| E_{2g} | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | z | |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | |
| E_{1u} | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | -2 | -1 | 1 | 2 | 0 | 0 | (x, y) | |
| E_{2u} | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | -2 | 1 | 1 | -2 | 0 | 0 | | |

| $D_{\infty h}$ | E | $\infty C_2'$ | $2C_\phi$ | i | $\infty \sigma_v$ | $2S_\phi$ | $h = \infty$ |
|----------------------|----------|---------------|----------------|----------|-------------------|-----------------|-------------------------|
| $A_{1g}(\Sigma_g^+)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $z^2, x^2 + y^2$ |
| $A_{1u}(\Sigma_u^+)$ | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | z |
| $A_{2g}(\Sigma_g^-)$ | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | R_z |
| $A_{2u}(\Sigma_u^-)$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | |
| $E_{1g}(\Pi_g)$ | 2 | 0 | $2 \cos \phi$ | 2 | 0 | $-2 \cos \phi$ | (R_x, R_y) (xz, yz) |
| $E_{1u}(\Pi_u)$ | 2 | 0 | $2 \cos \phi$ | -2 | 0 | $2 \cos \phi$ | (x, y) |
| $E_{2g}(\Delta_g)$ | 2 | 0 | $2 \cos 2\phi$ | 2 | 0 | $2 \cos 2\phi$ | $(xy, x^2 - y^2)$ |
| $E_{2u}(\Delta_u)$ | 2 | 0 | $2 \cos 2\phi$ | -2 | 0 | $-2 \cos 2\phi$ | |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | |

Bodové grupy D_{nd} ($n = 2, 3, 4$)

| $D_{2d} = V_d$ ($42m$) | E | $2S_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2\sigma_d$ | $h = 8$ |
|-----------------------------|-----|--------|-------|---------|-------------|--|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $x^2 - y^2$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | z xy |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (x, y) (xz, yz) (R_x, R_y) |

| D_{3d} ($3m$) | E | $2C_3$ | $3C_2$ | i | $2S_6$ | $3\sigma_d$ | $h = 12$ |
|----------------------|-----|--------|--------|-----|--------|-------------|--|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | R_z |
| E_g | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | (R_x, R_y) $(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$ |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | z |
| E_u | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | (x, y) |

| D_{4d} | E | $2S_8$ | $2C_4$ | $2S_8^3$ | C_2 | $4C_2'$ | $4\sigma_d$ | $h = 16$ |
|----------|-----|-------------|--------|-------------|-------|---------|-------------|-------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $x^2 + y^2, z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | z |
| E_1 | 2 | $\sqrt{2}$ | 0 | $-\sqrt{2}$ | -2 | 0 | 0 | (x, y) |
| E_2 | 2 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | $(x^2 - y^2, xy)$ |
| E_3 | 2 | $-\sqrt{2}$ | 0 | $\sqrt{2}$ | -2 | 0 | 0 | (R_x, R_y) (xz, yz) |

Kubické bodové grupy T_d , O_h a I

| T_d (43m) | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | $h = 24$ | |
|----------------|-----|--------|--------|--------|-------------|-------------------|---------------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ |
| T_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | (R_x, R_y, R_z) | |
| T_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | (x, y, z) | (xy, xz, yz) |

| O_h (m3m) | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_2$ ($=C_4^2$) | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ | $h = 48$ | |
|----------------|-----|--------|--------|--------|------------------------|-----|--------|--------|-------------|-------------|-------------------|---------------------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| A_{2g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | | |
| E_g | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | -1 | 2 | 0 | | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ |
| T_{1g} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 | (R_x, R_y, R_z) | |
| T_{2g} | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 3 | -1 | 0 | -1 | 1 | | (xz, yz, xy) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | | |
| A_{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | | |
| E_u | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | -2 | 0 | 1 | -2 | 0 | | |
| T_{1u} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | -1 | 0 | 1 | 1 | (x, y, z) | |
| T_{2u} | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | -1 | | |

| I | E | $12C_5$ | $12C_5^2$ | $20C_3$ | $15C_2$ | $h = 60$ | |
|-------|-----|-----------------------------|-----------------------------|---------|---------|----------------------------------|---|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $z^2 + y^2 + z^2$ |
| T_1 | 3 | $\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$ | $\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$ | 0 | -1 | (x, y, z) (R_x, R_y, R_z) | |
| T_2 | 3 | $\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$ | $\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$ | 0 | -1 | | |
| G | 4 | -1 | -1 | 1 | 0 | | |
| H | 5 | 0 | 0 | -1 | 1 | | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$ |

10.6. Příklady na redukci reducibilních reprezentací

1). Redukujte reducibilní reprezentaci Γ_1 grupy C_{3v} :

| | | | |
|------------|----------|--------|-------------|
| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |
| Γ_1 | 3 | 0 | 1 |

$$\text{Řešení: } n(A_1) = \frac{1}{6}(3 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 1 \times 1 \times 3) = 1$$

$$n(A_2) = \frac{1}{6}(3 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 1 \times (-1) \times 3) = 0$$

$$n(E) = \frac{1}{6}(3 \times 2 \times 1 + 0 \times (-1) \times 2 + 1 \times 0 \times 3) = 1$$

Tedy $\Gamma_1 = A_1 + E$.

2). Redukujte reducibilní reprezentaci Γ_2 grupy C_{2v} (tabulka charakterů této grupy je uvedena v dodatku 10.5):

| | | | | |
|------------|----------|-------|-------------|-------------|
| C_{2v} | E | C_2 | σ_xz | σ_yz |
| Γ_2 | 2 | 0 | 0 | -2 |

$$\text{Řešení: } n(A_1) = \frac{1}{4}(2 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + (-2) \times 1 \times 1) = 0$$

$$n(A_2) = \frac{1}{4}(2 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 0 \times (-1) \times 1 + (-2) \times (-1) \times 1) = 1$$

$$n(B_1) = \frac{1}{4}(2 \times 1 \times 1 + 0 \times (-1) \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + (-2) \times (-1) \times 1) = 1$$

$$n(B_2) = \frac{1}{4}(2 \times 1 \times 1 + 0 \times (-1) \times 1 + 0 \times (-1) \times 1 + (-2) \times 1 \times 1) = 0$$

Tedy $\Gamma_2 = A_2 + B_1$.

3). Redukujte reducibilní reprezentaci Γ_3 grupy C_{2h} (tabulka charakterů této grupy je také uvedena v dodatku 10.5):

| | | | | |
|------------|----------|-------|----------|---------------|
| C_{2h} | E | C_2 | i | σ_{xy} |
| Γ_3 | 30 | 0 | 0 | 10 |

$$\text{Řešení: } n(A_g) = \frac{1}{4}(30 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 10 \times 1 \times 1) = 10$$

$$n(A_u) = \frac{1}{4}(30 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 0 \times (-1) \times 1 + 10 \times (-1) \times 1) = 5$$

$$n(B_g) = \frac{1}{4}(30 \times 1 \times 1 + 0 \times (-1) \times 1 + 0 \times 1 \times 1 + 10 \times (-1) \times 1) = 5$$

$$n(B_u) = \frac{1}{4}(30 \times 1 \times 1 + 0 \times (-1) \times 1 + 0 \times (-1) \times 1 + 10 \times 1 \times 1) = 10$$

$$\text{Tedy } \Gamma_3 = 10A_g + 5A_u + 5B_g + 10B_u.$$

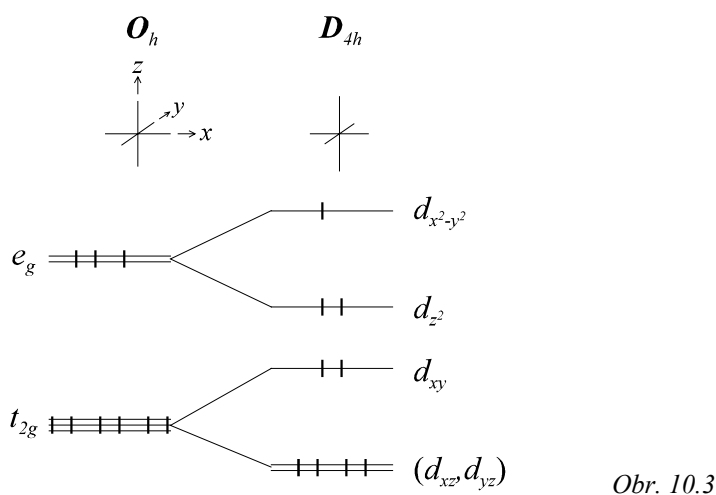
10.7. Jahn–Tellerův efekt

V roce 1937 H. A. Jahn a E. Teller publikovali práci o zajímavém vztahu symetrie molekuly a její elektronové struktury. Prozkoumali, jednu po druhé, všechny bodové grupy symetrie reálně existujících molekul a došli k závěru:

Degenerovaná základní elektronová konfigurace nelineární molekuly je nestabilní a geometrie molekuly se musí deformovat tak, aby se odstranila degenerace a snížila se energie.

Pokud experimentálně (nebo kvantově chemickým výpočtem) zjistíme, že symetrie molekuly je nižší než maximální, můžeme uvažovat o tom, zda je geometrická deformace důsledkem Jahn-Tellerova efektu.

Oktaedrický komplex d^9 (elektronová konfigurace $t_{2g}^6 e_g^3$), např. komplexy Cu^{2+} by byl v elektronicky degenerovaném stavu, protože valenční elektron by se nacházel na degenerované hladině e_g ($d_{x^2-y^2}$ nebo d_{z^2} orbital). Proto se tento oktaedrický komplex deformuje prodloužením vazeb podél osy z a zkrácením vazeb v rovině xy (tj. snižuje se symetrie z O_h na D_{4h}) viz obr. 10.3. Tím se degenerovaná hladina e_g rozštěpí, sniží se energie d_{z^2} orbitalu a vzroste energie $d_{x^2-y^2}$ orbitalu. Touto deformací se také degenerovaná hladina t_{2g} rozštěpí na dvojnásobně degenerovanou hladinu (d_{yz}, d_{xz}), jejíž energie klesne, a na hladinu d_{xy} , jejíž energie vzroste. Tetragonální deformace je v tomto případě stabilizující, protože energii dvou elektronů snižuje a pouze jednoho zvyšuje (obr. 10.3).



Také deformace stlačením vazeb podél osy z a prodloužením vazeb v rovině xy odstraní degeneraci komplexu. Protože však prodloužení v ose oslabuje jen dvě vazby, zatímco prodloužení v rovině oslabuje čtyři vazby, bude se více uplatňovat deformace,

*) Bází T_{2g} resp. E_g ireducibilní reprezentace grupy O_h jsou degenerované orbitály (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) resp. ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$). Orbitály příslušející k bázi některé ireducibilní reprezentaci se označují jako samotná reprezentace, jen velká písmena se nahrazují malými.

při níž se dvě vazby podél osy prodlouží a čtyři vazby v rovině zkrátí. Samotný Jahn-Tellerův efekt však neuvádí, která deformace bude preferována a jak bude veliká.

Je třeba si uvědomit, že Jahn–Tellerova poučka je použitelná jen pro některé molekuly a že vlastně hovoří o hypotetickém (reálně neexistujícím) stavu molekuly, která má ve skutečnosti nižší symetrii než maximální možnou. Jahn–Tellerův efekt nám tedy pomáhá vysvětlit, proč geometrie některých molekul nemůže dosáhnout nejvyšší symetrie, proč jsou některé molekuly „deformované“. Zbývá dodat, že známe mnoho molekul, jejichž experimentální geometrie nedosahuje nejvyšší možné symetrie, avšak příčina deformace není Jahn–Tellerovská...

11.DODATEK 2 – MATICE

Pro další práci s operacemi symetrie molekuly budeme potřebovat aparát maticové algebry. Cílem této kapitoly není podrobný výklad teorie algebry matic, ale naučit čtenáře, jak vyjádřit operace symetrie v maticové formě.

11.1. Matice

Maticí rozumíme obdélníkové schéma čísel nebo symbolů. Tato čísla nebo symboly se nazývají *elementy* matice.

Číselná matice je například:

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 & 2 \\ 5 & 7 & 0 & -3 \\ 0 & 0 & -2 & 1 \end{pmatrix}$$

Obecná matice, která má m řádků a n sloupců (matice typu m/n), se zapisuje takto:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{3n} \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{mn} \end{pmatrix}$$

Tato matice se označuje buď velkým písmenem latinské abecedy, nebo symbolem (a_{ij}) . Symbol a_{ij} reprezentuje element ležící v i -tém řádku a v j -tém sloupci a platí, že $1 \leq i \leq m$ a $1 \leq j \leq n$.

Jestliže počet řádků a sloupců v matici je stejný (tj. $m = n$), mluvíme o *čtvercové matici*. *Dimenzí* čtvercové matice rozumíme počet řádků nebo sloupců této matice.

Čtvercová matice dimenze n , tvaru:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(tj. matice, která má na hlavní diagonále samé jedničky a všude jinde samé nuly) se nazývá *jednotková matice* (dimenze n). Tím jsme současně ukázali, co je to hlavní diagonála čtvercové matice.

Matice, která má pouze jeden řádek a jeden sloupec (tzn. obsahuje jediný element), se nazývá *triviální matice*.

Dalším zvláštním příkladem matic jsou *sloupcové nebo řádkové matice*, které mají pouze jeden sloupec nebo jeden řádek.

11.2. Násobení matic

Matice můžeme násobit pouze v případě, že počet sloupců první matice se rovná počtu řádků druhé matice. Násobením matice A typu m/n s maticí B typu n/p dostaneme matici C typu m/p . Každý prvek c_{ij} v i -tém řádku a j -tém sloupci výsledné matice dostaneme, vynásobíme-li postupně postupně elementy v i -tém řádku matice A s elementy v j -tém sloupci matice B a sečteme je, tj.

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^n a_{ik} \times b_{kj} \quad \text{pro všechna } i = 1, 2, \dots, m \quad \text{a } j = 1, 2, \dots, p.$$

Násobení matic obecně není komutativní, to znamená, že záleží na pořadí, ve kterém matice násobíme.

Příklady násobení matic:

$$1). \quad \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r & s & t \\ u & v & w \\ x & y & z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B & C \\ D & E & F \end{pmatrix}$$

$$A = (a \times r) + (b \times u) + (c \times x) \quad B = (a \times s) + (b \times v) + (c \times y) \quad C = (a \times t) + (b \times w) + (c \times z) \\ D = (d \times r) + (e \times u) + (f \times x) \quad E = (d \times s) + (e \times v) + (f \times y) \quad F = (d \times t) + (e \times w) + (f \times z)$$

$$2). \quad \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 6 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 \times 1) + (2 \times 6) & (1 \times 4) + (2 \times 2) \\ (3 \times 1) + (0 \times 6) & (3 \times 4) + (0 \times 2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 12 & 8 \\ 3 & 12 \end{pmatrix}$$

$$3). \quad (3 \ 2 \ 1) \begin{pmatrix} 4 \\ 0 \\ 6 \end{pmatrix} = ((3 \times 4) + (2 \times 0) + (1 \times 6)) = 18$$

$$4). \quad (2 \ -1) \begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = ((2 \times 3) + (-1 \times 1) \quad (2 \times 4) + (-1 \times (-1))) = (-6 \ 8)$$

$$5). \quad (5)(4) = (5 \times 4) = 20$$

11.3. Maticové reprezentace

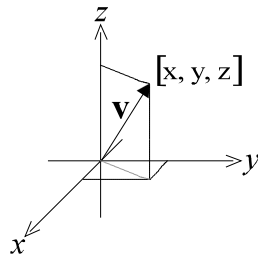
Sloupcová matice může reprezentovat například vektor, který vychází z počátku kartézské souřadnicové soustavy a končí v bodě o souřadnicích $[x, y, z]$ –viz obr. 11.1.

Matici reprezentující vektor v zapíšeme takto:

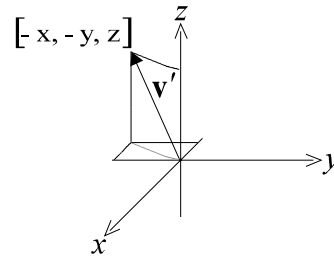
$$(i) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Nyní tento vektor \mathbf{v} otočíme okolo osy z o 180° –viz obr. 11.2. Výsledný vektor \mathbf{v}' bude reprezentován maticí:

$$(ii) \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}.$$



Obr. 11.1



Obr. 11.2

Otočením o 180° okolo osy z se matice (i) změnila v matici (ii). Obecně operace otočení kolem osy z o 180° může být reprezentována maticí M a může pak psát:

$$(iii) M \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}.$$

Matici M jednoduše obdržíme tak, že do řádku nad maticí napíšeme souřadnice původního vektoru a do sloupce po levé straně matice napíšeme souřadnice výsledného vektoru:

$$\begin{array}{cccc} & x & y & z & \leftarrow \text{původní vektor} \\ \text{výsledný vektor} \rightarrow & x' & y' & z' & \begin{pmatrix} \\ \\ \end{pmatrix} \end{array}$$

Souřadnice x se transformuje do záporné souřadnice x (tedy do $-x$), proto do průsečíku řádku x původního vektoru a sloupce x' výsledného vektoru napíšeme -1 . Stejně tak souřadnice y se transformuje do $-y$, proto do průsečíku řádku původního y a sloupce výsledného y' napíšeme -1 . Souřadnice z se nezměnila, do průsečíku řádku z a sloupce z' tedy napíšeme 1 . Aby matice byla kompletní, na zbývající místa napíšeme nuly.

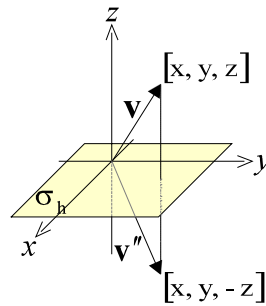
$$\text{Matice } M = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Dosazením do vztahu (iii) snadno ověříme, že tato matice reprezentuje operaci otočení kolem osy z o 180° :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \times x + 0 \times y + 0 \times z \\ 0 \times x + -1 \times y + 0 \times z \\ 0 \times x + 0 \times y + 1 \times z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

Na vytvoření matice M reprezentující otočení vektoru \mathbf{v} jsme použili souřadnice kartézské souřadné soustavy, proto říkáme, že matice je v *bázi* kartézské souřadné soustavy.

Nyní budeme vektor \mathbf{v} zrcadlit v rovině xy –viz obr. 11.3.

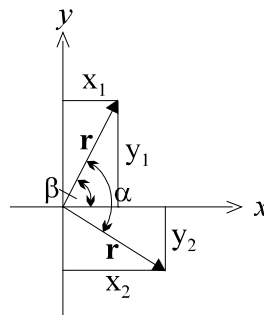


Obr. 11.3

Příslušný maticový zápis vypadá následovně:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \times x + 0 \times y + 0 \times z \\ 0 \times x + 1 \times y + 0 \times z \\ 0 \times x + 0 \times y + -1 \times z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix}$$

Obrázek 11.4 znázorňuje rotaci vektoru \mathbf{v} o úhel α v rovině xy .



Obr. 11.4

Tentokrát pro sestavení matice reprezentující toto otočení budeme muset použít goniometrické funkce a dočasně přejdeme do polárních souřadnic:

$$x_1 = r \times \cos \beta \quad \text{a} \quad y_1 = r \times \sin \beta \quad (1)$$

$$x_2 = r \times \cos(\alpha - \beta) \quad \text{a} \quad y_2 = r \times \sin(\alpha - \beta) \quad (2),$$

dále použijeme vzorce:

$$\cos(\alpha - \beta) = \cos \alpha \times \cos \beta + \sin \alpha \times \sin \beta \quad (3a)$$

$$\sin(\alpha - \beta) = \sin \alpha \times \cos \beta - \cos \alpha \times \sin \beta \quad (3b).$$

Do rovnic (2) dosadíme postupně výrazy (3) a (1) a dostaneme (nakonec opět v kartézských souřadnicích):

$$x_2 = r \times \cos \alpha \times \cos \beta + r \times \sin \alpha \times \sin \beta = x_1 \times \cos \alpha + y_1 \times \sin \alpha$$

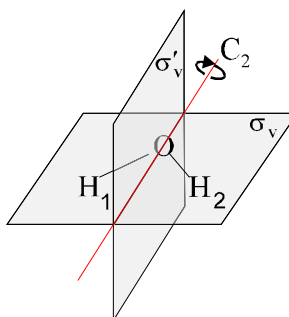
$$y_2 = -r \times \sin \alpha \times \cos \beta + r \times \cos \alpha \times \sin \beta = -x_1 \times \sin \alpha + y_1 \times \cos \alpha$$

Maticové vyjádření pak bude:

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix}.$$

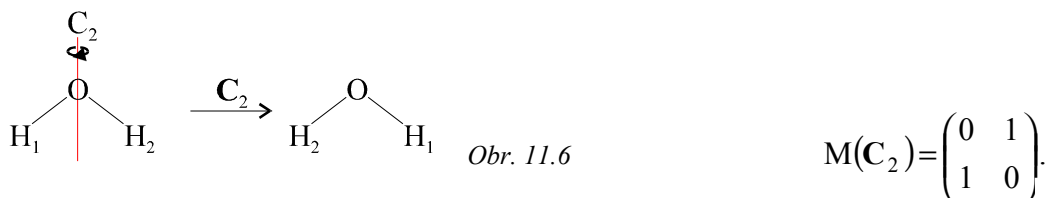
Výše uvedená čtvercová matice reprezentuje rotaci o úhel α v bázi kartézské souřadné soustavy.

Nemusíme vždy používat kartézskou souřadnou soustavu jako bázi pro vytvoření matice reprezentující nějakou operaci. Například u molekuly H_2O můžeme operace symetrie reprezentovat maticemi v bázi vazeb O–H. Molekula H_2O přísluší bodové grupě C_{2v} s operacemi \mathbf{E} , C_2 , σ_v , σ'_v –viz obr. 11.5.



Obr. 11.5

Budeme uvažovat působení operací symetrie na vazby O–H. Operací C_2 (rotací o 180° kolem osy C_2 –obr. 11.6) přechází vazba O– H_1 na vazbu O– H_2 a naopak. Matici reprezentující tuto operaci v bázi vazeb O–H zapíšeme takto:



Matice reprezentující zbývající operace jsou:

$$M(\mathbf{E}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad M(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad M(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Množina čtyř matic $\{M(\mathbf{E}), M(\text{C}_2), M(\sigma_v), M(\sigma'_v)\}$ reprezentuje všechny jednotlivé operace symetrie a nazývá se proto *maticová reprezentace grupy C_{2v}* v bázi (O– H_1 , O– H_2).

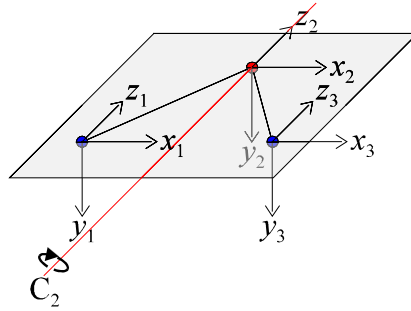
Jestliže tyto matice reprezentují grupové operace musí také reprezentovat skládání těchto operací (viz oddíl 3.1). V grupě C_{2v} platí: např. $\text{C}_2\sigma_v = \sigma'_v$. Toto skládání odpovídá násobení matic reprezentujících operace:

$$\text{C}_2\sigma_v = \sigma'_v \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

podobně: $\sigma_v \sigma'_v = C_2 \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ atd.

Matice reprezentující operaci E je jednotkovou maticí.

V kapitole 9 věnované vibracím molekuly budeme pracovat s bází maticové reprezentace operací symetrie, kterou tvoří kartézské souřadné soustavy na každém (atomovém) jádře molekuly. Obrázek 11.7 znázorňuje takovou bázi pro molekulu H_2O (kartézské souřadné soustavy zvolíme tak, že osy z jsou rovnoběžné s hlavní osou symetrie a molekula leží v rovině xz).



Obr. 11.7

Provedeme-li např. operaci C_2 (otočení okolo osy z_2), pak:

| | | | |
|------|-------|------------------|-------------|
| nové | x_1 | se rovná starému | $-x_3$ |
| | y_1 | | $-y_3$ |
| | z_1 | | z_3 |
| | x_2 | | $-x_2$ atd. |

Maticový zápis bude následující:

$$(iv) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_3 \\ -y_3 \\ z_3 \\ -x_2 \\ -y_2 \\ z_2 \\ -x_1 \\ -y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}.$$

Podobně bychom našli v této bází matice reprezentující zbývající operace symetrie.

11.4. Charaktery operací symetrie

Charakterem operace symetrie rozumíme součet elementů na hlavní diagonále matice reprezentující tuto operaci a značí se řeckým písmenem χ (chí).

Součty diagonálních elementů matic reprezentujících operace symetrie grupy C_{2v} v bázi vazeb O–H₁ a O–H₂ jsou uvedeny v tabulce 11.1:

Tabulka 11.1 Charaktery operací symetrie grupy C_{2v} v bázi (O–H₁, O–H₂)

| M(E) | M(C ₂) | M(σ _v) | M(σ' _v) |
|------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 2 | 0 | 2 | 0 |

Charakter operace C₂ reprezentované maticí (*iv*) v bázi (x₁, y₁, z₁, x₂, y₂, z₂, x₃, y₃, z₃) je $\chi = -1 + (-1) + 1 = -1$. Sestavovat matice reprezentující zbývající operace by bylo příliš zdlouhavé a pro zjištění charakteru je ani nepotřebujeme, uvědomme si, že *na hlavní diagonále leží pouze elementy reprezentující prvky báze, které po operaci zůstanou na místě, nebo mění jen své znaménko*. Při operaci C₂ zůstávají na místě pouze osy souřadného systému na jádře atomu kyslíku, přitom z₂ se nemění a x₂ a y₂ změni znaménko, charakter je tedy: $\chi = 1 + (-1) + (-1) = -1$. Při operaci E se žádná osa souřadného systému nemění (na diagonále jsou jedničky), tj. $\chi = 9$. Zrcadlením v rovině σ_v (tj. v rovině xz) zůstanou na místě všechny osy x a z, jen osy y změni znaménko: $\chi = 6 \times 1 + 3 \times (-1) = 3$. Zrcadlením v rovině σ'_v (tj. v rovině y₂z₂) zůstanou na místě pouze souřadné osy na atomu kyslíku, přitom z₂ a y₂ se nemění a x₂ změni znaménko: $\chi = 1 + 1 + (-1) = 1$. Charaktery operací symetrie grupy C_{2v} v bázi (x₁, y₁, z₁, x₂, y₂, z₂, x₃, y₃, z₃) jsou shrnuty v tabulce 11.2:

Tabulka 11.2

Charaktery operací symetrie grupy C_{2v} v bázi (x₁, y₁, z₁, x₂, y₂, z₂, x₃, y₃, z₃)

| M(E) | M(C ₂) | M(σ _v) | M(σ' _v) |
|------|--------------------|--------------------|---------------------|
| 9 | -1 | 3 | 1 |

12.LITERATURA

2. kapitola a dodatek 10.1

Vincent, A., *Molecular symmetry and group theory*; John Wiley & Sons, London, 1977, pp 1-14.

¹⁾ Fišer, J., *Úvod do molekulové symetrie (aplikace teorie grup v chemii)*; SNTL, Praha, 1980, str. 16-23.

3. kapitola a dodatek 10.2

Hargittai, I., Hargittai, M., *Symmetry through the Eyes of a Chemist*; Plenum Press, New York, 1995, druhé vydání, pp 163-168.

Fišer, J., *Úvod do molekulové symetrie (aplikace teorie grup v chemii)*; SNTL, Praha, 1980, str. 58, 59, 63-65.

4. kapitola

Fišer, J., *Úvod do molekulové symetrie (aplikace teorie grup v chemii)*; SNTL, Praha, 1980, str. 70-78.

Obrázek 4.18 převzat z knihy Atkins, P. W., *Physical Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1994, páté vydání, p 516.

5. kapitola

Vincent, A., *Molecular symmetry and group theory*; John Wiley & Sons, London, 1977, pp 47-52, 85-92.

6. kapitola a dodatek 10.6

Vincent, A., *Molecular symmetry and group theory*; John Wiley & Sons, London, 1977, pp 52-61.

Atkins, P. W., *Physical Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1994, páté vydání, pp 521-527.

7. kapitola

Atkins, P. W., *Physical Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1994, páté vydání, pp 516, 517.

²⁾ Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*; John Wiley & Sons, London, 1970, druhé vydání, pp 32, 33.

8. kapitola

Vincent, A., *Molecular symmetry and group theory*; John Wiley & Sons, London, 1977, pp 103-117.

Fišer, J., *Úvod do molekulové symetrie (aplikace teorie grup v chemii)*; SNTL, Praha, 1980, str. 139-144.

Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*; John Wiley & Sons, London, 1970, druhé vydání, pp 194-230.

Bauchnerová, M., *Diplomová práce*; PřF MU, katedra teoretické a fyzikální chemie, duben 1996, str. 40, 41, 50-53.

9. kapitola

Vincent, A., *Molecular symmetry and group theory*; John Wiley & Sons, London, 1977, pp 121-128.

Fišer, J., *Úvod do molekulové symetrie (aplikace teorie grup v chemii)*; SNTL, Praha, 1980, str. 201-204, 208.

Hargittai, I., Hargittai, M., *Symmetry through the Eyes of a Chemist*; Plenum Press, New York, 1995, druhé vydání, pp 207-224.

dodatek 10.4

Havlas, Z., Zahradník, R., *Řešené úlohy z chemické reaktivity*; Academia, Praha, 1987, str. 179.

dodatek 10.5

Tabulky charakterů nejdůležitějších bodových grup převzaty z knihy: Atkins, P. W., *Physical Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1994, páté vydání.

dodatek 10.7

Shriver, D. F., Atkins, P. W., Langford, C. H., *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, 1994, druhé vydání, pp 254-256.

Hargittai, I., Hargittai, M., *Symmetry through the Eyes of a Chemist*; Plenum Press, New York, 1995, druhé vydání, pp 280-286.

11. kapitola – dodatek

Vincent, A., *Molecular symmetry and group theory*; John Wiley & Sons, London, 1977, pp 65-79.

Hargittai, I., Hargittai, M., *Symmetry through the Eyes of a Chemist*; Plenum Press, New York, 1995, druhé vydání, pp 168-176.