

ALAN VINCENT

Molekuláris szimmetria és csoportelmélet

Programozott bevezetés a kémiai
alkalmazásokba

Egyetemi segédkönyv
Kiadását a művelődési miniszter rendelte el

Eredeti cím: Molecular Symmetry and Group Theory.
JOHN WILEY and SONS.

Fordították: DR. GÁSPÁR VILMOS,

DR. JOÓ FERENC,

DR. PÓTA GYÖRGY

Ellenőrző szerkesztő: DR. RÉFFY JÓZSEF

ISBN 963 17 9668 X

© Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest, 1987

Előszó

A molekuláris szimmetria lényegénél fogva vonzó tárgykör a kémikusok számára, a kémiai problémák egyszerűsítésére azonban csak akkor használható, ha már valamennyire megküzdöttünk a csoportok matematikájával. E küzdelem a hallgatók egy részénél talán csüggesztőnek bizonyul, de tetemes elégtételt jelent, hogy a molekulákra vonatkozó problémák megoldásában elegáns szimmetria-megfontolásokat alkalmazhatunk. Ezt a programcsomagot éppen azért dolgoztuk ki, hogy megbirkózzunk ezzel a dilemmával. A programok tükrözik azt a meggyőződésemet, hogy az adott matematikai eszköz alkalmazása sokkal fontosabb mint az, hogy bizonyítani tudjuk az összes kapcsolódó tételt; ennek megfelelően a lehető leggyorsabban igyekszünk eljutni arra a fokra, ahol a csoportelmélet már alkalmazható egyszerűbb kémiai problémák megoldására. Nem mentegetőzőm azért, hogy a cél érdekében feláldoztam a matematikai szigorúságot. Azok a hallgatók, akiknek szükségük lesz rá, hogy mélyebben megismerkedjenek a tárggyal, útravalót kapnak a programokkal ahhoz, hogy ezt megtegyék; akik pedig soha többé nem találkoznak a csoportelmélettel, legalább a programok során átérzik az alkalmazás örömet.

A programokat eredeti formájukban számos hallgató használta a mi egyetemünkön és olyan más intézetekben is, ahol felelős vezető személyeket meg tudtam győzni alkalmazásukról. A két ilyen kipróbálásból származó visszacsatolást felbecsülhetetlen értékűnek találtam az itt közölt végső verziók kidolgozása során. Köszönet illeti azokat az intézményeket, tanárokat és hallgatókat, akik segítséget nyújtottak ehhez az ellenőrzéshez. A programokat eredeti formájukban a Kingston Polytechnic eszközeivel készítettük, s ezért különösen hálás vagyok.

A végső változatot közvetlen sokszorosításra alkalmas formában Karen Lucas és Linda Parkes gépelte, az ábrákat pedig Susan Cairns rajzolta. Köszönetet mondok e sokat szenvedett

segítőtársaimnak gondos és sok fáradsággal végzett munkájukért, valamint Howard Jonesnak a nyomdai előállításához adott bátorításáért és gyakorlati tanácsaiért.

Kingston Polytechnic, 1976

Alan Vincent

Tartalomjegyzék

Hogyan használjuk a programokat?	8
1. program: Szimmetriaelemek és szimmetriaműveletek	11
2. program: Pontcsoportok	32
3. program: Nem-elfajult reprezentációk	57
4. program: Mátrixok	78
5. program: Degenerált reprezentációk	100
6. program: A szimmetria alkalmazása a kémiai kötés leírásában	117
7. program: Alkalmazások a molekuláris rezgések vizsgálatában	139
A karaktertáblázatokhoz használható matematikai összefüggések	157
Ajánlott irodalom	159
Kémiai szempontból fontos szimmetria pontcsoportok karaktertáblázatai	160
Tárgymutató	179

Hogyan használjuk a programokat?

Valamennyi program előtt megadjuk az elérendő tanulmányi célt és felsoroljuk azokat az ismereteket, amelyekre a program megkezdéséhez szükség van. Ezeket gondosan tanulmányozza át, és pótolja korábbi ismereteinek hiányait. Ezen a ponton hasznosnak találhatja a program végén közölt összefoglaló megjegyzéseket, amelyek a tárgyalt anyag összefoglalását adják. Az ellenőrző kérdések, melyek szintén a program végén találhatók, megmutatják, milyen jellegű kérdésekkel tud majd megbirkózni a program feldolgozása után (de ekkor még ne nézze meg a válaszokat).

Az egyes programok anyaga rövid, számozott bekezdésekre tagolódik. Minden pont egy kérdéssel ér véget, s egy vonal választja el a következő bekezdéstől. Takarja le a szöveget egészen eddig a vonalig. Olvassa el a szövegeket és *írja le* a kérdésre adott válaszát. Ez *rendkívül fontos* – tudása sokkal gyorsabban gyarapszik, ha a válasz leírásával aktív közreműködésre készíti magát. Rögtön ellenőrizheti is, helyesen választ-e vagy sem, mert minden bekezdés az előző pontra adott helyes válasszal kezdődik.

Ha ilyen módon dolgozza fel a programokat, akkor saját ütemének megfelelően tanulhat, s ellenőrizheti fejlődését, amint halad az anyagban előre. Ha a megfelelő ütemben halad, akkor a legtöbb kérdésre meg kell találnia a helyes megoldást, de ha ez időnként mégsem sikerül, akkor ismét olvassa el az adott pont tartalmát, gondolja át a kérdést, a helyes választ és a hozzáfűzött magyarázatot, s próbálja megérteni, hogyan juthat a helyes megoldáshoz. Ha már kellően megértette mind ezt, továbbmehet a következő ponthoz.

Egy tárgy megtanulása (ellentétben a róla szóló könyv olvasásával) hosszú ideig tarthat. Ne kedvetlenedjen el, ha a programok sok idejét veszik igénybe. Egyesek könnyűnek találják ezt a témakört és az egyes programokkal egy óra, vagy még rövidebb idő alatt végeznek. Másoknak négy órára is szükségük lehet egyik-másik program áttanulmányozásához. Ha si-

kerül a kitűzött célt elérnie, a tanulásra fordított idő viszonylag kevésbé fontos.

A programok befejezése után végezze el az ellenőrző feladatokat, s csak azután haladjon tovább, ha az ott megjelölt eredményt elérte.

A programok végén összefoglaló megjegyzéseket talál, melyek hasznosnak bizonyulhatnak akár a programok megkezdése, akár azok elvégzése utáni összefoglalásként, akár később, ismétlődő anyagként.

Bízom abban, hogy érdekesnek és hasznosnak találja a programokat.

1. Program

Szimmetrialelemek és szimmetriaműveletek

Célkitűzés

A program feldolgozása után képesnek kell lennie arra, hogy

1. a különféle molekulákban felismerje a szimmetrialeme-
ket,
2. felsorolja az egyes szimmetrialemekkel generált szimmet-
riaműveleteket,
3. két művelet összevonásával megtalálja az egyenértékű
egyszerű műveletet.

A program végén mindhárom célkitűzést ellenőrizzük.

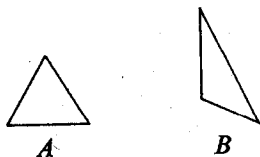
Szükséges alapismeret

Az egyszerű molekulák térbeli alakjának valamelyes ismeretét feltételezzük.

Szimmetriaelemek és szimmetriaműveletek

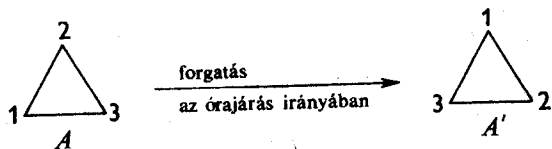
- 1.1 A szimmetria fogalma közismert: beszélünk „szimmetrikus” és „aszimmetrikus” alakzatokról, sőt azt is mondjuk, hogy bizonyos alakzatok „szimmetrikusabbak” mint más alakzatok. Tudományos célokra azonban kvantitatívabban kell rögzítenünk a szimmetriára vonatkozó elképzeléseket.

A következő alakzatok közül melyiket találja szimmetrikusabbnak?



- 1.2 Ha az A alakzatot választotta, ez arra utal, hogy gondolataink legalábbis hasonló vágányon futnak!

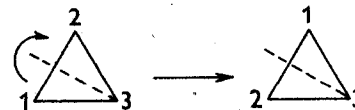
A szimmetriára vonatkozó elképzelésünket kvantitatívabban alapokra is helyezhetjük. Ha egy A -hoz hasonló alakú kartondarabot a teljes fordulat egyharmadával elforgatunk, a végeredmény és a kiindulási állapot azonosnak látszik:



Mivel A és A' megkülönböztethetetlenek (de nem azonosak), azt mondjuk, hogy a forgatás az alakzat egy *szimmetriaművelete*.

El tud képzelni más olyan műveletet is egy kartonpapír háromszögön, amely szimmetriaművelet? (Ne az ellenkező irányú forgatás legyen!)

- 1.3 Forgassa el a háromszöget félfordulattal valamelyik csúcsponton átmenő tengely körül, vagyis egyszerűen fordítsa meg:



Hány ilyen típusú művelet lehetséges?

- 1.4 Három, mindegyik csúcsponton keresztül egy-egy.

Az eddigiekkel már meg is határoztuk első szimmetriaműveletünket, amelyet *valódi forgatásnak* nevezünk. A műveletet a C szimbólummal jelöljük. A forgatás *rendűségét* egy alsó indexszel tüntetjük fel. Az egyharmad fordulat jele C_3 , a félfordulat jele C_2 és így tovább.

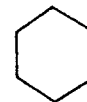
Hogyan jelöljük a következő műveletet?



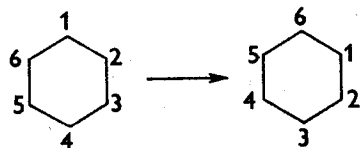
- 1.5 C_4 . A művelet a teljes kör negyedével való forgatás.

A *szimmetriaműveletekkel* az alakzatokon valóban végrehajtunk valamit úgy, hogy a végeredmény a kezdeti állapottól nem különböztethető meg. Az alakzatnak azonban akkor is megvannak a megfelelő *szimmetriaelemek*, ha egyáltalán nem teszünk semmit. A szimmetriaelem olyan geometriai tulajdonság, amelyről azt mondjuk, hogy generálja a megfelelő szimmetriaműveletet. A szimmetriaelemeket ugyanúgy jelöljük, mint a hozzájuk tartozó műveleteket.

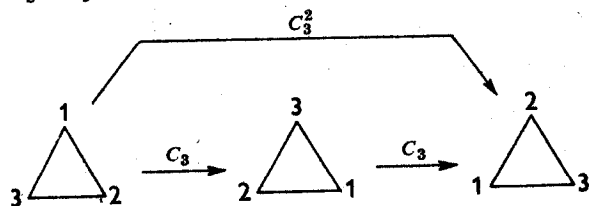
Milyen nyilvánvaló szimmetriaelemmel rendelkezik a szabályos hatszög?



- 1.6 C_6 -tal, azaz egy határértékű forgástengellyel. Nyilvánvaló ugyanis, hogy a hatszöget elforgathatjuk a teljes fordulat egyhatodával:

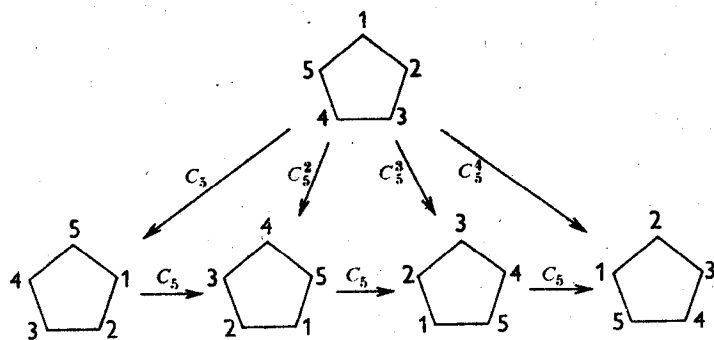


Egy szimmetriaelem azonban több műveletet is kelthet. A C_3 tengely például két műveletet generál, amelyeket C_3 -mal, illetve C_3^2 -tel jelölünk:



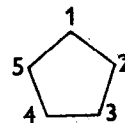
Milyen műveleteket generál egy C_5 tengely?

- 1.7 C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4



Mi történik, ha egy lépéssel tovább megyünk, azaz elvégezzük a C_5^5 műveletet is?

- 1.8 Visszajutunk oda, ahonnan elindultunk:



Alakzatunk most nemcsak hogy nem különböztethető meg, de *azonos* is a kiindulási alakzattal. Azt mondjuk, hogy a C_5^5 művelet – illetve tetszőleges C_n^n művelet – egyenlő az *E* *egységművelettel* (azonossággal), azaz azzal a művelettel, amely az alakzattal nem csinál semmit. Ez a művelet nyilvánvalóan bármin végrehajtható, hiszen a tetszőleges objektum ugyanaz marad, ha nem teszünk vele semmit! Elnézést kérek, ha mindez egy kicsit triviálisnak tűnik, de ahhoz, hogy a csoportelméletet alkalmazni tudjuk, a molekulaszimmetria leírásába az *azonos* műveletét is be kell vezetnünk.

Most már ismerünk két szimmetriaelemet: az *E* egységelemet és a C_n valódi forgástengelyt. El tud képzelni olyan szimmetriaelemet, amellyel minden *síkbeli* alakzat rendelkezik?

- 1.9 Ilyen a szimmetriasík.

A szimmetriasík jele σ (szigma). Egyetlen műveletet generál, a síkra való tükrözést.

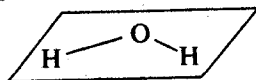
Miért csak egyet? Miért nem tudjuk végrehajtani kétszer? Mi lesz a σ^2 művelet?

- 1.10 A σ^2 művelet az *E* azonosság, hiszen a síkra tükrözött pontok a visszatükrözést követően visszatérnek eredeti helyeikbe, így *azonos* pozíciót foglalnak el.

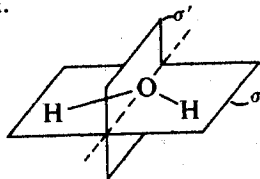
Sok molekulának van egy vagy több szimmetriasíkja. A síkszerkezetű molekuláknál, pl. a vízmolekulánál, a molekulásík mindig szimmetriasík is. A vízmolekulának azonban van más szimmetriasíkja is. Látja, hogy hol?

Ennél a résznél néhány olvasónak szüksége lehet molekula modellkészletre vagy más háromdimenziós segédeszközre. Valódi modellek híján a hurkapálcika és gyurma is nagyon jó, de már egy falpra rajzolt néhány vonal is alkalmazható.

- 1.10a Ott tartott, hogy megpróbálja megtalálni a vízmolekula második szimmetriasíkját:

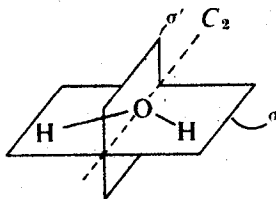


- 1.11 A σ' sík a σ molekulasíkra merőleges és a H-atomokat egymásba tükrözi.



A vízmolekulát az eredetitől megkülönböztethetetlen konfigurációba hozhatjuk egy egyszerű forgatással is. Látja, hogy hol van és hanyadrendű ez a forgástengely?

- 1.12 Egy C_2 kétszeres forgástengelyről, vagy félfordulattal történő forgatásról van szó:



Ezzel befejeztük a vízmolekula szimmetriájának leírását. Molekulánk négy szimmetriaelemet tartalmaz, amelyek közül eggyel – alakjára való tekintet nélkül – minden molekula rendelkezik. Fel tudná sorolni a négy szimmetriaelemet?

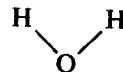
- 1.13 E , C_2 , σ , σ' . Ne felejtse el E -t!

A fenti elemek mindegyike csak egy-egy műveletet tesz lehetővé, így a négy szimbólum egyúttal leírja a négy műveletet is.

A piridin a vízhez hasonlóan síkszerkezetű molekula. Sorolja fel a szimmetriaelemeit!



v. ö.



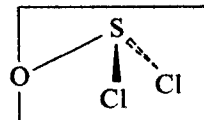
- 1.14 E , C_2 , σ , σ' , ugyanazok mint a víznél.

Sok molekula rendelkezik ugyanezekkel a szimmetriaelemekkel, ezért csoportjuknak célszerűen külön nevet adunk. A fenti szimmetriaműveleteket együtt C_{2v} pontcsoportnak nevezzük el. A nómenklatúráról később többet is mondunk.

A szimmetriasíkok elhelyezkedésére vonatkozóan létezik egy egyszerű megkötés, amely – bár meglehetősen nyilvánvaló – némely esetben hasznosan alkalmazható a síkok felkutatására.

Egy szimmetriasík vagy keresztülmegy egy adott atomon, vagy pedig az adott típusú atomok párosával, a sík két oldalán, szimmetrikusan helyezkednek el. Tekintsük az SOCl_2 molekulát, amelynek van szimmetriasíkja! Alkalmazzuk az előbbi megfontolást! Hol kell lennie a szimmetriasíknak?

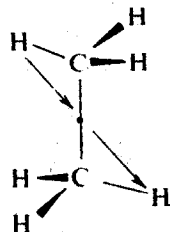
- 1.15 Az S és O atomokon kell keresztülmennie, mivel ezekből csak egy-egy darab van a molekulában:



Az NH_3 -molekulának szintén vannak szimmetriasíkjai. Hol?

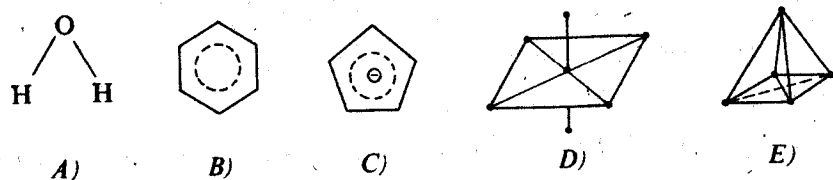
- 1.16 Keresztül kell menniük a nitrogénatomon (csak egy N van) és legalább egy hidrogénatomon (mivel páratlan számú hidrogénatom van). Vizsgáljon meg egy modellt és győződjön meg róla, hogy valóban ez a helyzet!

Egy további szimmetriaelem, az *i* inverziós centrum. Ez a ponton át való tükrözést, azaz az inverzió műveletét kelti. Válasszon ki egy pontot a molekulában! Húzzon innen egy vonalat a molekula középpontjába és hosszabítsa meg azt egyenlő távolságra a másik oldalon! Ha az eljárás tetszőleges kiindulási pontból ekvivalens képponthez vezet, akkor az inverzió szimmetriaművelet. Ez a helyzet például az etán nyitott konformációjában:

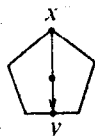


Megjegyzés: Az inverzió művelete modelleken fizikailag nem végezhető el.

A következő molekulákból melyeknek van inverziós pontja?



- 1.17 Csak B)-nek és D)-nek, hiszen C) esetében például, az *i* művelet az *x* pontot olyan *y* pontba viszi, amellyel *x* biztosan nem ekvivalens:

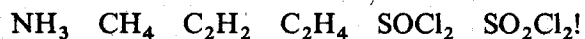


Az inverziós centrum

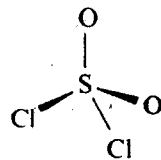
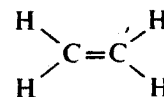
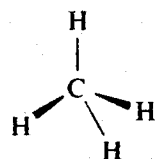
- a molekula középpontjában az üres térben,
- a molekula középpontjában levő egyszerű atomon helyezkedhet el [D] példa].

Ha az inverziós centrum üres térben van, minden atomfajta párosával, a középpont két oldalán kell hogy elhelyezkedjék. Ha a centrum egybeesik valamelyik egyszerű atommal, úgy az adott típusú atomok – és csak azok – szükségszerűen páratlan számban vannak jelen. Így tehát az AB_3 molekulának nem, de az AB_4 molekulának már lehet inverziós centruma.

Ezeket a megfontolásokat felhasználva döntse el, hogy a következőkből melyek azok a molekulák, amelyeknek lehet inverziós pontja:



- 1.18 A CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , SO_2Cl_2 molekulák eleget tesznek szabályainknak: nem tartalmaznak páratlan számban azonos atomokat, vagy csak egy-egy ilyen atom fordul elő bennük. Ezek közül melyek azok a molekulák, amelyekben valóban találhatóak inverziós centrumok?

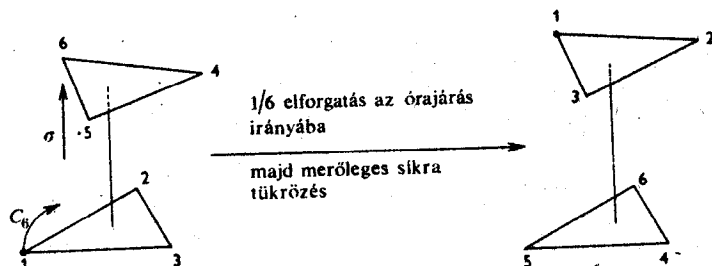


- 1.19 Csak a C_2H_2 és C_2H_4 . Mindkét molekula inverziós pontja a két szénatom közötti távolság felezőpontjánál van. Mi az i^2 művelet?

- 1.20 $i^2 = E$ ugyanazért, amiért $\sigma^2 = E$ (1.10 pont).

Az eddigiekben megismertük az E , σ , C_n és i műveleteket. Mindössze egy műveletre van még szükségünk ahhoz, hogy a molekula szimmetriáját teljesen meghatározzuk. Ezt a műveletet *tükrözéssel forgatásnak* nevezzük és S -sel jelöljük. A forgatás rendjét ismét alsó indexszel jelezzük.

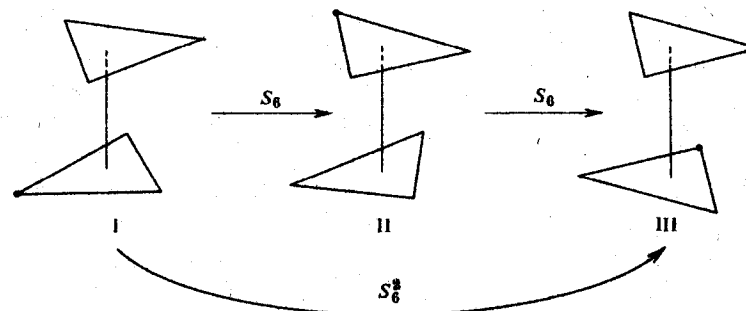
Az S művelet során a teljes fordulat n -ed részével elforgatunk, majd a *forgástengelyre merőleges síkon* át tükrözzük. A nyitott konformációjú etánnak például S_6 tengelye van, hiszen $1/6$ fordulatú elforgatással és azt követően tükrözéssel az eredetitől megkülönböztethetetlen állásba hozható:



Megjegyzés: Sem C_6 , sem σ nincs önállóan jelen.

Példánkban a szimmetriaművelet hatását az alakzat egyik sarkának egy ponttal való megjelölésével tüntettük fel. Vázolja fel, hogy milyen helyzetben lesz a jel, ha az S_6 műveletet még egyszer elvégezzük!

- 1.21



Most vizsgáljuk meg, hogy mi lesz az az egyszerű szimmetriaművelet, amellyel ezt a molekulát az I helyzetből közvetlenül a III helyzetbe vihetjük, azaz mi lesz az S_6^3 -nek megfelelő egyszerű művelet?

- 1.22 $S_6^2 = C_3$, a teljes fordulat harmadával történő elforgatás. A molekulát ugyanis a teljes kör $2/6$ -ával elforgattuk ($= C_3$) és kétszer tükröztük ($\sigma^2 = E$).

Mi történik a jelzett sarokkal, ha az S_6 -ot még egyszer alkalmazzuk? Mi az az egyszerű művelet, amely ugyanolyan hatású mint S_6^3 ? (Használjon modellt vagy alkalmazza a fenti diagramot!)

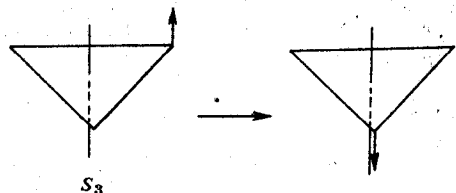
- 1.23 $S_6^3 = i$. Általában is $S_n^{n/2} = i$, ha n páros és $n/2$ páratlan. Az $S_n^{n/2}$ műveletet ilyenkor megállapodás szerint nem vesszük számításba. Ha a molekulában van S_n tengely (n páros) és $S_{n/2}$ páratlan, akkor számolhatunk az i inverziós centrummal is, ugyanakkor a fordított állítás nem szükségszerűen igaz. Alkalmazzuk most újra – tehát negyedszer – S_6 -ot!

Milyen másik művelet adja ugyanazt az eredményt mint S_6^4 ?

1.24 $S_6^4 = C_3^2$ ugyanolyan okokból amiért $S_6^2 = C_3$ (1.22 pont): A molekulát négyszer elforgattuk a teljes fordulat $1/6$ -ával ($= C_3^2$) és négyszer tükröztük ($= E$). Az S_6^5 önálló művelet és $S_6^6 = E$. Ez ismét érvényes tetszőleges S_n -re, ha n páros.

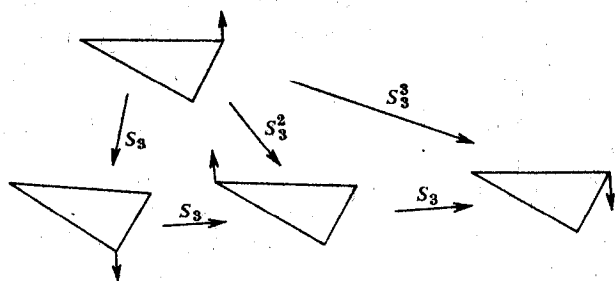
Vizsgáljuk meg most az S_n műveletet páratlan n -ekre, miután a helyzet itt a páros esettől meglehetősen eltérő. A művelet elsőre meglehetősen triviálisnak tűnhet, mivel mind a C_n tengelynek, mind az erre merőleges síknak jelen kell lennie.

Használjunk modelként egy egyenlő oldalú síkháromszöget, amelynek egyik csúcsát „megcímkeztük”. Ez a címke csupán segítségül szolgál ahhoz, hogy a műveletek hatását nyomon kövessük; az S_3 művelet alkalmazása például a következő módon mozditja el a címkét:



Ábrázoljuk az eredményt, amikor S_3 -at az óramutató járása szerint egyszer, kétszer, majd háromszor alkalmazzuk!

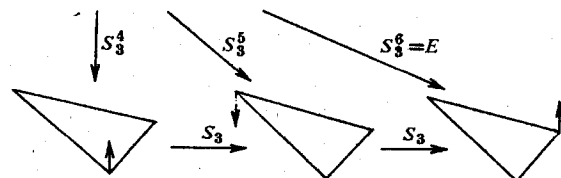
1.25



Miután a műveletet n -szer alkalmaztuk – ahol n a tengely rendje –, S_6 -tal és C_3 -mal ellentétben nem jutottunk azonosághoz.

Ha a műveletet továbbfolytatjuk, mikor kapjuk meg E -t?

1.26



Ez az eredmény teljesen általános. Ha n páratlan, akkor $S_n^{2n} = E$, miután két teljes kört forgattunk és páros számú tükrözést hajtottunk végre.

Az egyenlőoldalú háromszögnek E , C_3 és σ ugyancsak szimmetriaelemei. Sok olyan műveletet, amelyet az S_3 szimmetrialemmel keltettünk, más elemek alkalmazásával is generálhatunk volna: például $S_3^2 = C_3^2$.

Írja az egyenértékű műveleteket az S_3 szimbólumok alá, ahol ez helyénvaló:

S_3	S_3^2	S_3^3	S_3^4	S_3^5	S_3^6
Pl.	C_3^2				

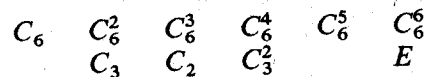
1.27

S_3	S_3^2	S_3^3	S_3^4	S_3^5	S_3^6
	C_3^2	σ	C_3		E

Az S_3 szimmetriaelem által ébresztett műveletek közül, meggyezés szerint, csak az S_3 -at és S_3^5 -t tekintjük önálló műveleteknek.

Elemesse hasonló módon a C_6 szimmetriaelemet (valódi forgástengely) a benzolban, ahol a molekulának a C_6 tengellyel párhuzamosan C_3 és C_2 tengelye is van!

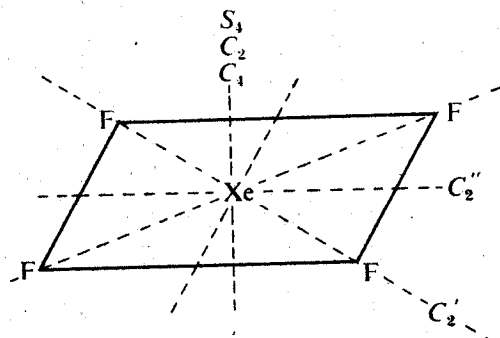
Nyilvánvaló, hogy $C_6^2 = C_3$, miután a teljes fordulat $2/6$ -ával való elforgatás ugyanaz, mint az $1/3$ -dal történő elforgatás. Írja fel mindazokat a műveleteket, amelyek ugyanarra az eredményre vezetnek, mint C_6 , C_6^2 , C_6^3 , C_6^4 , C_6^5 és C_6^6 !



Megegyezés szerint ismét csak a C_6 és C_6^5 műveleteket tartjuk meg, a többi műveletet pedig úgy tekintjük, mint amelyeket a C_6 tengellyel párhuzamos C_3 és C_2 tengelyek keltene.

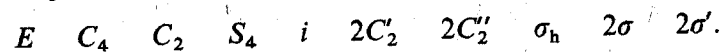
Miután az egyes szimmetriaelemek által generált műveleteket áttekintettük, térjünk most rá a molekulában levő szimmetriaelemek azonosítására. Mindenekelőtt egészen biztosnak kell lennie abban, hogy érzékeli a különbséget a szimmetriaelem és az általa keltett szimmetriaművelet(ek) között. Ha ezen a ponton nem eléggé magabiztos, nézze át újra az 1.5–1.13 gyakorlatokat.

Bizonyos molekulák egészen nagy számú szimmetriaelemet tartalmaznak, amelyek közül néhány nem szembetűnő; például a XeF_4 esetében:

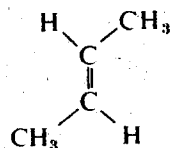
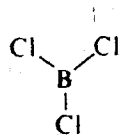


valamint még E , i
 σ_h (molekulasík)
 2σ függőlegesen a C_2
 tengelyen keresztül
 2σ függőlegesen a C_2
 tengelyen keresztül

A teljes lista így módon a következő:



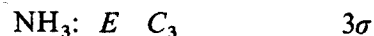
Sorolja fel a következő molekulák szimmetriaelemeit:



(a CH_3 csoportokat tekintse gömbszerűnek)

Ha több, mondjuk három egyenértékű síkot talál, akkor annak jele 3σ . Ha azonban három, nem egyenértékű sík van jelen, a jelölés $\sigma, \sigma', \sigma''$. Más elemekre az eljárás hasonló.

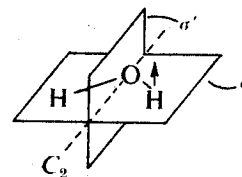
1.29 BCl_3 : $E \quad C_3 \quad S_6 \quad 3C_2 \quad 3\sigma$ (némileg hasonló eset mint a XeF_4 -nál).



Most megvizsgáljuk, mi történik, ha két szimmetriaművelet összekapcsolunk, vagyis egymást követően hajtjuk végre azokat. Az eredmény mindig ugyanaz lesz, mintha mindössze egy szimmetriaműveletet végeztünk volna, így egyenleteket írhatunk fel, mint pl. $\sigma C_2 = \sigma'$.

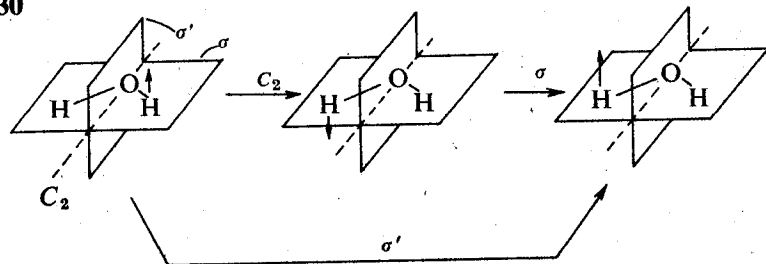
Ez az egyenlet azt jelenti, hogy a C_2 művelet és az azt követő σ művelet együtt ugyanazt az eredményt adja, mint a σ' művelet. Jegyezze meg, hogy a műveleteket jobbról balra haladó sorrendben hajtjuk végre. Elnézést kell kérnem, hogy hátulról-előre haladó módszereket vezetek be, de ez az általánosan használt konvenció az operátorok matematikájában, amelynek oka rögtön nyilvánvalóvá válik, ha majd mátrixokat kezdünk használni a szimmetriaműveletek reprezentációjára.

Győződjön meg arról, hogy egyenletünk a vízmolekulára valóban igaz. Segítségére szolgál, ha a modelljére egy kis jelet helyez el, amely az alkalmazott műveletek hatását mutatja:



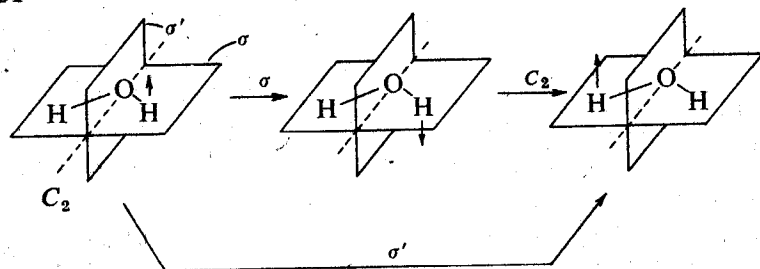
Alkalmazza először C_2 -t, majd az eredményen hajtsa végre σ -t. Rajzolja fel mindkét esetben a nyílt helyzetét és győződjön meg róla, hogy $\sigma C_2 = \sigma'$.

1.30



Milyen hatással jár, ha a műveletek sorrendjét felcseréljük?
Mi lesz a $C_2\sigma$ (σ után C_2) szorzat?

1.31



Ebben az esetben a két művelet *felcserélhető*, azaz $\sigma C_2 = C_2\sigma$. Ez azonban nem mindig igaz.

A fenti, nyíllal ellátott diagram alkalmazásával készítse el a vízmolekulára a *szimmetriaműveletek* teljes szorzótábláját! Az üresen hagyott helyekre írja be a felső, majd az oldalsó műveletek alkalmazásával nyert szorzatokat:

	E	C_2	σ	σ'
E				
C_2				
σ				
σ'				

1.32

	E	C_2	σ	σ'
E	E	C_2	σ	σ'
C_2	C_2	E	σ'	σ
σ	σ	σ'	E	C_2
σ'	σ'	σ	C_2	E

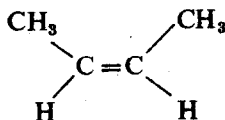
Ezek után képesnek kell lennie arra, hogy

- felismerje a molekulák szimmetriaelemeit,
- megadja az egyes elemek keltette műveleteket,
- két művelet összevonásával megtalálja az ekvivalens egyszerű műveletet.

A következő rész egy rövid teszt, hogy lássuk, mennyire jól ismeri a szimmetriaelemeket és -műveleteket. A teszt elvégzése után pontosza önmagát, ezzel némi visszajelzést kap arról, hogy milyen jól érti ezeket a kérdéseket.

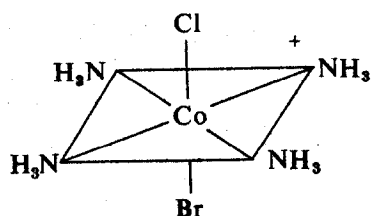
1. Sorolja fel a következő molekulák szimmetriaelemeit!

A)



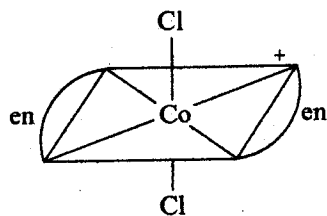
(Tekintse a CH₃-at gömbszerűnek)

B)

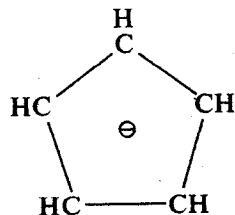


(Tekintse az NH₃-t gömbszerűnek)

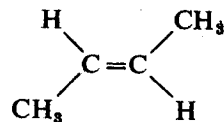
C)



D)



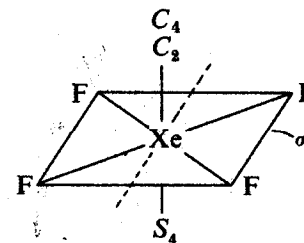
2. Készítse el a műveletek szorzótábláját a transz-butén-2 molekulára! Először a felső műveleteket, majd az oldalsókat alkalmazza:



	E	C_2	σ	i
E				
C_2				
σ				
i				

3.

Ebben a feladatban azt kell megállapítania, hogy a XeF₄-ban milyen egyszerű műveletek lesznek ugyanolyan hatással, mintha többször elvégeznénk más, adott típusú műveleteket. A diagram a problémához kapcsolódó szimmetriaelemeket mutatja.



Milyen művelet lesz ugyanolyan hatású, mint

a) S_4^2

e) C_4^3

b) S_4^3

f) C_4^4

c) S_4^4

g) σ^2

d) C_4^2

h) i^2

Megoldások

Minden aláhúzott jó válaszra adjon magának egy pontot. (Az alá nem húzott válaszok olyan könnyűek, hogy nem érnek pontot!)

1. A) E C_2 σ σ'
 B) \bar{E} \bar{C}_4 \bar{C}_2 2σ $2\sigma'$
 C) E \bar{C}_2 \bar{C}_2 \bar{C}_2 \bar{i} σ σ' σ''
 D) E \bar{C}_5 $\bar{5C}_2$ σ $\bar{5}\sigma'$ \bar{S}_5

Teljes pontszám: 20

2.

	E	C_2	σ	i
E	E	C_2	σ	i
C_2	C_2	E	i	σ
σ	σ	i	E	\bar{C}_2
i	i	σ	\bar{C}_2	E

Teljes pontszám: 9

3. a) $S_4^2 = C_2$ d) $C_4^2 = C_2$ g) $\sigma^2 = E$
 b) $S_4^3 = \bar{S}_4$ e) $C_4^3 = \bar{C}_4$ h) $i^2 = \bar{E}$
 c) $S_4^4 = E$ f) $C_4^4 = E$

Teljes pontszám: 8

Összesen: 37

Ahhoz, hogy a következő programhoz biztonsággal továbbhaladjon, legalább a következő pontszámokat kell elérnie:

1. feladat (1. célkitűzés) 15/20 (1.1–1.20 gyakorlatok).
 2. feladat (2. célkitűzés) 7/9 (1.28–1.32 gyakorlatok).
 3. feladat (3. célkitűzés) 4/8 (1.6–1.10, 1.19–1.28. gyakorlatok).

Amennyiben nem szerezte meg ezeket a pontszámokat, erősen javasolható, hogy térjen vissza a megadott gyakorlatokhoz, bár a 3. feladatra kapott kis pontszám nem olyan veszélyes, mint a másik két feladatnál.

Szimmetrialelemek és -műveletek – összefoglaló megjegyzések

A molekulák szimmetriaviszonyait az összes szimmetrialelem megadásával írhatjuk le. A molekula akkor rendelkezik az adott szimmetrialelemmel, ha a szimmetrialelem által generált művelet a molekulát az eredetitől *megkülönböztethetetlen* állapotba viszi át. Ahhoz, hogy az összes létező molekula szimmetriáját teljesen leírjuk, öt különböző szimmetrialelem szükséges:

- az E identitás (egységelem),
- a C_n n -edrendű valódi forgástengely,
- a σ szimmetriasík,
- az i inverziós centrum,
- és az S_n n -edrendű tükrözéses forgástengely.

Az E , σ , i szimmetrialelemek csupán egy-egy műveletet tesznek lehetővé. A C_n és S_n elemek azonban számos műveletet kelthetnek, mivel a többször végrehajtott műveletek önálló műveleteknek is tekinthetők. A C_3 szimmetrialelem például a C_3 és a C_3^2 műveleteket generálja.

Bizonyos műveletek többszörös alkalmazása ugyanolyan hatású, mint valamilyen művelet egyszeres alkalmazása. Ilyen esetekben csak az egyszerű műveletet vesszük számításba: például $C_4^2 = C_2$ és csak a C_2 művelet számít.

Ha egy molekulán egymás után két műveletet hajtunk végre, az eredmény mindig ugyanaz, mintha egy másik egyszerű műveletet végeztünk volna el. Ily módon lehetővé válik, hogy az adott molekulára elkészítsük a szimmetriaműveletek szorzótábláját, amely megmutatja, hogy az egyes műveletek hogyan kombinálhatók. Amikor a szimmetriaműveletek egymás utáni alkalmazását egyenletekkel reprezentáljuk, nem szabad elfelejtenünk, hogy pl. $\sigma \sigma' C_4$ azt jelenti: először C_4 -et, majd σ' -t, majd σ -t hajtjuk végre.

2. Program Pontcsoportok

Célkitűzés

- A program feldolgozása után képesnek kell lennie arra, hogy
1. megállapítsa egy adott molekula pontcsoportját;
 2. ellenőrizze, vajon a molekula szimmetriaműveleteinek összessége pontcsoportot alkot-e;
 3. a különböző szimmetriaművelet-egységeket osztályokba sorolja.

Az első célkitűzés a csoportelmélet alkalmazásához alapvetően fontos, és a program végén egyedül ezt ellenőrizzük.

Szükséges alapismeret

Az egyszerű molekulák térbeli alakját és az 1. program tartalmát ismertnek tételezzük fel.

Pontcsoportok

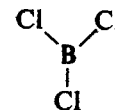
- 2.1 Írja fel annak az öt szimmetriaelemnek a jelét, amelyek a molekula szimmetriájának teljes leírásához szükségesek!

- 2.2 E C S σ i

Mi a nevük ezeknek a szimmetriaelemeknek?

- 2.3 E – egységelem
 C – valódi forgástengely
 S – tükrözéssel forgástengely
 σ – szimmetriasík
 i – inverziós centrum

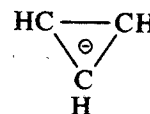
Sorolja fel a következő molekula összes szimmetriaelemét:



- 2.4 E C_3 $3C_2$ σ $3\sigma'$ S_3

Ha erre a három kérdésre lényegében helyes választ adott, akkor továbbhaladhat, egyébként pedig térjen vissza az 1. Programhoz, amely a szimmetriaelemekkel és -műveletekkel foglalkozik.

Sorolja fel a következő molekula összes szimmetriaelemét:

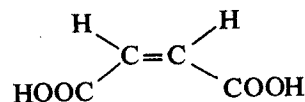
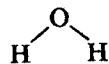


2.5 $E \quad C_3 \quad 3C_2 \quad \sigma \quad 3\sigma' \quad S_6$,

tökéletesen ugyanaz, mint a BCl_3 esetében.

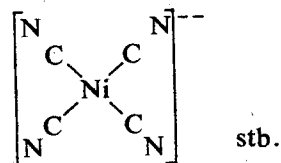
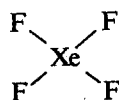
Sok más példa is adható arra, hogy különféle molekulákban ugyanazok a szimmetriaelemek találhatók.

Vizsgálja meg például az alábbi molekulák szimmetriaelemeit:



2.6 Mind a négy molekula (és még jóval több!) az $E \quad C_2 \quad \sigma \quad \sigma'$ szimmetriaelemeket tartalmazza.

Ugyanígy, az összes síknégyszetes molekulában – kémiai összetételtől függetlenül – az $E \quad C_4 \quad C_2 (=C_4^2) \quad 4C_2 \quad \sigma \quad 4\sigma' \quad i \quad S_4$ szimmetriaelemeket találjuk. Például:



stb.

Célszerű, ha a fenti molekulatípusokat – szimmetriájukat összefoglaló egyszerű szimbólumokkal – csoportokba soroljuk. A síkbeli négyszetes molekulák szimbóluma D_{4h} .

Milyen szimbólumot javasolna a benzolhoz hasonló síkháromszög alakú molekulákra?



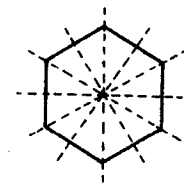
2.7 D_{6h} . A szimmetriaviszonyok hasonlóak a síknégyszetes esethez, a főtengely azonban nem négyértékű, hanem hatértékű forgástengely.

A szimmetria szimbóluma három részből áll:

A *szám* a főtengely (azaz a legmagasabb rendű tengely) rendjét jelöli. A főtengelyt megegyezés szerint függőlegesnek tekintjük.

A *h* *kisbetű* horizontális síkot jelöl.

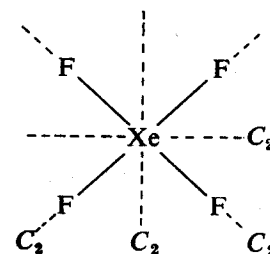
A *D* *nagybetű* azt jelzi, hogy a molekulában a C_n főtengelyre merőlegesen n (a benzolnál 6) C_2 tengely található (a benzolnál ezek a C_6 tengelyre merőlegesek).



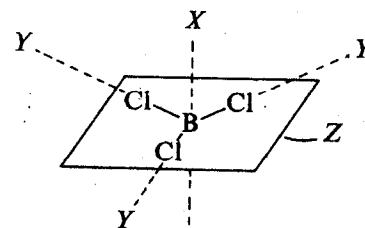
kétfogású tengelyek

Hány ilyen kétfogású tengely található a XeF_4 -hoz hasonló síknégyszetes molekulákban?

2.8 4.



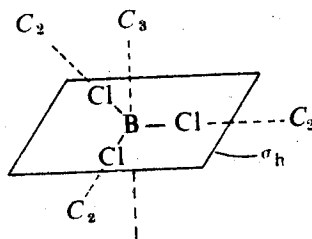
Lássunk most egy síkháromszög alakú molekulát, mondjuk a BCl_3 -ot:



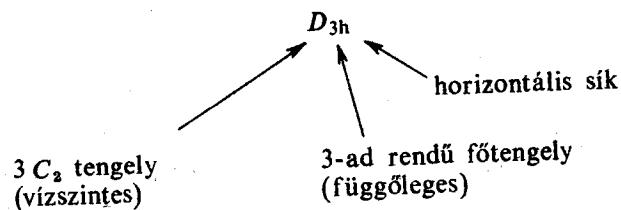
Milyen szimmetriaelemeket jelöltünk X , Y , Z -vel?

- 2.9 $X = C_3$ tengely, $Y = C_2$ tengely, $Z =$ szimmetriasík.
A C_3 főtengelyt konvenció szerint függőlegesen vettük fel, így a szimmetriasík horizontális sík (σ_h). Ezenfelül van még három C_2 tengely is, amelyek merőlegesek a főtengelyre. Ennek megfelelően milyen szimbólumokkal jelöljük a BCl_3 molekula szimmetriáját? (A 2.7 gyakorlat segítséget nyújthat.)

2.10 D_{3h}



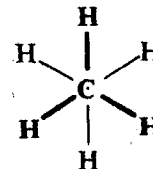
A pontcsoport szimbóluma:



Azt mondjuk, hogy a molekula a D_{3h} pontcsoportba tartozik. Nézzük meg most ezt egy kicsit általánosabban. Nevezzük a főtengelyt C_n -nek, az n rendűség most bármilyen szám lehet. Ha a molekulában nincs vízszintes szimmetriasík, de található n db C_2 tengely és n számú függőleges sík, akkor a molekula pontcsoportját D_{nd} -nek nevezzük.

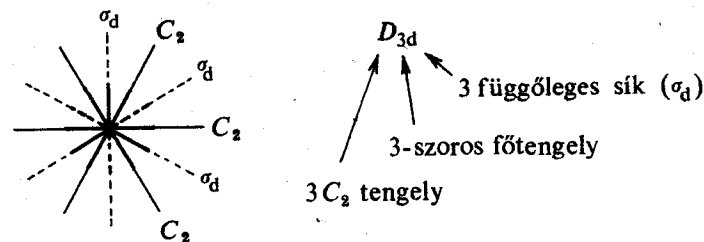
A szimbólumban szereplő D betű és szám ugyanazt jelentik mint az előbb, a kis d betű azonban ún. diédes sítokat jelöl, miután az n függőleges sík az nC_2 tengelyek között helyezkedik el.

A nyitott konformációjú etán valamilyen D_{nd} pontcsoportba tartozik. A következő ábra segítségével (a főtengely irányában lefelé, vagyis a papír síkjára merőlegesen nézve) határozza meg n értékét, és ily módon döntse el, hogy az etán melyik csoportba tartozik!

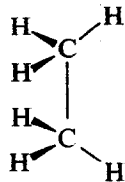


2.11 D_{3d}

Valamilyen modell segítségével meggyőződhet a szimmetriaelemekről, a következő diagram pedig a harmadrendű főtengely mentén felülről lefelé nézve mutatja a molekula szimmetriaelemeit:



Az etán zárt konformációjában egy további szimmetriaelemet is felismerhetünk. A rajz (vagy modell) alapján észreveszi, hogy mi ez a többlet-elem?



- 2.12 A σ_h horizontális szimmetriasík.
Mi lesz az etán pontcsoportja a zárt konformációban?

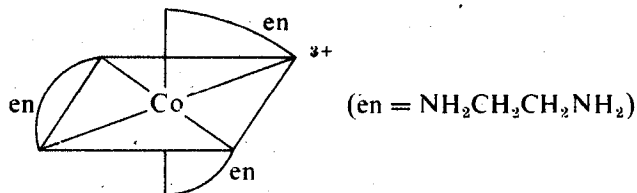
- 2.13 D_{3h} , azaz a fedő konformációban a szimmetria leírása szempontjából a horizontális sík elsőbbséget élvez a diéderes síkokkal szemben.

Bizonyos molekulákban a C_n főtengety mellett találhatók ugyan arra merőleges nC_2 tengelyek, de nincsenek vízszintes vagy függőleges (diéderes) síkok.

Ilyen esetekben nincs szükség arra, hogy a szimmetria szimbólumában a h -t vagy a d -t feltüntessük. Mi lesz akkor a szimmetria jele, ha a főtengety háromértékű forgástengely?

- 2.14 D_3 . A molekula ugyanis tartalmaz egy harmadrendű főtengety és három arra merőleges C_2 tengelyt, ezért D_3 , de sem σ_h sem σ_d nincs, így további jel nem szükséges.

Egy ilyen szimmetriájú ion:

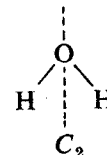


Valószínűleg modellre lesz szüksége ahhoz, hogy észrevegye a tengelyeket.

Ha a C_n főtengety nem kíséri n darab C_2 tengely, a molekula pontcsoportjának első betűje C .

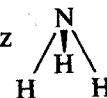
Ezután először a vízszintes szimmetriasíkokat vizsgáljuk, és jelenlétüket kis h -val tüntetjük fel. Ha a molekulában σ_h nem található, a függőleges síkokat tekintjük, és jelenlétüket kis v -vel jelezük.

Példa:



C_2 , nincs merőleges C_2 , nincs σ_h , de van $2\sigma_v$. Tehát a molekula pontcsoportja C_{2v} .

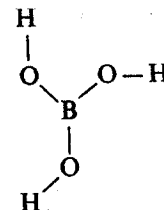
Mi a pontcsoportja az



molekulának?

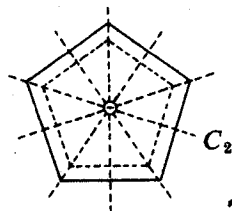
- 2.15 C_{3v} , mivel a molekulában C_3 főtengety és 3 függőleges sík található.

Emlékeztetébe idézzük, hogy a síkbeli molekuláknál a molekulásik egyben szimmetriasík is. Próbálja meghatározni a szabad bórsavmolekula pontcsoportját, amelyben nincsenek függőleges síkok vagy vízszintes C_2 tengelyek!

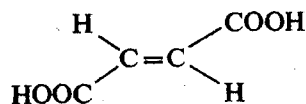


- 2.16 C_{3h} , mivel a molekula C_3 főténgellyel és vízszintes szimmetriasíkkal rendelkezik, de nem tartalmaz vízszintes C_2 tengelyeket.

Mi a következő síkalkatú ion pontcsoportja?



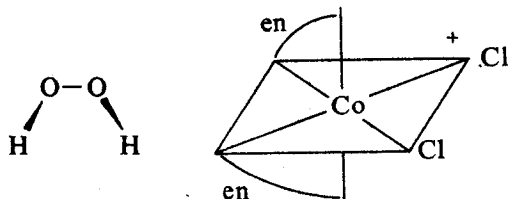
- 2.17 D_{5h} , mivel a molekulában egy C_5 (függőleges) főténgely, 5 vízszintes C_2 tengely és egy vízszintes szimmetriasík található. Sorolja fel a fumársav négy szimmetriaelemét!



- 2.18 E C_2 σ_h i . Mi lesz a pontcsoport jele?

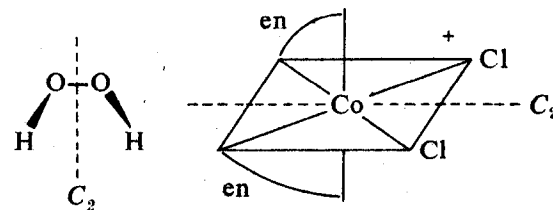
- 2.19 C_{2h} , mivel a molekula C_2 tengelyt és vízszintes szimmetriasíkot tartalmaz.

Mind a H_2O_2 -molekula, mind pedig a cis $[Co(en)_2Cl_2]^+$ -ion csupán egy valódi forgástengelyt és egységelemet tartalmaz.

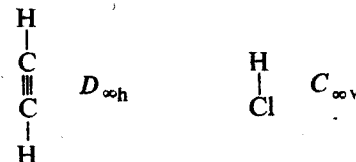


maz. Mindkét részecske ugyanahhoz a pontcsoporthoz tartozik. Meg tudná mondani, melyik ez a csoport? (Modellek, illetve az előző rajzok segítséget nyújthatnak.)

- 2.20 C_2 . Mindkét részecskében egyetlen C_2 tengelyt találunk.



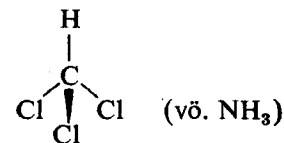
Az eddigiekben a D_{nh} , D_{nd} , D_n , C_{nh} , C_{nv} és C_n pontcsoportokat ismertük meg. Ezekbe a csoportokba sok valós molekula besorolható, még egyszerű lineáris molekulák is, amelyek végtelen fogású tengellyel bírnak. Példák:



A nagyszimmetriájú molekulák számára még további három pontcsoport létezik: az oktaédes molekulák az O_h csoportba, a tetraédes és ikozaédes molekulák a T_d , illetve az I_h csoportba tartoznak.

Tudatosítania kell magában, hogy a T_d jelölés az egész molekula szimmetriájára vonatkozik: a CH_4 és CCl_4 például a T_d csoportba tartoznak, de a $CHCl_3$ már nem sorolható ide.

Mi a $CHCl_3$ -molekula pontcsoportja?



2.21 C_{3v}

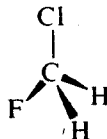
Néhány meglehetősen ritka molekula csupán kétféle szimmetriaelemet tartalmaz, amelyeket speciális szimbólumok segítségével adunk meg:

csak E és i C_i
 csak E és σ C_s
 csak E és S_n S_n

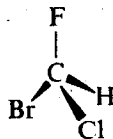
Sok molekula egyáltalán nem szimmetrikus (azaz csak az E identitáselemet tartalmazza). Ezeket a molekulákat a C_1 pontcsoporthoz soroljuk.

A következő molekulák csak egy vagy két szimmetriaelemet tartalmaznak:

A)



B)

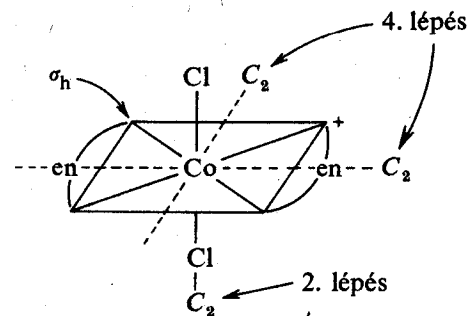


Milyen pontcsoportokhoz tartoznak ezek?

- 2.22 A) C_s
 B) C_1

A molekulák pontcsoportba sorolása egyszerű módszerrel elvégezhető, és a program végén elhelyezett táblázat meg is adja ezt a módszert. Látni fogja, hogy a diagram alsó részében szereplő kérdések hasonlóak azokhoz a kérdésekhez, amelyeket ebben a programban, az elnevezések bevezetésekor feltettünk. A módszer nem vizsgálja az adott molekula összes szimmetriaelemét, csupán azokat a kulcsfontosságú elemeket, amelyek lehetővé teszik, hogy a molekulát egyértelműen pontcsoportba soroljuk.

Nézzé a táblázatot, és próbálja meg végigkövetni az algoritmust a következő ion példáján:



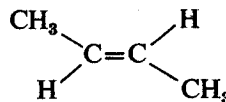
1. lépés – speciális csoportok nincsenek,
2. lépés – található C_2 tengely, tehát $n=2$,
3. lépés – C_2 -vel párhuzamosan nincs S_4 tengely,
4. lépés – van két derékszögű C_2 tengely, van vízszintes szimmetriasík.

Milyen pontcsoporthoz jutott? (Emlékezzék a 2. lépésben talált n értékre!)

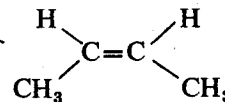
2.23 D_{2h}

A módszer alkalmazásával állapítsa meg a következő molekulák pontcsoportjait! [A) C) E) F) és G) feladatok modell nélkül egy kicsit trükkösek, de C) F) és G) esetében az etánnal való analógia alapján helyes eredményre juthat úgy, ahogy azt a 10–13. gyakorlatokban megbeszéltük.]

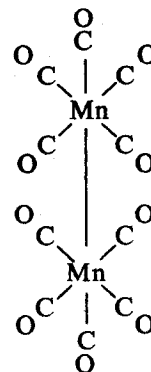
A)



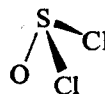
B)



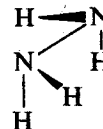
C)



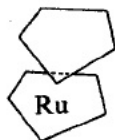
D)



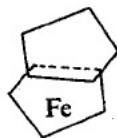
E)



F)

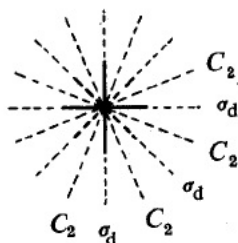


G)



- 2.24 A) C_{2h} B) C_{2v} C) D_{4d} D) C_s E) C_2 F) D_{5h}
G) D_{5d}

Ezekből a feladatokból valószínűleg C) és G) a legnehezebbek, amelyekben két D_{nd} molekula szerepel. A molekulákban gyakran nagyon nehéz észrevenni az n darab kétértékű forgástengelyt és bizonyára szüksége van arra, hogy tanácsot kérjen ebben a kérdésben. Az $Mn_2(CO)_{10}$ esetében a megfelelő ábra, amely a négyszeres fő tengelyt felülről nézve tünteti fel, a következő:



Könnyen megjegyezhető szabály, hogy tetszőleges n -szerecsen csavart struktúra (mint pl. a C_2H_6 , $Mn_2(CO)_{10}$ stb.) a D_{nd} pontcsoportba tartozik. A szabályt emlékeztetőben tartva talán könnyebben felismeri ezt a pontcsoportot.

Azt mondtuk, hogy a különböző szimbólumok a molekulák pontcsoportjait reprezentálják. Ez azért van így, mert az adott molekulában az összes szimmetriaelem keresztül kell, hogy haladjon egy közös ponton (néha egy egyenesen vagy egy síkban is lehetnek, de egy ponton mindig keresztülmennek).

A fenti A) és G) példákban hol van ez a közös pont?

2.25 A) – a $C \equiv C$ kettős kötés középpontjában.

G) – a közös pont a Fe atom.

Ettől a résztől kezdve a programban azt fogjuk megvizsgálni, hogy mi az az objektum, amelyet a matematikusok *csoportnak* neveznek. Ha ennyi munka egyhuzamban elég volt, akkor itt az alkalmas hely, hogy megálljon. A kémikus számára egyébként nem is létfőntosságú, hogy tudja, milyen szabályokkal definiálunk egy csoportot, bár én erősen javaslom, hogy dolgozza fel a program hátralévő részét is.

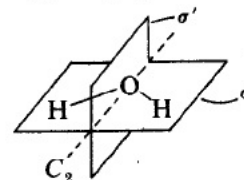
Most képesnek kell lennie arra, hogy a különböző molekulákat pontcsoportba sorolja. Ez a *csoportelmélet* alkalmazásához létfőntosságú, és a program végén egyedül ezt ellenőrizzük.

A *csoport* kifejezésnek pontos matematikai jelentése van. Egy molekula szimmetriaműveleteinek halmaza matematikai értelemben csoportot alkot. Megadott objektumok halmaza csoportot alkot, ha az összetevőkre érvényes a következő négy szabály:

- A csoport bármely két tagjának szorzata, illetve bármely tag négyzete ugyancsak tagja a csoportnak.
- Létezik a csoportban egység.
- A szorzás asszociatív, azaz $(AB)C = A(BC)$.
- Minden tagnak létezik inverze, azaz minden A tagra létezik a csoportban olyan A^{-1} tag, hogy $A^{-1}A = E$, ahol E az egység.

Megjegyzés: Némelyek a csoport tagjainak megjelölésére az *elem* szót használják. A *szimmetriaelem* kifejezéssel való összetévesztetőség miatt ezt a konvenciót itt nem alkalmazzuk. Nem a szimmetriaelemek, hanem a *szimmetriaműveletek* azok, amelyek csoportot alkotnak.

Vizsgáljuk meg a C_{2v} csoportot (pl. H_2O) és ellenőrizzük ezeknek a szabályoknak az érvényesülését. A csoportba négy művelet tartozik, E , C_2 , σ , σ' :



Az előző programban már láttuk, hogy mi az eredménye két művelet kombinálásának.

Töltse ki a csoport műveleteinek szorzótábláját (az 1. programban egy kis nyilat helyeztünk a H-atomra, hogy könnyebben menjen a dolog!)

	E	C_2	σ	σ'
E				
C_2				
σ				
σ'				

2.26

	E	C_2	σ	σ'
E	E	C_2	σ	σ'
C_2	C_2	E	σ'	σ
σ	σ	σ'	E	\bar{C}_2
σ'	σ'	σ	C_2	E

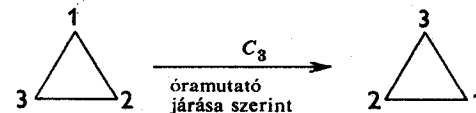
Ha nem erre az eredményre jutott, nézze meg az 1. programban az 1.29–1.32 gyakorlatokat.

A táblázatból közvetlenül látható, hogy az a) és b) szabályok a műveleteknek erre a halmazára valóban teljesülnek.

Mi a helyzet a d) szabállyal? Mi lesz σ' inverze, azaz mivel kell megszoroznunk σ' -t, hogy E -t kapjunk?

2.27 σ' inverze önmaga, $\sigma'\sigma' = E$. Ez egyébként ennek a csoportnak minden műveletére igaz.

Tekintsük a C_3 szimmetriaelemet valamilyen D_{3h} molekulában. Mi lesz a C_3 művelet inverze, vagyis milyen művelet az, amellyel az alakzatot az eredeti állapotába juttathatjuk vissza? (Jó lenne, ha nem azt mondaná, hogy C_3 az ellenkező irányban!)



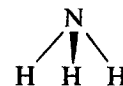
2.28 C_3^2 , azaz a C_3 műveletet még kétszer alkalmazni kell az óramutató járásának megfelelő irányban. Ily módon tehát $C_3^2 C_3 = E$. (Ne felejtse el, hogy ez azt jelenti: először C_3 -at majd C_3^2 -et alkalmazzuk!)

Különösképpen jegyezze meg, hogy nem a szimmetriaelemek, hanem a *szimmetriaműveletek* azok, amelyek csoportot alkotnak!

Ellenőrizze, hogy a C_{2v} csoport C_2 , σ és σ' elemeire érvényes-e a c) szabály! Vizsgálja meg a $(C_2\sigma)\sigma'$ és $C_2(\sigma\sigma')$ műveletek hatását!

2.29 $(C_2\sigma)\sigma' = \sigma'\sigma' = E$,
 $C_2(\sigma\sigma') = C_2C_2 = E$, azaz a műveletek asszociatívak.

A C_{2v} pontcsoportban csak négy művelet található, így a csoport szorzótábláját nem nehéz kitölteni. A csoportoknak azonban vannak olyan további sajátságai is, amelyek csak valamilyen nagyobb csoporton, pl. a C_{3v} -n szemléltethetők. Az ammónia a C_{3v} csoporthoz tartozik. Fel tudja írni az ammónia öt *szimmetriaelemét*?

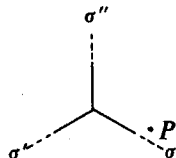


2.30 E C_3 3σ
Milyen műveleteket keltenek ezek az elemek?

2.31 $E \quad C_3 \quad C_3^2 \quad \sigma \quad \sigma' \quad \sigma''$ (vagy 3σ)

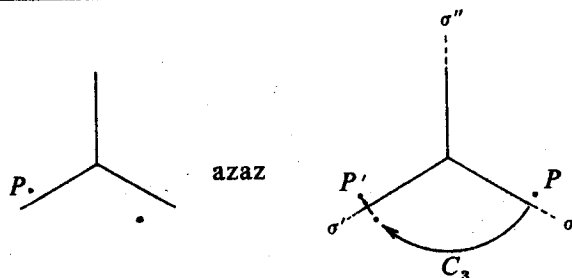
Ha az alábbi rajzon P -vel jelölt pontra alkalmazzuk a fenti műveleteket, akkor meg tudjuk szerkeszteni a csoport 6×6 -os szorzótábláját. A rajzon a C_3 tengely a lap síkjára merőleges.

A C_3 és C_3^2 műveleteket az óramutató járása szerint végezzük.



Rajzolja fel a P pont helyzetét C_3 , majd σ' alkalmazása után (legyen az új helyzetben a jelölés P')!

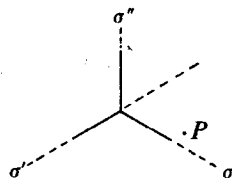
2.32



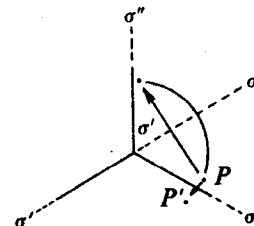
Milyen egyszerű művelet vinné át P -t P' -be?

2.33 σ'' , azaz $\sigma' C_3 = \sigma''$. (Emlékezzék az egyenlet jelentésére, C_3 után σ' hatása ugyanaz, mint σ'' hatása – a műveleteket fordított sorrendben írjuk fel.)

Mi történik ha a másik módon dolgozunk, azaz C_3 -at σ' után végezzük el ($= C_3 \sigma'$)?



2.34



σ . Jelen esetben a $\sigma' C_3$ és a $C_3 \sigma'$ művelet nem egyenlő hatású – azt mondjuk, hogy a két művelet nem *felcserélhető*.

A csoport műveleteit a P pontra alkalmazva állapítsa meg, hogy a következő műveletpárokból melyek felcserélhetők:

C_3 és C_3^2 σ és C_3 σ és σ' E és C_3^2 !

2.35 $C_3 C_3^2 = E$; $C_3^2 C_3 = E$ tehát C_3 és C_3^2 felcserélhetők.

$\sigma C_3 = \sigma'$; $C_3 \sigma = \sigma''$ tehát σ és C_3 nem felcserélhetők.

$\sigma \sigma' = C_3$; $\sigma' \sigma = C_3^2$ tehát σ és σ' nem felcserélhetők.

$E C_3^2 = C_3^2$; $C_3^2 E = C_3^2$ tehát E és C_3^2 felcserélhetők.

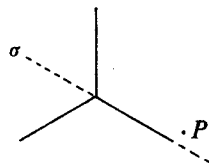
Nyilvánvaló, hogy E bármivel felcserélhető – hiszen az egyáltalán nem számít, hogy az adott művelet előtt vagy után nem teszünk semmit!

Most röviden megvizsgáljuk a szimmetriaműveletek *osztályainak* fogalmát. Az A és B művelet azonos osztályba tartozik, ha van olyan X művelet, hogy

$$X^{-1} A X = B \quad (X^{-1} \text{ az } X \text{ művelet inverze, azaz } X^{-1} X = E).$$

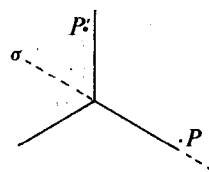
Azt mondjuk, hogy B az A művelet *hasonlósági transzformáltja*, illetve, hogy A és B *konjugált* műveletek. Miután a σ művelet inverze önmaga, a C_3 operátoron hasonlósági transzformációt végezhetünk, ha a $\sigma C_3 \sigma$ művelettel ekvivalens egyszerű operátort megkeressük.

Adja meg a P pont helyzetét, miután végrehajtotta ezt a három műveletet!

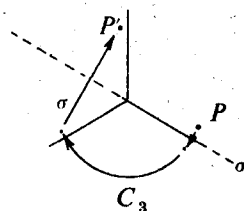


C_3 az óramutató járása szerint értendő

2.36



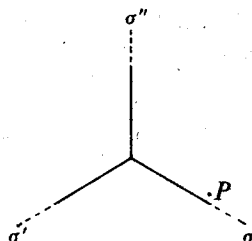
azaz



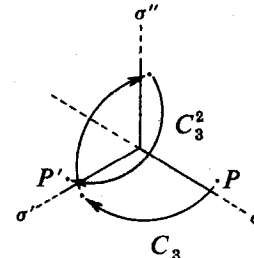
Melyik egyszerű művelet azonos $\sigma C_3 \sigma$ -val?

2.37 C_3^2 . Így C_3 és C_3^2 ugyanabba az osztályba tartozik. Mi a C_3 művelet inverze?

2.38 C_3^2 . Végezzon a σ műveleten hasonlósági transzformációt C_3 -mal, azaz döptse el, milyen művelet egyenértékű $C_3^2 \sigma C_3$ -mal!



2.39 $C_3^2 \sigma C_3 = \sigma''$



Ennek értelmében σ és σ'' ugyanabba az osztályba tartozik.

A C_{3v} pontcsoportba tartozó szimmetriaműveletek teljes listája, a műveleteket osztályok szerint csoportosítva, a következő:

E (mindig önmaga alkot egy osztályt)
 C_3 C_3^2
 σ σ' σ'' .

A műveleteket rendszerint osztályokba rendezve írjuk, eképpen:

E $2C_3$ 3σ .

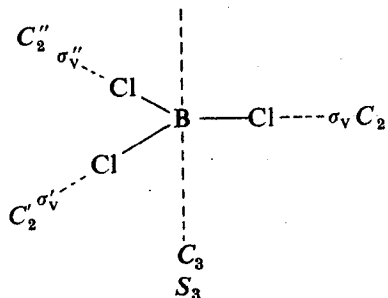
A műveletek osztályba sorolásához nincs szükség arra, hogy a teljes eljárást végigcsináljuk. A műveletek egy adott összessége egy osztályba tartozik akkor, ha a szokásos értelemben véve *egyenértékű műveletekről* van szó. Az előző példában ez valószínűleg eléggé nyilvánvaló.

A D_{3h} csoportot (lásd: BCl_3) az

E C_3 C_3^2 C_2 C_2' C_2'' σ_h S_3 S_3^5 σ_v σ_v' σ_v''

műveletek alkotják.

Csoportosítsa ezeket a műveleteket a hat megfelelő osztályba!



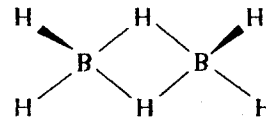
Pontcsoportok – teszt

Sorolja a következő molekulákat és ionokat a megfelelő pontcsoportba!

Használjon modelleket vagy rajzokat!



2.



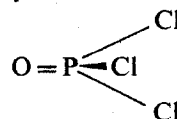
3. Ciklohexán (szék konformáció) (Használjon modellt!)



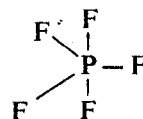
4. Ciklohexán (kád konformáció)



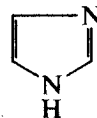
5.



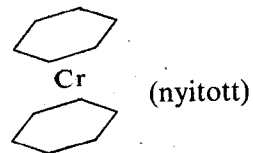
6.



7.



8.



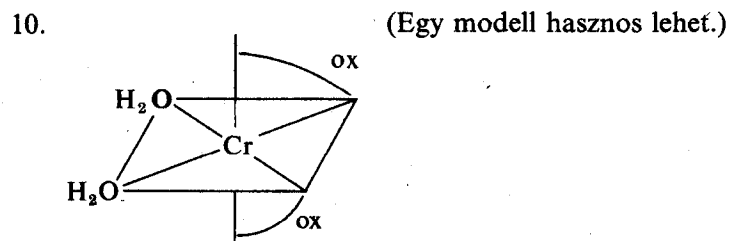
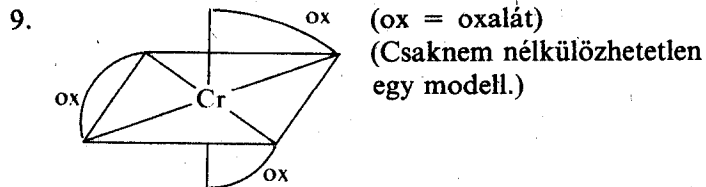
(nyitott)

2.40 E $2C_3$ $3C_2$ σ_h $2S_3$ $3\sigma_v$ (mind egyenértékűek, de különböznek σ_h -tól).

Ezek után képesnek kell lennie arra, hogy

- megállapítsa, hogy egy molekula milyen pontcsoportba tartozik,
- ellenőrizze, hogy a műveletek adott együttese csoportot alkot,
- a műveletek adott együttesét osztályokba sorolja.

A molekulák helyes pontcsoportba sorolása a csoportelmélet alkalmazásának kulcsfontosságú alapismerete, és ez a tárgya a következő ellenőrző kérdéseknek is. Mivel ismeretes, hogy a molekulák szimmetriaműveletei minden esetben csoportot alkotnak, továbbá a feladatok kidolgozásában alkalmazott táblázatok a műveleteket osztályok szerint csoportosítva tüntetik fel, ezért a program másik két célkitűzését nem ellenőrizzük.



11. CBr_4
12. SF_6
13. CO_2
14. OCS

Megoldások

Minden feladatra egy pontot adhat.

- | | | |
|-------------|-------------|--------------------|
| 1. C_{2v} | 6. D_{3h} | 11. T_d |
| 2. D_{2h} | 7. C_s | 12. O_h |
| 3. D_{3d} | 8. D_{6d} | 13. $D_{\infty h}$ |
| 4. C_{2v} | 9. D_3 | 14. $C_{\infty v}$ |
| 5. C_{3v} | 10. C_2 | |

Ahhoz, hogy biztonsággal haladhasson tovább a következő programhoz, a tesztre adható 14 pontból legalább 10-et meg kell szereznie, és fel kell ismernie, hogy helytelen válaszai miért nem helyesek. Ha bármi kétsége van a pontcsoportok megállapítása felől, térjen vissza a 2.7–2.24 pontokra.

Pontcsoportok – összefoglaló megjegyzések

Egy tetszőleges geometriai alakzat szimmetriaműveleteinek összessége matematikai csoportot alkot, ha a következő négy feltétel teljesül:

1. A csoport bármely két tagjának szorzata, illetve bármely tag négyzete szintén tagja a csoportnak.
2. Létezik a csoportban egység.
3. A szorzás asszociatív, azaz $(AB)C = A(BC)$.
4. Minden tagnak létezik a csoportban inverze, azaz ha A a csoport tagja, akkor A^{-1} is tagja a csoportnak, ahol $A^{-1}A = E$.

A szimmetriaműveletek között értelmezett szorzás nem szükségképpen kommutatív, azaz AB nem mindig egyenlő BA -val.

A molekulák pontcsoportba történő besorolását úgy is elvégezhetjük, hogy nem soroljuk fel a molekula valamennyi szimmetriaelemét. A módszer csupán bizonyos kulcsfontosságú szimmetriaelemek felkutatásából áll. A molekulák szimmetriacsoportjainak többségét három részből álló szimbólummal jelöljük.

Például: C_{4v} C_{2h} D_{3h} D_{6d}

Az egyes részek jelentése a következő:

- a) A *számjegy* a főtengety (a legnagyobb rendű tengely) rendűségét jelöli. Megjegyzés szerint ez a tengely definiálja a függőleges irányt.
- b) A *nagybetű D*, ha az n -ed rendű főtengetlyt n db, rámerőleges kétfogású tengely kíséri; más esetben a betűjel C .
- c) A *kisbetű h*, ha a molekulának vízszintes tükörsíkja van. Ha n db függőleges sík van a molekulában, akkor C csoportokban ennek jele v , D csoportokban azonban d (= diéderes). Megjegyezzük, hogy a h előnyben részesítendő v -vel vagy d -vel szemben. Ha függőleges vagy vízszintes síkok nincsenek, a kisbetű elmarad.

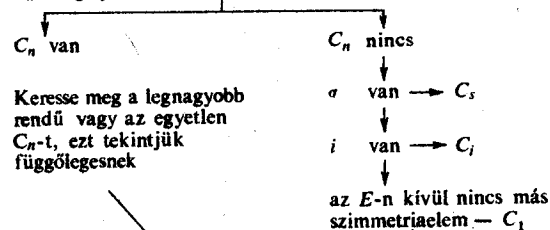
A molekulák pontcsoportba sorolásának módszere

C = forgástengely
 S = tükrözéses forgástengely
 i = inverziós pont
 σ = szimmetriásík

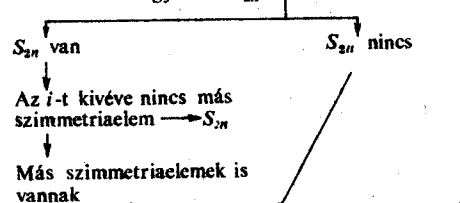
1. Speciális csoportok keresése

- A molekula lineáris, nincs a molekula tengelyére merőleges $\sigma - C_{\infty v}$
- A molekula lineáris, van a molekula tengelyére merőleges $\sigma - D_{\infty h}$
- A molekula tetraéderes – T_d
- A molekula oktaéderes – O_h
- A molekula dodekaéderes vagy ikozaéderes – I_h

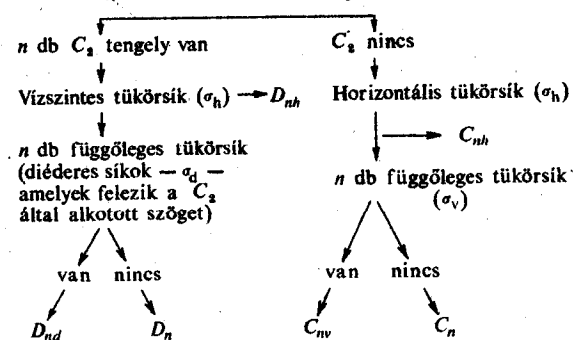
2. C_n tengely keresése



3. Van-e a molekulában a C_n -nel egybeeső S_{2n} ?



4. Vannak-e horizontális C_2 tengelyek?



3. Program Nem-elfajult reprezentációk

Célkitűzés

- A program feldolgozása után képesnek kell lennie arra, hogy
- olyan nem-elfajult reprezentációkat képezzen, amelyekkel egy csoport szimmetriaműveleteinek hatása egy adott irányban (pl. x irányban) leírható;
 - egy redukálható reprezentációt olyan komponens reprezentációivá redukáljon, amelyek tovább már nem redukálhatók.

A program végén mindkét célkitűzést ellenőrizzük.

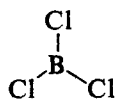
Szükséges alapismeret

A p és d atomi pályák alakjának, valamint az első és második program anyagának ismeretét feltételezzük.

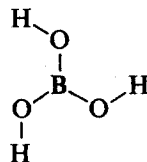
Nem-elfajult reprezentációk

3.1 Mi a következő molekulák pontcsoportja?

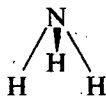
A)



B)



C)

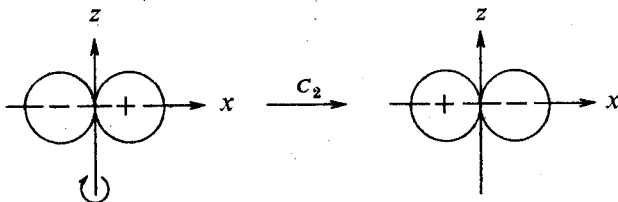


- 3.2 A) D_{3h}
B) C_{3h}
C) C_{3v}

Ha a pontcsoportok témakörét ügyesen elsajátította, folytassa ezt a programot, ha nem, akkor térjen vissza a második programhoz – a pontcsoportokhoz.

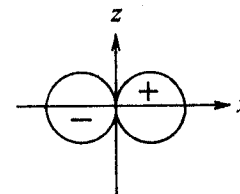
Most egy lépéssel továbbhaladunk a molekuláris szimmetria kvantitatív leírásában, számokat alkalmazva a szimmetriaműveletek jelölésére. Ezeket a számokat reprezentációknak nevezzük (nem ésszerűtlenül!), és minthogy ebben a programban főleg a $+1$ és -1 számokkal fogunk dolgozni, matematikai tudása nem lesz túlságosan próbára téve!

Kezdetben az atomi p pályákat használjuk a *reprezentációk* tulajdonságainak bemutatására, de tudnia kell, hogy a felismert jellegzetességek sokféle, más irányított sajátságra is alkalmazhatók. Vizsgáljuk meg a z tengely körüli C_2 forgatás hatását a p_x pályára! A p_x előjele megváltozott. Hogyan jelölhető ez a művelet $+1$ -gyel vagy -1 -gyel?



3.3 -1 -gyel. A p_x -ből $-p_x$ lett, vagyis: $C_2 p_x = -1 p_x$.

Vizsgáljuk meg a különböző tükrözések hatását a p_x pályára – tekintsük először az xz síkbeli tükrözést (a sík keresztülmegy a pályán)!



Hogyan néz ki a pálya a $\sigma(xz)$ művelet alkalmazása után?

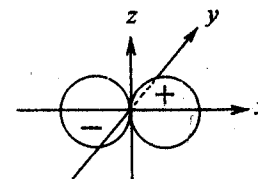
3.4 Ugyanúgy, mivel a sík mindkét lebenynek a közepén megy keresztül.

Milyen szám fogja jellemezni a $\sigma(xz)$ műveletet?

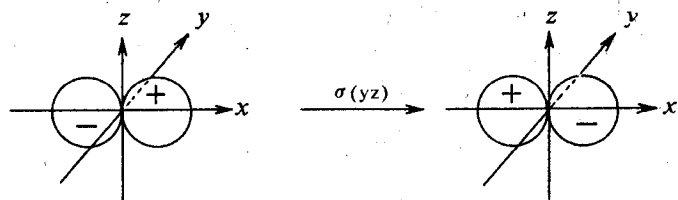
3.5 $+1$, azaz $\sigma(xz) p_x = 1 p_x$

Mi történik az yz síkban végzett tükrözéskor?

Mi az eredménye a $\sigma(yz)p_x$ -nek, és milyen szám jellemzi $\sigma(yz)$ -t?



3.6 $\sigma(yz) p_x = -p_x$, így $\sigma(yz)$ -1 -gyel jelölhető:



Milyen szám jellemzi az E egységművelet hatását?

3.7 $+1$

Megkerestük tehát azokat a számokat, amelyek a négy műveletet, mégpedig sorrendben az E , a C_2 , a $\sigma(xz)$ és a $\sigma(yz)$ műveletet jellemzik.

Ez a négy művelet egy csoportot alkot. Emlékszik, hogy melyiket?

3.8 C_{2v}

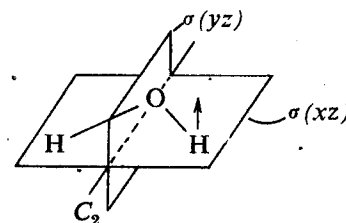
Azt mondjuk, hogy ez a négy szám a C_{2v} csoport B_1 reprezentációját képezi:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
B_1	1	-1	1	-1

A B_1 jelöléssel ebben a pillanatban nem kell törődnie – a szimbólumnak van jelentése, de egyelőre tekintse úgy, mint egy egyszerű jelölést.

Kimondhatjuk azt is, hogy a C_{2v} pontcsoport B_1 reprezentációjához az x irány tartozik, mivel a számoknak ilyen sorozata a csoport műveleteinek a p_x pályára kifejtett hatását jellemzi. Bármilyen, ami ugyanazzal a szimmetria sajátsággal rendelkezik mint az x tengely, ugyanezen számsor szerint transzformálódik. Ha a számsorozatunk a csoport műveleteit reprezentálja, akkor a műveletek egymással való kombinálásának az eredményét is reprezentálnia kell. Használjon egy kis nyilat a vízmole-

kulán, mint ahogy ezt egy korábbi programban tette, és keresse meg két művelet [C_2 és $\sigma(xz)$] szorzatát:



3.9 $C_2\sigma(xz) = \sigma(xz)C_2 = \sigma(yz)$.

(Nézze meg az 1. program 1.29–1.31 pontjait, ha nem sikerült az eredményt megkapni.)

Hasonló eredményt ad-e a műveleteket reprezentáló számokkal végzett szorzás?

3.10 Igen, $-1 \times 1 = -1$,

$$C_2 \times \sigma(xz) = \sigma(yz).$$

A C_{2v} teljes szorzótáblája:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
E	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
C_2	C_2	E	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$
$\sigma(xz)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	E	C_2
$\sigma(yz)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$	C_2	E

Írja fel a megfelelő táblázatot a B_1 reprezentációt alkotó számokra!

3.11

B_1	1	-1	1	-1
1	1	-1	1	-1
-1	-1	1	-1	1
1	1	-1	1	-1
-1	-1	1	-1	1

Ahol C_2 vagy $\sigma(yz)$ jelenik meg az első táblázatban, ott -1 található a másodikban, így a számok ilyen szorzata valódi reprezentációja a csoportnak.

Állapítsa meg a csoport műveleteinek hatását a p_y pályára és ennek alapján származtasson egy olyan számsorozatot, amely a p_y pályán végzett műveletek hatását jellemzi!

3.12	$E p_y$	$= p_y$	E	hatásának jele	1,
	$C_2 p_y$	$= -p_y$	C_2	hatásának jele	-1 ,
	$\sigma(xz) p_y$	$= -p_y$	$\sigma(xz)$	hatásának jele	-1 ,
	$\sigma(yz) p_y$	$= p_y$	$\sigma(yz)$	hatásának jele	1.

Azt mondjuk, hogy az y (vagy egy p_y pálya) szimmetrikus E -re és $\sigma(yz)$ -re, illetve antiszimmetrikus C_2 -re és $\sigma(xz)$ -re a C_{2v} szimmetriában. A p_y pálya így a B_2 reprezentációhoz tartozik:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
B_2	1	-1	-1	1

Írja fel a B_2 reprezentáció szorzótábláját, és igazolja, hogy ez egy valódi reprezentáció (vö. 3.11)!

3.13

B_2	1	-1	-1	1
1	1	-1	-1	1
-1	-1	1	1	-1
-1	-1	1	1	-1
1	1	-1	-1	1

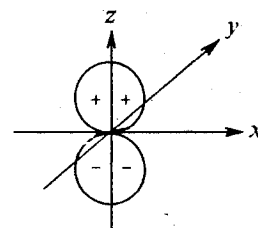
Ahol C_2 vagy $\sigma(xz)$ jelenik meg, ott -1 van, ahol E vagy $\sigma(yz)$ fordul elő, ott 1 van.

A B_1 és B_2 reprezentációk két okból tekinthetők reprezentációknak:

A) A számok a csoport műveleteinek hatását jellemzik bizonyos irányított tulajdonságokra.

B) A számok ugyanolyan módon szorozódnak egymással, mint a csoport műveletei.

Keresse meg a C_{2v} pontcsoport azon reprezentációját, amelyikhez a p_z pálya tartozik, és igazolja, hogy a számok éppúgy szorozhatók egymással, mint a műveletek!



$E \quad C_2 \quad \sigma(xz) \quad \sigma(yz)$

3.14

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_1	1	1	1	1

A p_z pálya a C_{2v} pontcsoport teljesen szimmetrikus vagy A_1 reprezentációjához tartozik, mivel a p_z pálya nem változik meg a csoport egyetlen művelete hatására sem.

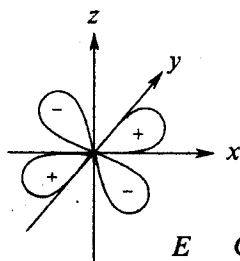
Létezik még egy további számsor (A_2 reprezentációnak nevezzük), amely teljesíti a C_{2v} pontcsoportra fent megadott feltételt. A reprezentációkat táblázatba foglalhatjuk, melyet a csoport *karaktértáblázatának* nevezünk.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

A táblázatban szereplő számokat szigorúan véve a csoport nem-redukálható reprezentációi karaktereinek nevezzük. E hosszú megnevezés értelme idővel világossá válik.

Próbáljunk meg most egy kicsit bonyolultabb pályát, pl. a $3d_{xy}$ -t!

A C_{2v} négy reprezentációja közül ez melyikhez tartozik?



$E \quad C_2 (z \text{ körül}) \quad \sigma(xz) \quad \sigma(yz)$

3.15 $A_2 \quad E \quad d_{xy} = d_{xy} \quad \text{reprezentáció: } 1,$
 $C_2 \quad d_{xy} = d_{xy} \quad \text{reprezentáció: } 1,$
 $\sigma(xz) \quad d_{xy} = -d_{xy} \quad \text{reprezentáció: } -1,$
 $\sigma(yz) \quad d_{xy} = -d_{xy} \quad \text{reprezentáció: } -1.$

Más irányított sajátságokhoz, pl. az x tengely körüli forgatáshoz is rendelhetünk reprezentációt. Ha vízszintesen egy ceruzát tart maga elé, s miközben az x tengely (a ceruza tengelye) körül forgatja, egy fél fordulatot elfordítja a z tengely körül is, észreveszi, hogy a saját (x) tengely körüli forgás iránya megváltozott. (Próbálja ki!)

Az x tengely körüli forgás szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus a C_2 -re?

3.16 Antiszimmetrikus

Különlegesen csavaros észjárás kell ahhoz, hogy a rotációt valamelyik szimmetriaosztályba besoroljuk, és ha nem érti, nyugodtan megkérhet valakit, magyarázza el ezt.

Az így nyert információ teljes karaktertáblázatba illeszthető, azaz:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_1	1	1	1	1	$z \quad x^2 - y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	-1	$R_z \quad xy$
B_1	1	-1	1	-1	$x \quad R_y \quad xz$
B_2	1	-1	-1	1	$y \quad R_x \quad yz$

Ez a táblázat a d pályák transzformációs tulajdonságait is mutatja az x, y, z irányokkal és a rotációkkal egyetemben. Néhány karaktertáblázat még többet tartalmaz – például olyan reprezentációkat, amelyekhez f pályák és a polarizálhatóság komponensei tartoznak. Mostani célkitűzésünkhöz azonban az eddigiek is elegendők.

Reprezentáció-e a $3 \quad 3 \quad 1 \quad 1$ számsorozat C_{2v} -ben, abban az értelemben, ahogyan a reprezentációkat tárgyaltuk? (Igen vagy nem?)

3.17 Nem, mert $E \times E = E$, de $3 \times 3 = 9$ stb.

A számok azonban a C_{2v} csoport egy redukálható reprezentációja karakterei. Ennek a hosszú elnevezésnek az értelme később szintén nyilvánvaló lesz, de most (igencsak pontatlanul) a megnevezést lerövidíthetjük és a számok sorozatát egyszerűen redukálható reprezentációnak nevezzük.

A $3 \quad 3 \quad 1 \quad 1$ redukálható reprezentációt egyszerűen a $2A_1 + A_2$ összeadással állítottuk elő.

$$\begin{array}{cccc}
 A_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 A_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 A_2 & 1 & 1 & -1 & -1 \\
 \hline
 2A_1 + A_2 & 3 & 3 & 1 & 1
 \end{array}$$

Meg tudná mondani, hogy a $3 \quad -1 \quad -1 \quad -1$ redukálható reprezentációt hogyan állítjuk elő?

3.18 $A_2 + B_1 + B_2$ azaz

$$\begin{array}{cccc}
 A_2 & 1 & 1 & -1 & -1 \\
 B_1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\
 B_2 & 1 & -1 & -1 & 1 \\
 \hline
 A_2 + B_1 + B_2 & 3 & -1 & -1 & -1
 \end{array}$$

Azt mondjuk, hogy a $3 \quad -1 \quad -1 \quad -1$ redukálható reprezentáció redukálható az $A_2 + B_1 + B_2$ nem-redukálható komponens reprezentációkra.

A csoportelmélet alkalmazásakor legtöbbször redukálható reprezentációkat állítunk elő, majd a felépítő nem-redukálható reprezentációkká redukáljuk azokat.

A fenti példában ez ránézéssel megoldható, de sok esetben a feladat túlságosan bonyolult, ezért *redukciós képletet* kell alkalmazni. A képlet a következő:

A nem-redukálható reprezentáció előfordulási száma a redukálható reprezentációban

$$= \frac{1}{h} \sum \chi_R \times \chi_I \times N,$$

minden osztályra

ahol h = a csoport rendje (= a csoport műveleteinek száma),

χ_R = a redukálható reprezentáció karaktere,

χ_I = a nem-redukálható reprezentáció karaktere,

N = az osztály szimmetriaműveleteinek száma (azaz az ekvivalens műveletek száma, vö. 2.35–2.40).

A 3.17 feladatban $h=4$, $\chi_R=3$ az E -re, 3 a C_2 -re és 1 mindegyik σ -ra.

Az A_1 reprezentációra $\chi_I=1$ mindegyik műveletre és ennél fogva:

$$\begin{array}{c}
 \chi_R \quad \chi_I \quad N \\
 \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\
 A_1\text{-ek száma} = \frac{1}{4} \cdot \underbrace{[3 \times 1 \times 1]}_E + \underbrace{[3 \times 1 \times 1]}_{C_2} + \underbrace{[1 \times 1 \times 1]}_{\sigma(yz)} + \underbrace{[1 \times 1 \times 1]}_{\sigma(xz)} = 2.
 \end{array}$$

Az A_2 reprezentációra a χ_I értékek rendre 1, 1, -1 , -1 , így:

$$\begin{array}{c}
 A_2\text{-k száma} = \frac{1}{4} [\underbrace{(3 \times 1 \times 1)}_E + \underbrace{(3 \times 1 \times 1)}_{C_2} + \underbrace{(1 \times (-1) \times 1)}_{\sigma(xz)} + \underbrace{(1 \times (-1) \times 1)}_{\sigma(yz)}] = 1.
 \end{array}$$

Alkalmazza ugyanezt az eljárást B_1 és B_2 számának meghatározására!

3.19

A B_1 -ek száma = $\frac{1}{4} [(3 \times 1 \times 1) + (3 \times (-1) \times 1) + (1 \times 1 \times 1) + (1 \times (-1) \times 1)] = 0$.

A B_2 -k száma = $\frac{1}{4} [(3 \times 1 \times 1) + (3 \times (-1) \times 1) + (1 \times (-1) \times 1) + (1 \times 1 \times 1)] = 0$,

azaz a redukálható reprezentáció $2A_1 + A_2$ -vé redukálódik.

Tekintsük most a $C_{3v}\Gamma_1$ -gyel jelzett reprezentációját (a redu-

kálható reprezentációkat rendszerint nagy gamma betűvel jelöljük!

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	4	1	-2

Esetünkben az osztálybeli műveletek száma (= N a képletben) a forgatásokra 2, a tükrözésekre pedig 3. A redukálás ezért a karaktertáblázat alkalmazásával a következőképpen valósítható meg:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	4	①	-2
C_{3v}	E	② C_3	$3\sigma_v$
A_1	1	①	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

$$A_1\text{-ek száma} = 1/6 [(4 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 2) + (-2 \times 1 \times 3)] = 0$$

$$A_2\text{-k száma} = 1/6 [(4 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 2) + (-2 \times -1 \times 3)] = 2$$

Megjegyzés: A karaktertáblázatban lévő 2-es szám miatt nem kell aggódnia – jelentése világos lesz. Elnézést kérünk a jelölésrendszerért, amely E -t alkalmaz az azonosságra és a reprezentációra is, de ez elfogadott konvenció.

Az E -k száma?

3.20 $1/6 [(4 \times 2 \times 1) + (1 \times (-1) \times 2) + ((-2) \times 0 \times 3)] = 1$,
azaz a Γ_1 $2A_2 + E$ -re redukálódik.

Igazolja az eredményt ezeknek a reprezentációknak az összeadásával!

3.21

A_2	1	1	-1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$2A_2 + E$	4	1	-2

A redukálható reprezentációk redukálása létfontosságú kérdés. A következő néhány pont ennek gyakorlására szolgál. Ehhez használja a könyv végén megtalálható karaktertáblázat!

Redukálja a következő reprezentációt (C_{3v})!

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_2	4	1	0

3.22 A_1 -ek száma = $1/6 [(4 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 2) + 0] = 1$,
 A_2 = $1/6 [(4 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 2) + 0] = 1$,
 E = $1/6 [(4 \times 2 \times 1) + (1 \times (-1) \times 2) + 0] = 1$,
 Γ_2 = $A_1 + A_2 + E$.

Mennyi a csoport rendje (h) C_{2v} és C_{2h} esetében?

3.23 4 mindkét esetben, mivel mindkét csoport 4 műveletet tartalmaz.

Redukálja a következő reprezentációt:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_3	2	0	0	-2

3.24 $N(A_1) = 1/4 [(2 \times 1 \times 1) + 0 + 0 + (-2) \times 1 \times 1] = 0$,

$$N(A_2) = 1/4 [(2 \times 1 \times 1) + 0 + 0 + (-2) \times (-1) \times 1] = 1,$$

$$N(B_1) = 1/4 [(2 \times 1 \times 1) + 0 + 0 + (-2) \times (-1) \times 1] = 1,$$

$$N(B_2) = 1/4 [(2 \times 1 \times 1) + 0 + 0 + (-2) \times 1 \times 1] = 0,$$

$$\Gamma_3 = A_2 + B_1.$$

Mint azt már korábban említettük, a redukálható reprezentációk redukálása alapvető a csoportelmélet alkalmazásában.

A következő hat példát gyakorlásra szántuk, de el is hagyhatók, ha tudását egészen biztosnak érzi.

Redukálja a következő redukálható reprezentációkat:

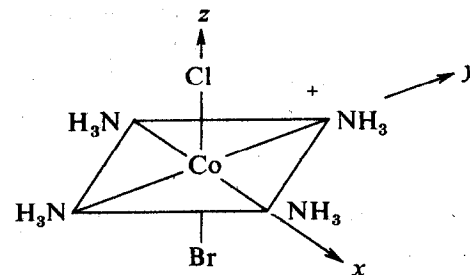
C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_4	3	1	-1	-3
Γ_5	30	0	0	10

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_6	2	0	-2	0
Γ_7	30	0	0	10

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_8	5	2	1
Γ_9	7	-2	1

3.25 $\Gamma_4 = 2A_2 + B_1$
 $\Gamma_5 = 10A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 10B_2$
 $\Gamma_6 = A_u + B_u$
 $\Gamma_7 = 10A_g + 5B_g + 5A_u + 10B_u$
 $\Gamma_8 = 2A_1 + A_2 + E$
 $\Gamma_9 = A_1 + 3E$

Térjünk most át a C_{4v} csoportra, amelyhez például a következő komplex tartozik:



Mik a C_{4v} műveletei? (Emlékezzen arra, hogy egy tengely sokféle műveletet generálhat!)

3.26 $E \quad C_4 \quad C_4^2 \quad C_4^3 \quad 4\sigma_v$

A műveleteket rendszerint osztályokba csoportosítjuk:

$E \quad 2C_4 \quad C_2 (= C_4^2) \quad 4\sigma_v$

A z tengelyt függőlegesnek véve, milyen szám reprezentálja a C_4 művelet hatását egy z irányú nyílra?

3.27 1 azaz z szimmetrikus C_4 -re.
 Milyen számok jellemzik a további műveletek hatását z-re?

3.28 $E \quad 2C_4 \quad C_2 \quad 4\sigma_v$
 $1 \quad 1 \quad 1 \quad 1,$

azaz z a C_{4v} csoport teljesen szimmetrikus, vagyis A_1 reprezentációjához tartozik.

Mi történik az y tengely mentén lévő nyíllal, ha C_4 műveletet hajtunk végre az óramutató járása szerint?

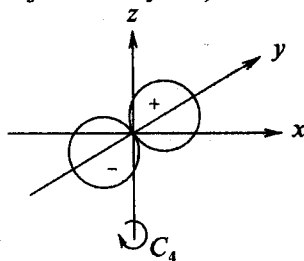
3.29 Az x tengely irányába fog mutatni, azaz a C_4 -gyel az y átalakult x -szé. Most aztán bajban vagyunk! Nincs olyan egyszerű szám, amely az y -t x -szé fogja átalakítani, így a reprezentáció nem lehet egyszerű szám (hasonlóképpen az $x-y$ -nél történő konvertálásakor).

Az egyetlen módszer, hogy az $x \rightarrow -y$ és az $y \rightarrow x$ átalakulásokat reprezentáljuk, a mátrixok alkalmazása. A következő program a mátrixokról, mint a műveletek reprezentánsairól szól.

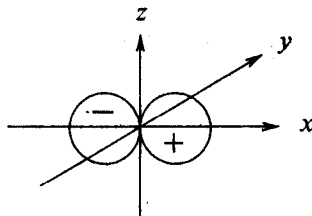
Jelenlegi helyzetünkben is használható következtetésre juthatunk azonban egyszerű szimmetria megfontolásokból. Milyen hatással van a C_4 művelet alkalmazása a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{ClBr}]^+$ ion teljes energiájára?

3.30 Semmiféle hatással nincs. Ha a C_4 szimmetriaművelet, akkor az a molekulát megkülönböztethetetlenül hagyja, így az változatlanul megőrzi energiáját.

Mi történik a p_y pályával a z tengely körüli C_4 alkalmazásakor (az óramutató járás irányába)?



3.31 Egy p_x pályát kapunk:



Ha egy szimmetriaművelet alkalmazása a molekula energiáját nem változtatja meg, de két pályát egymásba alakít, mit mondhatunk akkor e két pálya energiájáról?

3.32 Azonosnak kell lenniük, azaz a pályák degeneráltak.

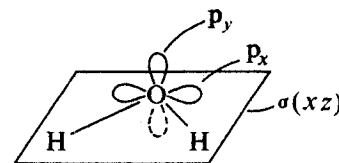
Később majd látni fogjuk, hogy a p_x és a p_y pálya a C_{4v} csoport ugyanazon *degenerált reprezentációjához* tartozik, és ez közvetlenül jelzi, hogy a két pálya degenerált. Ez ideig csak a nem-degenerált reprezentációkkal foglalkoztunk, ebből adódik a program címe.

Elfajultak a p_x és p_y pályák C_{2v} szimmetriában?

A C_{2v} karaktertáblázatban nézze meg, milyen reprezentációkhoz tartozik x és y ?

3.33 A két pálya nem degenerált C_{2v} -ben, mivel x B_1 -hez y pedig B_2 -hez tartozik.

Ebben az esetben tehát két különböző reprezentációhoz tartoznak, így pusztán a szimmetria alapján megmondhatjuk, hogy p_x és p_y a C_{2v} szimmetriájú molekulákban különböző energiájú. Ez könnyen belátható a vízmolekula esetében, mert az egyik pálya szinte teljesen a molekula síkjában van, míg a másik a síkon kívül. Energiájuk ezért különböző mértékben változik a két hidrogén atom hatására:



Önmagában a szimmetria sohasem adja meg az energiakülönbség mértékét, csak annyit mutat, hogy az energiakülönbség pontosan nulla (p_x és p_y a C_{4v} -ben) vagy nem nulla (p_x és p_y a C_{2v} -ben). A szimmetria hasonló alkalmazásával megmondhatjuk azt is, hogy egy spektroszkópai átmenet véges

valószínűségű (megengedett), vagy teljesen nulla valószínűségű (tiltott). A szimmetria nem adja meg az átmenet intenzitását, azaz nem mondja meg a valószínűség aktuális értékét, csak azt, hogy ez nulla vagy nem nulla.

Most már képes megfogalmazni egy egyszerű nem-degenerált reprezentációt, hogy leírja egy csoport szimmetriaműveleteinek hatását adott (például x) irányban, és képesnek kell lennie arra is, hogy egy redukálható reprezentációt nem-redukálható komponenseire redukáljon. Nem lehet túlhangsúlyozni annak jelentőségét, hogy egy redukálható reprezentációt képesek vagyunk redukálni.

Most rövid ellenőrzés következik, amely megmutatja, milyen jól tudja az egyszerű reprezentációkat megszerkeszteni, ill. a kevésbé egyszerűeket redukálni.

Nem-elfajult reprezentációk – teszt

A C_{2h} karaktertáblázat egy részlete:

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

a) Tekintsük a C_2 tengelyt z tengelynek és a σ_h -t xy síknak. Melyik reprezentációhoz tartozik a C_{2h} szimmetriában x , y és z ?

b) Melyik reprezentációhoz tartozik a C_{2h} szimmetriában a d_{xy} , a d_{xz} és a d_{yz} pálya?

Redukálja a következő reprezentációkat:

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_{10}	8	0	6	2
Γ_{11}	3	1	-3	-1

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_{12}	6	0	-2
Γ_{13}	9	0	-1

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ_{14}	3	-3	1	-1
Γ_{15}	17	3	-13	1

Megoldások

a) x a B_u -hoz tartozik

y a B_u -hoz tartozik

z az A_u -hoz tartozik

b) xy az A_g -hez tartozik

xz a B_g -hez tartozik

yz a B_g -hez tartozik

1 pont

1 pont

1 pont

1 pont

1 pont

1 pont

2.	$\Gamma_{10} = 4A_g + 3B_g + B_u$	1 pont
	$\Gamma_{11} = 2A_u + B_u$	1 pont
	$\Gamma_{12} = 2A_2 + 2E$	1 pont
	$\Gamma_{13} = A_1 + 2A_2 + 3E$	1 pont
	$\Gamma_{14} = 2B_1 + B_2$	1 pont
	$\Gamma_{15} = 2A_1 + 8A_2 + 7B_2$	1 pont
	Összesen	12 pont

Mielőtt továbbhaladna a következő programhoz, legalább a következő pontszámot kell elérnie:

1. kérdés (1. célkitűzés) 3/6 (3.2–3.16 pont).
2. kérdés (2. célkitűzés) 5/6 (3.17–3.24 pont).

Ha ezt az eredményt nem érte el, különösen a 2. kérdésben, nagyon tanácsos lenne visszatérni a jelzett fejezetekhez. Kérjen meg valakit, hogy szerkesszen néhány redukálható reprezentációt (nem-redukálható reprezentációk összeadásával), és gyakorolja a redukciós képlet alkalmazását addig, míg el nem sajátítja annak használatát.

Nem-elfajult reprezentációk – összefoglaló megjegyzések

Egy csoport szimmetriaműveletei nem-redukálható reprezentációnak nevezett számsorokkal reprezentálhatók, amelyek:

a) a csoport műveleteinek hatását jellemzik bizonyos irányított tulajdonságokra, mint például x , xz , R_x stb.

b) ugyanúgy szorozódnak egymással, mint a csoport műveletei.

A csoportelmélet alkalmazása leggyakrabban egy redukálható reprezentáció előállítását jelenti, amely a karaktértáblázatban található néhány nem-redukálható reprezentáció összege. A redukálható reprezentációt ezután redukálni kell nem-redukálható komponenseire, akár egyszerű ránézéssel, vagy a redukciós képlet alkalmazásával:

$$\begin{aligned} \text{Egy nem-redukálható} \\ \text{reprezentáció előfordulási} \\ \text{száma a redukálható} \\ \text{reprezentációban} \end{aligned} = \frac{1}{h} \sum \chi_R \times \chi_I \times N,$$

minden
osztályra

ahol h = a csoport rendje (= a csoportbeli műveletek száma),

χ_R = a redukálható reprezentáció karaktere,

χ_I = a nem-redukálható reprezentáció karaktere,

N = a szimmetriaműveletek száma az osztályban.

Néhány csoportban (2-nél nagyobb rendű forgástengellyel rendelkezőkben) két irányított sajátság összekeveredését okozza egy-egy szimmetriaművelet. Ezért ezek az irányított tulajdonságok szükségszerűen elfajultak, és a műveletet egy degenerált reprezentációnak nevezett mátrixszal kell reprezentálni.

4. Program Mátrixok

Célkitűzések

- A program elvégzésével képesnek kell lennie arra, hogy
1. két mátrixot összeszorozzon,
 2. egy adott átalakítást végrehajtó mátrixot felállítson,
 3. tetszőleges bázis alkalmazásával kiszámítsa az adott szimmetriaműveletet reprezentáló mátrix karakterét.
- A program végén mindhárom cél elsajátítását ellenőrizzük.

Szükséges alapismeret

Ismernie kell, hogyan határozható meg a tér egy pontja az x , y és z koordináták segítségével.

Mátrixok

- 4.1 A reprezentációkkal kapcsolatos előző programot ott hagytuk abba, amikor egy szimmetriaművelet hatására x és y egymásba transzformálódott. Egy ilyen művelet nem reprezentálható egyszerű számmal, de ebben a programban látni fogjuk, hogy könnyen reprezentálható mátrixszal. A program nem hatol a mátrixalgebra mélységeibe, de a mátrixok szorzását meg kell tanulni ahhoz, hogy két egymást követő szimmetriaművelet hatását mátrix formában reprezentálni tudjuk.

A mátrix a számok egy adott elrendezése, amelyet kerek vagy szögletes zárójelbe foglalunk. Például:

$$\begin{bmatrix} 1 & 4 & 7 \\ 2 & -6 & 3 \\ 8 & 0 & 5 \end{bmatrix} \quad \text{vagy} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

A számokat a mátrix elemeinek nevezzük.

A példák négyzetes *mátrixok*, mivel az *oszlopok* száma mindegyik esetben megegyezik a *sorok* számával, bár egy mátrix tetszőleges számú oszlopot vagy sort is tartalmazhat.

A mátrixnak, a determinánstól eltérően, nincs számszerű értéke. Alkalmazása abban a hatásban van, amit egy másik mátrixra fejt ki, ha ez utóbbi egy pontot vagy egy irányt reprezentál.

Írjon fel egy oszlopmátrixot, amelyik a $(3, 1, 2)$ pont koordinátáit reprezentálja, azaz $x=3$, $y=1$, $z=2$!

4.2

$$\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad \text{vagy} \quad \begin{bmatrix} 3 \\ 1 \\ 2 \end{bmatrix}$$

Az oszlopmátrix reprezentálhatja magukat a koordinátákat $(3, 1, 2)$ vagy egy olyan egyenest (vektort), amelyik az origóban kezdődik és a $(3, 1, 2)$ pontban végződik. Most megvizsgáljuk,

mi történik, ha ezt az egyenest a z tengely körül forgatjuk, és azt a módszert, ahogyan a forgatásokat a mátrixok leírják.

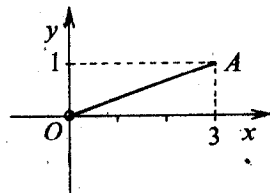
Írjon fel egy olyan mátrixot, amelyik az origóból a $(3, 1, 2)$ pontba mutató vektort reprezentálja!

4.3 (3 1 2)

Megjegyezzük, hogy a mátrixban nincsenek vesszők, mint a koordináták sorozatában.

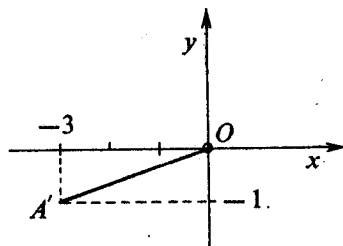
Ha a $\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}$ mátrixunkat át tudjuk alakítani a $\begin{pmatrix} -3 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$

mátrixszá, akkor az origótól egy bizonyos pontig tartó szakaszunkat felcserélhetjük egy másik – a $(-3, -1, 2)$ pontba mutatóra. Befelé mutató z tengelyt tekintve az eredeti oszlop-mátrixunk az OA szakaszt reprezentálja:



Rajzolja meg az OA' szakaszt, melyet az új $\begin{pmatrix} -3 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$ mátrix reprezentál!

4.4 Az OA' szakaszt az OA szakaszból úgy kaphatjuk, hogy az OA -t félfordulattal elforgatjuk a z tengely körül.

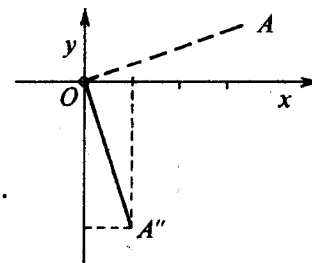


Így bármi is az, ami a $\begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}$ mátrixot $\begin{pmatrix} -3 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$

mátrixszá változtatja, azt mondhatjuk, hogy ez reprezentálja a z tengely körüli forgatási műveletet.

Rajzolja meg az OA'' vonalat, amit a z tengely körüli, óramutató járása szerinti, $1/4$ fordulat után kapunk.

4.5



Mi az új x koordináta?

4.6

1, azaz az új x koordináta ugyanaz, mint a régi y koordináta. Mi az új y koordináta?

4.7

-3, azaz az új y koordináta a régi x koordináta, negatív előjellel.

Így hát milyen mátrix reprezentálja az OA'' szakaszt?

4.8

$\begin{pmatrix} 1 \\ -3 \\ 2 \end{pmatrix}$ Ezt sokkal általánosabbá tehetjük, ha kimondjuk, hogy az új x koordináta egyenlő az eredeti y -nal, az új y koordináta egyenlő (-1) -szer az eredeti x koordináta, a z koordináta pedig változatlan marad. Az új koordináták így $(y, -x, z)$.

Írja fel az új koordinátákat általánosságban reprezentáló mátrixot!

4.9 $\begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix}$

Így, általánosságban, az 1/4 fordulatú forgatás művelete egy M mátrixszal reprezentálható, ahol

$$M \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix}$$

Az M mátrix tehát a C_4 forgatás egy reprezentációja, ugyanabban az értelemben, ahogyan a $+1$ -et és -1 -et az előző programban reprezentációként alkalmaztuk.

A fenti egyenlet azonban két kérdést vet fel, melyeket közelebbről is megvizsgálunk:

- Hogyan lehet a mátrixokat kombinálni?
- Hogyan lehet egy olyan mátrixot, mint M felállítani?

A mátrixokat kombinálhatjuk vagy szorozhatjuk egymással, ha összeillők (komformábilisak). Két mátrix (x) és (y) összeillő, ha (x) oszlopainak száma megegyezik (y) sorainak számával.

Írjon fel egy alkalmas (y) mátrixot, ha az (x) mátrix:

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{pmatrix}$$

4.10 $\begin{pmatrix} g & h & \dots \\ i & j & \dots \\ k & l & \dots \end{pmatrix}$ vagy bármilyen 3 soros mátrix.

Két betű, s és o emlékeztetben tartásával bármely két mátrix szorzatát könnyű kiszámítani. A szorzat s -edik sorában és o -adik oszlopában lévő elemét úgy kapjuk meg, ha összeszorozzuk egymással az első mátrix s -edik sorának elemeit a

második mátrix o -adik oszlopának elemeivel és a szorzatokat összegezzük, például:

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

Jegyezze meg, hogy a szorzatmátrixnak két sora van (ugyanannyi, mint az első mátrixnak) és három oszlopa (ugyanúgy mint a második mátrixnak)! Ez az eredmény teljesen általános.

A szorzat első sorában, az első oszlopban található A elemet az első mátrix első sora és a második mátrix első oszlopa mentén a szorzatok összegezésével nyertük.

Az 1. mátrix 1. sora

$$A = (a \times r) + (b \times u) + (c \times x)$$

A 2. mátrix 1. oszlopa

Mi az értéke a szorzatmátrix második sorában és első oszlopában lévő D elemnek?

4.11

Az 1. mátrix 2. sora

$$D = (d \times r) + (e \times u) + (f \times x)$$

A 2. mátrix 1. oszlopa

Mi az értéke az E elemnek?

4.12 $E = (d \times s) + (e \times v) + (f \times y)$

Fel tudja most már írni a teljes szorzatmátrixot?

4.13 Szorzat = $\begin{pmatrix} ar+bu+cx & as+bv+cy & at+bw+cz \\ dr+eu+fx & ds+ev+fy & dt+ew+fz \end{pmatrix}$

Most vegyünk egy egyszerű számpéldát:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5 & 6 & 7 \\ 8 & 9 & 10 \end{pmatrix} =$$

$(1 \times 5 + 2 \times 8 \quad 1 \times 6 + 2 \times 9)$

Adja meg a mátrix 2. sorát!

1. mátrix 1. sora
1. mátrix 2. sora
2. mátrix 3. oszlopa

4.14 $\begin{matrix} 21 & 24 & 27 \\ (3 \times 5 + 4 \times 8 & 3 \times 6 + 4 \times 9 & 3 \times 7 + 4 \times 10) \end{matrix}$

Azaz az eredmény mátrix: 1. mátrix 2. sora 2. mátrix 3. oszlopa

$$\begin{pmatrix} 21 & 24 & 27 \\ 47 & 54 & 61 \end{pmatrix}$$

Számolja ki a következő szorzatot: $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} = ?$

4.15 $\begin{pmatrix} 5 & 5 \\ 11 & 11 \end{pmatrix}$

Most próbálja meg fordított sorrendben:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} = ?$$

4.16 $\begin{pmatrix} 4 & 6 \\ 8 & 12 \end{pmatrix}$,

azaz a szorzás sorrendje befolyásolja az eredményt.

Ez eléggé általános. Ha a szorzás sorrendje fontos, akkor a mátrixok ún. nem felcserélhető mátrixok. Néhány esetben a mátrixok sorrendje nincs hatással az eredményre, ebben az esetben felcserélhető, vagy másképpen kommutatív mátrixokról beszélünk.

Az $\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$ és a $\begin{pmatrix} 3 & 2 & 1 \end{pmatrix}$ mátrixok esetében világosan látszik, hogy nem cserélhetők fel.

Emlékezzen vissza, hogy a szorzatnak ugyanannyi sora van, mint az első mátrixnak és ugyanannyi oszlopa, mint a másodiknak.

Hány sor és hány oszlop található akkor a következő szorzatban?

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} = ?$$

4.17 3 sor (mint az első mátrixban),
3 oszlop (mint a második mátrixban).

Amikor a szorzatot kifejtjük, az első mátrix mindegyik sorában csak egy elemet találunk és hasonlóképpen a második mátrix mindegyik oszlopában, úgyhogy összeadást nem kell végeznünk.

Számítsa ki a szorzatot!

4.18 $\begin{pmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 6 & 4 & 2 \\ 9 & 6 & 3 \end{pmatrix}$

Próbálja meg most a fordított sorrendet: $(3 \ 2 \ 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$

Hány sor és oszlop lesz a szorzatban?

4.19 Egy sor és egy oszlop, azaz az eredmény egy egyszerű szám lesz.

Számolja ki!

4.20 $(3 \times 1 + 2 \times 2 + 1 \times 3) = (10)$

Számítsa ki a következő szorzatot:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} = ?$$

4.21 $\begin{pmatrix} 1 \\ -3 \\ 2 \end{pmatrix}$ azaz a $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ mátrix az OA szakaszon

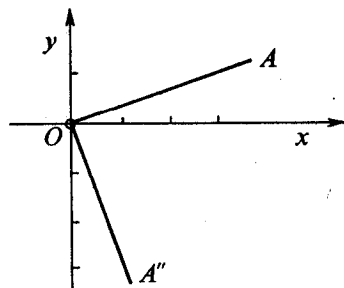
korábban végrehajtott egyik műveletet reprezentálja.

Melyiket? (vö. a 4.5 ponttal)

4.22 A z tengely körüli, órajárás irányú, $1/4$ forgatást, azaz amikor az OA -ból OA'' -t kapunk.

Számolja ki a következő szorzatot:

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



4.23 $\begin{pmatrix} y \\ -x \\ z \end{pmatrix}$ azaz mátrixunk az x -et y -ná és az y -t $(-x)$ -szé alakítja, bármely általános esetben. Ezért tehát ez a mátrix a C_4 művelet reprezentációja és nem specifikus a 3, 1, 2 koordináták esetére.

Számítsa ki a következő szorzatokat:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

4.24 $\begin{pmatrix} -3 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$ és $\begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$ azaz a $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ mátrix általános reprezentációja egy, az OA -n végzett másik műveletnek. Melyiknek?

4.25 A z tengely körüli félfordulatnak.

Most a 4.9 pont második kérdésével kezdünk foglalkozni, azzal, hogy tudunk előállítani egy mátrixot, amely a kívánt

műveletet viszi végbe az $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ vektoron.

Ez nagyon egyszerű, ha a következő megállapításokat szimbolikus formába írjuk át:

„Az új x egyenlő lesz (-1) -szer régi x + nullaszer régi y + nullaszer régi z ”, azaz $x = -1x + 0y + 0z$ stb.

A 180° -os elforgatásra az egyenletek a következők:

$$\begin{aligned} x &= (-1)x + 0y + 0z, \\ y &= 0x + (-1)y + 0z, \\ z &= 0x + 0y + 1z. \end{aligned}$$

A mátrix pedig már ránézéssel is felírható:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A z tengely körüli $1/4$ fordulat esetén az új x koordináta megegyezik a régi y koordinátával. Számítsa ki az új y és z koordinátát és írja fel a forgatás egyenleteit!

$$\begin{aligned} 4.26 \quad x &= 0x + 1y + 0z \\ y &= -1x + 0y + 0z \\ z &= 0x + 0y + 1z \end{aligned}$$

Írja fel az xy síkra végzett tükrözés hatását az x , y és z koordinátákra, azaz írja fel az egyenletrendszert erre a tükrözési műveletre!

$$\begin{aligned} 4.27 \quad x &= 1x + 0y + 0z \\ y &= 0x + 1y + 0z \\ z &= 0x + 0y + (-1)z \end{aligned}$$

Az eredmény annak következménye, hogy a tükrözés a z előjelét megváltoztatja, de x -et és y -t változatlanul hagyja.

Mi a megfelelő mátrix?

$$4.28 \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Írja fel a teljes mátrixegyenletet, amely az xy síkban az (x, y, z) ponton végrehajtott tükrözést mutatja!

$$4.29 \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix}$$

A mátrixalgebra meglehetősen összetett téma, ám jelenlegi célkitűzésünk érdekében nem kell a részleteiben elmélyülnünk. Kénytelenek vagyunk azonban felhasználni a mátrixalgebra néhány eredményét, amelyek közül sokat meg lehet fogalmazni úgy, hogy csupán a négyzetes mátrix karakterét használjuk fel. A négyzetes mátrix karaktere, amelyet sokszor nyomnak (vagy spurnak) neveznek, egyszerűen a bal felső saroktól a jobb alsó sarokig az átlóbeli elemek összege.

Mi a karaktere a következő mátrixoknak?

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

$$4.30 \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & -2 & -2 \end{pmatrix}$$

Fejezze ki a következő transzformációt mátrix-formában és számítsa ki a mátrix karakterét:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{-1}{2}y, \\ y &= \frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y. \end{aligned}$$

$$4.31 \quad \sqrt{3},$$

$$\text{azaz a mátrix } \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{-1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \text{ és karaktere } \sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2 = \sqrt{3}.$$

Tisztáznunk kell, hogy a karakter csak a két $\sqrt{3}/2$ tagtól függ, melyek azt a mértéket fejezik ki, amennyire az x , ill. y önmagába átalakult az eredeti két egyenletben.

Ez a nagyon fontos eredmény lehetővé teszi majd, hogy a

csoportelmélet rutinszerű alkalmazását jelentősen leegyszerűsítjük.

Használja fel a nyert eredményt a következő transzformációt reprezentáló mátrix karakterének megadásában:

$$a = 2a + \dots + 10d$$

$$b = \dots + 6b + \dots$$

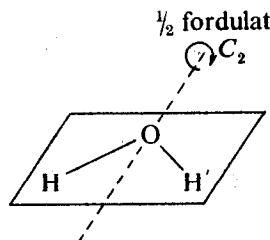
$$c = \dots - 4c + \dots$$

$$d = \dots + 3d$$

4.32 A karakter = 7

= 2+6-4+3, azaz csak annak a mértékétől függ, hogy a mennyire konvertálódott a -ba, b b -be stb.

Eddig a derékszögű koordinátákat alkalmaztuk a műveleteket reprezentáló mátrixok előállítására, de más lehetőség is van. Például, a félfordulat műveletét a vízmolekula O-H kötésén a következőképpen is reprezentálhatjuk:



H'-ből H lesz, azaz új $H' = 0 \cdot (\text{régi } H') + 1 \cdot (\text{régi } H)$, H-ből H' lesz, stb.

$$M \begin{pmatrix} H' \\ H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H \\ H' \end{pmatrix}$$

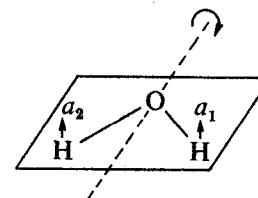
Milyen M mátrix reprezentálja a műveletet?

4.33 $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$

azaz $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H' \\ H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H \\ H' \end{pmatrix}$

Azt mondjuk, hogy az O-H kötést bázisként használtuk a forgatás reprezentálásához.

Most használjunk kis nyilakat, mint bázisokat ugyanezen művelet leírására:



Tanács: A nyilak felfelé mutassanak, és ez legyen a pozitív irány.

4.34 $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},$

azaz új $a_1 = -\text{régi } a_2$ (a másik irányba mutat),

új $a_2 = -\text{régi } a_1.$

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a_2 \\ -a_1 \end{pmatrix}$$

Használja az a_1 és a_2 nyilakat bázisként a molekula síkján át történő tükrözés reprezentálására!

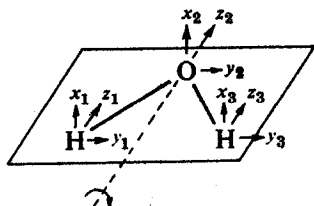
4.35 $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$ azaz $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a_1 \\ -a_2 \end{pmatrix}$

Mi a karaktere a tükrözés ilyen reprezentációjának?

4.36 A karakter = -2.

Mikor molekularezgéseket vizsgálunk, akkor minden egyes atomon x, y, z koordinátákat alkalmazó derékszögű (kartezia-

nus) reprezentációt kell felvennünk bázisként. Ez a bázis a vízmolekula esetén a következő:



Ha 180°-os forgatást végzünk a z tengely körül, akkor az új x_1 egyenlő $-x_3$ -mal, az új $y_1 - y_3$ -mal, az új $z_1 z_3$ -mal stb.

A félfordulatot tehát egy 9×9 -es mátrix fogja reprezentálni, amely mindezt az átalakítást végrehajtja:

$$M \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_3 \\ -y_3 \\ z_3 \\ \text{stb.} \end{pmatrix}$$

Mennyi lesz a karaktere a 9×9 -es M mátrixnak?

Ha tudja alkalmazni a 4.31-ben leírt fontos egyszerűsítést, akkor a számítást végezze el! A válaszban megadjuk a transzformáció teljes mátrixegyenletét.

4.37 A karakter -1 .

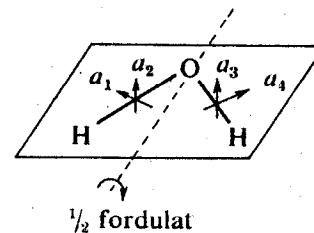
A hidrogénen lévő nyílcskák teljesen elmozdulnak, és így semmivel nem járulnak hozzá a karakterhez, x_2 és y_2 megfordulnak, hozzájárulásuk tehát (-1) , a z_2 pedig változatlan marad, tehát $(+1)$ -gyel veendő figyelembe.

A teljes egyenlet:

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

Ha egyáltalán lehetséges, akkor nyilvánvalóan előnyös, hogy nem kell kiírunk az egész mátrixot. Egy műveletet sokféleképpen lehet reprezentálni és csak leleményességünktől függ, hogy milyen bázist gondolunk ki a reprezentáció előállítására.

Állítson elő reprezentációt a négy nyílak, mint bázisnak az alkalmazásával:



A teljes mátrixegyenlet a válaszban található.

Megjegyzés: a_2 és a_3 merőleges a síkra, a_1 és a_4 pedig a síkban van.

4.38 Karakter = 0 (mind a négy nyílcska elmozdul a művelet hatására).

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_4 \\ -a_3 \\ -a_2 \\ a_1 \end{pmatrix} \quad \text{Karakter} = 0.$$

Használja ugyanezt a négy nyilacska a molekula síkjában végzett tükrözési művelet reprezentálására! Írja fel a mátrix-egyenletet és számolja ki a reprezentáció karakterét!

$$4.39 \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ -a_2 \\ -a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} \quad \text{Karakter} = 0.$$

Most képesnek kell lennie arra, hogy

- két mátrixot összeszorozzon,
- egy bizonyos transzformációt végrehajtó mátrixot felírjon,
- egy adott műveletet reprezentáló mátrix karakterét kiszámítsa, tetszőleges bázis alkalmazásával.

Mindezek igen fontosak, amikor a molekuláris szimmetriát a különféle feladatok megoldásában felhasználjuk.

A következő teszt megmutatja, hogyan sikerült megtanulni a mátrixok témakörét.

Mátrixok – teszt

1. Mit jelent az az állítás, hogy két mátrix, A és B , felcserélhető?

2. Vizsgálja meg, hogy az $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ és a $\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$ mátrixok felcserélhetőek-e?

3. A következő mátrixok közül melyiket lehet az $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \\ e & f \end{pmatrix}$ mátrixszal összeszorozni?

$$A) \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 5 & 6 & 7 & 8 \end{pmatrix}$$

$$D) \begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 2 & 5 \\ 3 & 6 \end{pmatrix}$$

$$B) \begin{pmatrix} 1 & 5 \\ 2 & 6 \\ 3 & 7 \\ 4 & 8 \end{pmatrix}$$

$$E) \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$$

$$C) \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \end{pmatrix}$$

4. Szorozza össze a következő mátrixokat:

$$A) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 4 & 1 & -3 \\ 2 & 3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 4 \\ 3 & 0 & 6 \\ 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} =$$

$$B) \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} =$$

$$C) \begin{pmatrix} 1 & 6 \\ 2 & 8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 3 & 7 \end{pmatrix} =$$

5. Adja meg azokat a mátrixokat, amelyek végrehajtják a következő átalakításokat:

A) $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ -ből $\begin{pmatrix} -y \\ -x \end{pmatrix}$

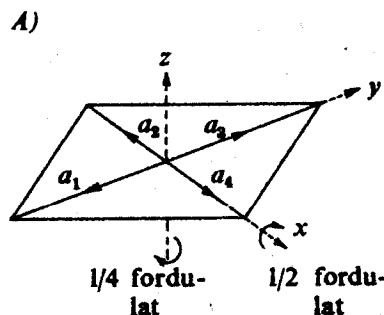
B) $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ -ből $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ (azaz az eredetit változatlanul hagyja)

C) $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ -ből $\begin{pmatrix} -\sqrt{2}y \\ \sqrt{2}y \\ -x \end{pmatrix}$

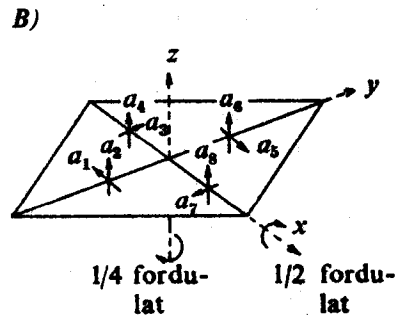
D) $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ -ből $\begin{pmatrix} -y \\ x \\ -z \end{pmatrix}$

6. Számítsa ki az 5. pontban eredményül nyert mátrixok karaktereit!

A 7., 8., 9. kérdésekhez alkalmazza a következő ábrát:



bázis: a_1 -től a_4 -ig



bázis: a_1 -től a_8 -ig

Az a_2 , a_4 , a_6 és a_8 a molekula síkjára merőleges.

7. Számítsa ki az 1/4 fordulatot reprezentáló mátrix karakterét az A) és B) ábrán megadott bázisok szerint!

8. Számítsa ki az xy síkban végzett tükrözést reprezentáló mátrix karakterét a bemutatott bázisok szerint!

9. Számítsa ki az x tengely körüli félfordulatot reprezentáló mátrix karakterét, a jelölt bázisok szerint!

Válaszok

1. $(A)(B) = (B)(A)$ 1 pont

2. $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$ 2 pont

$\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 4 \end{pmatrix}$ nem felcserélhetők

3. Bármely kétsoros mátrix, azaz A), C), E).

1+1+1 pont

1+1+1 pont

4. A) $\begin{pmatrix} 2 & -1 & 8 \\ 11 & 7 & 16 \\ 13 & 2 & 26 \end{pmatrix}$

B) $\begin{pmatrix} 2x \\ x \\ 4z \end{pmatrix}$

C) $\begin{pmatrix} 22 & 42 \\ 32 & 56 \end{pmatrix}$

5. A) $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ 1 pont

B) $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 1 pont

C) $\begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ 1 pont

D) $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ 1 pont

6. A) 0 1 pont

B) 2

C) $\sqrt{2}$

D) -1

7. A) 0 1 pont
 B) 0 1 pont
 8. A) 4 1 pont
 B) 0 1 pont
 9. A) 2 1 pont
 B) -4 1 pont

Összes pontszám: 20

A következő programra való áttérés érdekében legalább a következő eredményt kell elérnie:

4. kérdés (1. témakör) 2/3 (4.9 –4.23 rész)
 5. kérdés (2. témakör) 3/4 (4.20–4.29 rész)
 6. kérdés (3. témakör) 1/1 (4.29 rész)
 7. kérdés (3. témakör) }
 8. kérdés (3. témakör) } 5/6 (4.29–4.39 rész)
 9. kérdés (3. témakör) }

Ha a fent megjelölt pontszámnál kevesebbet sikerült elérnie, javasoljuk, hogy térjen vissza a megjelölt részekhez. Kérjen meg valakit, hogy tegyen fel néhány olyan kérdést, amelyek hasonlóak a rosszul megoldottakhoz.

Mátrixok – Összefoglaló megjegyzések

A mátrix a számoknak egy adott elrendezése, amely tetszőleges számú oszlopot és sort tartalmazhat. A determinánssal ellentétben nincs számszerű értéke.

Két mátrix, (x) és (y) , abban az esetben szorozható össze, ha az (x) -beli oszlopok száma megegyezik az (y) -beli sorok számával. Ha ez a feltétel teljesül, akkor a mátrixokat összeillőknek nevezzük.

A mátrixszorzást az első mátrix sorai mentén és a második mátrix oszlopaiban lefelé haladva végzett műveletekkel hajtjuk végre. A szorzat s -edik sorának és o -adik oszlopának elemét úgy kapjuk, hogy az első mátrix s -edik sorbeli elemeit rendre megszorozzuk a második mátrix o -adik oszlopbeli elemeivel és a szorzatokat összegezzük.

Például:

$$\begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 6 & 8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 5 & 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \times 2 + 4 \times 5 & 1 \times 3 + 4 \times 7 \\ 6 \times 2 + 8 \times 5 & 6 \times 3 + 8 \times 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 22 & 31 \\ 52 & 74 \end{pmatrix}$$

Egy szimmetria- (vagy másféle) művelet megadott vektorrendszert másik vektorrendszerbe visz át. Ha az eredeti és az új vektorokat oszlopmátrixokként írjuk fel, a műveletet egy olyan négyzetes mátrixszal lehet reprezentálni, amely a két oszlopmátrixot egymásba alakítja át.

A négyzetes mátrix karaktere a főátlóbeli számok összege. A műveletek mátrixreprezentációja esetén a karakter egyenlő azzal a mértékkel, amennyire a művelettel a bázisvektorokat önmagukba átvittük. (Megjegyzés: ez negatív is lehet, ha az irányítottság megfordul.)

5. Program Degenerált reprezentációk

Célkitűzés

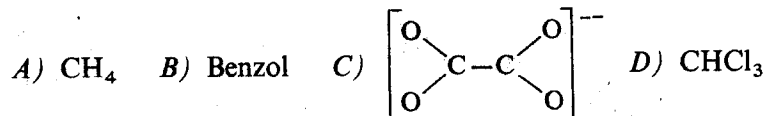
A program befejezése után képesnek kell lennie arra, hogy megtalálja degenerált vektorok egy sorozata, mint bázis által keltett reprezentációk karaktereit.

A cél elérését a program végén ellenőrizzük.

Szükséges alapismeret

A korábbi programok tartalmának ismerete szükséges. Megjegyzés: Ez a program az utolsó azon két program előtt, amelyek a molekuláris szimmetria alkalmazásával foglalkoznak majd. Több vonatkozásban a megelőző programok tartalmának összekapcsolására van inkább szükség, mintsem teljesen új anyag bevezetésére.

5.1 Mely pontcsoportba tartoznak a következők?



5.2 A) T_d
B) D_{6h}
C) D_{2h}
D) C_{3v}

(2. program)

A C_{2h} pontcsoport karaktertáblája (részben) a következő:

C_{2h}	E	C_2	i	$\sigma_h(xy)$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

Megjegyzés:
z függőleges

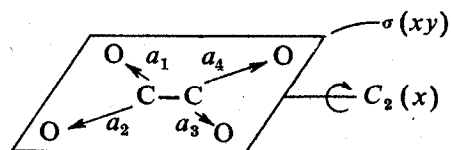
Döntse el, hogy az x irány szimmetrikus vagy antiszimmetrikus a csoportba tartozó négy műveletre vonatkozóan, s így határozza meg, hogy x melyik szimmetriatípusba tartozik!

5.3 E -re és $\sigma(xy)$ -ra szimmetrikus
 C_2 -re és i -re antiszimmetrikus

Azaz: x a B_u reprezentációba tartozik (3. program)

Az ábrán bemutatott négy nyíl, mint bázis felhasználásával írja fel az i , $\sigma(xy)$ és $C_2(x)$ műveleteket reprezentáló mátrixokat az oxalát anion esetére!

Számítsa ki az egyes mátrixok karaktereit!



5.4 $i: \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_3 \\ a_4 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$ azaz: új a_1 = régi a_3 stb.
Karakter = 0

$\sigma(xy): \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix}$ Karakter = 4

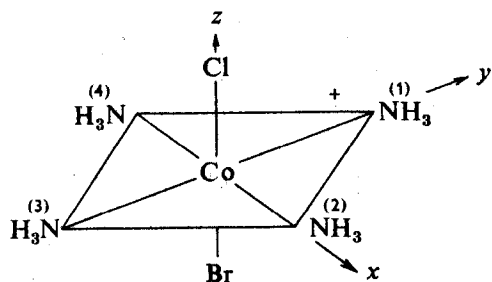
$C_2(x): \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 \\ a_1 \\ a_4 \\ a_3 \end{pmatrix}$ Karakter = 0

(4. program)

Ha alapján helyes eredményekhez jutott, akkor tovább haladhat ebben a programban; ha nem, vissza kell térnie a megfelelő korábbi programokra, hogy esetleges hiányosságait pótolja.

A nem-degenerált reprezentációkkal foglalkozó programunkat akkor hagytuk abba, mikor azt a szimmetriatípust kerestük, amelybe a C_{4v} szimmetriában x és y tartozik.

Ha a következő iont tekintjük: amely C_{4v} szimmetriájú, és



megfigyeljük, hogy a csoport műveletei milyen hatást gyakorolnak egy olyan irányított sajátságra, mint pl. egy, az x irányba mutató vektor, azt találjuk, hogy a csoport bizonyos műveletei x -et és y -t felcserélik.

A csoportba tartozó műveletek: E , $2C_4$, $C_2 (= C_4^2)$, $2\sigma_v$ és $2\sigma_d$, ahol mindkét σ_v tartalmazza vagy az x vagy az y tengelyt és mindkét σ_d a tengelyek között halad. Mely műveletek „keverik össze” az x és y irányba mutató nyilakat?

5.5 $2C_4$ $2\sigma_d$

Milyen hatással van az óramutató járásának irányában végrehajtott C_4 forgatás az x és az y tengelyen elhelyezkedő NH_3 -molekulára?

5.6 új „ $x-NH_3$ ” = régi „ $y-NH_3$ ” NH_3 (1)

új „ $y-NH_3$ ” = - régi „ $x-NH_3$ ” NH_3 (4)

Milyen eredménnyel jár az óramutató járásával ellentétes irányú C_4 elforgatás (amely azonos a C_4^3 -mal)?

5.7 új „ $x-NH_3$ ” = - régi „ $y-NH_3$ ” NH_3 (3)

új „ $y-NH_3$ ” = régi „ $x-NH_3$ ” NH_3 (2)

Írja fel azt a két mátrixot, amely ezeket a transzformációkat jellemzi!

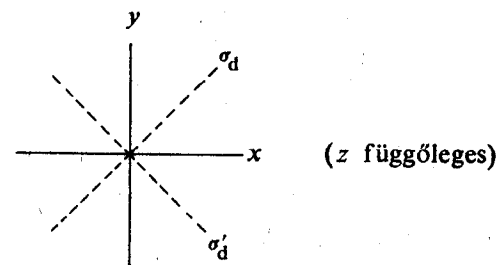
Mi a karakterek értéke?

5.8 $C_4: \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y \\ -x \end{pmatrix}$ A karakter mindkét

$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -y \\ x \end{pmatrix}$ esetben: 0.

Most már fel kell ismernie, hogy miért használjuk a *karaktertáblázat* elnevezést. A számok azon mátrixok karaktereinek felelnék meg, amelyek a csoportba tartozó műveleteket reprezentálják. A nem-degenerált reprezentációkat bemutató egyszerű példáinkban a mátrixok egyszerű számok voltak, s így a mátrix karaktere is a szám volt. A csoportelmélet számos alapvető tétele szempontjából a műveleteket reprezentáló mátrixoknak csak a karaktere fontos, így mindössze ezeket foglalják a karaktertáblázatokba. A műveleteket osztályaik szerint csoportosítjuk, mert az azonos osztályba tartozó műveleteket reprezentáló mátrixok karaktere azonos. (Az osztályokkal kapcsolatban lásd a 2. program 2.35–2.40 bekezdéseit.)

Legyen a két σ_d tükrözés reprezentációjának bázisa az x és y irány. Használja a következő jelöléseket:



$$5.9 \quad \sigma_d: \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{új } x = \text{régi } y \\ \text{új } y = \text{régi } x \end{array}$$

$$\sigma_d: \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{új } x = -\text{régi } y \\ \text{új } y = -\text{régi } x \end{array}$$

A karakter mindkét esetben zérus. Ez nem bizonyítja, hogy a két művelet ugyanabba az osztályba tartozik, de ha ugyanabban az osztályban vannak, akkor a két mátrix karakterének azonosnak kell lennie.

Szerkessze meg azokat a mátrixokat, amelyek a két σ_v műveletet reprezentálják ($\sigma(xz)$ és $\sigma(yz)$).

$$5.10 \quad \sigma(xz): \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \sigma(yz): \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A karakter mindkét esetben nulla, de a két σ_v művelet nem ugyanabba az osztályba tartozik, mint a két σ_d , mert léteznek egyéb reprezentációk, amikor is karaktereik különbözőek.

Milyen hatást gyakorol a C_4 művelet egy C_{4v} szimmetriájú molekula összenegíjására?

5.11 Semmilyen sem; ez egy szimmetriművelet, amely a molekulát az előzőtől megkülönböztethetetlen állapotba viszi.

Láttuk, hogy az x és y irányú sajátságokat a C_4 felcseréli (így pl. a p_x és p_y orbitálokat is). Mit mondhatunk tehát a p_x és p_y orbitálok relatív energiájáról, ha egy szimmetriművelet az orbitálokat egymásba viszi át?

5.12 Azonosaknak, azaz degeneráltaknak kell lenniük.

Az eddigiekben röviden olyan dolgokra emlékeztettünk, amelyekkel már találkoztunk, s amelyek magyarázatot adnak arra, miért nevezzük azt a reprezentációt, amelybe mind x , mind y a C_{4v} szimmetriában tartozik, *degenerált reprezentációnak*.

Az x és y tengely transzformációs sajátságainak felhasználá-

sával szerkessze meg a C_{4v} pontcsoport valamennyi műveletének transzformációs mátrixát!

A műveletek:

$$E, C_4, C_4^3, C_2 (= C_4^2), \quad \sigma_v(xz), \sigma_v(yz), \sigma_d \text{ és } \sigma_d'$$

$$5.13 \quad \begin{array}{cccc} E & C_4 & C_2 & \sigma_v(xz) \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \sigma_d & C_4^3 & \sigma_v(yz) & \sigma_d' \\ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

Írja fel sorban a csoport műveleteit és valamennyi művelet alá írja oda a műveletet reprezentáló mátrix karakterét! Eredményül a C_{4v} karaktertáblázat egy sorát kell kapnia, azt a szimmetriatípust, amelybe x és y tartozik.

$$5.14 \quad \begin{array}{cccccc} E & 2C_4 & C_2 & 2\sigma_v & 2\sigma_d & \text{(Figyelje meg az osztályok szerinti csoportosítást!)} \\ 2 & 0 & -2 & 0 & 0 & \end{array}$$

Ennek a reprezentációnak a jele E (ne tévessze össze az egységelemmel). Most ideje egy kicsit azzal foglalkoznunk, hogy mit jelentenek az egyes szimmetriatípusok jelölései. A és B egyszeresen elfajult reprezentációt jelöl, E kétszeresen elfajultat, amelyben pl. x és y keveredik, T pedig háromszorosan degenerált reprezentációt, amelyben pl. x , y és z keveredik.

Az azonosságot reprezentáló mátrix egy másik mátrixot változtatlanul kell, hogy hagyjon. Egy egyszeresen elfajult reprezentációnál az egységmátrix (1), azaz $(1)(x) = (x)$. Melyik az az (M) négyzetes mátrix, amely egy kétszeresen degenerált reprezentációban jelöli az azonosságot, azaz kielégíti az

$$(M) \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad \text{összefüggést?}$$

Mi a karaktere?

5.15 $(M) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ a karakter = 2; $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$

Mi az egységmátrix egy háromszorosan elfajult reprezentációban? Mi a karaktere?

5.16 $(M) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ karakter 3; $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$

Most már gyorsan és könnyen meg tudjuk mondani egy reprezentáció degeneráltságának fokát, közvetlenül a karaktertáblázat felhasználásával. Látja hogyan?

5.17 Az elfajultság foka az azonosságot reprezentáló mátrix karakterével egyezik meg.

A C_{4v} karaktertáblázatban x , y , xz , yz , az x körüli és az y körül elforgatás mind az E reprezentációba tartoznak. A csoport műveletei azonban nem mindet keverik össze (kézenfekvő, hogy egy x irányt nem keverhetünk össze egy forgatással). Éppen azért, a karaktertáblázatban olyan zárójeles csoportosításban találjuk ezeket a vektorokat, ahogy egymás között keveredhetnek, pl.

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

Ez a jelölés elárulja, hogy xz és yz ebben a szimmetriában egymáshoz viszonyítva degeneráltak, de x -hez és y -hoz viszonyítva nem; utóbbiak viszont egymáshoz képest elfajultak. Az 5.2 és 5.3 bekezdésben láttuk, hogy az x a C_{2h} B_u reprezentációjához tartozik.

C_{2h} melyik reprezentációjához tartozik y ?

5.18 B_u mivel: $Ey = y$, $C_2y = -y$, $iy = -y$, $\sigma(xy)y = y$
Ennek megfelelően x és y C_{2h} ugyanazon reprezentációjába tartozik. Szükségszerűen azt jelenti ez, hogy degeneráltak?

5.19 Nem, mert a csoport műveletei nem viszik át x -et és y -t egymásba; pusztán véletlen, hogy ugyanahhoz a reprezentációhoz tartoznak. Ez elég gyakran megesik, minthogy sok irányított sajátság, ámde kevés nem-eredukálható reprezentáció létezik. A C_{2h} karaktertáblázatban x és y ugyanabban a sorban található, de nem kapcsolja össze őket zárójel, azaz:

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	
B_u	1	-1	-1	1	x, y

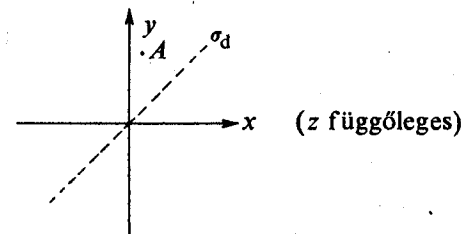
Térjünk most ismét vissza a C_{4v} mátrixreprezentációjához. Egy korábbi programban láttuk, hogy a reprezentációkat két ok miatt nevezik reprezentációknak, és pedig:

- A csoport műveleteinek egyes irányított sajátságokra gyakorolt hatását reprezentálják.
- Emlékszik a másik okra (a szorzással kapcsolatban)?

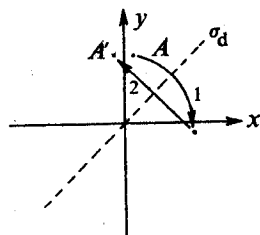
5.20 Ugyanolyan módon szorozódnak, mint a csoport műveletei. Ellenőrizzük ezt a C_{4v} néhány művelete esetében!

Milyen hatású az A pontra az órajárással azonos irányú C_4 s az azt követő σ_d ?

(Nevezzük az új pontot A' -nek, és határozzuk meg, melyik egyszeri művelet (z függőleges vinné A -t A' -be!)



5.21



$$(1) = C_4$$

$$(2) = \sigma_d$$

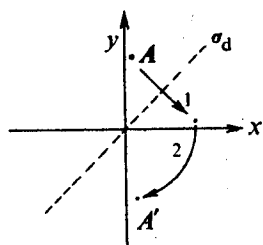
A-t a $\sigma(yz)$ viszi A' -be, azaz $\sigma_d C_4 = \sigma(yz)$ (emlékezzen arra, hogy azért írjuk a $\sigma_d C_4$ sorrendet, hogy így jelöljük: a C_4 alkalmazását követi a σ_d alkalmazása). Szorozzuk össze a C_4 -et és σ_d -t reprezentáló két mátrixot (5.13 bekezdés), az iménti sorrendben, s vizsgáljuk meg valóban a $\sigma(yz)$ -t reprezentáló mátrixhoz jutunk-e!

$$5.22 \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_4 \text{ és } \sigma_d \text{ kommutatív műveletek?}$$

$\sigma_d \quad C_4 \quad \sigma(yz)$

5.22 A) Emlékszik? ha kommutatívak, akkor $\sigma_d C_4 = C_4 \sigma_d$.

5.23 Nem kommutatívak:



$$(1) = \sigma_d$$

$$(2) = C_4$$

$$C_4 \sigma_d = \sigma(xz)$$

Összeegyeztethető mindez a mátrixreprezentációval?

$$5.24 \quad \text{Természetesen,} \quad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$C_4 \quad \sigma_d \quad \sigma(xz)$

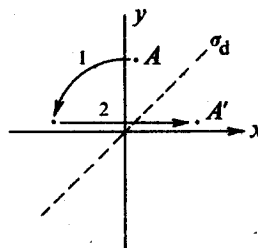
Próbálja ki ugyanezt C_4^3 és $\sigma(yz)$ esetére!

$$5.25 \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$\sigma(yz) \quad C_4^3 \quad C_4^3 \quad \sigma(yz)$

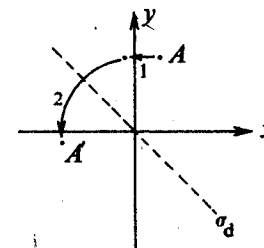
$$= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\sigma_d \quad \sigma'_d$



$$(1) = C_4^3$$

$$(2) = \sigma(yz)$$



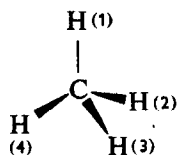
$$(1) = \sigma(yz)$$

$$(2) = C_4^3$$

Ha kívánja, megszerkesztheti a csoport teljes 8×8 -as szorzótábláját az E reprezentáció felhasználásával, de nem nagyon érdemes – a reprezentáció valódi, és a szimmetriaműveletek bármely kombinációjával összhangban áll a megfelelő mátrixok helyes sorrendben végrehajtott szorzása.

Mi a CH_4 -molekula pontcsoportja?

- 5.26** T_d , a tetraéderes csoport. Keresse meg a karaktertáblázatok között! Kísérlelje meg a T_d egy reprezentációjának megalkotását a metán négy CH kötését véve bázisul:



Mi a T_d csoport rendje?

- 5.26A)** Emlékszik? a csoport rendje azonos a csoportba tartozó műveletek számával. Számolja meg, hány műveletet talál a karaktertáblázatban!

- 5.27** 24 műveletet.

A teljes reprezentáció tehát huszonnégy 4×4 -es mátrixból állna. Ez egy kicsit sok, de a kérdést két módon tehetjük egyszerűbbé.

A négyzetes mátrixok melyik jellemzőjét használjuk gyakran a teljes mátrix helyett?

- 5.28** A mátrixok karakterét.

A nyolc C_3 művelet ugyanabba az osztályba tartozik. Mit jelent ez számunkra a C_3 műveleteket jellemző nyolc mátrix karakterét illetően?

- 5.29** A karakterek azonosak, mivel mind a nyolc művelet egyazon osztályban van.

Ebből következően, minden osztályban csak egy jellegzetes műveletet kell közelebbről megvizsgálnunk. Vegyük pl. az 1. kötés körüli forgatást, az órajárással azonos irányban.

Milyen hatással lesz ez az egyes kötésekre? Így pl., melyik kötés jut a (4) helyzetbe, s lesz így az új 4. kötés? stb.

- 5.30** Új 1. kötés = régi 1. kötés,
új 2. kötés = régi 3. kötés,
új 3. kötés = régi 4. kötés,
új 4. kötés = régi 2. kötés.

Írja ezt mátrixformába, és keresse meg a karaktert!

5.31
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ K_3 \\ K_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_1 \\ K_3 \\ K_4 \\ K_2 \end{pmatrix} \quad \text{Karakter: 1}$$

Emlékszik arra a gyors módszerre, amelynek segítségével az 5.30 bekezdésben foglalt információ alapján megmondhatjuk az ilyen mátrixok karakterét?

- 5.32** A karakter megegyezik azon kötések számával, amelyek a művelet hatására nem mozdulnak el, azaz a karakterre csak az van befolyással, hogy milyen mértékben transzformálódnak az egyes kötések önmagukba.

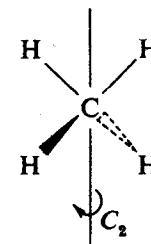
Ez a második fontos egyszerűsítés!

Hány kötés marad változatlan

a) az azonosság,

b) az egyik C_2

művelet alkalmazásakor?



- 5.33 a) Négy.
b) Egy sem.
Ennek alapján, mi lesz az E és C_2 műveletek reprezentációinak karaktere (a négy kötést véve bázisul)?

- 5.34 4 és 0.
Korábban már láttuk, hogy a C_3 -at jellemző mátrix karaktere 1.

Hány kötés marad mozdulatlanul?

- a) a hat S_4 egyike alkalmazásakor? (S_4 és C_2 egy egyenesbe esnek),
b) a hat tükrözés egyike alkalmazásakor? (Pl. az 5.32 bekezdésben mutatott ábra esetén a papír síkját véve tükörsíkként).

A válaszok segítségével egészítse ki a reprezentációt:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_1	4	1	0		

5.35.

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

Van ilyen reprezentáció a T_d karaktertáblázatban?

- 5.36 Nincs. Ez egy redukálható reprezentáció (szigorú értelemben: egy redukálható reprezentáció karaktereinek sorozata).
Akkor hát redukálja, a T_d karaktertáblázat felhasználásával!

- 5.37 $\Gamma_1 = A_1 + T_2$ (3. program)

Ha a karaktertáblázatra pillantunk, láthatjuk, hogy a p_x , p_y és p_z pályák a T_2 -be tartoznak. Mit gondol, melyik orbitál tartozik a gömbszimmetrikus A_1 reprezentációba, azaz melyik az az orbitál, amelyet egyetlen szimmetriaművelet sem befolyásol?

- 5.38 Egy s pálya, amely gömbszimmetrikus és így a csoport valamennyi műveletére nézve szimmetrikus.

Azt találtuk, hogy a redukálható reprezentációnk azokat az irreducibilis reprezentációkat tartalmazza, amelyekhez az s és a három p pálya tartozik. Azaz ha az s és a három p pályát összekombináljuk, akkor olyan hibridorbitálokhoz jutunk, amelyek egy tetraéder négy sarka felé irányulnak; következésképp egy sp^3 sorozat nem más, mint tetraédes hibridpálya sorozata – végre, a szimmetriák elmélete valami eredményt is kezd már felmutatni!

A p pályák sorozata nem az egyedüli, amely T_2 -be tartozik. Melyik a másik sorozat?

- 5.39 A d pályák sorozata: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} .

Ebből következően, egyedül a szimmetria alapján nem tudjuk az sp^3 hibridizációt az sd^3 hibridizációtól megkülönböztetni.

Ez ismét példa arra, miként ad a szimmetriák ismerete bizonyos fontos információkat (és csak bizonyosakat, nem többet) számunkra. További számításokra van szükség annak megállapítására, hogy a metánban valóban az sp^3 hibridpályák játszanak fontos szerepet, az MnO_4 esetében viszont valószínűleg fontosabb a sd^3 hibridizáció.

Ez a program részben a korábbi munka anyagát fűzte össze, de arra is szükség van, hogy meg tudja állapítani degenerált vektorok sorozatának, mint bázisnak, a felhasználásával alakítható reprezentációk karaktereit is. A következő teszt segítségével eldöntheti, milyen mértékben sikerült mindezt elsajátítania.

Degenerált reprezentációk – teszt

1. A) Írja fel a C_{4h} pontcsoport reprezentációjának karaktereit, x -et és bármely más, x -szel degenerált tulajdonságot véve bázisul. A csoport műveleteit megadjuk, valamennyi szimmetriatengely függőleges és egybeesik:

$$E \ C_4 \ C_2 \ (= \ C_4^2) \ C_4^3 \ i \ S_4^3 \ \sigma_h \ S_4$$

B) Mivel degenerált x (ha van egyáltalán olyan sajátság)?

2. A) Ugyanaz, mint az 1A) kérdés, de a d_{xz} orbitált és valamely vele degenerált sajátságot véve bázisul.

B) Mivel degenerált d_{xz} (ha van egyáltalán olyan sajátság)?

3. A) Ugyanaz, mint az 1A) kérdés, de x -et és valamely vele degenerált sajátságot véve bázisul a D_{4h} csoportban. A csoport műveletei:

$$E \ 2C_4 \ C_2 \ 2C_2' \ 2C_2'' \ i \ 2S_4 \ \sigma_h \ 2\sigma_v \ 2\sigma_d$$

($2C_4$, C_2 és $2S_4$ vertikálisak, $2C_2'$ és a $2\sigma_v$ tartalmazza az x vagy y tengelyt, a $2C_2''$ és a $2\sigma_d$ az x és y tengelyek között halad).

B) Mivel degenerált x (ha van egyáltalán olyan sajátság)?

4. A) Ugyanaz, mint az 1A) kérdés, de a d_{xz} orbitált és valamely vele degenerált sajátságot véve a D_{4h} csoport bázisul.

D) Mivel degenerált d_{xz} (ha van egyáltalán olyan sajátság)?

Megoldások

Egy pontot kap minden helyesen megadott karakterért (aláhúzott válaszok).

	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4
1A)	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>-2</u>	<u>0</u>	<u>-2</u>	<u>0</u>	<u>2</u>	<u>0</u>
2A)	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>-2</u>	<u>0</u>	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>-2</u>	<u>0</u>

1B) $y - 1$ pont

2B) $d_{yz} - 1$ pont

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
3A)	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>-2</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>-2</u>	<u>0</u>	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>0</u>
4A)	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>-2</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>-2</u>	<u>0</u>	<u>0</u>

3B) $y - 1$ pont

4B) $d_{yz} - 1$ pont

Összesen: 40 pont

E program ellenőrzésének eredménye sokkal kevésbé kritikus, mint a korábbiaké, de 30 pont alatti teljesítmény arra utal, hogy nem sikerült igazán jól megértenie az anyagot. Azoknak a hallgatóknak az átlagos teljesítménye, akik a könyv kinyomtatása előtt végezték el ezeket a feladatokat, 36 pont volt.

Degenerált reprezentációk – összefoglaló megjegyzések

Ha egy csoportban három vagy annál nagyobb értékű valódi forgástengely található, akkor bizonyos szimmetriaműveletek alkalmazása egyes irányított sajátságokat másokba visz át. Ha az irányított sajátságokhoz energia is tartozik, pl. a p_x és p_y pályák energiája, akkor ezeknek azonosaknak kell lenniük, azaz a szimmetria közvetlenül megmutatja, hogy azok az irányított sajátságok, amelyeket a szimmetriaműveletek egymásba visznek át, degeneráltak.

Ha két irányított tulajdonságot a szimmetriaműveletek összekevernek, akkor a műveleteket csak mátrixokkal lehet reprezentálni, s ezek karaktereit tüntetik fel a karaktertáblázatok. Az összekevert irányított sajátságokat a karaktertáblázatban zárójellel egymáshoz kapcsolva tüntetjük fel, pl. (x, y) ; (xz, yz) stb.

A degenerált reprezentáció elfajultságának foka megegyezik az azonosság mátrix karakterével.

Az egyszeresen degenerált reprezentációk jele A vagy B .

A kétszeresen degenerált reprezentációk jele E .

A háromszorosan degenerált reprezentációk jele T .

6. Program

A szimmetria alkalmazása a kémiai kötés leírásában

Célkitűzés

A program befejezése után képesnek kell lennie

1. adott irányított sajátságokkal bíró hibridorbitálok sorozatának felismerése,
 2. egy molekulán belül π -kötés kialakítására alkalmas pályák meghatározására,
 3. az LCAO molekulapályák szimmetriájának felismerésére,
 4. egyszerű MO korrelációs diagramok megszerkesztésére.
- A program végén valamennyi cél eltérését ellenőrizzük.

Szükséges alapismeret

Az 1–5. programok tartalmának ismerete szükséges.

A szimmetria alkalmazása a kémiai kötés leírásában

6.1 Ha gondosan feldoglozta a csoportelméletet ismertető előző öt programot és megértette azok tartalmát, akkor most képesnek kell lennie arra, hogy az alkalmazásokkal kapcsolatos programokat is elvégezze. Ha nem így van, vissza kell lapoznia, és meg kell győződnie arról, hogy érti az elméletet, mielőtt az alkalmazásához fogna.

Ebben a programban a csoportelmélet négy alkalmazásával foglalkozunk

- a) hibridpályák szerkesztése (6.2–6.10 pont),
- b) π -kötésre alkalmas pályák megkeresése (6.10–6.17 pont),
- c) LCAO molekulapályák szimmetriájának megkeresése (6.17–6.22 pont),
- d) kvalitatív molekulaorbitál korrelációs diagram szerkesztése (6.22–6.36 pont).

(A program egyes részeit szaggatott vonal választja el egymástól.)

A legtöbb esetben a csoportelmélet alkalmazását a következő három szabályban összegezhjük:

- Megfelelő bázis felhasználásával megállapítjuk a pontcsoport redukálható reprezentációját.
- Ezt a reprezentációt az alkotó nem-redukálható reprezentációkká redukáljuk.
- Értelmezzük az eredményeket.

(A korrelációs diagramok szerkesztése ennél valamivel bonyolultabb.)

Tisztában van valamennyi dőlt betűs szó jelentésével?

6.2 Ha van az említett kifejezések között olyan, amelyet nem ért, térjen vissza a megfelelő korábbi programokhoz:

Bázis: 4. program, 4.33–4.39 pont.

Redukálható reprezentációk: 3. program, 3.17–3.25 pont.

Pontcsoport: 2. program, 2.1–2.24 pont.

Redukálás: 3. program, 3.18–3.25 pont.

Nem-redukálható reprezentációk: 3. és 5. program.

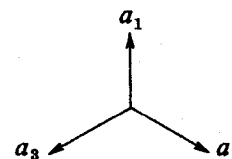
A programot hibridpályák sorozatának megszerkesztésével kezdjük. Az előző programban már láttuk (5.26–5.39), hogyan kell ezt tetraédes esetben csinálni, így most a síkháromszög alakot vesszük vizsgálat alá és megkeressük azokat a pályákat, amelyek három trigonális planáris σ kötés kialakítására hibridizálhatók.

Melyik pontcsoport karaktertáblázatának használatára lesz szükségünk?

6.3 D_{3h} , a trigonális planáris molekulák (mint pl. a BCl_3) pontcsoportja.

Milyen vektorokkal reprezentálhatjuk a trigonális planáris kötéseket?

6.4 A következő három vektorral:



Ezeket a vektorokat használjuk bázisul a D_{3h} pontcsoport redukálható reprezentációjának megalkotásához.

A csoportba tartozó műveletek a következők:

$$E \quad 2C_3 \quad 3C_2 \quad \sigma_h \quad 2S_3 \quad 3\sigma_v$$

Emlékszik arra az egyszerű módszerre, amellyel meg lehet találni egy adott műveletet reprezentáló mátrix karakterét?

6.5 A karakter azzal a mértékkel azonos, amilyen mértékben a vektorok önmagukba transzformálódnak, ebben az egyszerű esetben azon vektorok számával, amelyeket a művelet nem érint.

Ennek az egyszerűsítésnek a felhasználásával írja fel az E , C_3 és C_2 reprezentációinak karaktereit. A válaszban megtalálja a karaktereket és a teljes mátrixegyenleteket is.

6.6 E , karakter $(\chi)=3$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

C_3 (az óramutató járása irányában), $\chi=0$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 \\ a_3 \\ a_1 \end{pmatrix}$$

C_2 (a_1 körül), $\chi=1$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_3 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

Most menjünk tovább és keressük meg a többi reprezentáció karaktereit!

- 6.7 $\sigma_h: \chi = 3$, valamennyi vektor változatlan marad.
 $S_3: \chi = 0$, valamennyi vektor elmozdul.
 $\sigma_v: \chi = 1$, a tükörsík az egyik vektoron halad át és azt változatlanul hagyja.

A karakterek teljes sora ekképpen:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	3	0	1	3	0	1

Ez a D_{3h} egyik redukálható reprezentációjának karaktersorozata. A korábbi programokban a számoknak egy ilyen sorát egyszerűen csak redukálható reprezentációnak neveztük. A csoportelmélet felhasználásának legfontosabb lépése az ilyen reprezentációk redukálása, tehát használja a karaktertáblázatot és tegye is meg ezt.

6.8 $\Gamma_1 = A'_1 + E$

Például az:

$$A'_1 \text{ előfordulásának száma} = \frac{1}{12} (3+0+3+3+0+3) = 1,$$

$$A'_2 \text{ előfordulásának száma} = \frac{1}{12} (3+0-3+3+0-3) = 0,$$

$$E \text{ előfordulásának száma} = \frac{1}{12} (6+0+0+6+0+0) = 1.$$

Ha ehhez az eredményhez nem jutott el, akkor alapvetően fontos, hogy visszatérjen a 3. program 18. pontjában található redukciós képlethez, hogy emlékeztetést felfrissítse.

Pillantson a D_{3h} karaktertáblázat jobb oldali részére és állapítsa meg, mely pályák tartoznak az A'_1 és az E' szimmetriatípusokba!

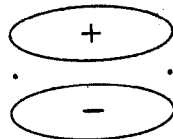
- 6.9 Az A'_1 -be a d_{z^2} vagy a gömbszimmetrikus s pálya tartozik. Az E' -be együtt tartozik a p_x és p_y vagy a $d_{x^2-y^2}$ és a d_{xy} , azaz tudjuk, hogy a p_x és p_y valamint a $d_{x^2-y^2}$ és a d_{xy} degeneráltak, mert zárójellel összekapcsolva tüntették fel ezeket a kétdimenziós E' reprezentációban.

Ezek után, mely pályák alkotnak legvalószínűbben trigonális hibrideket egy olyan első sorbeli elem esetében, mint pl. a bór?

- 6.10 Az s , p_x és p_y , azaz az sp^2 sorozat. A síkot megegyezés szerint az xy sík alkotja, a z tengely függőleges.

Túl vagyunk valamennyi lépésen, amelyet a 6.1 bekezdésben említettünk. A redukálható reprezentációnk bázisa vektorok egy sorozata volt, amely a kötések reprezentálta, az így kapott redukálható reprezentációt $A'_1 + E'$ -vé redukáltuk és értelmeztük ezt az eredményt oly módon, hogy az az s , p_x és p_y pályák hibridizációjára utal. Figyeljünk fel azonban arra, hogy a szimmetriát alapul véve nincs ok arra, hogy a d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} ne fordulhatna elő – a csoportelmélet csak erre a következtetésre ad lehetőséget, és további számításokra lenne szükség, hogy a szimmetria által megengedett alternatívák közül a legvalószínűbbet kiválasszuk.

Lássuk ezek után, hogy mely pályák alkalmasak π -kötés kialakítására egy D_{3h} molekulában! Emlékezzünk arra, hogy a π -kötést leíró hullámfüggvény két „lebenye” előjelben különbözik egymástól:

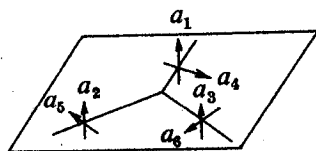


Rajzoljon egy nyilat, amely ennek a pályának a szimmetriáját reprezentálhatná! (A nyíl hegye legyen a pozitív érték!)

6.11 ↑ reprezentálja a π -pálya szimmetriáját.

Emlékezzon vissza arra, hogy egy atompárt két π -kötés köthet össze, egymásra merőlegesen, és rajzolja meg azt a hat nyílból álló sorozatot, amely alkalmas lehet egy D_{3h} szimmetriájú molekula, pl. AB_3 lehetséges π -kötéseinek reprezentációjára bázisául!

6.12



Ezek két sorozatot alkotnak, ú.m.

a_1, a_2, a_3 – a síkból kifelé mutató nyilak sorozata,
 a_4, a_5, a_6 – a síkban lévő nyilak sorozata. A két sorozatot nyilván egyetlen szimmetriaművelet sem keveri össze, ezért ezeket külön-külön vizsgáljuk.

Nézzük meg, milyen mértékben transzformálják a csoport műveletei a_1 -et a_2 -t és a_3 -at önmagába (tartsuk szem előtt, hogy a felfelé mutató nyilak jelzik a pozitív irányt), és így adjuk meg annak a reprezentációnak a karaktereit, amelyet a síkból kifelé mutató nyilak bázisán alkothatunk!

$$E \quad 2C_3 \quad 3C_2 \quad \sigma_h \quad 2S_3 \quad 3\sigma_v$$

6.13

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_2	3	0	-1	-2	0	1

Végezzük el ugyanezt a síkban lévő nyilakra vonatkozóan!

6.14

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_3	3	0	-1	3	0	-1

Redukáljuk Γ_2 -t és Γ_3 -at!

6.15 Γ_2 (síkból ki) = $A_2'' + E'$

Γ_3 (a síkban) = $A_2' + E'$

Nézzze meg a karaktertáblázatot és állapítsa meg, mely pályák alkalmasak a két különböző típusú π -kötés kialakítására!

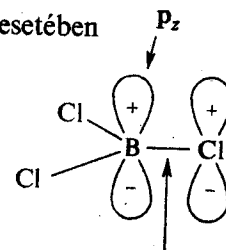
6.16

Síkból ki: $p_z, (d_{xz}, d_{yz})$ együtt,
 síkban: (p_x, p_y) együtt vagy $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ együtt.
 (megjegyzés: nincs A_2' szimmetriájú pálya.)

Egy első sorbeli elem, pl. a bór esetében nincs energetikailag megfelelő d orbitál. A p_x és p_y pályák ugyan π -pályák a lokális, kétatomos megközelítésben, de az olyan molekulákban, mint pl. a BCl_3 σ -kötésekben vesznek részt (6.10 pont), s így egyetlen pálya marad, amely valódi π -pálya az egész molekuláris síkot tekintve is.

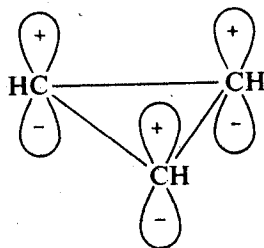
Melyik ez a pálya?

6.17 A p_z orbitál, így pl. a BCl_3 esetében



az egyik sp, p_y hibridpálya

Figyelmünket most az LCAO molekulapályák szimmetriájára fordítjuk. Ezeket úgy alkotjuk meg, hogy az érintett atomi pályák lineáris kombinációját képezzük (ezt fejezi ki az LCAO rövidítés), és így az atomi orbitálok kényelmes bázist jelentenek a redukálható reprezentáció felírásához. Ismét a D_{3h} pontcsoportot használjuk példaként, és megkeressük a következő gyök π -molekulapályáinak szimmetriáját:



A bemutatott három atomi pálya transzformációs sajátosságait felhasználva keresse meg a D_{3h} reprezentációjának karaktereit!

$$D_{3h} \quad E \quad 2C_3 \quad 3C_2 \quad \sigma_h \quad 2S_3 \quad 3\sigma_v$$

6.18

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_4	3	0	-1	-3	0	1

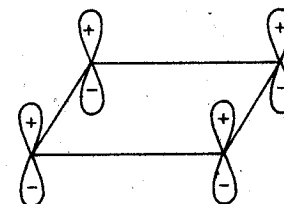
Redukálja ezt a reprezentációt!

6.19 $\Gamma_4 = A_2'' + E'$,

azaz Γ_4 azonos azzal a Γ_2 -vel, amelyet a BCl_3 típusú molekulák π -kötései alapján alkottunk meg. (Ez az eredmény megfelel a várakozásnak, ha figyelembe vesszük a használt bázisok nagyfokú hasonlóságát.) Az eredmény azt jelzi, hogy a mole-

kulapályák között egy kétszeresen degenerált pálya-pár (E') és egy egyszeresen degenerált orbitál (A_2'') található. Ugyanakkor az eredményünk semmit nem mond az A_2'' és az E' pályák közötti energiakülönbségről, sem az egyes orbitálok energiájának abszolút értékéről.

A Hückel-féle molekulapálya módszerrel az orbitálok energiája könnyen kiszámítható az α és β energiamennyiségekben megadva. Az elmélet részletei kívül esnek e könyv mondandóján, de azt megjegyezzük, hogy mind α , mind pedig β negatív energiamennyiségeket jelölnek, s így egy $(\alpha + \beta)$ energiával jellemezhető pálya igen alacsony energiájú. Ha a Hückel-elméletet a ciklopropenil ionra alkalmazva elvégezzük a számításokat, azt találjuk, hogy az egyes pályák energiái $(\alpha + 2\beta)$, $(\alpha - \beta)$ és $(\alpha - \beta)$, azaz van egy különálló pálya (A_2') és egy degenerált pár (E'). Ugyanezt az eljárást a hipotetikus ciklobutadién molekulára is elvégezhetjük:



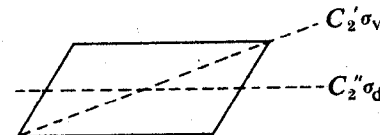
Mi a molekula pontcsoportja?

6.20

D_{4h} .

A csoportba tartozó műveletek:

$E \quad 2C_4 \quad C_2 (= C_4^2) \quad 2C_2' \quad i \quad 2S_4 \quad \sigma_h \quad 2\sigma_v \quad 2\sigma_d \quad 2C_2''$



A négy atomi p orbitált használva bázisul, írja fel a D_{4h} redukálható reprezentációját!

6.21

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_5	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0

Használja a D_{4h} karaktértáblázatot és redukálja ezt a reprezentációt!

6.22 $\Gamma_5 = E_g + A_{2u} + B_{2u}$

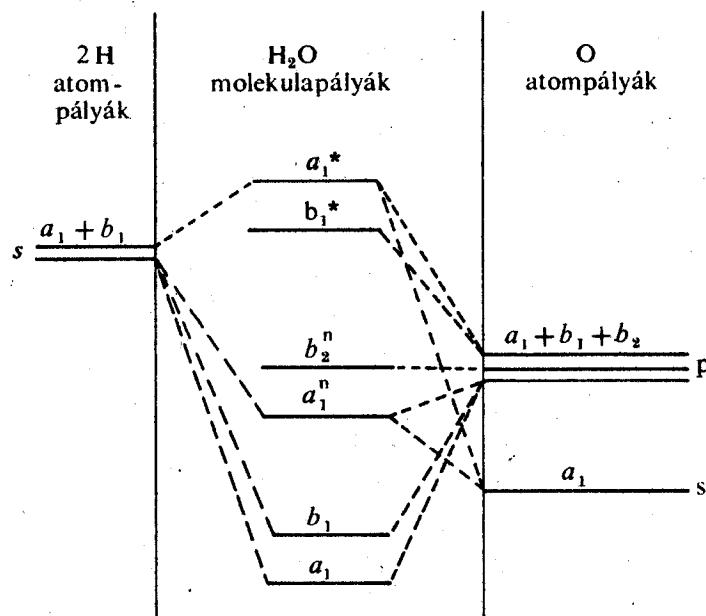
azaz két egyszeresen degenerált orbitált, és egy degenerált párt találunk. Ez ismét megegyezik az egyszerű számítások eredményével, amely szerint a pályae energiák $(\alpha + 2\beta)$, α (kétszer) és $(\alpha - 2\beta)$. Könnyen belátható, hogy az E_g pályák energiája α , s a másik kettő az egyszeresen degenerált két orbitál.

Ennek a programnak az utolsó részében a molekulapálya korrelációs diagramokkal fogunk foglalkozni. Ezek a diagramok a molekulapályák és az azokat felépítő atomi pályák energiáját és szimmetriáját mutatják. Mint a többi alkalmazás esetében, ahol az energiák kérdése szóba jött, a szimmetria ebben az esetben sem mond semmit az energiakülönbségekről – ezeket külön számításokkal kell megvizsgálni. A szimmetria ismerete azonban segít abban, hogy a molekulapálya-számítások publikált eredményeit olvasni tudjuk, minthogy a pályákat rendszerint a nekik megfelelő szimmetriatípus szimbólumával jelölik.

A víz korrelációs diagramja (C_{2v} pontcsoport) a 127. oldalon látható.

A diagram két szélén látható energiaszintek az oxigénatom külső héjának s és p pályáit, illetve az egyes hidrogénatomok s pályáit jelölik. Mindjárt látni fogjuk, miért ezeket a szimmetriajelöléseket alkalmazzuk és hogyan lehet a diagram közepén található molekulapályákat származtatni.

Tekintsen a C_{2v} karaktértáblázatra és határozza meg az oxigén p_x pályájának szimmetriatípusát!



6.23 B_1 – ugyanaz, mint az x irányé.

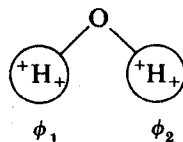
Innen jön az, hogy a p_x pályát b_1 -gyel jelöljük: a pályák jelölésére rendszerint kisbetűket használunk.

Hasonló módon jelölje meg az oxigén s, p_y és p_z pályáit!

6.24 s jele a_1
 p_y jele b_2
 p_z jele a_1

Ezeket a jeleket a korrelációs diagramon is megtaláljuk. Amikor a két hidrogénatomot vizsgáljuk, a két ls pályát együttesen kell figyelembe vennünk.

Legyen a C_{2v} pontcsoport reprezentációjának bázisa az ábrán látható Φ_1 és Φ_2 , a két ls pálya:



$E \quad C_2 \quad \sigma \quad \sigma'$
 σ a molekula síkja

6.25

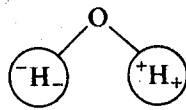
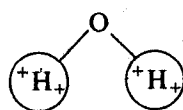
C_{2v}	E	C_2	σ	σ'
Γ_6	2	0	2	0

Redukálja ezt a reprezentációt!

6.26 $\Gamma_6 = A_1 + B_1$

A két lineáris klombinációt ezért a_1 és b_1 jelöli a korrelációs diagramon.

A két lineáris kombinációnak megfelelő tényleges hullámfüggvényt a következő ábrák mutatják:



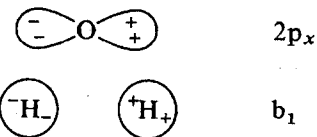
$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_1).$$

Vizsgálja meg, hogyan transzformálódik Ψ_1 és Ψ_2 a C_{2v} csoport műveleteinek hatására és döntse el melyik az A_1 és melyik a B_1 !

6.27 Ψ_1 szimmetrikus valamennyi műveletre, azaz A_1 .
 Ψ_2 szimmetrikus E -re és σ -ra,
 antiszimmetrikus C_2 -re és σ' -re, azaz B_1 .

Rajzolja fel az oxigénnek azt a p pályáját, amely a C_{2v} B_1 reprezentációjába tartozik, azaz ugyanolyan szimmetriájú, mint Ψ_2 !

6.28

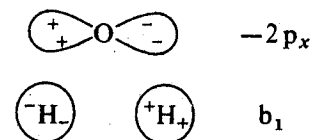


Világosan látszik, hogy ezeknek az orbitálokak a kölcsönhatása révén kötés jöhet létre, s a kialakuló molekulapálya B_1 szimmetriájú lesz. Ezt b_1 -gyel jelöljük a korrelációs diagramon.

Ebben az esetben összeadtuk a pályákat és így alakult ki a kötő molekulapálya. Ha viszont kivonjuk őket egymásból, akkor egy lazító molekulapályához jutunk, amelynek jele b_1^* .

Rajzolja meg a b_1^* pályát úgy, hogy a $2p_x$ pályát kivonja a hidrogén atompályáinak kombinációjából!

6.29



A molekulaorbitál elmélet szimmetriaviszonyainak alaptétele az, hogy a különböző atomok atompályái csak akkor léphetnek kölcsönhatásba, ha az adott pontcsoportnak ugyanahhoz a nem redukálható reprezentációjához tartoznak. Esetünkben, a víz példájában, van egy olyan pálya, amelynek nincs a többi atomon párja.

Látja, melyik ez?

6.30 A 2p_y pálya az oxigénen, b₂-vel jelölve.

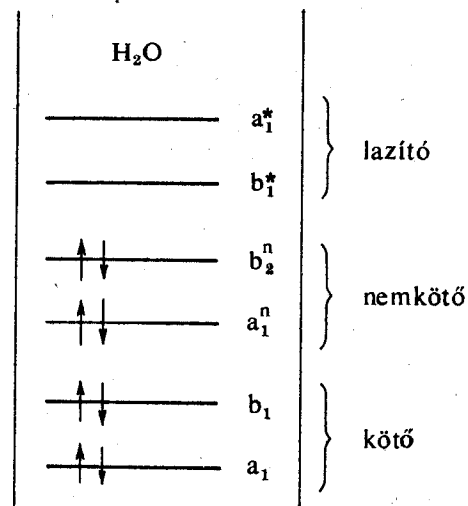
Ez a pálya egyáltalán nem lép kölcsönhatásba a hidrogén atompályáival – *nemkötő* jellegű marad, s a korrelációs diagramon b₂ⁿ-nel jelöljük.

Ezideig a B₁ és B₂ szimmetriájú pályákat vizsgáltuk. A fennmaradó pályák A₁ szimmetriájúak. Ebben az esetben az oxigén két orbitálját és a hidrogén atompályák egyik kombinációját kell figyelembe venni. A számítások azt mutatják, hogy három molekulapálya alakul ki, egy kötő, egy lazító és egy nemkötő orbitál.

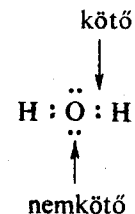
A vízmolekula elektronszerkezetének leírása során az utolsó feladatunk, hogy a molekulapályákra elektronokat helyezzünk.

Hány elektron származik a hidrogének 1s pályáiról, valamint az oxigén 2s és 2p pályájáról?

6.32



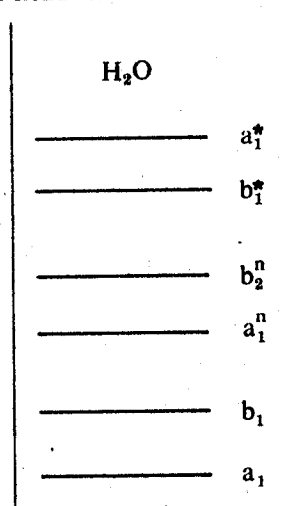
A molekulának ez a leírási módja két pár elektront rendel a kötőpályákra és kettőt a nemkötő pályákra, azaz nagyon hasonlít a vegyértékkötés módszer által adott eredményhez:



Végül kidolgozunk egy valamivel bonyolultabb korrelációs diagramot, amely az oktaéderes komplexekben, pl. a [Co(NH₃)₆]³⁺-ionban kialakuló σ-kötéseket mutatja. Szükségünk lesz azokra a nem-redukálható reprezentációkra, amelyekbe a kobalt 3d 4s és 4p pályái tartoznak. Keresse meg ezeket az O_h karaktertáblázatban!

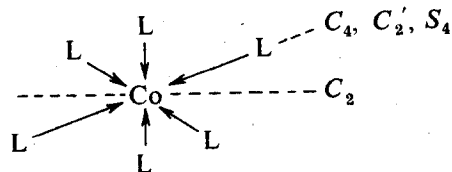
6.31 Összesen nyolc, ti. egy az egyes hidrogénektől, hat az oxigéntől.

Helyezze ezeket az elektronokat a molekulapályákra, a legkisebb energiájún kezdve!



- 6.33 3d: ($x^2 - y^2$ és z^2) E_g
 (xy , yz és xz) T_{2g}
 4s: A_{1g}
 4p: (x , y és z) T_{1u}

A ligandumok σ -kötéseket alkotó pályáit hat nyíllal ábrázolhatjuk, amelyek a ligandumoktól a fém felé mutatnak:



Próbálja meg ennek a hat nyílnak a bázisán megadni az O_h pontcsoport reprezentációját! Útmutatás nélkül ez elég nehéz, ezért ne töltsön vele túl sok időt! A csoportba tartozó műveletek:

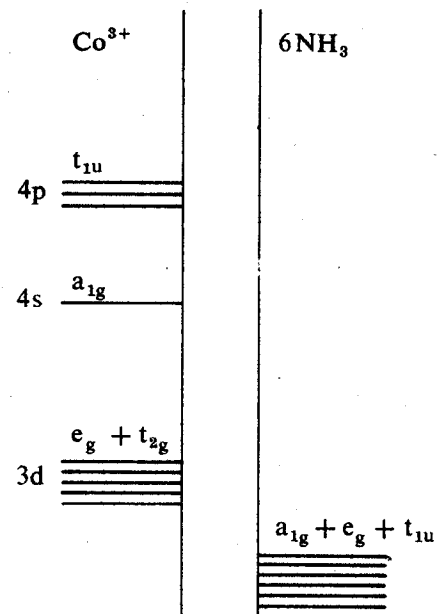
$$O_h \quad E \quad 8C_3 \quad 6C_2 \quad 6C_4 \quad 3C_2' (= C_4^2) \quad i \quad 6S_4 \quad 8S_6 \quad 3\sigma_h \quad 6\sigma_d$$

6.34

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2' (= C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_7	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

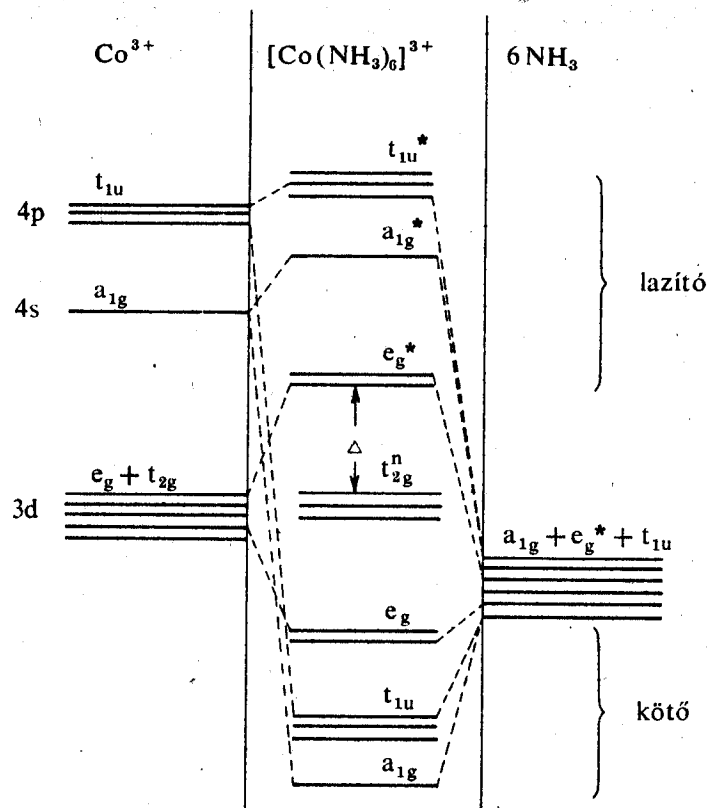
Redukálja ezt a redukálható reprezentációt!

- 6.35 $\Gamma_7 = A_{1g} + E_g + T_{1u}$ Megvan a korrelációs diagramunk kiindulási alakja!



Ismét van egy olyan pályasorozat, amelynek a diagram másik oldalán nincs meg a megfelelő szimmetriájú párja. Melyik ez?

- 6.36 A fémion három orbitáljának T_{2g} szimmetriájú csoportja. Ezek nemkötő pályák maradnak, míg az összes többi pálya kombinálódik és a kötő, ill. lazító molekulapályákat alakítja ki:



A $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ komplex ionban a szemügyre vett pályákon 18 elektron tartózkodik. Ezek a molekulapályákat egészen a nemkötő t_{2g} szintig töltik fel, 6 kötő elektronpár és 6 nemkötő elektron formájában, mely utóbbiak lényegében a fémionhoz tartoznak. A t_{2g} és e_g^* szintek közötti energiakülönbséget Δ -val is jelölhetjük, s ekkor a kép rendkívül hasonló lesz a kötésnek a ligandumtér-elmélet által adott értelmezéséhez.

Mindezek után képesnek kell lennie arra, hogy a csoportelmélet alkalmazásával hibridorbitálok egyszerű csoportjait megtalálja, meghatározza azokat a pályákat, amelyek egy molekulán belül a π -kötések kialakításában részt vehetnek, felismerje az LCAO molekulapályák szimmetriáját és egyszerű MO korrelációs diagramokat szerkesszen. A következő ellenőrző teszt ezen alkalmazások mindegyikére vonatkozóan tartalmaz kérdéseket.

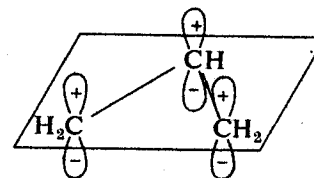
Alkalmazások a kémiai kötés tárgykörében – teszt

1. Határozza meg, hogy a központi atom mely pályái alkalmasak síknégyszetes σ -kötések kialakításához való hibridizációra!

Használja a D_{4h} karaktertáblázatot!

2. Határozza meg, hogy egy síknégyszetes molekulában mely pályák alkalmasak „síkból kifelé mutató” π -kötések kialakítására!

3. Milyen szimmetriájúak a nyíltláncú C_3 rendszer LCAO molekulapályái? Használja a C_{2v} karaktertáblázatot! Hány különböző energiaszint alakul ki a molekulában?



4. Szerkessze meg a CH_4 -molekula MO-korrelációs diagramját! A szénatom 2s és 2p pályáit, és az egyes hidrogénatomok s pályáit vegye figyelembe!

Megoldások

1. A redukálható reprezentáció:

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	4	0	0	0	2	0	0	4	2	0

2 pont

Ez a következőképpen redukálható: $A_{1g} + B_{2g} + E_u$ 2 pont

A megfelelő orbitálok: A_{1g} -s vagy d_{z^2}

B_{2g} - d_{xy}

E_u - p_x és p_y együtt

1 pont

2. A redukálható reprezentáció:

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	4	0	0	0	-2	0	0	-4	2	0

Ez a következőképpen redukálódik: $E_g + A_{2u} + B_{1u}$ 4 pont

A megfelelő orbitálok: E_g - d_{xz}, d_{yz}

A_{2u} - p_z

B_{1u} -nincs ilyen

1 pont

3. A redukálható reprezentáció:

C_{2v}	E	C_2	σ	σ'
Γ	3	-1	-3	1

1 pont

Ez a következőképpen redukálható: $A_2 + 2B_2$

1 pont

azaz három, különböző energiájú pálya

1 pont

4. A szénatom atomi pályái: $A_1 + T_2$

1 pont

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A négy H s pályái	4	1	0	0	2

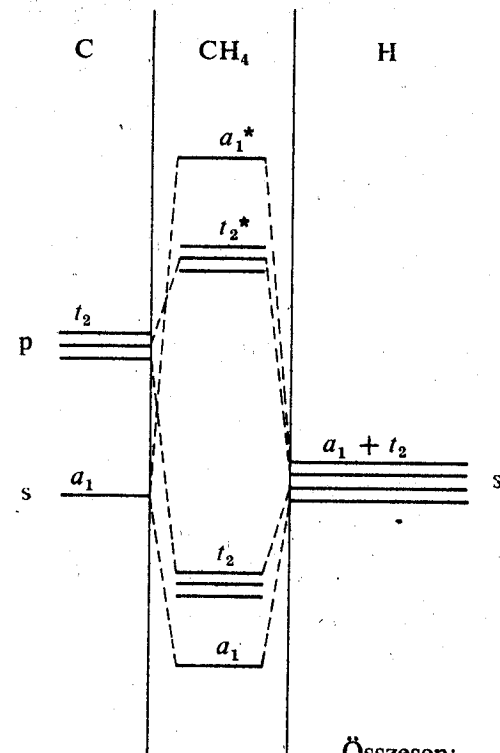
1 pont

Ez a következőképpen redukálható: $A_1 + T_2$

1 pont

Így a korrelációs diagram a következő:

2 pont



Összesen:

18 pont

Alkalmazások a kémiai kötés leírására – összefoglaló megjegyzések

Számos kémiai kérdés vizsgálatakor a csoportelmélet alkalmazását a következő három szabályban foglalhatjuk össze:

- a) Megfelelő bázis használatával megadjuk a pontcsoport redukálható reprezentációját.
- b) Ezt az alkotó nem-redukálható reprezentációkká redukáljuk.
- c) Értelmezzük az eredményeket.

A következő alkalmazásokban az itt megadott bázist használhatjuk:

- a) Hibridpályák – a kötések jelképező nyilak.
- b) π -kötésre alkalmas pályák – atomonként két-két nyíl, melyek a π -kötéseket jelképezik.
- c) LCAO molekulapályák – az összetevő atomi pályák.
- d) MO-korrelációs diagramok – bármely központnak tekintett atom olyan atomi pályái, amelyek a külső atomok azonos szimmetriájú atompályáinak lineáris kombinációjával kölcsönhatásba léphetnek.

7. Program Alkalmazások molekuláris rezgések vizsgálatában

Célkitűzés

- A program befejezése után képesnek kell lennie arra, hogy
1. meghatározza egy adott szimmetriájú molekula normál-rezgéseinek szimmetriatípusát,
 2. meghatározza egy molekula infravörös-aktív és Raman-aktív rezgéseinek számát,
 3. meghatározza egy molekula infravörös, ill. Raman-spektrumának karakterisztikus tartományában található rezgések számát.
- A program végén valamennyi célkitűzést ellenőrizzük.

Szükséges alapismeret

Az 1–5. programok tartalmának ismerete szükséges. Csekély jártasság a rezgési spektroszkópiában hasznos lehet.

7.1 Ha áttanulmányozta és megértette a csoportelmélettel foglalkozó 1–5. programot, akkor most képesnek kell lennie a program kidolgozására. Ha nem így van, akkor vissza kell térnie a korábbi programokhoz, és meg kell bizonyosodnia arról, hogy érti az alapul szolgáló elméletet, mielőtt annak alkalmazásához hozzákezd.

Ebben a programban először azzal foglalkozunk, hogyan használható a csoportelmélet a molekularezgések szimmetriájának meghatározásában, és látni fogjuk, mely rezgések aktívak az infravörös, és melyek a Raman-tartományban. A program három részből áll, melyeket szaggatott vonal választ el egymástól.

A csoportelmélet alkalmazását három szabályban foglalhatjuk össze:

- Megfelelő bázis használatával megadjuk a pontcsoport redukálható reprezentációját.
- Ezt az összetevő nem-redukálható reprezentációkká redukáljuk.
- Értelmezzük az eredményeket.

Tisztában van valamennyi dőlt betűs szó jelentésével?

7.2 Ha bármelyik kifejezés értelmével nem volna teljesen tisztában, térjen vissza a megfelelő korábbi programokhoz:

Bázis: 4. program, 4.33–4.39 bekezdés

Redukálható reprezentációk: 3. program,
3.17–3.25 bekezdés.

Pontcsoport: 2. program, 2.1–2.24 bekezdés.

Redukálás: 3. program, 3.18–3.25 bekezdés.

Nem-redukálható reprezentációk: 3. és 5. program.

A csoportelmélet óriási segítséget nyújthat a molekularezgések infravörös vagy Raman aktivitásnak meghatározásában, de mielőtt a spektrumokat tekintenénk, általánosabban megvizsgáljuk a rezgések kérdését.

A molekula egy atomjának bármilyen elmozdulását kifejezhetjük az x , y és z tengelyek irányába történő elmozdulások összegeként. Ezért egy n -atomból álló molekula atomjainak $3n$ lehetséges elmozdulásával kell számolnunk. Ezek közül 3 az atomok egyidejű, egyirányú mozgását, azaz az egész molekula translációját jelenti az egyes tengelyek irányában, 3 pedig (kéttomos molekulák esetében csak 2) a tengelyek körüli forgást. A maradék $3n - 6$ (lineáris molekulák esetében $3n - 5$) tehát molekularezgés lesz.

Ennek értelmében hány rezgés lép fel a XeF_4 molekulában?

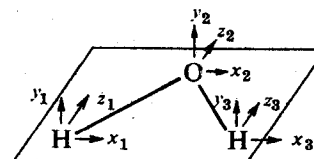
7.3 9, mivel 5 atom van, $3 \times 5 - 6 = 9$

A lehetséges molekuláris mozgások szimmetriáját úgy állapíthatjuk meg, hogy az atomok x , y , z irányú elmozdulását tekintjük bázisul a csoport redukálható reprezentációjának megállapításakor. Egy n -atomos molekula esetében így egy $3n$ -rendű reprezentációhoz jutunk, azaz az azonosság műveletének megfelelő karakter értéke $3n$ lesz, s a megfelelő mátrixok mérete $3n \times 3n$. Ez már jelzi, hogy egyáltalán nem lenne célszerű nagy molekulák esetében magukat a mátrixokat megállapítani, ezért egyszerűbb eljárásra van szükségünk a mátrixok karaktereinek meghatározására.

Mi az az egyszerű, gyors módszer, amelynek segítségével egy tetszőleges bázison meg tudjuk határozni a mátrixok karaktereit?

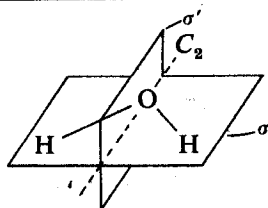
7.4 A karakter azzal a mértékkel azonos, amilyen mértékben a bázis vektorai önmagukba transzformálódnak az adott művelet során.

Alkalmazzuk ezt az eljárást a vízmolekula esetében! A reprezentáció bázisul az ábrán látható kilenc nyíl szolgál:



Mi a vízmolekula pontcsoportja, milyen műveletek tartoznak a csoportba? (Használja a 2. programban megadott módszert, ha nem biztos a válaszban!)

7.5 C_{2v}



$E \quad C_2 \quad \sigma \quad \sigma'$

Emlékezzon vissza a bázisok által generált mátrixok karakterei megállapításának korábban tárgyalt gyors módszerére, és adja meg az E és C_2 műveleteket reprezentáló 9×9 -es mátrixok karaktereit, a kilenc nyíl alkotta bázison.

7.6 $E \chi = 9$ (egyik nyíl sem mozdul el)

$C_2 \chi = -1$ (az 1. és 3. atomon mindegyik nyíl elmozdul

x_2 -ből $-x_2$ lesz,

y_2 -ből $-y_2$ lesz,

z_2 -ből $+z_2$ lesz).

Hasonló módon adja meg a σ és σ' reprezentációinak karakterét is!

7.7 $\sigma \chi = 3$ (egyik x és z sem mozdul el, minden y -ből $-y$ lesz)

$\sigma' \chi = 1$ (y_2 és z_2 nem mozdul el, x_2 -ből $-x_2$ lesz)

Így a teljes redukálható reprezentáció karakterei:

C_{2v}	E	C_2	σ	σ'
Γ_1	9	-1	3	1

Tekintettel a használt bázisra, ezt a reprezentációt derékszögű (karteziánus) reprezentációnak nevezzük.

Redukálja ezt a C_{2v} karaktertáblázat felhasználásával!

$$7.8 \quad \Gamma_1 = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

Ezek a lehetséges kilenc molekuláris mozgás szimmetriatípusai. A kilenc közül most ki kell választanunk a translációs és rotációs mozgásokat. A translációknak az A_1 , B_1 és B_2 szimmetriatípusba kell tartozniuk, mert a csoport műveletei úgy hatnak rájuk, mint az x , y és z irányra.

Milyen szimmetriatípusba tartoznak a forgások?

7.9 A_2 , B_1 és B_2 (R_z , R_y és R_x a karaktertáblázatban)

Ha most A_1 -t, A_2 -t, $2B_1$ -t és $2B_2$ -t kivesszük az előző 9 közül, mi marad?

$$7.10 \quad 2A_1 + B_1$$

Ezek a három rezgés szimmetriafajtái a víz, vagy más C_{2v} szimmetriájú, háromatomos molekula esetében.

Amit csináltunk, azt a következőképpen foglalhatjuk össze:

A molekuláris mozgások szimmetriái: $3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$

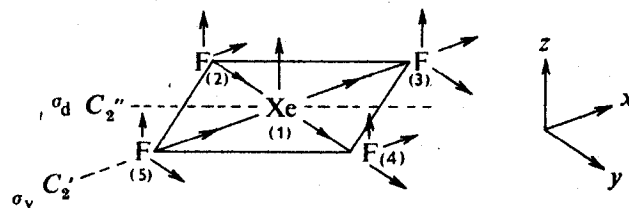
A translációs mozgások szimmetriái: $A_1 + B_1 + B_2$

A forgómogzások szimmetriái: $A_2 + B_1 + B_2$

Tehát a rezgőmozgások szimmetriái: $2A_1 + B_1$

Végezzük el ugyanezt az analízist a síknégyszetes XeF_4 molekulára! A molekula a D_{4h} pontcsoportba tartozik és a csoportba tartozó műveleteket alább megadjuk.

Milyen redukálható reprezentációt alakít ki az x , y és z irányokba mutató 15 vektor, melyeket az ábrán láthatunk?



$$D_{4h} \quad E \quad 2C_4 \quad C_2 (= C_4^2) \quad 2C_2' \quad 2C_2'' \quad i \quad 2S_4 \quad \sigma_h \quad 2\sigma_v \quad 2\sigma_d$$

7.11

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_2	15	1	-1	-3	-1	-3	-1	5	3	1

Redukálja ezt a reprezentációt a D_{4h} karaktértáblázat felhasználásával! (Lehet, hogy elég sok időbe telik, de a gyakorlás megéri a fáradságot.)

7.12 $\Gamma_2 = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$

Hányszorosan elfajult Γ_2 , figyelembe véve, hogy A és B egyszeresen elfajult, E pedig kétszeresen elfajult szimmetriatípus?

7.13 15-szörösen, mert a degeneráltság foka megegyezik az eredeti bázist alkotó vektorok számával. Ez mindig így van.

Ez a 15-szörös elfajultság úgy adódik, hogy az ötatomos molekula minden atomjára három vektor jut. Ha azonban ezek közül eltávolítjuk a három translációs és három rotációs mozgást, akkor $3n - 6 = 9$ rezgés marad. Mi lesz a translációkat jellemző szimmetria?

7.14 $A_{2u} + E_u$. A z -irányú elmozdulás egyszeresen elfajult transláció, az x és y pedig együttesen tartozik a kétszeresen degenerált E_u reprezentációba.

Melyek a forgómozgások szimmetriafajtái?

7.15

$$A_{2g} + E_g$$

Vegyük ki a translációkat és rotációkat a teljes Γ_2 reprezentációból, és ellenőrizzük, hogy az eredmény elfajultságának foka összesen kilenc!

$$\Gamma_2 = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$$

7.16

$$\Gamma_2 = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$$

Transzlációk:

$$A_{2u} + E_u$$

Rotációk:

$$A_{2g} + E_g$$

Rezgések:

$$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$$

Teljes elfajultság = 9 (rezgések; = $3n - 6$)

Most meg kell határoznunk azt, hogy ezek közül a rezgések közül melyek jelennek meg a molekula infravörös és melyek annak Raman-spektrumában. Ezt nagyon egyszerűen megtehetjük, ha inkább elfogadunk néhány egyszerű szabályt, semmint bizonyításra törekednénk. A bizonyítás egyébként az átmenetek valószínűségére vonatkozó számításból állna, az átmeneti momentum integrál felhasználásával, s ennek részleteit csoportelméleti, vagy spektroszkópiai kézikönyvekben lehet megtalálni.

A szabályok egyszerűek és a következőképpen hangzanak:

a) A rezgés infravörös-aktív, ha ugyanahhoz a szimmetriatípushoz tartozik, mint a dipólusmomentum vektor valamely komponense, azaz olyan szimmetriatípusba, amely x -et, y -t vagy z -t tartalmazza.

A H_2O és a XeF_4 rezgései közül melyek lesznek infravörös-aktívak?

H_2O rezgések: $2A_1 + B_1$.

XeF_4 rezgések: $A_{1g} + B_{1g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$.

7.17 H_2O : Mindhárom aktív, minthogy z az A_1 -hez, x pedig B_1 -hez tartozik.

XeF_4 : $A_{2u} + 2E_u$ aktívak.

Mint látható, mindkét molekulának három infravörös-aktív rezgése van. Megjegyzés: $2A_1$ két különböző (nem degenerált) rezgést jelöl, amelyek szimmetriája azonos. $2E_u$ ugyancsak két sávot jelent, de ezek mindegyike két degenerált rezgésből áll.

A Raman-aktív rezgésekre vonatkozó szabály a következő:

b) A rezgés Raman-aktív, ha ugyanahhoz a szimmetriatípushoz tartozik, mint a polarizáció valamely komponense, azaz olyan szimmetriatípushoz, amely az x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz és yz kettős szorzatok valamelyikét, vagy ezek kombinációját (pl. $x^2 - y^2$) tartalmazza.

A H_2O és XeF_4 rezgései közül melyek lesznek Raman-aktívak?

7.18 H_2O : Mindhárom aktív, minthogy x^2 , y^2 és z^2 A_1 -hez, xz pedig B_1 -hez tartozik.

XeF_4 : A_{1g} , B_{1g} és B_{2g} Raman-aktívak.

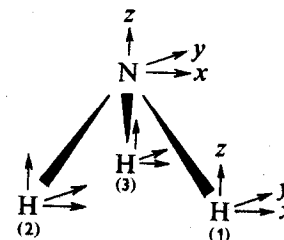
Az eredményeket a következőkben foglalhatjuk össze:

H_2O : 3–3 egybeeső infravörös-, ill. Raman-aktív rezgés, azaz az infravörös elnyelések és Raman-eltolódások frekvenciái azonosak. És a XeF_4 esetében?

7.19 XeF_4 : 3 infravörös-aktív és 3 Raman-aktív rezgés, de ezek nem esnek egybe, azaz az infravörös elnyelések és a Raman-eltolódások frekvenciái nem azonosak.

Ez egy általános szabályszerűség példáz, amelyet kizárási szabálynak neveznek. A Raman-eltolódások és az infravörös elnyelések frekvenciái sohasem esnek egybe olyan molekulák esetében, amelyeknek szimmetriacentruma van. Ez azért van így, mert az x , y , z irányok mindig antiszimmetrikusak az inverzióra, s ezért u indexszel ellátott reprezentációkba tartoznak, míg a kettős szorzatok mindig szimmetrikusak a középponton át történő tükrözésre, s ezért a g indexű reprezentációkhoz tartoznak.

A következőkben az ammóniamolekula rezgési analízisével foglalkozunk, mert ez a csoportelméletnek a molekularezgésekre történő alkalmazását újabb példával mutatja be. A karakterizációs reprezentáció 12 nyílból álló bázisa a következő:



C_{3v} E $2C_3$ 3σ

Mi az E reprezentációjának, s valamelyik tükörsík reprezentációjának karaktere? (Válassza a H(1)-en és az N-en áthaladó xz síkot!)

7.20 E : 12 (minden nyíl a helyén marad)

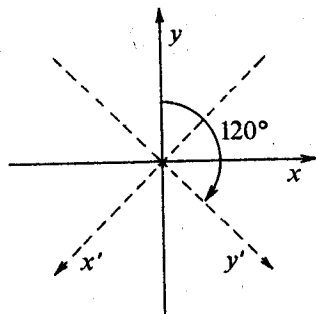
σ : 2 (x és z két atomon változatlan, y -ből $-y$ lesz)

A C_3 művelet láthatóan minden nyilat elmozdít a hidrogéneken, így csak a nitrogénen levő nyilakkal kell törődnünk. A z irányú nyíl változatlan marad és így $+1$ -gyel járul a karakterhez. Próbálja a C_3 reprezentációjának karakterét megadni! (Ne töltsön el vele túl sok időt, ha megakad, a feladat meglehetősen nehéz!)

7.21 C_3 : 0

Már láttuk, hogy $z + 1$ -gyel járul a karakterhez, így x -nek és y -nak együtt -1 -gyel kell ahhoz hozzájárulni.

Ha egyharmadnyira (120° -kal) elforgatjuk a molekulát, akkor a következőket látjuk:



Látható, hogy az új y koordináta mind a régi x , mind a régi y koordináta függvénye, és a következőképpen állítható elő:

$$\text{új } x = x \cos 120^\circ - y \sin 120^\circ,$$

$$\text{új } y = x \sin 120^\circ + y \cos 120^\circ.$$

Emlékezzon arra, hogy a C_3 művelet hatására z nem mozdul el, és adjuk meg a teljes 3×3 -as mátrixot,

amellyel az $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ mátrixot meg kell szorozni, hogy $\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$ -t kapjuk!

$$7.22 \quad \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ & 0 \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Mint hogy $\cos 120^\circ = -\frac{1}{2}$, a mátrix karaktere nulla, és a karteziánus reprezentáció karaktereinek teljes sora a következő:

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
Γ_3	12	0	2

A z tengely körül θ szöggel való elforgatást bármilyen θ esetén a következő mátrix reprezentálja:

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A szinusz- és koszinuszfüggvények értékeit azonban nehézkes lenne minden esetben külön-külön kiszámítani. Könnyebb, ha az egyes szimmetriaműveletek vizsgálatakor az atomokat két csoportba osztjuk:

- Azok az atomok, amelyek a műveletek hatására elmozdulnak, nem járulnak hozzá a karteziánus reprezentáció karakteréhez.
- Azok az atomok, amelyek nem mozdulnak el, egyenként $f(R)$ értékkel veendő figyelembe, ahol $f(R)$ a művelettől függ, a következőképpen:

Művelet:	E	σ	i	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
$f(R)$:	3	1	-3	-1	0	1	1,618	2

Művelet:	S_3	S_4	S_5	S_6	S_8
$f(R)$	$-\frac{2}{3}$	-1	0,382	0	0,414

$$\text{Bármely } C_n\text{-re } f(R) = 1 + 2 \cos \frac{2\pi}{n}.$$

$$\text{Bármely } S_n\text{-re } f(R) = -1 + 2 \cos \frac{2\pi}{n}.$$

Ezeket az adatokat az ammóniamolekula példáján bemutott módon számították ki.

Használja ezeket az adatokat az ammónia karteziánus reprezentációjának megadásához:

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ

7.23

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
Γ_3	12	0	2

$$E: 4 \text{ atom változatlan, } f(R) = 3, 4 \times 3 = 12.$$

C_3 : 1 atom változatlan, $f(R) = 0, 1 \times 0 = 0$.

σ : 2 atom változatlan, $f(R) = 1, 2 \times 1 = 2$.

Használja az $f(R)$ értékeket a CH_4 karteziánus reprezentációjának megadásához:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	6σ

7.24

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	6σ
Γ_4	15	0	-1	-1	3

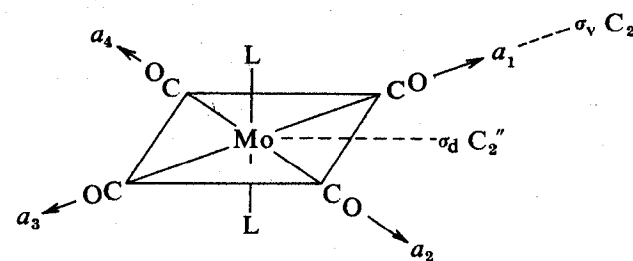
Ha tovább szeretné gyakorolni a karteziánus reprezentációk megadásának ezt a módját, akkor az $f(R)$ adatok felhasználásával adja meg a víz és xenon-tetrafluorid reprezentációit, melyeket korábban már tárgyaltunk!

Ha tovább szeretné gyakorolni az infravörös- és Raman-aktivitás megállapításainak eljárását, akkor győződjön meg arról, hogy az NH_3 esetében négy, egybeeső infravörös- és Raman-aktív rezgést találunk, míg a metán rezgései között két infravörös-aktív és négy Raman-aktív van, utóbbiak közül kettő egybeesik az IR-aktív rezgésekkel.

A program utolsó részében egy adott rezgéssel, pl. a karbonilcsoport nyújtórezgésével foglalkozunk, amely a spektrumnak egy jól definiált részében fordul elő, s azt vizsgáljuk, hogyan használható a csoportelmélet annak megállapítására, hány rezgés lesz aktív ebben a tartományban.

Az alább bemutatott szubsztituált fémkarbonil kétségkívül elnyelést mutat az $1700-2000\text{ cm}^{-1}$ tartományban, s a kérdés az, hogy ebben az ún. CO vegyértékrezgés-tartományban hány sávot találunk.

Az ábrán bemutatott, négy nyílból álló bázissal reprezentáljuk a karbonilcsoport nyújtórezgéseit. Állapítsuk meg a bázis által keltett reprezentáció karaktereit:



D_{4h}	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
----------	-----	--------	---------------	---------	----------	-----	--------	------------	-------------	-------------

7.25

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_5	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

Az ilyen típusú feladatok mindig könnyebbek, mint a karteziánus reprezentáció megadása, minthogy a nyílak sohasem transzformálódnak önmaguk ellentettjébe.

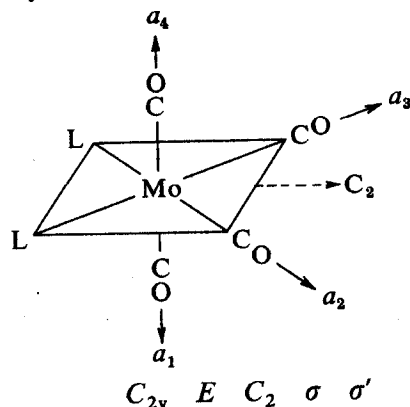
Redukálja ezt a reprezentációt!

7.26 $\Gamma_5 = A_{1g} + B_{1g} + E_u$

Mivel a használt bázis ($a_1 - a_4$) csak a CO nyújtórezgéseket tartalmazza, az eredményül kapott három irreducibilis reprezentáció lesz az, amelyhez a különböző CO nyújtórezgések tartoznak. Ebben az esetben nem kell eltávolítanunk a transzlációkat és rotációkat, hiszen a bázis kiválasztásánál azokat nem is vettük figyelembe.

A karaktertáblázat segítségével állapítsa meg, hány infravörös-aktív és hány Raman-aktív rezgést találunk a CO vegyértékrezgés-tartományban!

- 7.27 1 infravörös-aktív rezgés (E_u)
 2 Raman-aktív rezgés (A_{1g} és B_{1g})
 Végezze el ugyanezt az analízist ugyanennek a komplexnek a cisz-izomerjére is, és állapítsa meg, hány rezgést találunk a CO-tartományban:



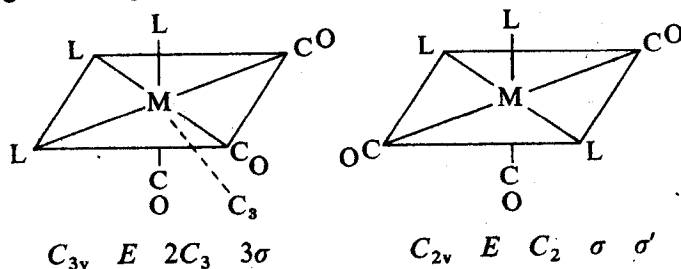
- 7.28 4 infravörös elnyelési sáv
 4 Raman-sáv (mind a négy egybeesik), mert

C_{2v}	E	C_2	σ	σ'
Γ_6	4	0	2	2

$\Gamma_6 = 2A_1 + B_1 + B_2$

Valamennyi rezgés aktív infravörösben és Raman-ban egyaránt.

Végül tekintsük egy fém-trikarbonil következő két lehetséges izomerjét:



A bemutatott módszer segítségével mindkét izomerre nézve állapítsa meg az IR- és Raman-aktív rezgések számát!

- 7.29 C_{3v} : 2 infravörös sáv } $A_1 + E$; egybeesnek
 2 Raman-sáv }
 C_{2v} : 3 infravörös sáv } $2A_1 + B_1$; egybeesnek
 3 Raman-sáv }

Általánosságban igaz, hogy egy n db CO csoportot tartalmazó molekula esetében n db CO-vegyértékrezgés lehetséges. Az észlelt elnyelések száma azonban jóval kevesebb lehet, mint n , minthogy a szimmetria miatt egyes rezgések degeneráltak vagy inaktívak lehetnek. A csoportelmélet ezt az általános kijelentést fogalmazza meg, és lehetővé teszi a pontos számítások elvégzését.

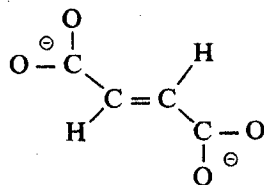
Mindezek után képesnek kell lennie arra, hogy a csoportelmélet felhasználásával megadja egy molekula infravörös- és Raman-aktív rezgéseinek számát, s hogy megállapítsa a spektrum egy adott részében megjelenő aktív rezgések számát. A következő ellenőrző kérdések témaköre is ez.

Ezzel a programok sorát befejeztük, de fel kell hívnom a figyelmét arra, hogy a témakörnek csak egy töredékét tudtuk itt bemutatni. Remélhetőleg azonban most már haszonnal tudja majd a megfelelő részletesebb könyveket forgatni.

Molekuláris rezgések – teszt

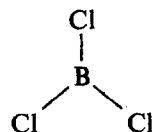
(Ha kívánja, használja a 7.22 bekezdésben megadott $f(R)$ értékeket.)

1. Állapítsa meg, hány és milyen szimmetriájú Raman- és infravörös-aktív rezgése van a fumarát anionnak (C_{2h}):

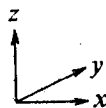
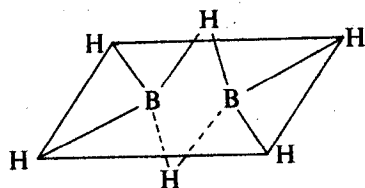


Az ion az xy síkban fekszik. A C_2 tengely a z tengely.

2. Állapítsa meg, hány és milyen szimmetriájú Raman- és infravörös-aktív rezgése van a bór-trikloridnak (D_{3h}):



3. Állapítsa meg, hogy a diborán (D_{2h}) terminális B-H rezgései közül hány lesz aktív az infravörös, és hány a Raman-spektrumban.



Megoldások

1. A redukálható reprezentáció:

C_{2h}	E	C_2	σ	i
Γ	30	0	10	0

1 pont

A redukálás eredménye: $10A_g + 5B_g + 5A_u + 10B_u$

1 pont

Forgatások:

$$A_g + 2B_g$$

Transzlációk:

$$A_u + 2B_u$$

Rezgések:

$$9A_g + 3B_g + 4A_u + 8B_u$$

1 pont

IR-aktív:

$$4A_u + 8B_u$$

1 pont

Raman-aktív:

$$9A_g + 3B_g$$

1 pont

2. A redukálható reprezentáció:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	-2	4	-2	2

1 pont

A redukálás

eredménye: $A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$

1 pont

Forgatások:

$$A'_2 + E''$$

Transzlációk:

$$E' + A''_2$$

Rezgések:

$$A'_1 + 2E' + A''_2$$

1 pont

IR-aktív:

$$2E' + A''_2$$

1 pont

Raman-aktív

$$A'_1 + 2E'$$

1 pont

3. A redukálható reprezentáció:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	4	0	0	0	0	4	0	0

1 pont

A redukálás
eredménye:

$$A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$$

1 pont

IR-aktív:

$$B_{2u} + B_{3u}$$

1 pont

Raman-aktív:

$$A_g + B_{1g}$$

1 pont

Osszesen:

14 pont

Molekuláris rezgések Összefoglaló megjegyzések

A csoportelméletnek a molekuláris rezgések tárgykörében történő felhasználását a következő három szabályban foglalhatjuk össze:

- Megfelelő bázison megadjuk a pontcsoport redukálható reprezentációjának karaktereit.
- Ezt a reprezentációt az összetevő nem-redukálható reprezentációkká redukáljuk.
- Értelmezzük az eredményeket.

A teljes rezgési analízis azzal kezdődik, hogy felvesszük a három-három karteziánus elmozdulásvektort a molekula valamennyi atomján; ez adja a bázist. A későbbiekben a nem-redukálható reprezentációk közül kiválasztjuk azokat, melyek a transzlációs és rotációs mozgásokat tartalmazzák, s így jutunk a rezgéseket tartalmazó nem-redukálható reprezentációkhoz.

Ha egy szimmetriaművelet hatására egy atom elmozdul helyéről, akkor ez az atom nem járul hozzá a redukálható reprezentáció karakteréhez. Ha azonban a művelet nem mozditja el az atomot, akkor a karakterhez való hozzájárulás értéke $f(R)$ lesz. A különböző műveletekhez tartozó $f(R)$ értékeket a 7.22 pontban adtuk meg.

Azokat a nem-redukálható reprezentációkat, melyekhez adott típusú rezgések (pl. CO vegyértékrezgések) tartoznak, úgy ismerhetjük fel, hogy az adott kötéseket (pl. a C—O kötéseket) tekintjük a redukálható reprezentáció bázisának.

Ebben az esetben nem szükséges a transzlációkat és rotációkat eltávolítanunk, minthogy ezeket nem foglaltuk bele a bázisba.

A molekuláris rezgések

- infravörös-aktívak akkor, ha ugyanabba a nem-redukálható reprezentációba tartoznak, mint x , y vagy z ,
- Raman-aktívak akkor, ha ugyanabba a nem-redukálható reprezentációba tartoznak, mint az xy , z^2 , $x^2 - y^2$ stb.

A karaktertáblázatokhoz használható matematikai összefüggések

1. Komplex számokat tartalmazó karaktertáblázatok

Bizonyos karaktertáblázatokban a kétszeresen degenerált E reprezentáció két sor számból tevődik össze, s ezek közül némelyik komplex, pl.

C_3	E	C_3	C_3^2
A_1	1	1	1
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \exp(2\pi i/3) \\ \exp(-2\pi i/3) \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \exp(-2\pi i/3) \\ \exp(2\pi i/3) \end{Bmatrix}$

Ez abból adódik, hogy a karaktereknek valójában a csoportelmélet különböző tételeinek is meg kell felelniük. A mindennapos gyakorlatban azonban a két sort összeadhatjuk, s ehhez a következő összefüggések hasznosnak bizonyulhatnak:

$$\varepsilon = \exp(2\pi i/n) = \cos(2\pi/n) + i \sin(2\pi/n),$$

$$\varepsilon^* = \exp(-2\pi i/n) = \cos(2\pi/n) - i \sin(2\pi/n).$$

$$\text{Azaz: } \exp(2\pi i/n) + \exp(-2\pi i/n) = 2 \cos(2\pi/n).$$

Ezért a táblázatot úgy kezeljük, mintha a következő lenne:

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	2	$2 \cos(2\pi/3)$	$2 \cos(2\pi/3)$

azaz:

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	2	-1	-1

2. C_5 tengelyt tartalmazó csoportok karaktertáblázatai

Azoknak a csoportoknak a karaktertáblázataiban, amelyekben ötfogású tengely található, a $\cos 72^\circ$ ($2\pi/5$) és $\cos 144^\circ$ ($4\pi/5$) szerepel, vagy pedig olyan exponenciális függvények, melyek összegeként ezeket kapjuk.

A következő összefüggések használatával elkerülhetjük a nehézkes tizedestörtekkel végzett munkát:

$$2 \cos 72^\circ = \gamma - 1,$$

$$2 \cos 144^\circ = -\gamma,$$

ahol γ a régi korok „aranymetszés” szabályának megfelelő mennyiség és a következő egyenleteket elégíti ki:

$$\gamma^2 = \gamma + 1,$$

$$\frac{1}{\gamma} = \gamma - 1.$$

Értéke $1/2(\sqrt{5} + 1) = 1,6180339\dots$

3. A különböző műveletek $f(R)$ értékei

Az $f(R)$ mennyiség az a szám, amellyel minden olyan atom hozzájárul az adott karteziánus reprezentáció karakteréhez, amelyet a kérdéses művelet nem mozdit el eredeti helyzetéből.

Művelet	$f(R)$	Művelet	$f(R)$
E	3	S_3	-2
σ	1	S_4	-1
i	-3	S_5	-2
C_2	-1	S_5^3	-1 - γ
C_3	0	S_5^7	-1 - γ
C_4	1	S_5^9	$\gamma - 2$
C_5	γ	S_6	0
C_5^3	$1 - \gamma$		
C_5^2	$1 - \gamma$	C_n^*	$1 + 2 \cos(2\pi k/n)$
C_6	2	S_n^*	$-1 + 2 \cos(2\pi k/n)$

Ajánlott irodalom

- Atkins, P. W.-Child, M. S.-Phillips, C. S. G.: Tables for Group Theory, Oxford University Press, 1970.
 Cotton, F. A.: Chemical Applications of Group Theory. 2.ed. Wiley Interscience, 1971.
 Davidson, G.: Introductory Group Theory for Chemistry. Elsevier, 1971.
 Donaldson, J. D.-Ross, S. D.: Symmetry and Stereochemistry. Intertext, 1972.
 Salthouse, J. A.-Ware, M. J.: Point Group Character Tables and Related Data. Cambridge University Press, 1972.
 Urch, D. S.: Orbitals and Symmetry. Penguin, 1970.
 McWeeny, R.: Symmetry, an Introduction To Group Theory. Pergamon, 1963.
 Wigner, E. P.: Group Theory. Academic Press, 1959.
 Hargittai, I.: Szimmetria egy kémikus szemével. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1983.

1. Tenzelynelküli pontcsoporthok

C_1	E	A	C_1
	1	E	
C_2	E	A'	C_2
	1	A''	
	σ_n		
		x, y, R_z	x_2, y_2, z_2
		z, R_x, R_y	yz, xz, yz

2. C# pontcsoportok

C_2	E	C_2			
A	1	z, R_z	x_2, y_2, z_2, xy		
B	1	x, y, R_x, R_y	yz, xz		
C_3	E	C_3	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$		
A	1	z, R_z	$x_2 + y_2, z_2$		
E	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 \\ \varepsilon & \varepsilon^* \end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x_2^2 - y_2^2, xy)(yz, xz)$		

C_4	E	C_4	C_2	C_3^4	
A	1	1	1	1	z, R_z
B	1	-1	1	-1	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & -1 \end{Bmatrix}$	$\sqrt{x^2 - y^2}, xy$ (yz, xz)
C_3	E	C_3	C_2^3	C_3^2	
A	1	1	1	1	z, R_z
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^2 \\ \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^2 & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^2 \\ \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 \\ 1 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^2 & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^2 \\ \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^2 & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$(x^2 - y^2, xy)$
C_6	E	C_6	C_2	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	z, R_z
B	1	-1	1	-1	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^2 \\ \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^2 & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^2 \\ \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 \\ 1 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^2 & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^2 \\ \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^2 & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$(x^2 - y^2, xy)$
					$\epsilon = \exp(2\pi i/5)$
					$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$

3. Dⁿ pontcsoportok

C_7	E	C_7	C_2	C_3	C_4	C_7	C_5	C_6
A	1	1	1	1	1	1	1	1
E_1	1	ϵ	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_3^*	ϵ_2^*	ϵ_2	ϵ^*
E_2	1	ϵ_2	ϵ_3^*	ϵ^*	ϵ	ϵ	ϵ_3^*	ϵ_2
E_3	1	ϵ_3^*	ϵ^*	ϵ_2	ϵ_2^*	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_3^*
A	1	1	1	1	1	1	1	1
z, R_z	(x, y)	(R_x, R_y)	$x^2 + y^2, z^2$	(xz, yz)	$(x^2 - y^2, xy)$			
$\epsilon = \exp(2\pi i/7)$								

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
A	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	xy
B_2	1	-1	1	-1	xz
B_3	1	-1	-1	1	yz
D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1		
E	2	-1	0		$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$
D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_2^3)$	$2C_2'$	
A_1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	z, R_z
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
B_3	1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	$(x, y)(R_x, R_y)$

C_{3v}		C_{4v}		C_{2v}		C_{3v}		C_{4v}		C_{2v}		C_{3v}		C_{4v}	
A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1
A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1
E_1	2	E	2	E	2	E	2	E	2	E	2	E	2	E	2
E_2	2	E	2	E	2	E	2	E	2	E	2	E	2	E	2
	$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$
	$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$
R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1
$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0
(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0
$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1

C_{2v}		C_2		C_2		C_2		C_2		C_2		C_2		C_2	
A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1
A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1
B_1	1	B_1	1	B_1	1	B_1	1	B_1	1	B_1	1	B_1	1	B_1	1
B_2	1	B_2	1	B_2	1	B_2	1	B_2	1	B_2	1	B_2	1	B_2	1
R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1
$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0
(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0
$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1

4. C_{nv} pontsoportok

D_5		D_6		D_3		D_4		D_2		D_3		D_4		D_5	
A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1	A_1	1
A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1	A_2	1
E_1	2	E_1	2	E_1	2	E_1	2	E_1	2	E_1	2	E_1	2	E_1	2
E_2	2	E_2	2	E_2	2	E_2	2	E_2	2	E_2	2	E_2	2	E_2	2
	$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$		$2 \cos 72^\circ$
	$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$		$2 \cos 144^\circ$
R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1	R_z	1
$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	0
(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0	(xz, yz)	0
$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1	$x^2 + y^2, z^2$	1

3. D_n pontsoportok (folytatás)

8. S_n pontcsoportok

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3	R_z	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
B_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
B_2	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
E_2	2	1	-1	-2	-1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_3	2	0	-2	0	2		
E_4	2	-1	-1	2	-1		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1		

7. D_n pontcsoportok (folytatás)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3C_2$	R_z	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$	(xz, yz)
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$	
E_g	2	1	1	1	2	1	1	(x, y)		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1			(xz, yz)
A_{2u}	1	1	1	1	1	1	1			(xz, yz)
E_u	2	1	1	1	2	1	1			(xz, yz)

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

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	I	$2S_{10}$	$5C_2$	R_z	(R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)$	(xz, yz)
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$	
A_2	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$	
E_g	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$2 \cos 72^\circ$	0	0	(x, y)		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1			(xz, yz)
A_{2u}	1	1	1	1	1	1	1			(xz, yz)
E_u	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$2 \cos 72^\circ$	0	0			

T_n	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$4S_6^+$	$4S_6^-$	$3\sigma_h$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	1	1	1	1	
E	2	1	1	2	1	1	1	
T_1	3	0	0	-1	1	1	1	
T_2	3	0	0	-1	1	1	1	
T_u	3	0	0	0	-1	-1	-1	
E_u	1	1	1	1	1	1	1	
E_g	1	1	1	1	1	1	1	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	
T_g	3	0	0	0	-1	-1	-1	
T_v	3	0	0	0	-1	-1	-1	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	1	1	1	1	
E	2	1	1	2	1	1	1	
T_1	3	0	0	-1	1	1	1	
T_2	3	0	0	-1	1	1	1	
O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_2^2)$	$8C_3$	$6C_2$			
A_1	1	1	1	1	1			
A_2	1	1	1	1	1			
E	2	0	2	0	0			
T_1	3	0	-1	1	-1			
T_2	3	0	-1	1	-1			
(R_x, R_y, R_z)								
(x, y, z)								
(xy, xz, yz)								
$x^2 + y^2 + z^2$								
$(2z^2 - x^2 - y^2)$								
$x^2 - y^2$								
(xy, xz, yz)								

9. Köbös pontcsoportok

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1	
E	1	1	1	1	
T	3	0	0	-1	
(R_x, R_y, R_z)					
(x, y, z)					
(xy, xz, yz)					
$x^2 + y^2 + z^2$					
$(2z^2 - x^2 - y^2)$					
$x^2 - y^2$					
(xz, yz)					

S_6	E	S_6^+	C_4	S_6^+	C_2	S_6^+	C_3^2	S_6^+	$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	
B	1	1	1	1	1	1	1	1	
E_1	1	1	1	1	1	1	1	1	
E_2	1	1	1	1	1	1	1	1	
E_3	1	1	1	1	1	1	1	1	
(R_x, R_y)									
(x, y)									
R_z									
$x^2 + y^2, z^2$									
$(x^2 - y^2, xy)$									
(xz, yz)									

8. S_n pontcsoportok (folytatás)

$D_{\infty h}$	Σ_g^+	Π_g	Δ_g	Σ_g^-	Π_g	Δ_g	Σ_g^+	E	$2C_\infty^\phi$	$2S_\infty^\phi$	∞C_2	R_z	(R_x, R_y)	(x, y)	z	(xz, yz)	$(x^2 - y^2, xy)$	$x^2 + y^2, z^2$
...
Δ_g	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1
Π_g	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1
Σ_g^+	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1
Δ_g	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1
Π_g	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1
Σ_g^-	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1
Δ_g	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1
Π_g	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1
Σ_g^+	1	2	2	1	2	2	1	1	1	1

$C_{\infty v}$	Σ^+	Δ	Π	Σ^-	Δ	Π	Σ^+	E	$2C_\infty^\phi$	∞C_2	R_z	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(x^2 - y^2, xy)$	$x^2 + y^2, z^2$
...
Δ	1	2	2	1	2	2	1	1	1
Π	1	2	2	1	2	2	1	1	1
Σ^+	1	2	2	1	2	2	1	1	1
Δ	1	2	2	1	2	2	1	1	1
Π	1	2	2	1	2	2	1	1	1
Σ^-	1	2	2	1	2	2	1	1	1
Δ	1	2	2	1	2	2	1	1	1
Π	1	2	2	1	2	2	1	1	1
Σ^+	1	2	2	1	2	2	1	1	1

10. Lineáris molekulák $C_{\infty v}$ és $D_{\infty h}$ pontcsoportjai

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

Köbbs pontcsoportok (folytatás)

11. Ikozáedres pontcsoportok*

I_h	E	$12C_5$	$12C_3$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^2$	$20S_6$	15σ	$x^2 + y^2 + z^2$
A_h	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_g	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	
T_{2g}	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	-1	0	$(2x^2 - y^2 - z^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$
H_u	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1	
A_u	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	1	
G_u	4	-1	-1	-1	0	-4	1	1	-1	0	
H_g	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	

* A tisztán forgási I pontcsoport karaktertáblázata a bal felső sarokban elkülönítve található. A T_1 reprezentációból természetesen el kell hagyni a g indexet és az (x, y, z) hozzárendelést is meg kell tenni!

Tárgymutató

Megjegyzés: A tárgyszó utáni 3.27 típusú jelzés a számozott bekezdésre, míg a 4T jel az adott program végén található tesztre utal.

α , Hückel-elmélet alapján számított energia, 6.19

Allil-rendszer, LCAO MO leírás, 6T

Ammónia, C_{3v} pontcsoport, 2.21

– rezgései, 7.19–7.24

Antiszimmetrikus, 3.12

Asszociatív, 2.25

Bázis, 4.33

Benzol, D_{6h} pontcsoport, 2.6

β , Hückel-elmélet alapján számított energia, 6.19

Bór-triklorid, lásd trigonális planáris molekulák

B típusú reprezentáció, 5.14

Ciklobutadién, LCAO MO leírás, 6.19

Ciklopropenilion, LCAO MO leírás, 6.17

C_n , definíció, 1.4

Csoport, definíció, 2.25

– szorzótábla, 2.25

Degenerált reprezentáció, 3.32, 5.12

Derékszögű reprezentáció, 4.36, 7.3

– karaktere, 7.22

Diborán, 7T

Diédes sík, 2.10

E , egységművelet, 1.8

E , reprezentáció, 5.14

Egyenértékű műveletek, 2.39

Egységelem, 1.8

Egységmátrix, 5.14

Egységművelet, 1.8

Energiaszintek, 6.19, 6.22

– allil-rendszer, 6T

– ciklobutadién, 6.22

Energiaszintek, ciklopropenilion, 6.19
– diagram, 6.22

Felcserélhetőség, 2.34, 4.16, 5.22

Ferrocén, D_{5d} pontcsoport, 2.23

Forgatás,

- tükrözéses, 1.20
- valódi, 1.4

Hasonlósági transzformált, 2.35

Hibridpályák, 6.3–6.10

- síknégyzetes, 6T
- tetraéderes, 5.38
- trigonális, 6.3

Hidrogén-peroxid, C_2 pontcsoport, 2.19

Hullámfüggvény, 6.26

Hückel-féle MO-elmélet, 6.19

Infravörös-aktív rezgés, 7.17

Inverz szimmetriaművelet, 2.25

Inverziós centrum, 1.16

Karaktertáblázat, 3.14

- gyűjtemény, a könyv végén

Kartezianus reprezentáció, 4.36, 7.3

- karaktere, 7.22

Kiválasztási szabály,

- infravörös rezgések, 7.16
- Raman-rezgések, 7.17

Kizárási szabály (a rezgési átmenetek értelmezésére), 7.19

Komplex vegyületek MO leírása, 6.35

Konjugált műveletek, 2.35

Korrelációs diagramok, 6.22

Kötő molekulapálya, 6.28, 6.36

Lazító molekulapálya 6.28, 6.36

LCAO MO módszer, 6.17

Mátrixok,

- definíció, 4.1
- felcserélhetősége, 4.9

Mátrixok karaktere, 4.29

- mint reprezentációk, 4.21
- összeilleszthetősége, 4.16
- szorzása, 4.10–4.16

Molekulapályák, 6.17–6.36

- allil-rendszer, 6T
- ciklobutadién, 6.19
- ciklopropenilion, 6.17
- komplex vegyületek, 6.32
- korrelációs diagramja, 6.22
- kötő, 6.28, 6.36
- lazító, 6.28, 6.36
- nem-kötő, 6.32
- víz, 6.22

Molekularezgések, 7.2–7.16 és lásd rezgésmódok
Műveletek, lásd szimmetriaműveletek

Nem-kötő molekulapálya, 6.32

Nem-redukálható reprezentáció, 3.14

- számuk egy redukálható reprezentációban, 3.18

n -szeresen csavart struktúra, 6.32

Oktaéderes komplexek, 6.32

p pályák, 3.2

π -kötés 6.10

Pontcsoport, 2.1–2.24

- jelölésmód, 2.7, 2.11
- példák, 2.23, 2T
- szisztematikus meghatározási eljárás, 2. program végén

Raman-aktivitás, 7.17

Redukálható reprezentáció, 3.17

- redukálása, 3.18, 3.24, 3T

Rend,

- csoporté, 3.18
- forgatásé, 1.4

Reprezentáció,

- A , B , E és T , 5.14

Reprezentáció, degenerált, 3.32, 5.12

- karaktere, 3.14
- karteziánus, 4.36, 7.3
- karteziánus, karaktere, 7.22
- mátrixok, mint \sim -k, 4.21
- műveletek, 5.14
- nem-redukálható, 3.4
- redukálható, 3.17
- redukálható, redukálása, 3.18–3.24
- sajátságai, 3.13
- teljesen szimmetrikus, 3.14

Rezgésmódok,

- ammónia, 7.19–7.24
- BCl_3 , 7T
- diborán, 7T
- fumarát ion, 7T
- infravörös aktivitása, 9.16
- metán, 7.24
- Raman-aktivitása, 7.17
- speciális típusok (pl. CO), 7.24–7.27
- száma egy molekulában, 7.3–7.10
- szimmetriájának leírása 7.3–7.10
- xenon-tetrafluorid, 7.10–7.16
- víz, 7.3–7.10

Síknégyszetes molekula,

- hibrid pályái, 6T
- LCAO MO leírás, 6.19
- π -kötései, 6T
- rezgései, 7.10

S_n , definíció, 1.20

σ -pályák, hibridizáció, 6.3–6.10

Szimmetriacentrum, 1.16

Szimmetriacsoport, lásd pontcsoport

Szimmetriaelemek, 1.5

Szimmetrikus, 3.12

Szimmetriaműveletek,

- azonosság, 1.8
- definíció, 1.5
- forgatásos tükrözés, 1.20
- inverzió, 1.16
- kombinálása, 1.29, 1T
- megkülönböztetése szimmetriaelemektől, 1.5–1.13
- tükrözés, 1.9
- valódi forgatás, 1.4

Szimmetriasík, 1.9

- diédes, 2.10

Szimmetriatengely,

- forgatásos tükrözési, 1.20
- valódi, 1.4

T reprezentáció, 5.14

Tetraédes molekulák

- hibrid σ -pályák, 5.38
- rezgései, 7.24

Trigonális planáris molekulák,

- hibrid pályák, 6.3
- LCAO MO leírás, 6.17
- π -kötések \approx -ban, 6.10
- rezgései, 7T

Tükrözéses forgatás, 1.20

Valódi forgatás, 1.4

Vektorok,

- CO-nyújtórezgéseit reprezentáló, 6.11
- π -pályát reprezentáló, 6.4
- σ -pályát reprezentáló, 6.11
- molekulamozgást reprezentáló, 7.24