

Úvod do molekulovej symetrie

Obsah:

1. Operácie a prvky symetrie
2. Klasifikácia molekúl podľa symetrie
3. Tabuľky charakterov a označovanie symetrie
4. Niektoré dôsledky symetrie molekúl (polarita, chiralita, výberové pravidlá v spektroskopii)

Operácie a prvky symetrie

Operácia symetrie

- akcia (napr. rotácia, zrkadlenie, inverzia), po ktorej teleso vyzerá rovnako ako pre jej uskutočnením

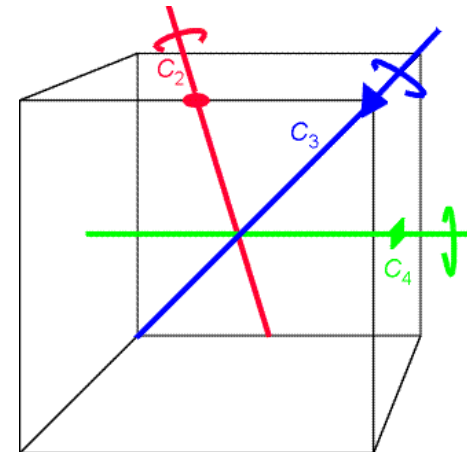
Prvok symetrie

- prvok (bod, priamka alebo rovina), vzhľadom na ktorú sa operácia symetrie uskutočňuje:

rotácia (otočenie) → os otáčania

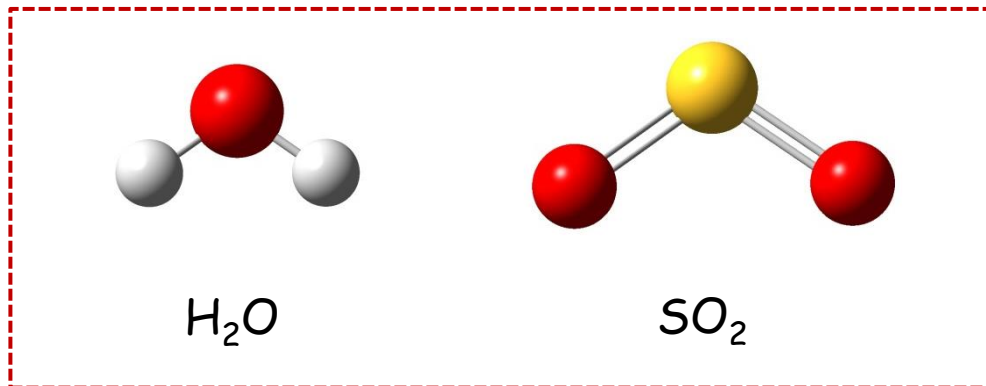
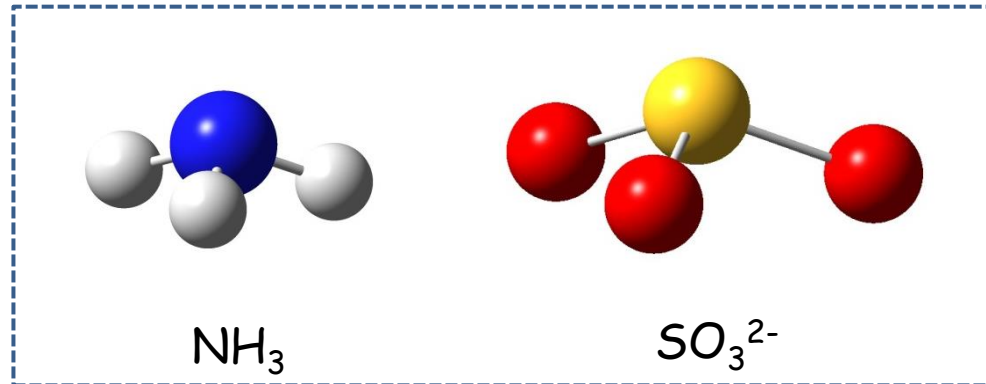
zrkadlenie → rovina zrkadlenia

inverzia → inverzný bod

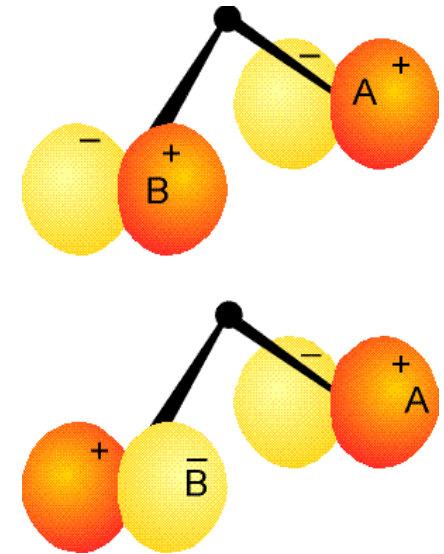


Niektoré z prvkov symetrie kocky s konvenčným označením rotačných osí.

Symetria molekúl a symetria orbitálov



Klasifikácia molekúl
Symetria vibračných módov



Dve symetrizované lineárne kombinácie atómových orbitálov bázy v molekule SO_2



Konštrukcia symetrizovaných orbitálov
Symetria vlnovej funkcie
Charakterizácia elektrónových prechodov

Operácie a prvky symetrie bodových grúp

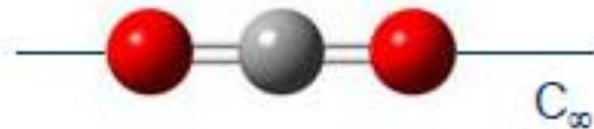
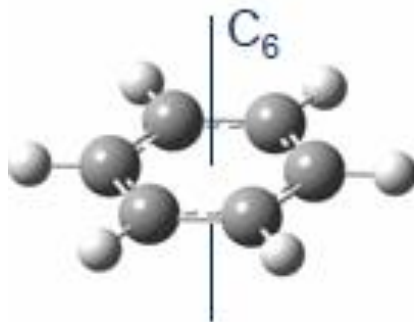
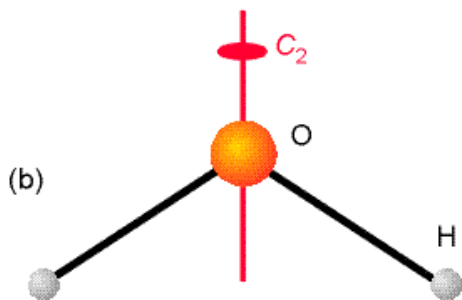
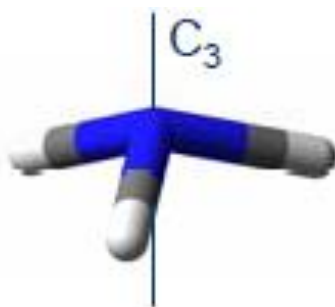
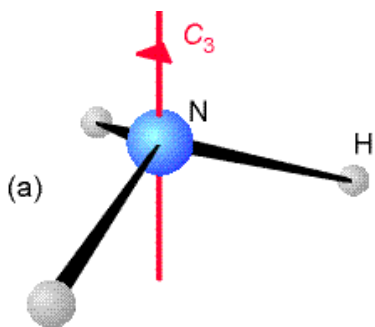
Bodová grupa je množina prvkov symetrie, ktorej operácie ponechávajú aspoň jeden bod telesa v priestore nepohyblivý.

Bodové operácie symetrie

Prvok symetrie	Operácia symetrie
E identita	E operácia identita
C_n rotačná os	C_n rotácia okolo osi o uhol $2\pi/n$
σ rovina symetrie	σ zrkadlenie v rovine
i stred symetrie	i inverzia voči stred symetrie
S_n rotačno-reflexná (nevlastná rotačná) os	S_n nevlastná rotácia okolo osi

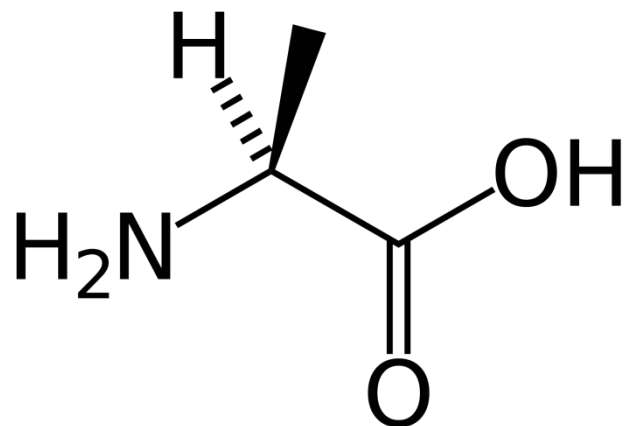
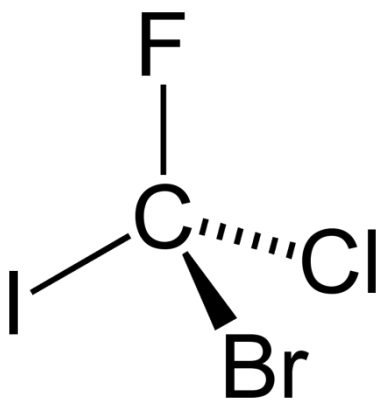
N - násobná rotácia

N -násobná rotácia (operácia) okolo n -násobnej rotačnej osi symetrie C_n (príslušný prvok) je otočenie o $360^\circ/n$.



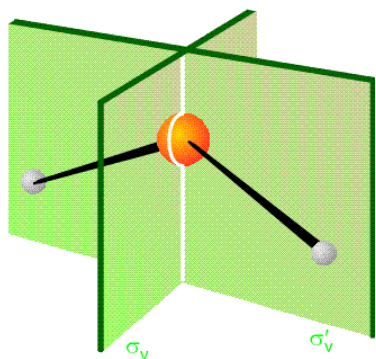
Identita

Identita (totožnosť) predstavuje operáciu, pri ktorej sa každý bod zobrazuje sám na seba. Z hľadiska rotácie zostáva objekt nezmenený po **rotácii o 360° okolo akejkoľvek osi** (označujeme ju C_1) prechádzajúcej ktorýmkoľvek bodom.

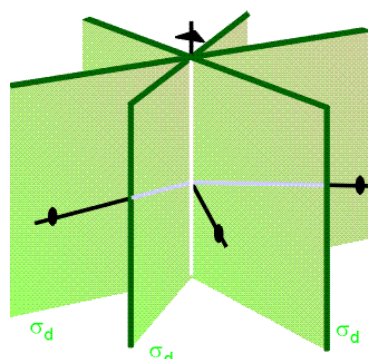


Zrkadlenie (reflection)

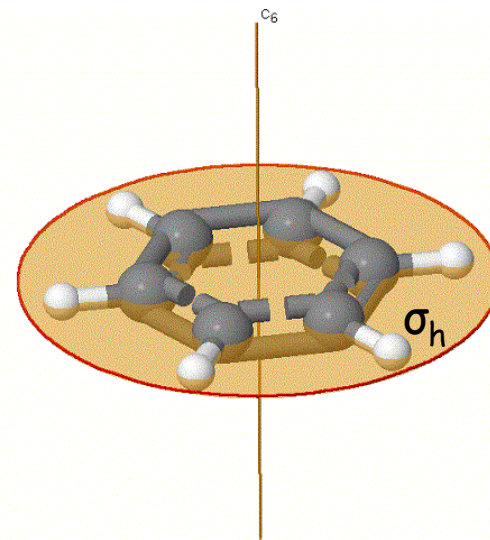
Zrkadleniu (operácia) prislúcha **rovina symetrie σ** (prvok), ktorá môže obsahovať hlavnú os symetrie (vertikálna rovina, σ_v) alebo byť na ňu kolmá (horizontálna rovina, σ_h). Vertikálna rovina, ktorá rozpoľuje uhol medzi 2 osami C_2 , sa označuje σ_d (tzv. diagonálna rovina).



Molekula H_2O má dve vertikálne roviny symetrie.



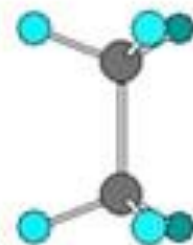
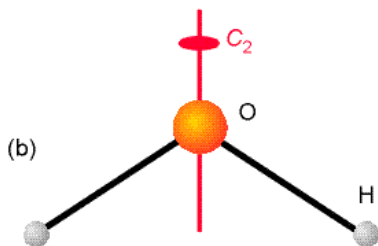
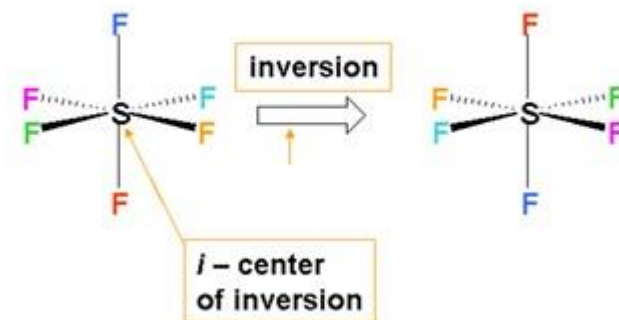
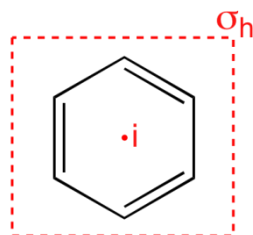
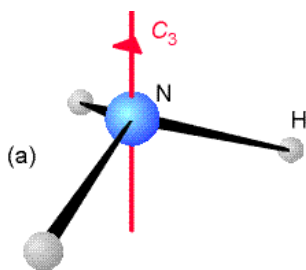
Diagonálne roviny symetrie rozpoľujú osi C_2 , ktoré sú kolmé na hlavnú os (napr. CH_4).



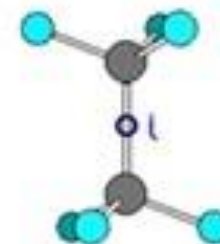
Molekula benzénu má hlavnú os C_6 a horizontálnu rovinu symetrie.

Inverzia

Inverzia (operácia) je zobrazenie vzhľadom na **stred symetrie** i (prvok), pri ktorom sa každý bod (x, y, z) dostane do bodu $(-x, -y, -z)$.



The staggered conformation has an inversion center, the eclipsed conformation does not.



Molekuly H_2O a NH_3 nemajú stred symetrie.

Molekula benzénu, oktaeder, zošikmená konformácia etánu majú stred symetrie.

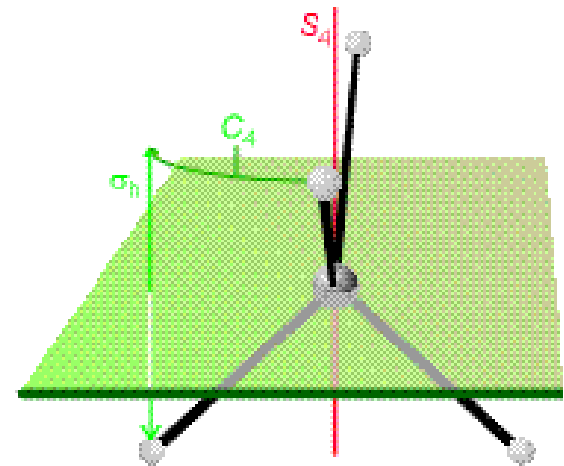
N - násobná nevlastná rotácia

N -násobná nevlastná rotácia (operácia) okolo n -násobnej nevlastnej osi symetrie S_n (prvok) sa skladá z dvoch postupných operácií: prvou je **otočenie** o $360^\circ/n$ a druhou je **zrkadlenie** v rovine kolmej na os symetrie.

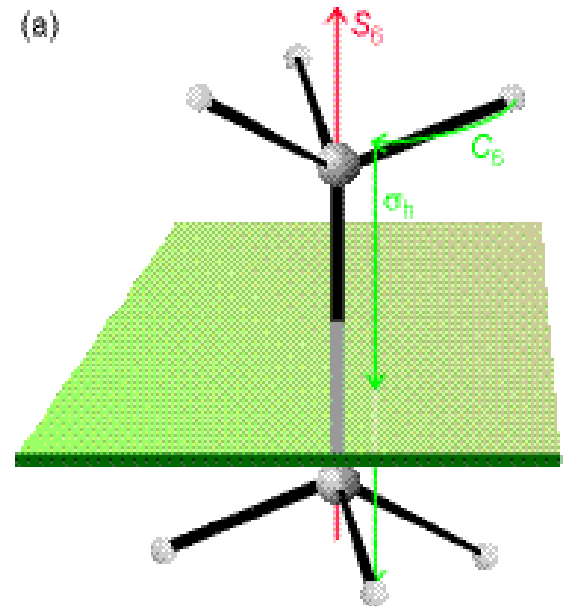
Pozn.: Žiadna z operácií nemusí byť pritom sama operáciou symetrie.

(a) Molekula CH_4 má tri 4-násobné nevlastné osi S_4 (otočenie o 90° a následné zrkadlenie v horizontálnej rovine).

(b) Zabrzdená (zošikmená) konformácia etánu má os S_6 (otočenie o 60° a následné zrkadlenie).



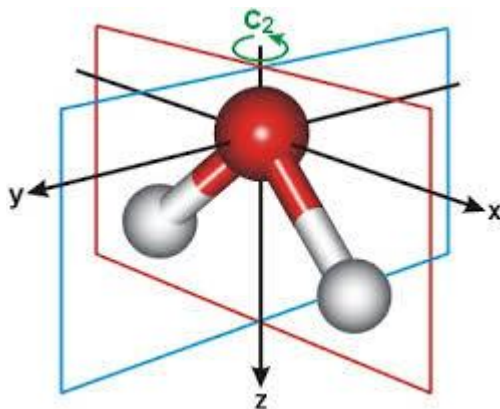
(a)



(b)

Klasifikácia molekúl podľa symetrie

Molekuly zaradujeme do skupín podľa spoločných prvkov symetrie. Tieto prvky tvoria **grupu**. Pre názvy grúp používame **Schönfliesovu sústavu** (pre molekuly) alebo **Hermannovu-Mauguinovu sústavu** (pre kryštály).



Schönfliesova notácia: C_{2v}

Hermannova-Mauguinova notácia: $2mm$

- 2 - prítomnosť 2-násobnej rotačnej osi
- mm - 2 roviny symetrie patriace do iných tried

Ďalšie používané znaky:

- / - kolmost' roviny na os symetrie
- vodorovná čiara nad číslom indikuje, že prvok je kombinovaný s inverziou

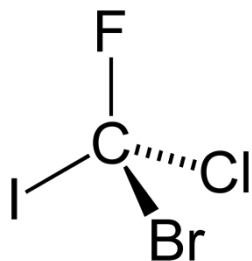
Schönfliesova a Hermannova-Mauguinova sústava

Schönflies Hermann-
Mauguin

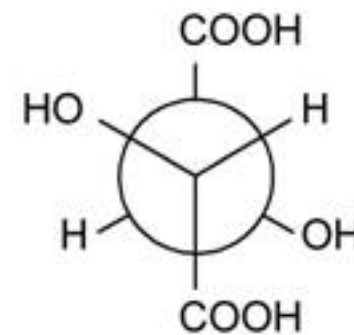
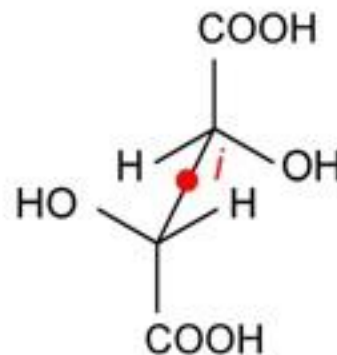
C_1	1
C_i	$\bar{1}$
C_2	2
$C_s = C_{1v}$	m
C_{2h}	$2/m$
C_{2v}	$mm2$
D_2	222
D_{2h}	mmm
C_4	4
S_4	$\bar{4}$
D_4	422
C_{4v}	4mm
C_{4h}	4/m
D_{2d}	$\bar{4}2m$
D_{4h}	4/mmm

C_3	3
$C_{3i} = S_6$	$\bar{3}$
D_3	32
C_{3v}	3m
D_{3d}	$\bar{3}m$
C_6	6
C_{3h}	$\bar{6}$
D_6	622
D_{3h}	$\bar{6}m2$
C_{6h}	6/m
C_{6v}	6mm
D_{6h}	6/mmm
T	23
T_h	$m\bar{3}$
T_d	$\bar{4}3m$
O	432
O_h	$m\bar{3}m$

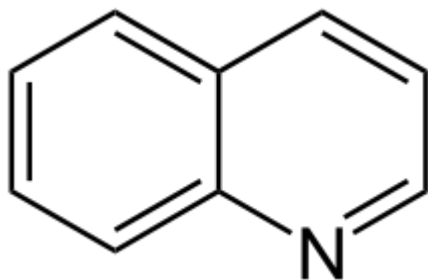
Grupy C_1 , C_i a C_s



C_1 - molekula nemá žiadny prvok okrem identity

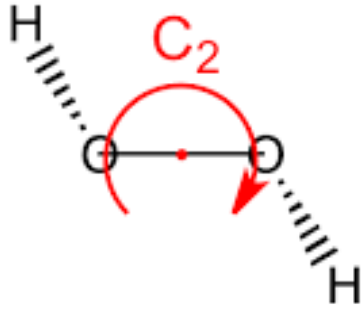


C_i - molekula má len identitu a inverziu (kyselina mezo-vínna, meso-tartaric acid)

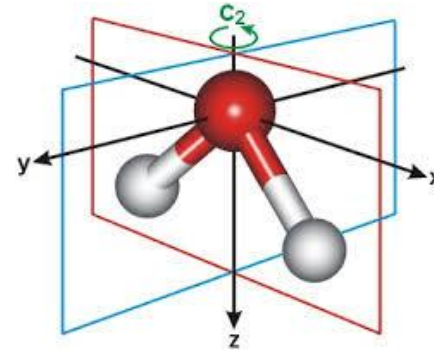


C_s - molekula má len identitu a rovinu symetrie (chinolin)

Grupy C_n , C_{nv} a C_{nh}

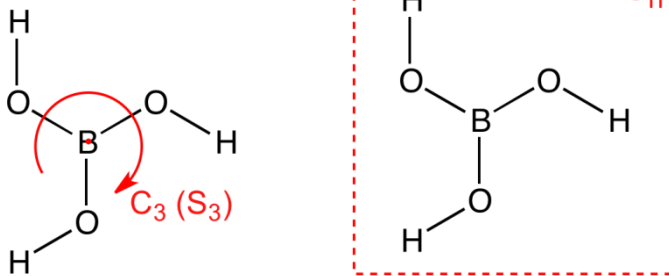


C_n - molekula má n -násobnú os symetrie C_n



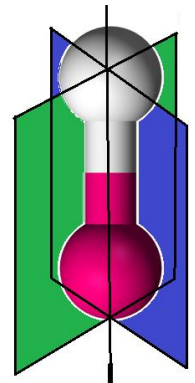
C_{nv} - molekula má okrem identity a n -násobnej osi symetrie (C_n) aj n vertikálnych rovín symetrie

Boric Acid C_{3h}

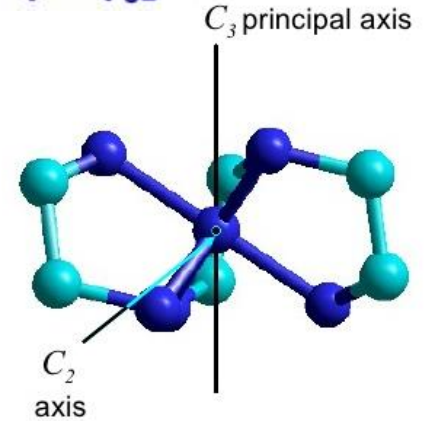
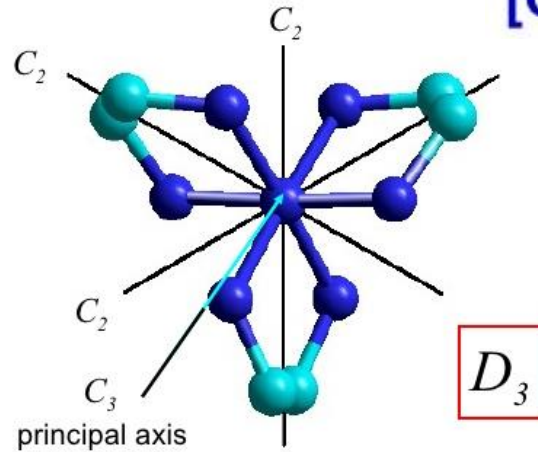
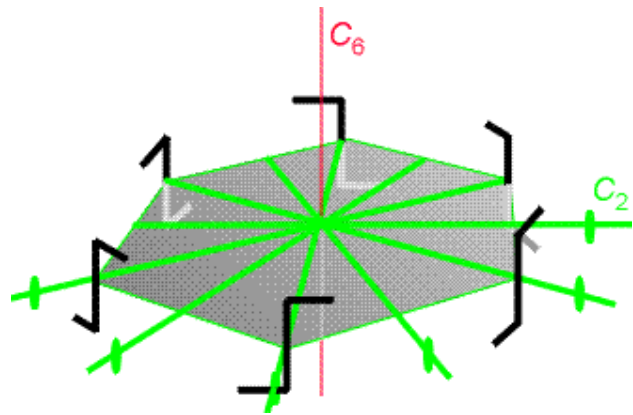


C_{nh} - molekuly, ktoré majú okrem hlavnej osi aj horizontálnu rovinu symetrie

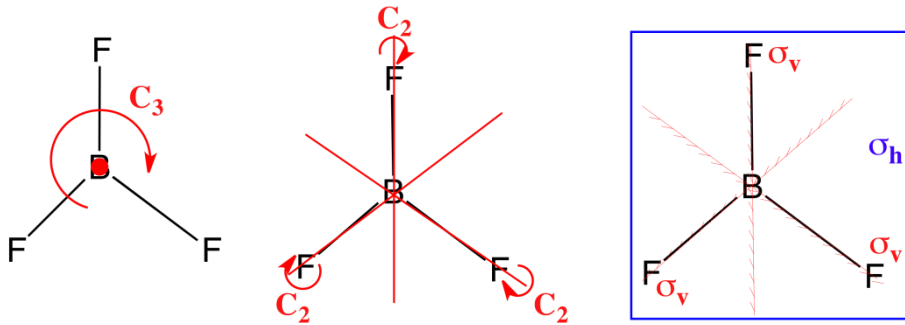
$C_{\infty v}$ - heteronukleárne dvojátómové molekuly; všetky otočenia okolo osi a zrkadlenia obsahujúce túto os sú operáciami symetrie



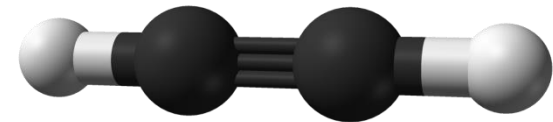
Grupy D_n , D_{nh} a D_{nd}



D_n - molekula má n -násobnú hlavnú os symetrie C_n a n dvojnásobných osí kolmých na C_n



D_{nh} - okrem prvkov D_n grupy má aj horizontálnu rovinu symetrie



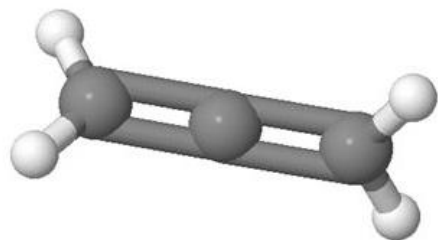
$D_{\infty v}$ - všetky homonukleárne dvojatómové molekuly a lineárne molekuly s rovinou zrkadlenia kolmou na os molekuly

Grupy D_n , D_{nh} a D_{nd}

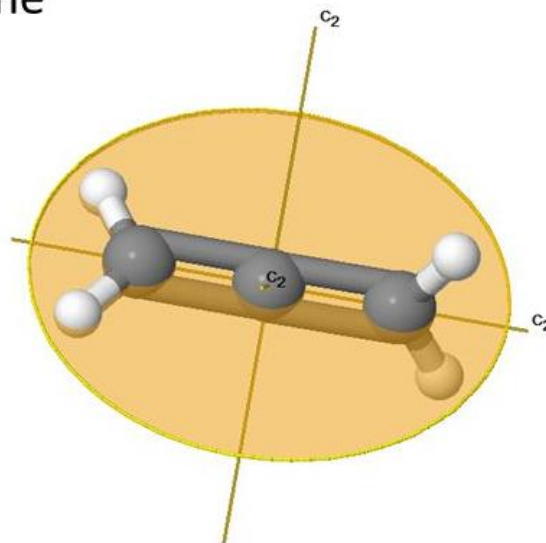
D_{nd} - okrem prvkov D_n grupy má molekula aj n diagonálnych rovín symetrie

Symmetry elements: E , C_n , $\perp C_2$ and σ_d

Allene

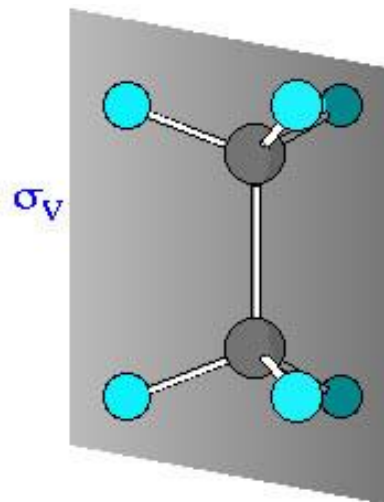


D_{2d}



Etán: D_{nh} vs. D_{nd}

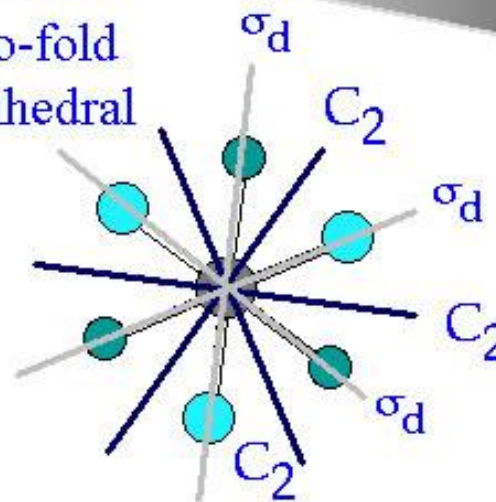
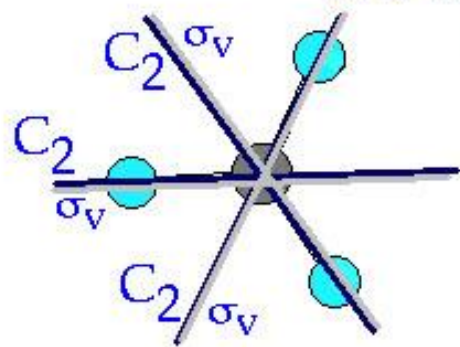
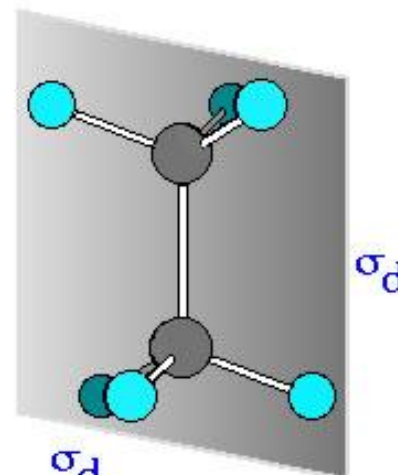
D_{3h}



Each conformation has mirror planes which contain the three-fold axis. These are called vertical mirrors.

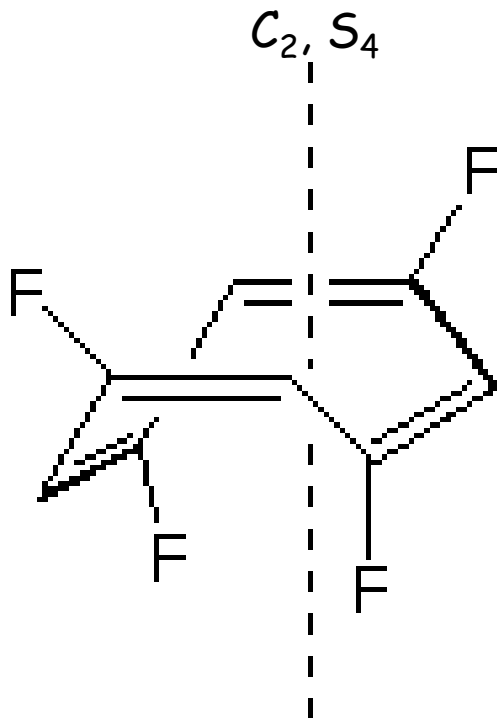
The vertical mirrors bisecting the two-fold axes are called dihedral mirrors.

D_{3d}



Grupy S_n

S_n - molekuly, ktoré doteraz neboli zaradené, ale majú aspoň jednu os S_n

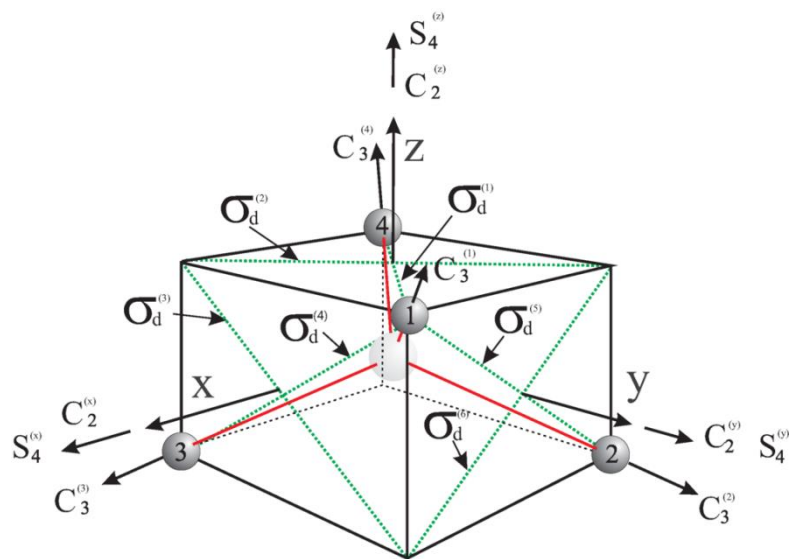


S_4 : E, C_2, S_4

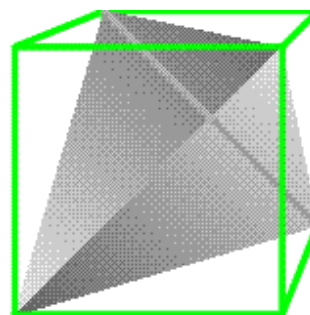
Kubické grupy

Kubické grupy - molekuly, ktoré majú viac ako jednu hlavnú os

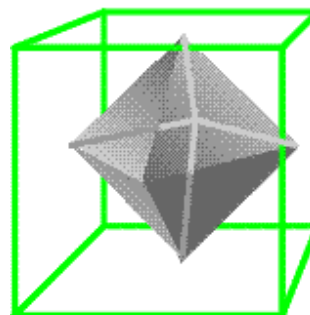
- tetraedrické grupy T , T_d a T_h
- oktaedrické grupy O , O_h (SF_6)
- ikozaedrické grupy I , I_h



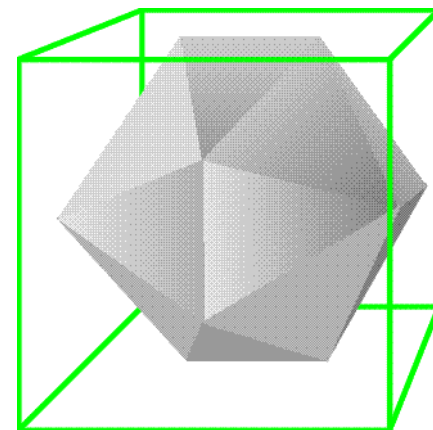
Molekula CH_4 - symetria T_d



(a)

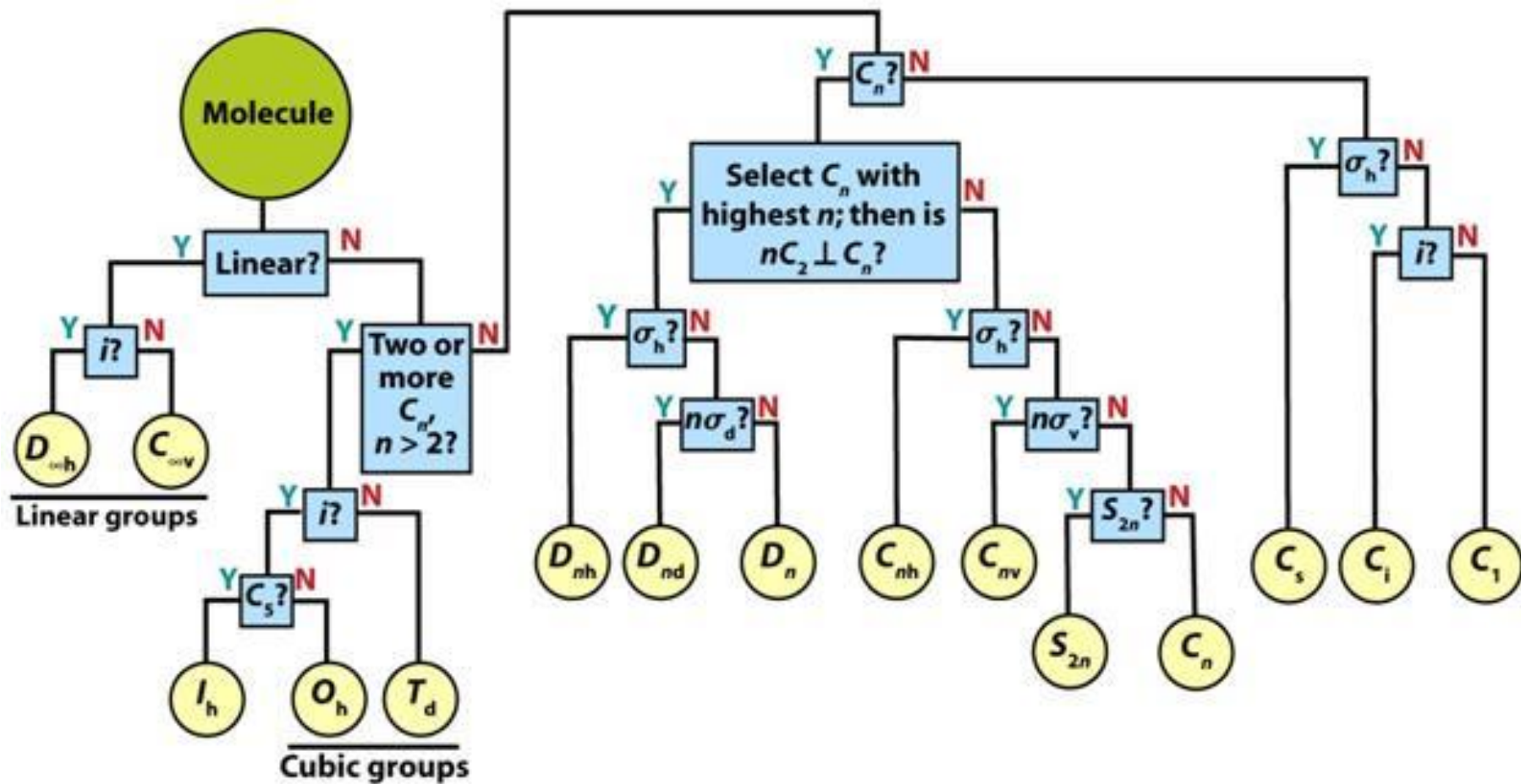


(b)



Vzťah tetraedra, oktaedra a ikozaedra ku kocke

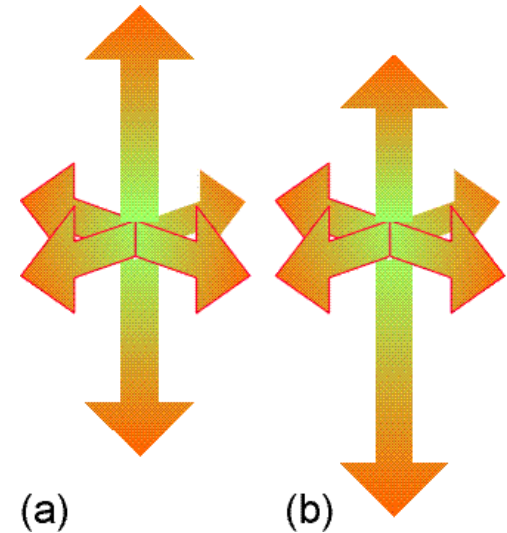
Určovanie bodovej grupy symetrie



Priame dôsledky symetrie

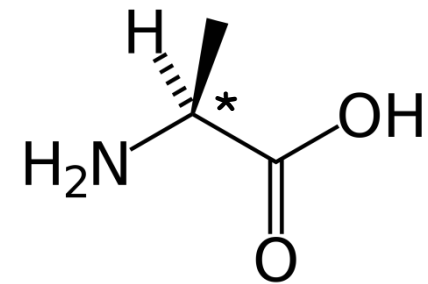
Polarita molekúl

- ak molekula patrí do grupy C_n (C_{nv}) s $n > 1$, nemôže mať dipólový moment kolmý na os symetrie (môže byť pozdĺž tejto osi)
- vo všetkých ostatných grupách (napr. C_{3h} , D_n atď.) sú operácie, ktoré vzájomne zobrazujú koncové atómy molekuly $\rightarrow \mu = 0$



Chiralita molekúl

- chirálne molekuly sa neprekrývajú so svojím zrkadlovým obrazom (enantioméry); sú opticky aktívne
- molekula môže byť chirálna iba vtedy, ak nemá S_n (S_n majú aj grupy C_{nh} , všetky grupy s i aj s $S_1 = \sigma$)



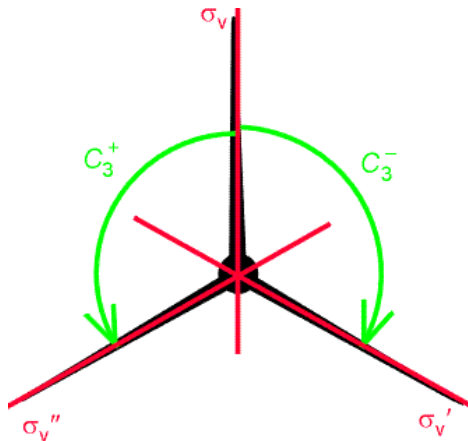
\rightarrow molekula môže byť chirálna, ak nemá stred symetrie ani rovinu symetrie

Grupa - definícia

Množina G s prvkami a, b, \dots , medzi ktorými je definované násobenie $*$, je **grupou**, pokiaľ platia nasledujúce tvrdenia:

1. pre každé a a b z G je $a*b$ prvkom G ,
2. pre každé a, b, c z G je $(a*b) * c = a (bc)$ - asociatívny zákon
3. v G existuje jednotkový prvok e , pre ktorý je $a*e = e*a = a$, pre každé a z G (identita)
4. ku každému a z G existuje inverzný prvok a^{-1} , pre ktorý je $a*a^{-1} = a^{-1}*a = e$ (inverze)

Bodová grupa je množina prvkov symetrie, ktorej operácie ponechávajú aspoň jeden bod telesa v priestore nepohyblivý.



Molekula NH_3 : grupa C_{3v}

Operácie (prvky) grupy C_{3v} :

$E, 2 \times C_3 (+120^\circ, -120^\circ), 3 \times \sigma_v$

1. Napr. $C_3^{(-)} * \sigma_v = \sigma_v''$
2. Napr. $(C_3^{(+)} * \sigma_v) * C_3^{(-)} = C_3^{(+)} * (\sigma_v * C_3^{(-)})$
3. Jednotkovým prvkom je E .
4. $C_3^{(-)} = (C_3^{(+)})^{-1}$: $C_3^{(+)} * C_3^{(-)} = C_3^{(-)} * C_3^{(+)} = E$

Tabuľky charakterov

Ak v priestore zavedieme **bázu** (napr. AO alebo MO), potom **pôsobenie operácií symetrie** môžeme vyjadriť pomocou ich **maticovej reprezentácie**.

Príklad: **Homonukleárna dvojatómová molekula**

Báza: orbitál σ a orbitál π

Operácia symetrie: C_2

$$C_2\sigma(\vec{r}) = \sigma(\vec{r})$$

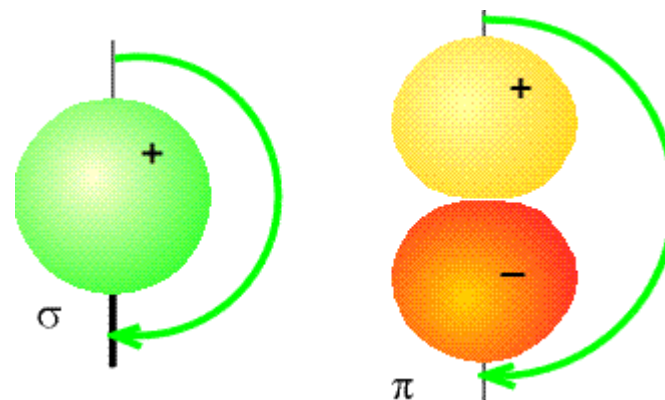
$$C_2\pi(\vec{r}) = -\pi(\vec{r})$$

Maticová reprezentácia:

$$C_2 \begin{pmatrix} \sigma(\vec{r}) \\ \pi(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma(\vec{r}) \\ \pi(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma(\vec{r}) \\ -\pi(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

Časť tabuľky charakterov pre grupu $D_{\infty h}$:

	$D_{\infty h}$	C_2
Ireducibilné reprezentácie	Σ	+1
	Π	-1

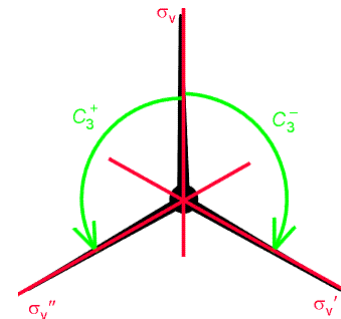


Bočný pohľad na orbitály typu σ a π a pôsobenie C_2 rotácie na tieto orbitály.

Charaktery (v tomto prípade totožné s vlastnou hodnotou pre operáciu C_2)

Štruktúra tabuliek charakterov

Tabuľka charakterov pre grupu C_{3v} :



Operácie symetrie

Rád grupy (celkový počet operácií v grupe)

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

Kvadratické funkcie

Mullikenove symboly pre ireducibilné reprezentácie

Trieda operácií

- operácie patria do tej istej triedy, ak sú navzájom konjugované, t.j. ak existuje taká operácia X, že platí:

$$X^{-1}AX = B$$

$$\text{Napri.: } \sigma_v^{-1} * C_3^{(+)} * \sigma_v = C_3^{(-)}$$

Charaktery

Translácie a rotácie

Vlastnosti tabuľky:

- Počet IR sa rovná počtu tried.
- Suma štvorcov dimenzií IR = h
- Suma štvorcov charakterov vynásobená počtom členov v danej triede = h

Reducibilita reprezentácií

Príklad: Molekula SO_2 (C_{2v} symetria)

Báza: tri orbitály p_x

Symetria C_{2v} : E , C_2 , σ_v , σ_v'

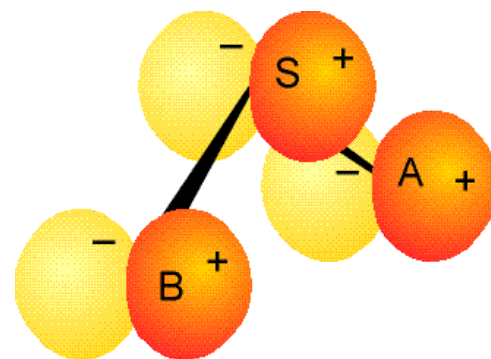
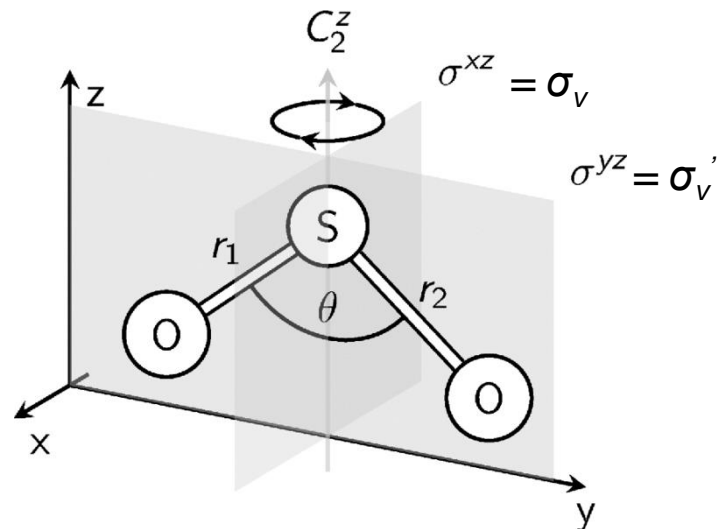
Pôsobenie σ_v na p_S , p_A , p_B :

$$\sigma_v \begin{pmatrix} p_S \\ p_A \\ p_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_S \\ p_B \\ p_A \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v \begin{pmatrix} p_S \\ p_A \\ p_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_S \\ p_A \\ p_B \end{pmatrix} = \mathbf{D}(\sigma_v) \begin{pmatrix} p_S \\ p_A \\ p_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_S \\ p_B \\ p_A \end{pmatrix}$$

Matica $\mathbf{D}(\sigma_v)$ sa nazýva **maticová reprezentácia** operácie σ_v' (jej podoba závisí od bázy!!!):

$$\mathbf{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$



Reducibilita reprezentácií

Príklad: Molekula SO_2 (C_{2v} symetria)

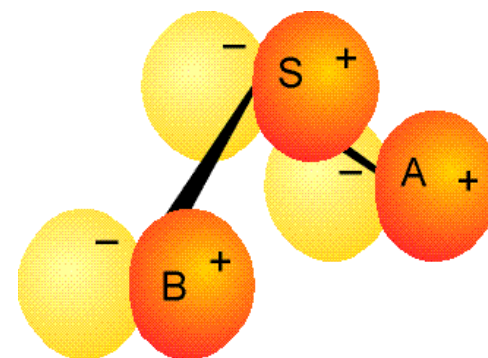
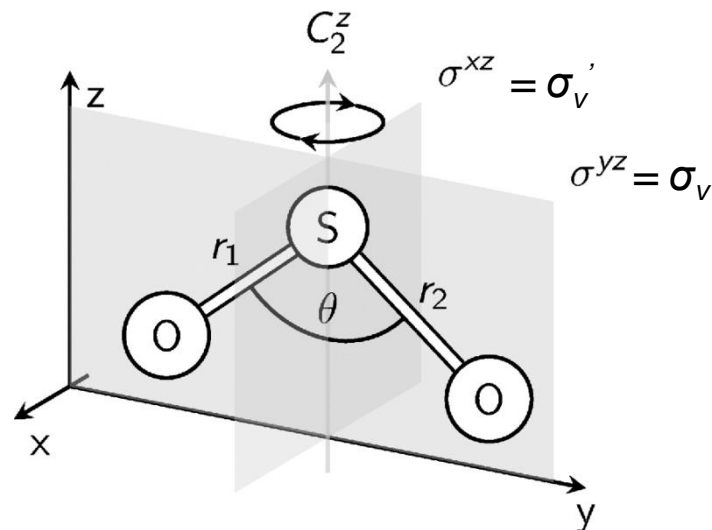
Maticová reprezentácia $\Gamma^{(3)}$ (trojrozmerná) pre operácie symetrie grupy C_{2v} (pre danú bázu):

$$\mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi = -1$$

$$\mathbf{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \chi = 1$$

$$\mathbf{D}(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \chi = -3$$

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \chi = 3$$



Blokovo-diagonálne matice
(operácie nemiešajú p_S s p_A a p_B)



p_S je bázou 1-rozmernej reprezentácie $\Gamma^{(1)}$;
 p_A a p_B sú bázou 2-rozmernej reprezentácie $\Gamma^{(2)}$

Reducibilita reprezentácií

Príklad: Molekula SO_2 (C_{2v} symetria)

Jednorozmerná reprezentácia $\Gamma^{(1)}$ pre grupu C_{2v} (báza: funkcia p_S):

$$\mathbf{D}(E) = 1 \quad \mathbf{D}(C_2) = -1 \quad \mathbf{D}(\sigma_v) = 1 \quad \mathbf{D}(\sigma'_v) = -1$$

Dvojrozmerná reprezentácia $\Gamma^{(2)}$ pre grupu C_{2v} (báza: funkcie p_A a p_B):

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Pôvodná trojrozmerná reprezentácia $\Gamma^{(3)}$ bola **zredukovaná** na **priamy súčet** jednorozmernej reprezentácie $\Gamma^{(1)}$ obsiahnutej v p_S a dvojrozmernej reprezentácie $\Gamma^{(2)}$ obsiahnutej v (p_A, p_B) :

$$\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)}$$

Jednorozmernú reprezentáciu $\Gamma^{(1)}$ nemožno ďalej redukovať, preto sa nazýva **irreducibilná reprezentácia grupy** („irrep“).

Reducibilita reprezentácií

Príklad: Molekula SO_2 (C_{2v} symetria)

Dvojrozmerná reprezentácia $\Gamma^{(2)}$ obsiahnutá v (p_A, p_B) je reducibilná pomocou lineárnych kombinácií orbitálov p_A a p_B :

$$p_1 = p_A + p_B$$

$$p_2 = p_A - p_B$$

V tejto báze získame tieto reprezentácie:

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

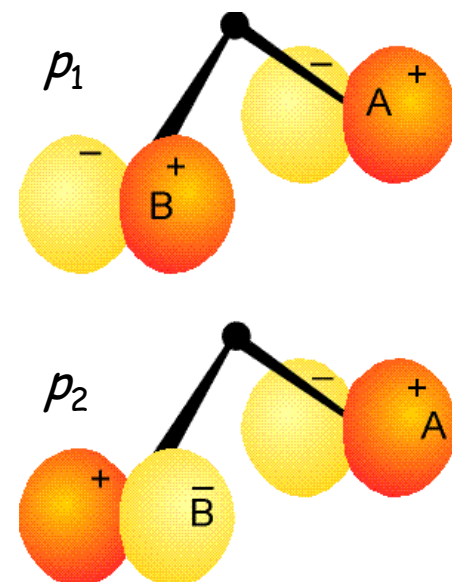
$$\mathbf{D}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Funkcia p_1 je teda bázou pre jednorozmernú (ireducibilnú) reprezentáciu $\Gamma^{(1)}$ (rovnaká ako pre p_S):

$$\mathbf{D}(E) = 1 \quad \mathbf{D}(C_2) = -1 \quad \mathbf{D}(\sigma_v) = 1 \quad \mathbf{D}(\sigma'_v) = -1$$

a funkcia p_2 je bázou pre *inú* jednorozmernú (ireducibilnú) reprezentáciu $\Gamma^{(1)}$:

$$\mathbf{D}(E) = 1 \quad \mathbf{D}(C_2) = 1 \quad \mathbf{D}(\sigma_v) = -1 \quad \mathbf{D}(\sigma'_v) = -1$$



Reducibilita reprezentácií

Príklad: Molekula SO_2 (C_{2v} symetria)

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

Funkcie p_s a p_1 sú (obe) bázou pre jednorozmernú (ireducibilnú) reprezentáciu B_1 , označujeme ich preto ako orbitály typu b_1 .

$$D(E) = 1 \quad D(C_2) = -1 \quad D(\sigma_v) = 1 \quad D(\sigma'_v) = -1$$

Funkcia p_2 je bázou pre jednorozmernú (ireducibilnú) reprezentáciu A_2 , označujeme ich preto ako orbitály typu a_2 .

$$D(E) = 1 \quad D(C_2) = 1 \quad D(\sigma_v) = -1 \quad D(\sigma'_v) = -1$$

Tabuľky charakterov a orbitálová degenerácia

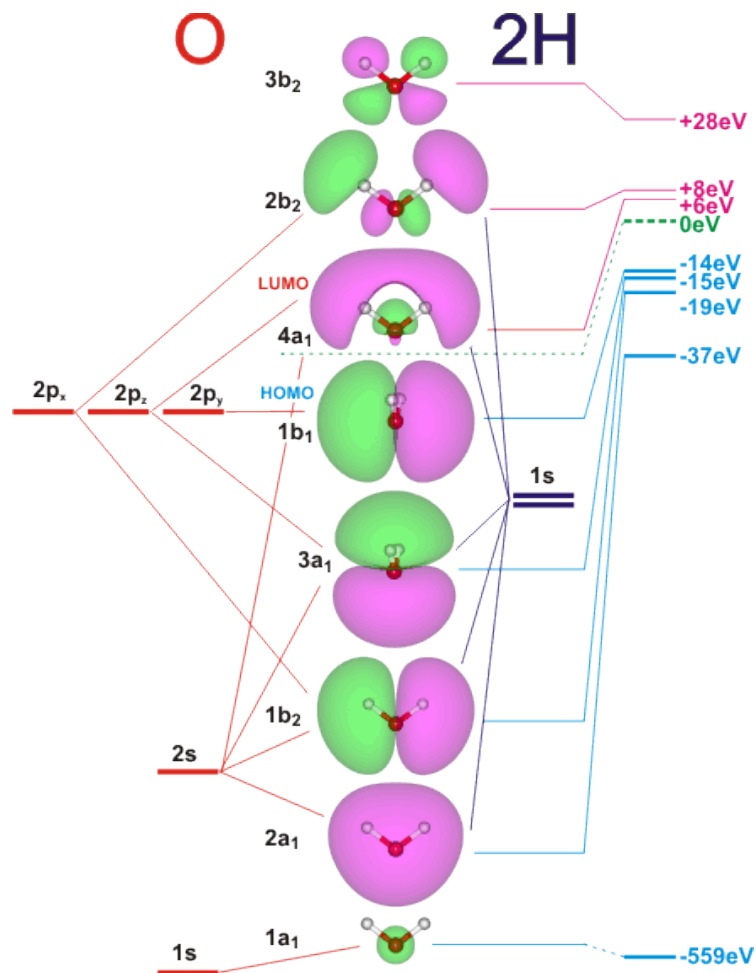
Charaktery operácie identity E indikujú **orbitálovú degeneráciu**.

Príklad: Molekula H_2O (C_{2v} symetria)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1



Všetky MO sú nedegenerované



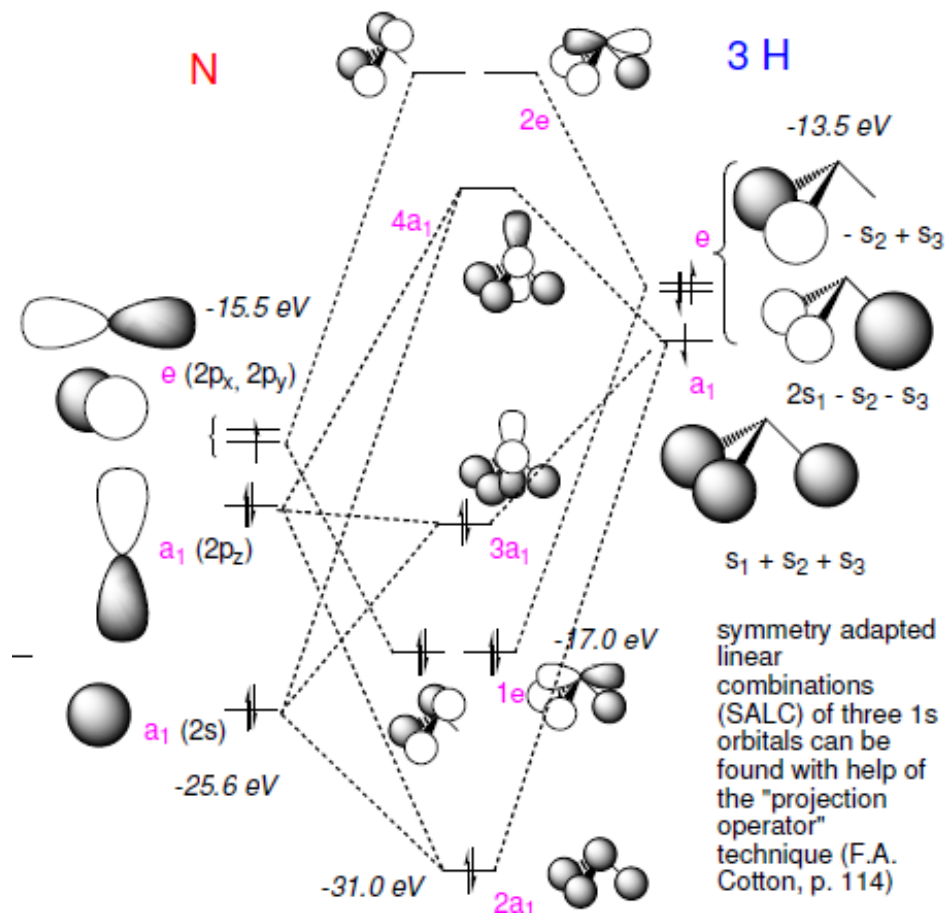
Tabuľky charakterov a orbitálová degenerácia

Príklad: Molekula NH₃ (C_{3v} symetria)

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v		
A ₁	1	1	1	z	x ² +y ² , z ²
A ₂	1	1	-1		
E	2	-1	0	(x,y)	



MO typu a₁ a a₂ sú nedegenerované;
 MO typu e sú dvojnásobne degenerované

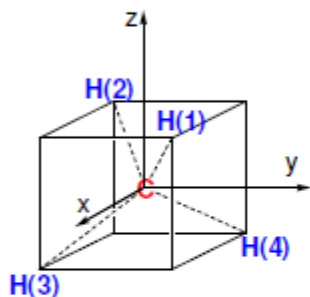


Tabuľky charakterov a orbitálová degenerácia

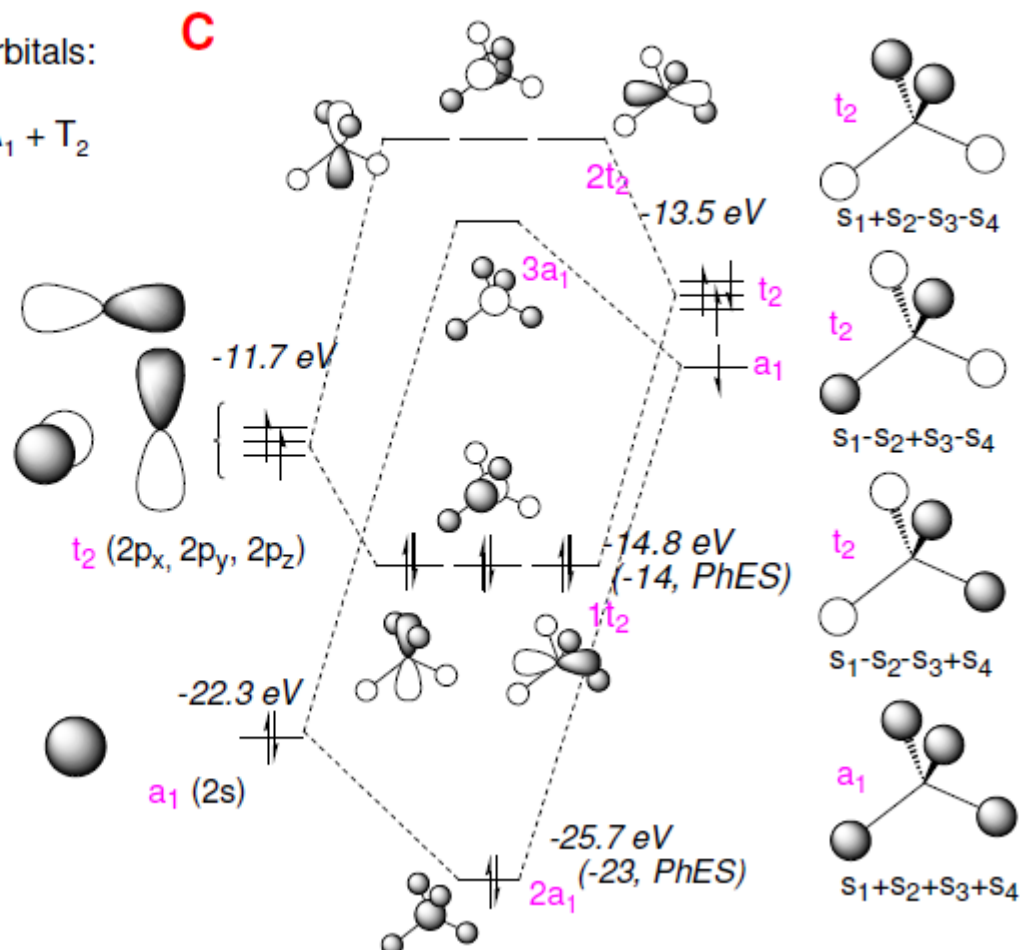
Príklad: Molekula CH₄ (T_d symetria)

The symmetry of 4H's group orbitals:

$$\Gamma_r = 4E + 1C_3 + 0C_2 + 0S_4 + 2\sigma_d = A_1 + T_2$$



T _d	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6S _d
A ₁	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T ₁	3	0	-1	1	-1
T ₂	3	0	-1	-1	1



Identicky nulové integrály a prekryv AO

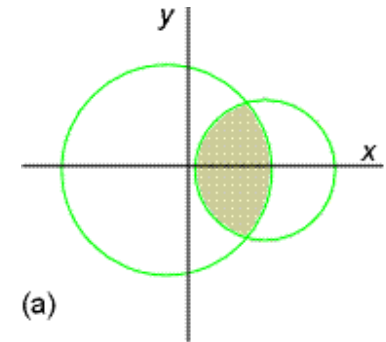
Prekryvový integrál S dvoch reálnych funkcií f_1 a f_2 :

$$S = \int f_1(\vec{r}) f_2(\vec{r}) d\tau$$

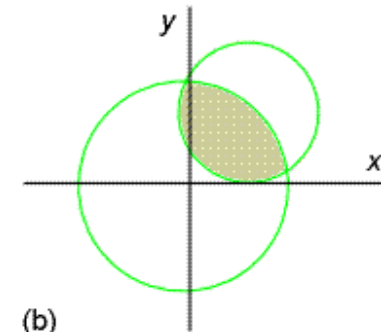
1. Hodnota S nezávisí od orientácie molekuly (invariancia).
2. Objemový element $d\tau$ je invariantný voči operáciám symetrie.



Súčin $f_1 \cdot f_2$ (integrand) musí patriť do irrep A_1 .



(a)

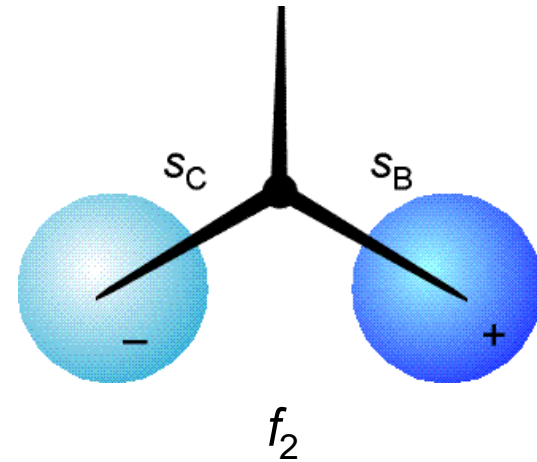


(b)

Identicky nulové integrály a prekryv AO

Príklad 1: Molekula NH_3 (C_{3v} symetria)

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



Preskúmame prekryvový integrál S funkcií f_1 a f_2 , ak:

$$f_1 = S_N$$

$$f_2 = S_B - S_C$$

Symetriu súčiny $f_1 \cdot f_2$ zistíme vynásobením charakterov všetkých tried operácií symetrie:

f_1 :	1	1	1
f_2 :	2	-1	0
$f_1 \cdot f_2$:	2	-1	0



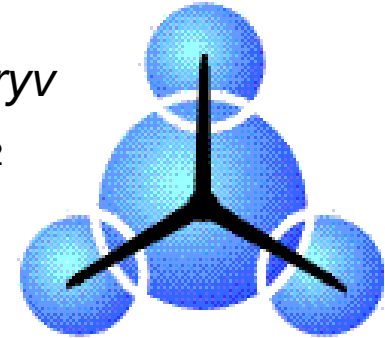
Charaktery súčiny sú charaktermi irrep E, a teda **S sa rovná nule.**

Identicky nulové integrály a prekryv AO

Príklad 2: Molekula NH_3
(C_{3v} symetria)

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

Prekryv
 f_1 a f_2



Preskúmame prekryvový integrál S funkcií f_1 a f_2 , ak:

$$f_1 = s_N$$

$$f_2 = s_A + s_B + s_C$$

Symetriu súčinu $f_1 \cdot f_2$ zistíme vynásobením charakterov všetkých tried operácií symetrie:

f_1 :	1	1	1
f_2 :	1	1	1
$f_1 \cdot f_2$:	1	1	1



Charaktery súčinu sú charaktermi irrep A_1 , a teda **S nemusí byť nulový**.

Prekryvový integrál S môže byť nenulový, len ak funkcie patria (alebo obsahujú zložky) do rovnakej ireducibilnej reprezentácie.

Symetrizované lineárne kombinácie AO (SALC)

Teória grúp umožňuje konštruovať **symetrizované lineárne kombinácie (SALC, Symmetry-Adapted Linear Combinations)** atómových orbitálov systematicky!!!

Motivácia:

1. SALC AO sú stavebnými blokmi molekulových orbitálov.
2. Redukcia počtu integrálov v procese riešenia HF a post-HF (MP2, CI, CC) rovníc (pre symetrické systémy).
3. Výberové pravidlá pre elektrónové prechody.

Postup (bez odvoduena ☹):

1. Zostrojíme tabuľku, ktorá ukazuje účinok každej operácie na každý AO .
2. Pre vytvorenie SALC vybraného typu symetrie, pre daný stĺpec:
 - a) Vynásobíme každý údaj v stĺpci charakterom operácie;
 - b) V každom stĺpci urobíme súčet (s násobkami z kroku (a));
 - c) Súčet vydělíme rádóm grupy.

Tabuľka pre NH₃

	Pôvodná báza			
	S _N	S _A	S _B	S _C
E	S _N	S _A	S _B	S _C
C ₃ ⁺	S _N	S _B	S _C	S _A
C ₃ ⁻	S _N	S _C	S _A	S _B
σ _v	S _N	S _A	S _C	S _B
σ _v '	S _N	S _B	S _A	S _C
σ _v ''	S _N	S _C	S _B	S _A

Symetrizované lineárne kombinácie AO (SALC)

Príklad: Molekula NH₃ (C_{3v} symetria)

I. SALC AO pre irrep A₁ (charaktery 1 1 1 1 1 1)

Stĺpec 1 (kroky a - c)

$$\varphi = \frac{1}{6}(s_N + s_N + \dots + s_N) = \frac{1}{6}(6s_N) = s_N$$

Stĺpce 2-4 (kroky a - c)

$$\varphi = \frac{1}{6}(s_A + s_B + s_C + s_A + s_B + s_C) = \frac{1}{3}(s_A + s_B + s_C)$$

II. SALC AO pre irrep E (charaktery 2 -1 -1 0 0 0)

Stĺpec 1 (kroky a - c)

$$\varphi = \frac{1}{6}(2s_N - s_N - s_N + 0 + 0 + 0) = 0$$

Stĺpce 2-4 (kroky a - c)

$$\frac{1}{6}(2s_A - s_B - s_C) \quad \frac{1}{6}(2s_B - s_A - s_C) \quad \frac{1}{6}(2s_C - s_B - s_A) \quad \rightarrow \quad \text{lineárne závislé funkcie}$$

	Pôvodná báza			
	s _N	s _A	s _B	s _C
E	s _N	s _A	s _B	s _C
C ₃ ⁺	s _N	s _B	s _C	s _A
C ₃ ⁻	s _N	s _C	s _A	s _B
σ _v	s _N	s _A	s _C	s _B
σ _v '	s _N	s _B	s _A	s _C
σ _v ''	s _N	s _C	s _B	s _A

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v
A ₁	1	1	1
A ₂	1	1	-1
E	2	-1	0

Symetrizované lineárne kombinácie AO (SALC)

Príklad: Molekula NH_3 (C_{3v} symetria)

I. SALC AO pre irrep A_1

$$\varphi = c_N s_N + c_1 (s_A + s_B + s_C)$$

II. SALC AO pre irrep E

$$\frac{1}{6} (2s_A - s_B - s_C)$$

$$\frac{1}{6} (2s_B - s_A - s_C)$$

$$\frac{1}{6} (2s_C - s_B - s_A)$$

Lineárna
nezávislosť



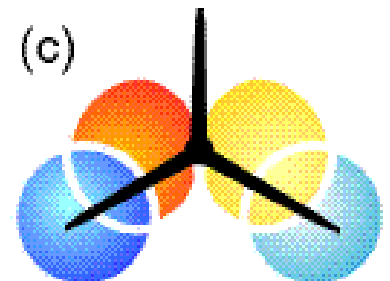
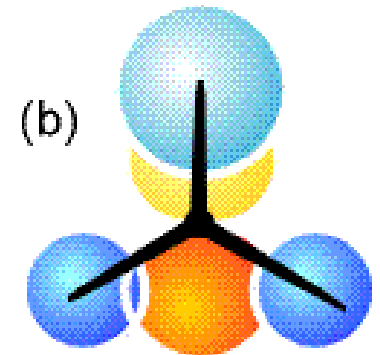
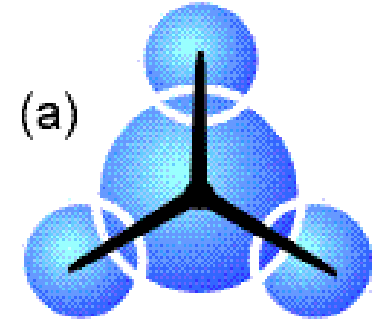
$$\frac{1}{6} (2s_A - s_B - s_C)$$

$$\frac{1}{2} (s_B - s_C)$$

Vznik väzbových orbitálov zo SALC AO
v molekule so symetriou C_{3v} :

(a) a_1 ;

(b,c) 2 zložky 2-násobne degenerovaných
orbitálov e .



Identicky nulové integrály a výberové pravidlá

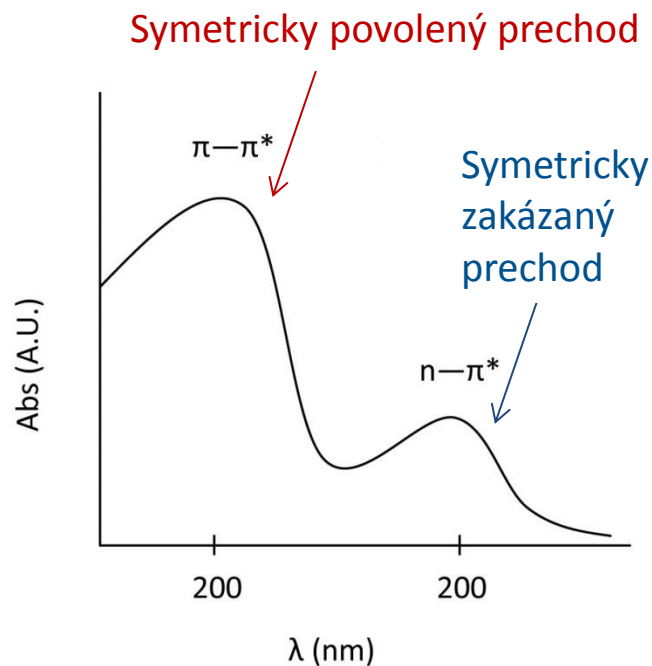
$$I = \int f_1(\vec{r}) f_2(\vec{r}) f_3(\vec{r}) d\tau$$

Súčin $f_1 \cdot f_2 \cdot f_3$ (integrand) musí patriť do irrep A_1 , inak sa rovná nule.

Intenzita spektrálnej čiary pri prechode medzi počiatočným stavom i a konečným stavom f závisí od **prechodového dipólového momentu** μ_{fi} .

Napr. pre zložku v smere z :

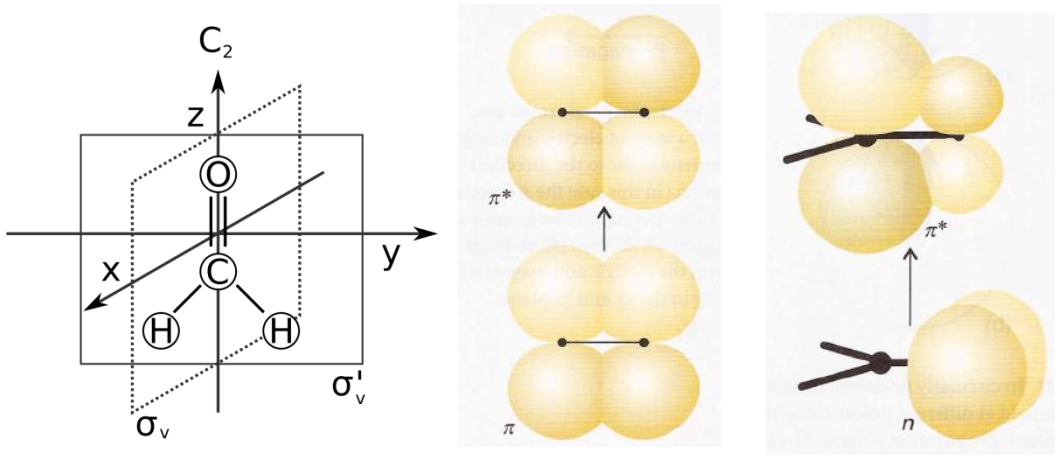
$$\mu_{z,fi} = \langle f | \mu_z | i \rangle = -e \int \psi_f^* z \psi_i d\tau$$



Absorpčné UV-vis spektrum formaldehydu

Identicky nulové integrály a výberové pravidlá

Príklad: Molekula HCHO (C_{2v} symetria)



$$\begin{array}{l} \pi^*(b_1): \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \\ n(b_2): \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \\ \hline f_1 \cdot f_2(a_2): 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \end{array}$$

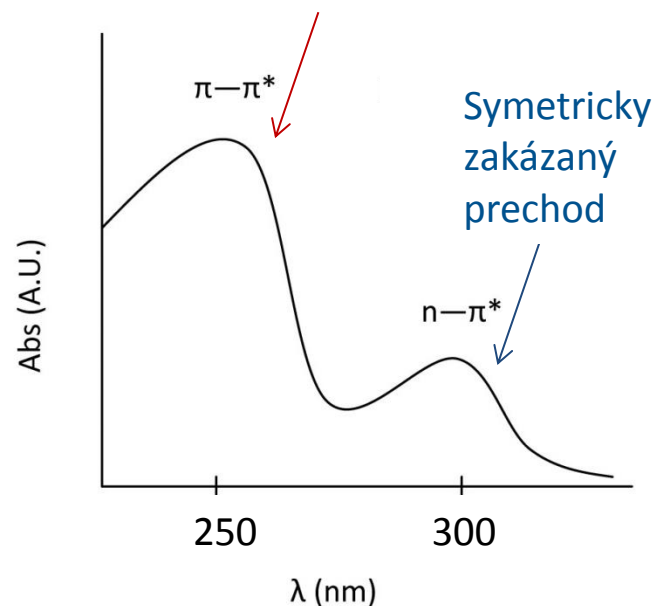
Žiadna zo zložiek (x, y, z) nepatrí do A₂, preto

$$\mu_{\alpha,fi} = \langle f | \mu_{\alpha} | i \rangle = 0 \quad \alpha = x, y, z$$



Prechod je symetricky zakázaný

Symetricky povolený prechod



Absorpčné UV-vis spektrum formaldehydu

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
A ₁	1	1	1	1	z
A ₂	1	1	-1	-1	R _z
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x