Chemia teoretyczna

Monika Musiał

Elementy teorii grup

Elementy teorii grup

Grupą G nazywamy zbiór elementów {A,B,C,...} o następujących własnościach:

- zdefiniowane jest działanie przyporządkowujące każdej parze elementów zbioru inny element zbioru, np.

$$A * B = C$$

- działanie spełnia prawo łączności:

$$A * (B * C) = (A * B) * C$$

Elementy teorii grup

- zdefiniowany jest element jednostkowy E:

$$A * E = A$$

- dla każdego elementu grupy A istnieje element odwrotny A^{-1}

$$A * A^{-1} = A^{-1} * A = E$$

Elementy teorii grup

- **Operacja symetrii** przeprowadza ciało w położenie rónoważne, nieodróżnialne od początkowego, chociaż niekoniecznie identyczne z nim.
- **Element symetrii** jest to obiekt geometryczny, taki jak linia, płaszczyzna lub punkt, względem którego dokonuje się operacji symetrii.

Elementy symetrii w cząsteczkach

- element tożsamościowy: C_1 lub E
- n-krotna oś obrotu (oś właściwa) C_n
- płaszczyzna symetrii prostopadła do osi symetrii o najwyższej krotności σ_h
- płaszczyzna symetrii, w której leży oś symetrii o najwyższej krotności σ_v
- płaszczyzna symetrii, w której leży oś symetrii o najwyższej krotności, a która dzieli na połowy kąt między osiami dwukrotnymi prostopadłymi do osi najwyższej krotności σ_d
- oś przemienna (oś niewłaściwa) S_n
- środek symetrii i

Operacje symetrii

- obrót wokół osi C_n o kąt $\frac{360^o}{n}$
- odbicie w płaszczyźnie symetrii
- działanie osią przemienną S_n: obrót o kąt $\frac{360^o}{n}$ i odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do osi
- odbicie względem centrum symetrii

Grupy punktowe symetrii

Operacje symetrii tworzą grupę:
tzw. grupę punktową symetrii

Przykłady grup punktowych
(w nawiasie rząd grupy):

- $\mathbf{C_1}$: E **(1)**
- $\mathbf{C_s}$: E, σ_h **(2)**
- $\mathbf{C_i}$: E, i **(2)**
- $\mathbf{C_n}$: $C_n, ..., C_n^n$ **(n)**
- $\mathbf{D_n}$: $C_n, ..., C_n^n, nC_2'$ **(2n)**

Grupy punktowe symetrii

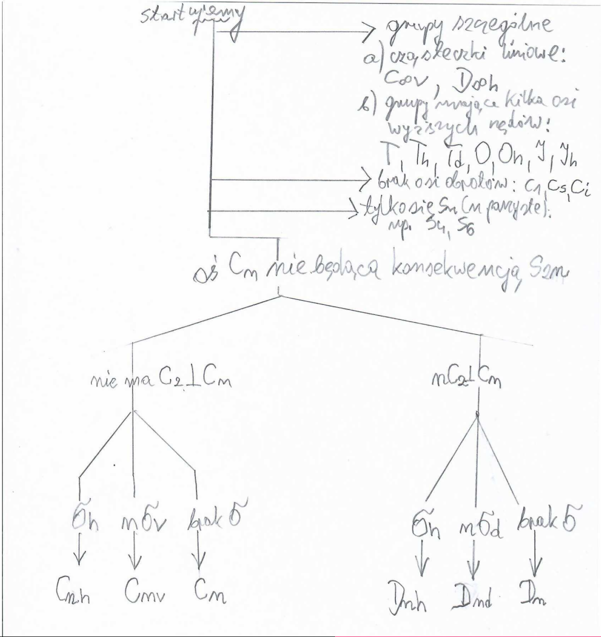
- $\mathbf{C_{nv}}$:
  $C_n, ..., C_n^n, n\sigma_v$ **(2n)**
- $\mathbf{C_{nh}}$(n-parzyste):
  $C_n, ..., C_n^n, S_n^1, S_n^3, ..., S_n^n, S_{\frac{n}{2}}^1, S_{\frac{n}{2}}^3, ..., S_{\frac{n}{2}}^{n-1}$ **(2n)**
- $\mathbf{C_{nh}}$(n-nieparzyste):
  $C_n, ..., C_n^n, S_n^1, S_n^3, ..., S_n^{2n-1}$ **(2n)**

Grupy punktowe symetrii

- **D_{nh}**(n-parzyste):
  $C_n, \ldots, C_n^n, n\sigma_v, nC_2', S_n^1, S_n^3, \ldots, S_n^n, S_{\frac{n}{2}}^1, S_{\frac{n}{2}}^3, \ldots, S_{\frac{n}{2}}^{n-1}$
  (4n)
- **D_{nh}**(n-nieparzyste):
  $C_n, \ldots, C_n^n, n\sigma_v, nC_2', S_n^1, S_n^3, \ldots, S_n^{2n-1}$ **(4n)**
- **D_{nd}**:
  $C_n, \ldots, C_n^n, n\sigma_d, nC_2', S_{2n}^1, S_{2n}^3, \ldots, S_{2n}^{2n-1}$ **(4n)**

Grupy punktowe symetrii

- $\mathbf{C_{\infty v}}$: $E, C_\infty, \infty\sigma_v$
- $\mathbf{D_{\infty h}}$: $E, C_\infty, S_\infty, \infty C_2, \sigma_h, \infty\sigma_v$, i


startujemy
grupy szczególne
a) cząsteczki liniowe:
$C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$
b) grupy mające kilka osi wyższych rzędów:
T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h
brak osi obrotów: C_1, C_s, C_i
tylko oś S_n (n parzyste): np. S_4, S_6
oś C_n nie będąca konsekwencją S_{2n}
nie ma $C_2 \perp C_n$
$nC_2 \perp C_n$
σ_h
$n\sigma_v$
brak σ
C_{nh}
C_{nv}
C_n
σ_h
$n\sigma_d$
brak σ
D_{nh}
D_{nd}
D_n

Elementy teorii grup

- osie właściwe: C_n^m - m krotne wykonanie obrotu C_n (czyli obrót o kąt $m \times 2\pi/n$).

  Ponadto $C_n^n = E$, $C_n^{n+1} = C_n$, $C_n^{n+2} = C_n^2$, etc.
  Np. $C_3^3 = E$, $C_3^4 = C_3$.

  Operacje C_n^m zapisuje się zwykle w najprostszej postaci, tzn. bierzemy m i n takie, aby ułamek (m/n) w wyrażeniu $(m/n)2\pi$ był nieprzywiedlny.
  Np. zamiast C_6^3 mamy C_2 czy też zamiast C_6^4 mamy C_3^2.

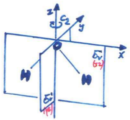
Elementy teorii grup

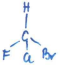
- osie niewłaściwe: S_n - n parzyste.

  $S_n^n = C_n^n = E$, $S_n^{n+1} = S_n$, $S_n^{n+2} = S_n^2$, etc.
  Ponadto dla parzystych m, $S_n^m = C_n^m$.
  Np. zbiór operacji S_6, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5, S_6^6
  można zapisać: S_6, $S_6^2 = C_6^2 = C_3$,
  $S_6^3 = S_2 = i$, $S_6^4 = C_6^4 = C_3^2$, S_6^5, $S_6^6 = C_6^6 = E$.

- osie niewłaściwe: S_n - n nieparzyste.

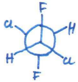
  $S_n^n = S_1 = \sigma_h$



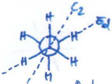


C_1

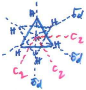
C_s.

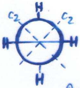


C_i

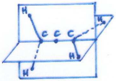


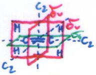
D_{3d}





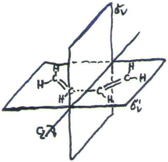
D_{2d}





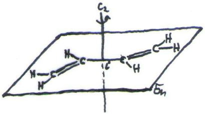
D_{2h}

Grupy punktowe symetrii



$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$

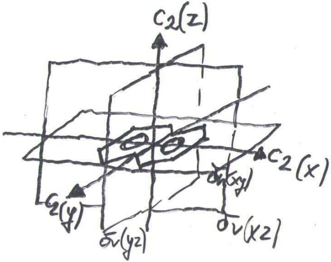
cis- butadien



$C_{2h} = \{E, C_2, i, \sigma_h\}$

trans - butadien

Grupy punktowe symetrii



Grupy punktowe symetrii

- $\mathbf{C_{\infty v}}$: LiH, OH, HF, NaH, HCl, LiC, CN, CO, NO, LiF, BF, CF, MgO, MgOH, LiK, NaK, CuO, NCO, OCS, SCN, etc.
- $\mathbf{D_{\infty h}}$: H_2, Li_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Mg_2, Si_2, Cl_2, BeH_2, CO_2, etc.
- $\mathbf{C_{2v}}$: BH_2, CH_2 , NH_2, H_2O, SiH_2, H_2S, H_2CO, NO_2, O_3, CF_2, SO_2, CCl_2, $SiCl_2$, etc.
- $\mathbf{C_{3v}}$: NH_3, SiH_3, PH_3, CF_3, NF_3, PF_3, CCl_3, etc.

Elementy teorii grup

Każdą z operacji symetrii (E, σ, i C_n, S_n) można opisać za pomocą macierzy.

- *Tożsamość* (rozważmy punkt o współrzędnych x, y, z)

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

  czyli operację tożsamościową opisuje macierz jednostkowa.

Elementy teorii grup

- *Odbicia* (rozważmy jedną z płaszczyzn współrzędnych układu kartezjańskiego, tj. xy, yz, xz; odbicie dowolnego punktu w tej płaszczyźnie będzie związane ze zmianą znaku współrzędnej prostopadłej do tej płaszczyzny)

$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ \bar{z} \end{bmatrix}$$

$$\sigma(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix}$$

$$\sigma(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Elementy teorii grup

- *Inwersja*

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{bmatrix}$$

czyli żeby zmienić znak wszystkich współrzędnych ale nie zmienić ich kolejności posłużymy się macierzą jednostkową pomnożoną przez -1.

Elementy teorii grup

- *Obroty właściwe* (rozważmy obrót właściwy wokół osi z o kąt ϕ w kierunku ruchu wskazówek zegara)

$$\begin{bmatrix} cos\phi & sin\phi & 0 \\ -sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Elementy teorii grup

- *Obroty niewłaściwe* (rozważmy obrót niewłaściwy wokół osi z o kąt ϕ w kierunku ruchu wskazówek zegara)

$$\begin{bmatrix} cos\phi & sin\phi & 0 \\ -sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Elementy teorii grup

Pojęcie klasy

Klasa to pełny zbiór elementów sprzężonych każdy z każdym. Aby wskazać, które elementy należą do tej samej klasy trzeba zbadać je pod działaniem transformacji podobieństwa.

$$B = X^{-1}AX \qquad (*)$$

czyli dwa elementy grupy A i B nazywane są elementami wzajemnie sprzężonymi jeżeli istnieje element X spełniający związek (*) (tj. B otrzymuje się w wyniku przekształcenia podobieństwa elementu A elementem X).

Elementy teorii grup

Reprezentacja grupy jest to zbiór macierzy przyporządkowanych poszczególnym elementom grupy w taki sposób, by iloczynowi każdych dwóch elementów grupy odpowiadał iloczyn przyporządkowanych im macierzy.

Podział reprezentacji

- przywiedlne (redukowalne)
- nieprzywiedlne (nieredukowalne)

Elementy teorii grup

Centralną wielkością w teorii reprezentacji grup jest **charakter**. Każdy element grupy związany jest z macierzą. Charakter reprezentacji jest śladem czyli sumą elementów diagonalnych tej macierzy.

Reguły dotyczące reprezentacji nieprzywiedlnych i ich charakterów

1. Suma kwadratów wymiarów nieprzywiedlnych reprezentacji grupy równa się rzędowi tej grupy:

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \ldots = h$$

Elementy teorii grup

2. Suma kwadratów charakterów dowolnej reprezentacji nieprzywiedlnej równa się h:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

3. Wektory o składowych równych charakterom dwóch różnych reprezentacji nieprzywiedlnych są ortogonalne:

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0 \quad gdy\ \ i \neq j$$

Elementy teorii grup

4. Charaktery macierzy reprezentacji (przywiedlnej lub nieprzywiedlnej) elementów należących do tej samej klasy są równe.
5. Liczba reprezentacji nieprzywiedlnych danej grupy równa się liczbie klas występujących w tej grupie.

Elementy teorii grup

Wyznaczanie krotności występowania danej reprezentacji nieprzywiedlnej

$$n_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi_i(R)\chi(R)$$

n_i – liczba wskazująca ile razy i-ta reprezentacja nieprzywiedlna występuje w reprezentacji przywiedlnej

h – rząd grupy

R – element grupy

$\chi(R)$ – charakter R w reprezentacji przywiedlnej

$\chi_i(R)$ – charakter R w reprezentacji nieprzywiedlnej

Elementy teorii grup

Wyznaczanie krotności występowania danej reprezentacji nieprzywiedlnej

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_{Q} N \chi_i(R) \chi(R)$$

Q – klasa grupy
N – liczba elementów w klasie Q

Elementy teorii grup

Notacja dla reprezentacji nieprzywiedlnych

Symbole Mullikena

1. Reprezentacje jednowymiarowe: A lub B
   Reprezentacje dwuwymiarowe: E
   Reprezentacje trójwymiarowe: T
2. A jest zarezerwowane dla reprezentacji symetrycznych ze względu na obroty wokół osi głównej, B zaś dla operacji antysymetrycznych. Charakter operacji symetrycznych jest więc $+1$ a dla antysymetrycznych -1.

Elementy teorii grup

3. Indeksy g i u dodaje się do A lub B wtedy, gdy reprezentacja jest parzysta (g) lub nieparzysta (u) ze względu na operację inwersji.
4. Znak ($'$) lub ($''$) dodany do symbolu reprezentacji informuje czy jest ona symetryczna czy antysymetryczna ze względu na odbicie w horyzontalnej płaszczyźnie zwierciadlanego odbicia.

Elementy teorii grup

5. Indeksy 1 lub 2 dodawane są wtedy gdy reprezentacja jest symetryczna (1) lub antysymetryczna (2) względem osi C_2 prostopadłej do osi głównej albo jeśli nie ma osi C_2 to względem pionowej (wertykalnej) płaszczyzny zwierciadlanej.

Elementy teorii grup

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Elementy teorii grup

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

Elementy teorii grup

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

Iloczyn prosty reprezentacji

Charaktery będące iloczynem prostym reprezentacji Γ_1 i Γ_2 są iloczynami charakterów tych reprezentacji.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
$A_1 \times A_2$	1	1	-1	-1	A_2
$A_2 \times B_2$	1	-1	1	-1	B_1

Elementy teorii grup

Rozkład reprezentacji przywiedlnej na nieprzywiedlne
Baza reprezentacji przywiedlnej: orbitale 1s
Cząsteczka wody

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1
Γ_{1s}	3	1	3	1

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}(3+1+3+1) = 2$$
$$n_{A_2} = \frac{1}{4}(3+1-3-1) = 0$$
$$n_{B_1} = \frac{1}{4}(3-1+3-1) = 1$$
$$n_{B_2} = \frac{1}{4}(3-1-3+1) = 0$$
$$\Gamma_{1s} = 2A_1 \oplus B_1$$