

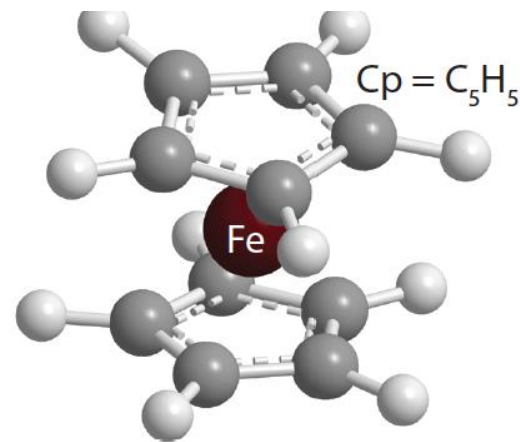
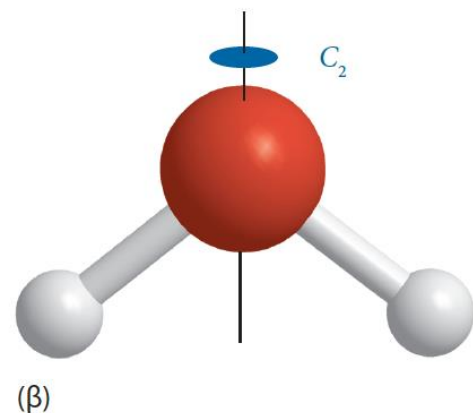
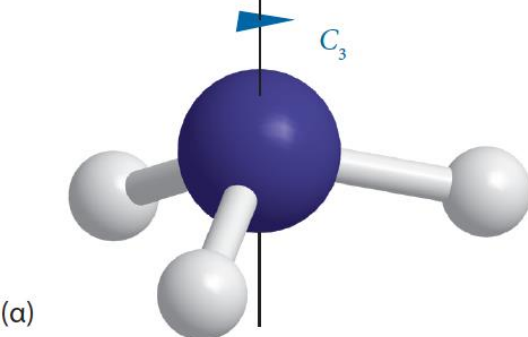
ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι (ΧΗΜ-048)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

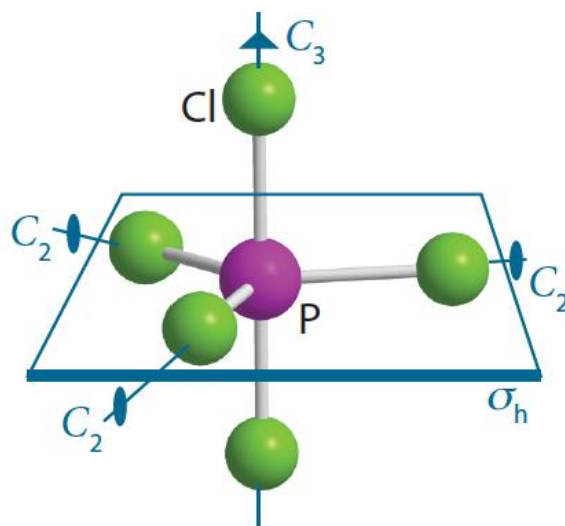
5. Θεωρία Ομάδων Μοριακή συμμετρία



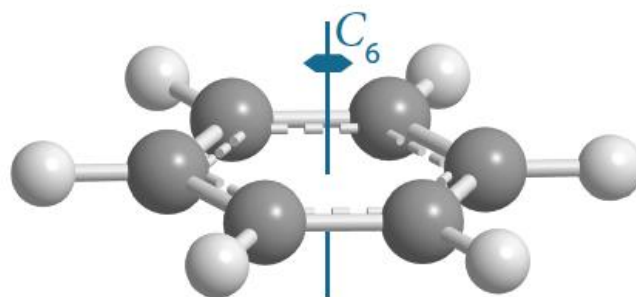
Συμμετρίες στη Χημεία



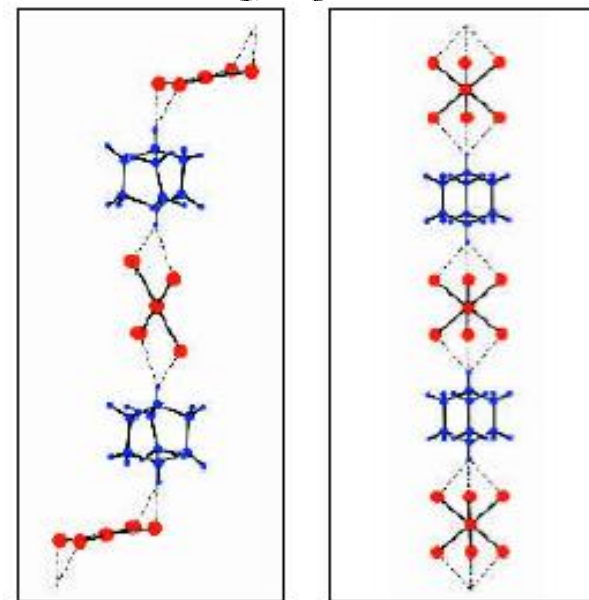
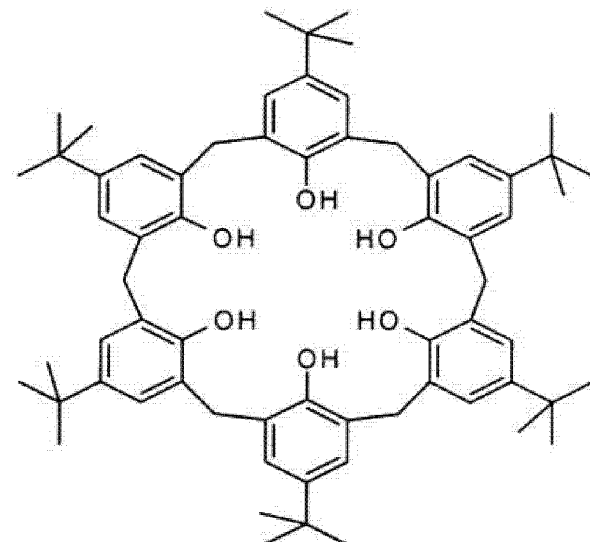
Εικ. 22 Φεροκένιο, $\text{Fe}(\text{Cp})_2$



Εικ. 10 Πενταχλωριούχος φώσφορος, PCl_5 (D_{3h})



Εικ. 2 Βενζόλιο, C_6H_6



Μοριακή Συμμετρία – Θεωρία Ομάδων

I. Βασικά στοιχεία θεωρίας ομάδων

- Ομάδα, Πράξεις, Μετασχηματισμοί, Τάξη, Βαθμός

II. Ομάδες Συμμετρίας Σημείου (Point Groups)

- Πράξεις μοριακής συμμετρίας
- Ομάδες συμμετρίας σημείου
- Πράξεις συμμετρίας, Πίνακες πράξεων
- Πίνακες χαρακτήρων

III. Φασματοσκοπία

- Συμμετρία μοριακών δονήσεων (κανόνες επιλογής, συμμετρία και γεωμετρική απεικόνιση κανονικών τρόπων δόνησης)

Μ. Π. Σιγάλας, Ν. Δ. Χαριστός, Λ. Δ. Αντώνογλου,
'Μοριακή Συμμετρία και Θεωρία Ομάδων,
Θεωρία και Εφαρμογές' (ΣΕΑΒ 2016).

<https://www.openbook.gr/moriaki-symmetria-kai-theoria-omadwn/>

Βιβλιογραφία για μελέτη

ΑτΦΧ_Κεφ.10, 11Δ, 11Ε

ΑτΦΧ-2014_Κεφ.11, 12.14, 12.15, 12.16

ΑτΦΧ2_Κεφ.17, 18.14, 18.15^α

ΗΒ_Κεφ. 1, Κεφ. 3

ΜΚΤ_Κεφ.7



Θεωρία ομάδων

Ομάδα είναι μία συλλογή διαφορετικών στοιχείων (π.χ. πράξεων συμμετρίας) που ακολουθούν τους παρακάτω **κανόνες** σε σχέση με μία πράξη «*»

1. Ένα μέλος είναι η πράξη της ταυτότητας E ($E*A = A*E = A$) – Ουδέτερο στοιχείο
2. Το “γινόμενο” δύο μελών αποτελεί επίσης μέλος της ομάδας - Κλειστότητα
3. Η πράξη του “πολλαπλασιασμού” είναι προσεταιριστική $A*(B*Γ) = (A*B)*Γ$
ΠΡΟΣΟΧΗ!! Γενικά : $A*B \neq B*A$ - Αντιμεταθετική
4. Για κάθε μέλος (Z) της ομάδας υπάρχει αντίστροφο στοιχείο (Z^{-1}) έτσι ώστε
$$Z * Z^{-1} = Z^{-1} * Z = E$$

Παράδειγμα αριθμητικής ομάδας: $\{1, -1, i, -i\}$, Πράξη: πολλαπλασιασμός

Καταρτίζουμε πίνακα πολλαπλασιασμού:

Τα αποτελέσματα όλων των γινομένων τύπου $A \times B$, $B \times A$ είναι στοιχεία (αριθμοί) που ανήκουν στην ομάδα.

Γενίκευση: $\{ \exp(2\pi ki/n), \dots \}$, για $k = 1$ ως n , και $n = 1, 2, 3, \dots$

	1	-1	i	-i
1	1	-1	i	-i
-1	-1	1	-i	i
i	i	-i	-1	1
-i	-i	i	1	-1



Θεωρία ομάδων

	B	C	T	A	G	J
B	B	C	T	A	G	J
C	C	B	J	G	A	T
T	T	G	B	J	C	A
A	A	J	G	B	T	C
G	G	T	A	C	J	B
J	J	A	C	T	B	G

HB_Κεφ. 1

Γενικευμένο παράδειγμα ομάδας.

Τα στοιχεία B, C, T, A, G, J ικανοποιούν τα κριτήρια της ομάδας και τον πίνακα πολλαπλασιασμού

- Το στοιχείο της ταυτότητας (ουδέτερο στοιχείο) είναι το B
- Υπάρχει αντίστροφο $\forall$ στοιχείο,
π.χ. Για το J είναι το G διότι : $J * G = G * J = B$
- Όλα τα γινόμενα των στοιχείων αποτελούν στοιχεία της ομάδας
- Ισχύει η προσεταιριστική ιδιότητα,
 $C * (T * G) = C * C = B$ και $(C * T) * G = J * G = B$ άρα $C * (T * G) = (C * T) * G$

Βαθμός, h (order) μιας ομάδας είναι ο αριθμός των πράξεων συμμετρίας ($h = 6$)

Υποομάδα $\{B, C\}$ $h=2$
ένα υποσύνολο των πράξεων μιας ομάδας που αποτελούν μικρότερη ομάδα

	B	C	T	A	G	J
B	B	C	T	A	G	J
C	C	B	J	G	A	T
T	T	G	B	J	C	A
A	A	J	G	B	T	C
G	G	T	A	C	J	B
J	J	A	C	T	B	G

$\{B, G, J\}$ $h=3$

	B	C	T	A	G	J
B	B	C	T	A	G	J
C	C	B	J	G	A	T
T	T	G	B	J	C	A
A	A	J	G	B	T	C
G	G	T	A	C	J	B
J	J	A	C	T	B	G



	B	G	J	C	T	A
B	B	G	J	C	T	A
G	G	B	J	T	A	C
J	J	B	G	A	C	T
C	C	A	T	B	J	G
T	T	C	A	G	B	J
A	A	T	C	J	G	B

ΠΡΟΣΟΧΗ: Ο βαθμός μιας τυχόν υποομάδας είναι πάντοτε ακέραιος διαιρέτης του βαθμού της κύριας ομάδας π.χ. $6 = 1 * 2 * 3$ δηλ 1 ή 2 ή 3



Θεωρία ομάδων

- Μετασχηματισμός Ομοιότητας (Similarity Transformation) ορίζεται ως το γινόμενο τριών πράξεων ως εξής :

$$Z^{-1} * X * Z = Y$$

- Οι πράξεις X και Y που συνδέονται με μετασχηματισμό ομοιότητας ονομάζονται **συζυγείς πράξεις** (conjugate operations) .
- Ένα σύνολο συζυγών πράξεων μιας ομάδας αποτελεί μία **τάξη** (class)

	B	C	T	A	G	J
B	B	C	T	A	G	J
C	C	B	J	G	A	T
T	T	G	B	J	C	A
A	A	J	G	B	T	C
G	G	T	A	C	J	B
J	J	A	C	T	B	G

$$J^{-1} * C * J = G * (C * J) = G * T = A$$

$$J^{-1} * T * J = G * (T * J) = G * A = C$$

$$J^{-1} * A * J = G * (A * J) = G * C = T$$

Επομένως τα A, C, T ανήκουν στην ίδια τάξη (class)

Οι όροι **order** και **class** μεταφέρονται στην ελληνική είτε ως **βαθμός** και **τάξη** (στις ανά χείρας σημειώσεις) είτε ως **τάξη** και **κλάση** (στο βιβλίο του μαθήματος).



Ομάδες συμμετρίας σημείου στη Χημεία

Με βάση τη δομή τους στο χώρο (σχήμα) τα **μόρια** κατατάσσονται σε διάφορους **τύπους συμμετρίας** (π.χ. τετράεδρο, οκτάεδρο, τριγωνική διπυραμίδα, γραμμικό, τετραγωνικό κλπ).

Οι **πράξεις συμμετρίας** σε διαφορετικά μόρια τα οποία όμως χαρακτηρίζονται από τον ίδιο τύπο συμμετρίας (π.χ. βενζόλιο και εξαχλωρο-βενζόλιο ή μεθάνιο και τετραχλωράνθρακας) είναι ίδιες.

Οι πράξεις που αντιστοιχούν σε δεδομένο γεωμετρικό τύπο συμμετρίας αποτελούν ένα κλειστό σύνολο τελεστών και συνιστούν μια μαθηματική **ΟΜΑΔΑ**.

Με βάση τον τύπο συμμετρίας είναι εφικτή η συστηματική περιγραφή των ιδιοτήτων συμμετρίας των μορίων και η κατάταξη τους σε **ομάδα συμμετρίας σημείου** (point group).

Ο συμβολισμός ακολουθεί το σύστημα **Schoenflies**.

Ο όρος ομάδα συμμετρίας σημείου προκύπτει διότι όλα τα στοιχεία συμμετρίας μιας ομάδας διέρχονται από τουλάχιστον ένα **σημείο**. Κατά την περιγραφή των ιδιοτήτων συμμετρίας κρυσταλλικών δομών (κρυσταλλογραφία) ακολουθείται το σύστημα των ομάδων συμμετρίας χώρου (**space groups**).



Στοιχεία συμμετρίας, Πράξεις συμμετρίας

Ατομική - Μοριακή συμμετρία → Πρόβλεψη ιδιοτήτων ατόμων και μορίων
Κανόνες επιλογής φασματικών μεταβάσεων
Μοριακά τροχιακά (LCAO)

Στοιχεία Συμμετρίας

Γεωμετρικά στοιχεία (σημείο, άξονας, επίπεδο συμμετρίας) με βάση τα οποία πραγματοποιούνται πράξεις συμμετρίας.

Πράξεις Συμμετρίας

Κινήσεις του μορίου, με βάση κατάλληλα στοιχεία συμμετρίας, κατά τις οποίες η τελική γεωμετρία του μορίου είναι **ισοδύναμη** με (μη διακριτή ως προς) την αρχική.

TABLE 27.1 SYMMETRY ELEMENTS AND THEIR CORRESPONDING OPERATIONS

Symmetry Elements		Symmetry Operations	
E	Identity	$\hat{E}$	leave molecule unchanged
C_n	n -Fold rotation axis	$\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^n$	rotate about axis by $360^\circ/n$ 1, 2, ..., n times (indicated by superscript)
σ	Mirror plane	$\hat{\sigma}$	reflect through the mirror plane
i	Inversion center	$\hat{i}$	$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$
S_n	n -Fold rotation-reflection axis	$\hat{S}_n$	rotate about axis by $360^\circ/n$, and reflect through a plane perpendicular to the axis.

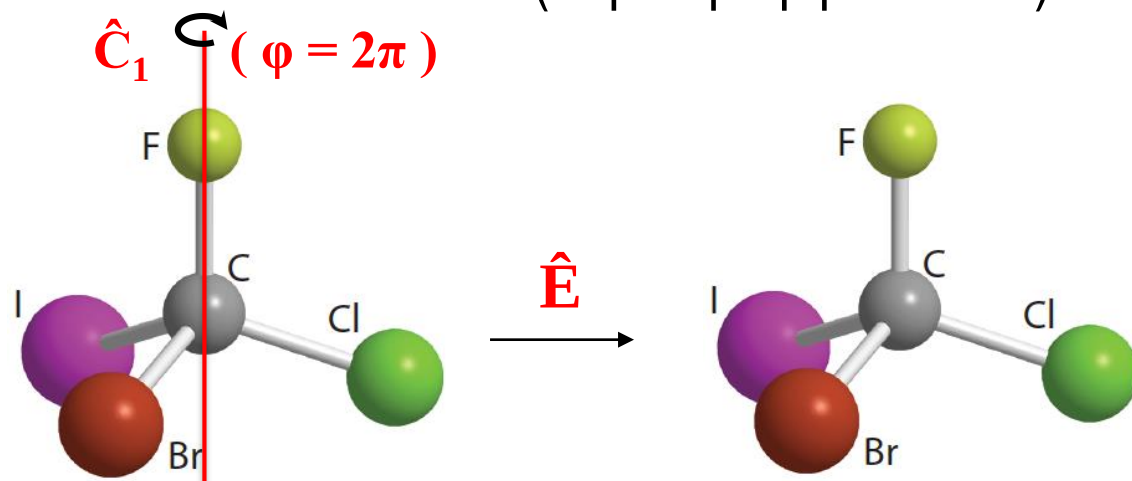
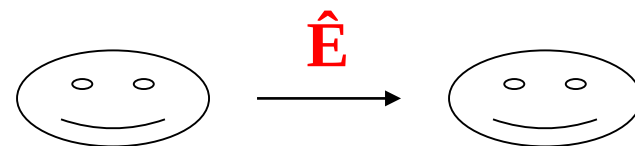
Πράξεις Συμμετρίας

<u>Πράξη Συμμετρίας</u>	<u>Στοιχείο Συμμετρίας</u>	<u>Σύμβολο</u>
1. Ταυτότητα		E
2. Κανονική Περιστροφή n-Τάξης	Άξονας περιστροφής n-Τάξης ($\varphi = 2\pi/n$)	C_n
3. Κατοπτρική Ανάκλαση ως προς Επίπεδο	ΚΑΤΑΚΟΡΥΦΟ επίπεδο ΟΡΙΖΟΝΤΙΟ επίπεδο ΔΙΕΔΡΙΚΟ επίπεδο	$\sigma_v \ni C_n$ $\sigma_h \perp C_n$ $\sigma_d \ni C_n$
4. Αναστροφή	Κέντρο Συμμετρίας	i
5. Μη Κανονική Περιστροφή n-Τάξης (Στροφο-κατοπτρισμός)	Μη Κανονικός Άξονας Περιστροφής n-Τάξης ($\varphi = 2\pi/n$) = Α) Άξονας περιστροφής n-Τάξης Β) Ανάκλαση ως προς κάθετο επίπεδο	S_n



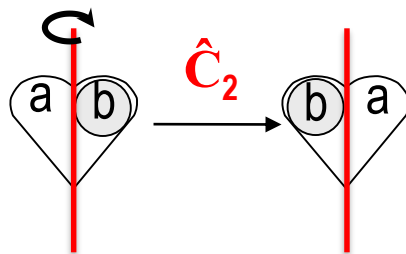
Πράξεις Συμμετρίας

1. Ταυτότητα $\hat{E}$ ή $\hat{C}_1$: καμία πράξη
(περιστροφή κατά 2π)



Εικ. 1 CBrClFI

2. Περιστροφή τάξης n , $\hat{C}_n$: περιστροφή ως προς άξονα κατά γωνία $2\pi/n$

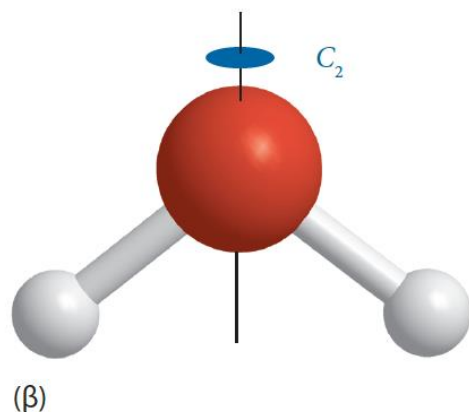
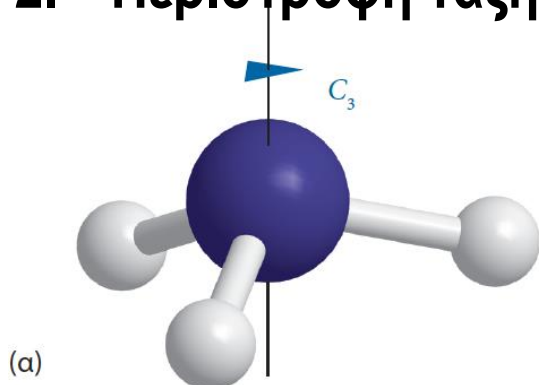


η γωνία περιστροφής είναι $180^\circ = 2\pi/2$ άρα $n = 2$

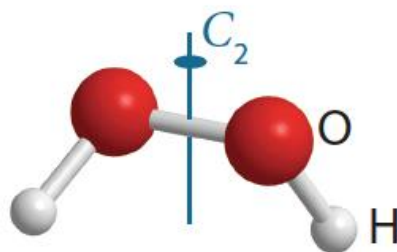


Πράξεις Συμμετρίας

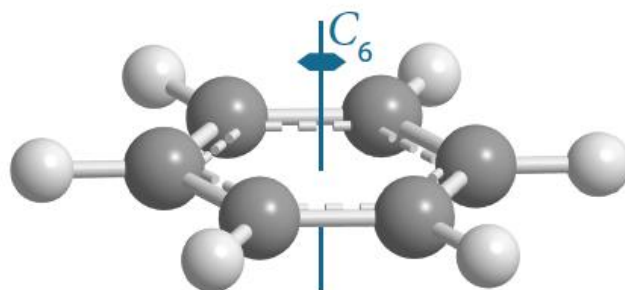
2. Περιστροφή τάξης n, $\hat{C}_n$: περιστροφή ως προς άξονα κατά γωνία $2\pi/n$



Σχ. 11.2 (α) Ένα μόριο NH_3 έχει έναν άξονα τρίτης τάξης (C_3) και (β) ένα μόριο H_2O έχει έναν άξονα δεύτερης τάξης (C_2). Και τα δύο μόρια έχουν και άλλα στοιχεία συμμετρίας.



Εικ. 5 Υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2



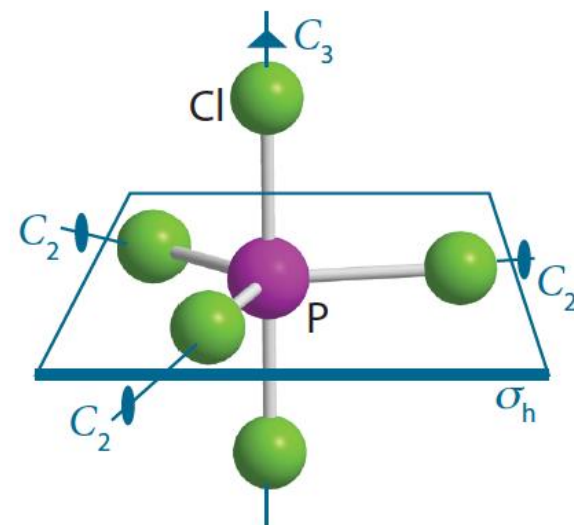
Εικ. 2 Βενζόλιο, C_6H_6

$$\hat{C}_n * \hat{C}_n = \hat{C}_n^2 \quad (\varphi = 2 * 2\pi/n)$$

$$\hat{C}_4 * \hat{C}_4 = \hat{C}_4^2 = \hat{C}_2 \quad (\varphi = 2 * \pi/2)$$

$$\hat{C}_4 * \hat{C}_4 * \hat{C}_4 = \hat{C}_4^3 = \hat{C}_4^{-1} \quad (\varphi = 3\pi/2)$$

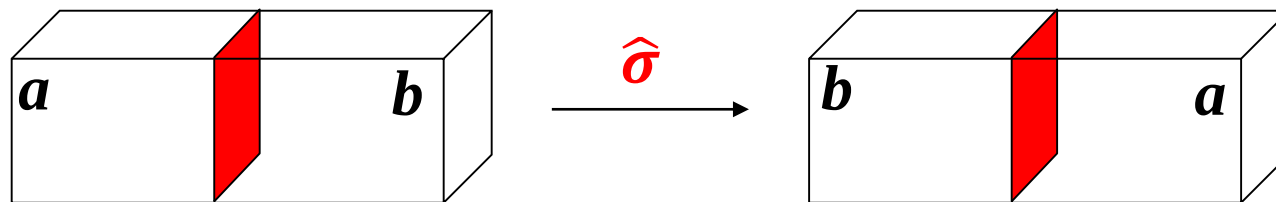
$$\hat{C}_4^4 = \hat{E}$$



Εικ. 10 Πενταχλωριούχος φώσφορος, PCl_5 (D_{3h})

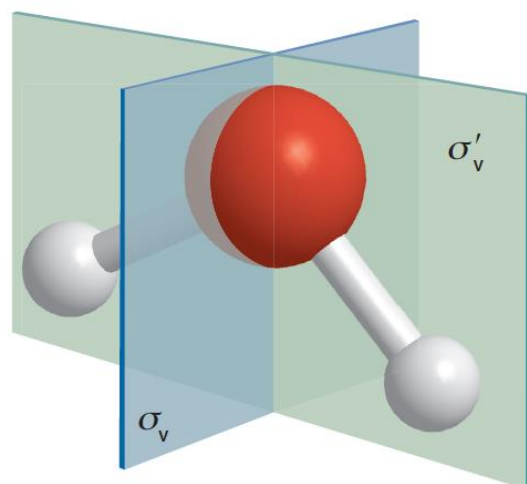
Πράξεις Συμμετρίας

3. Ανάκλαση ως προς επίπεδο $\hat{\sigma}$:

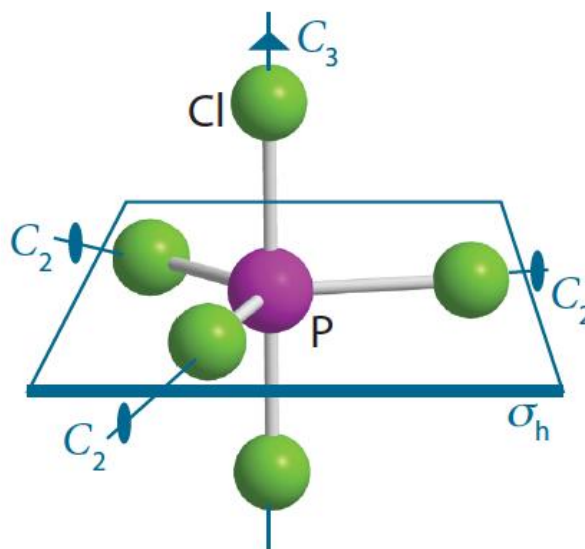


$$\hat{\sigma}^* \hat{\sigma} = \hat{E}$$

$$\sigma_v \ni C_n$$



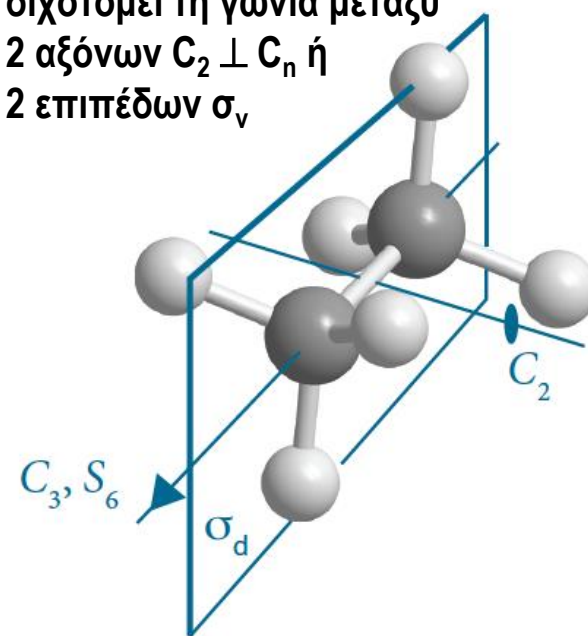
$$\sigma_h \perp C_n \text{ (n: max)}$$



Εικ. 10 Πενταχλωριούχος
φώσφορος, PCl_5 (D_{3h})

$$\sigma_d \ni C_n \text{ και}$$

διχοτομεί τη γωνία μεταξύ
2 αξόνων $C_2 \perp C_n$ ή
2 επιπέδων σ_v

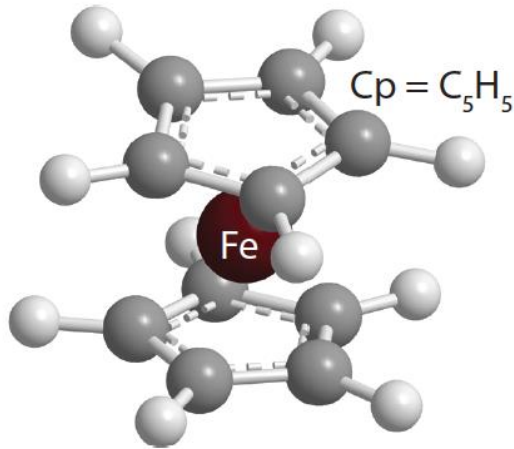


Εικ. 13 Αιθάνιο, C_2H_6 (D_{3d})

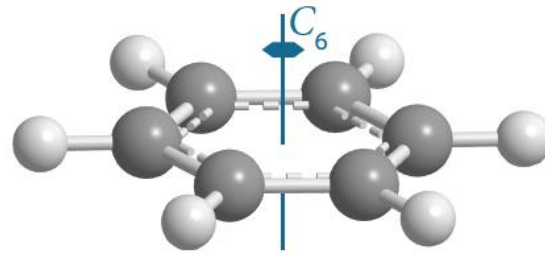
Σχ. 11.3 Ένα μόριο H_2O έχει δύο κατοπτρικά επίπεδα. Είναι και τα δύο κατακόρυφα (περιέχουν δηλαδή τον κύριο άξονα), και για το λόγο αυτό συμβολίζονται σ_v και σ'_v .

Πράξεις Συμμετρίας

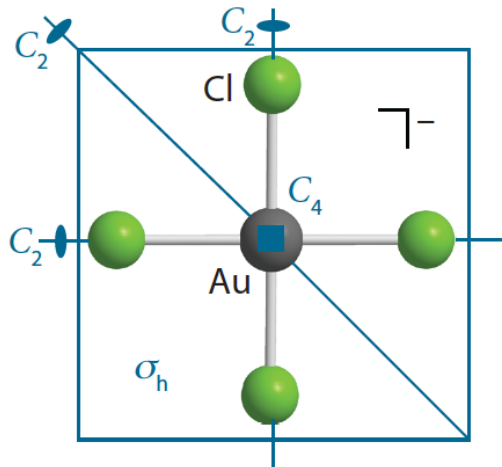
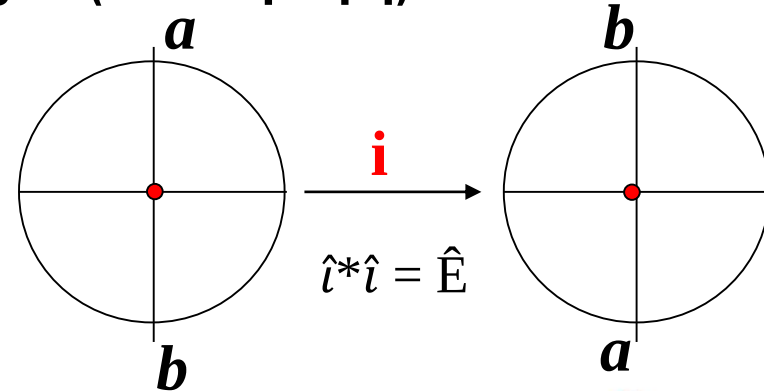
4. Ανάκλαση ως προς κέντρο συμμετρίας i (Αναστροφή) :



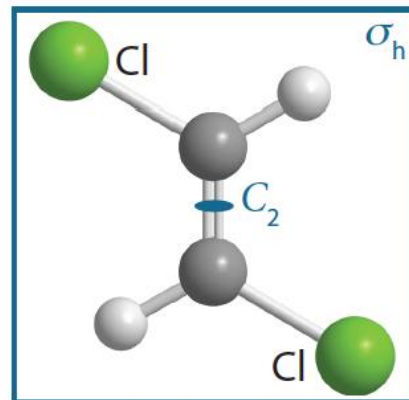
Εικ. 22 Φεροκένιο, $\text{Fe}(\text{Cp})_2$



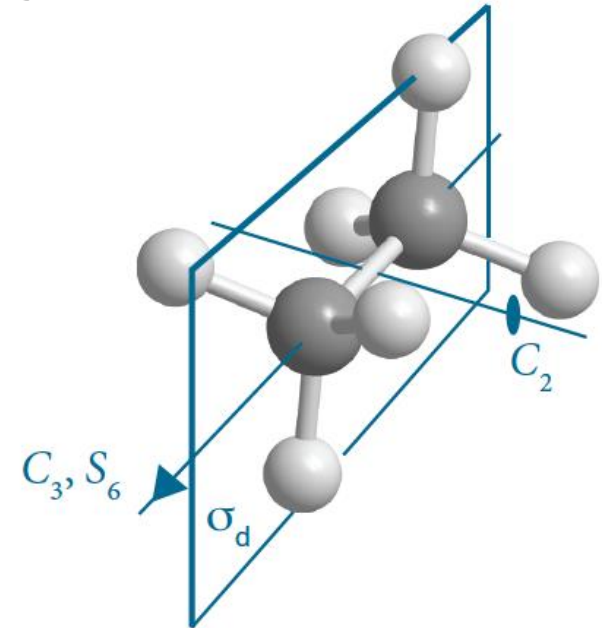
Εικ. 2 Βενζόλιο, C_6H_6



Εικ. 11 Ιόν του τετραχλωριούχου χρυσού (III), $[\text{AuCl}_4]^-$, (D_{4h})



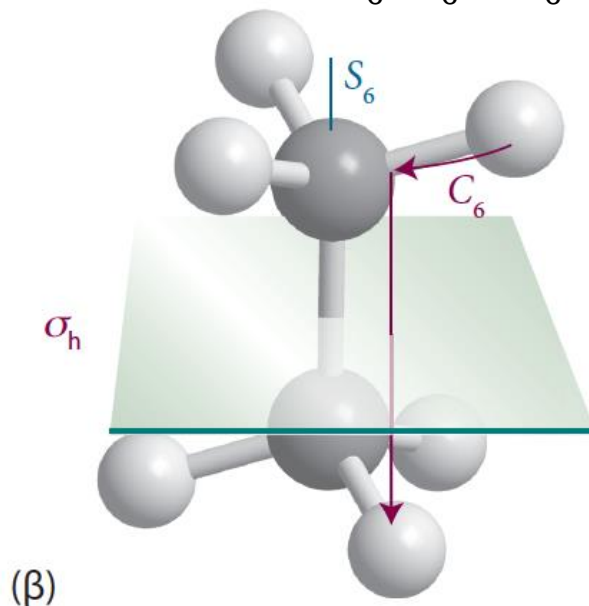
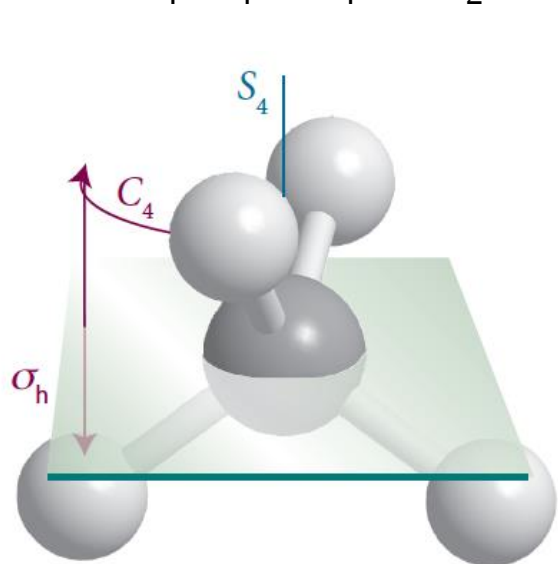
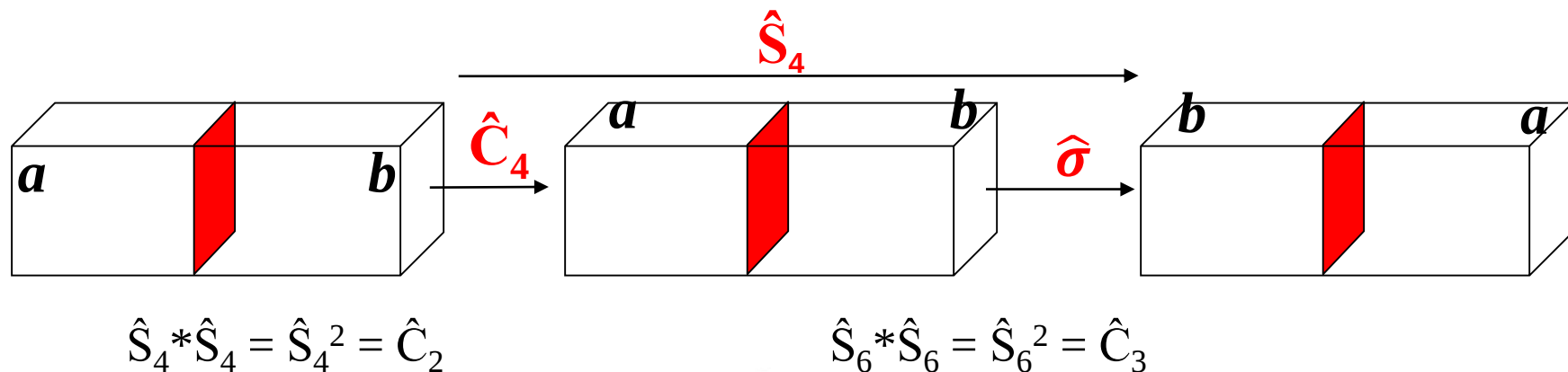
Εικ. 6 *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$
PETER ATKINS – JULIO DE PAULA, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2014



Εικ. 13 Αιθάνιο, C_2H_6 (D_{3d})

Πράξεις Συμμετρίας

5. $\hat{S}_n$: Περιστροφή C_n που ακολουθείται από ανάκλαση ως προς επίπεδο σ κάθετο στον άξονα περιστροφής



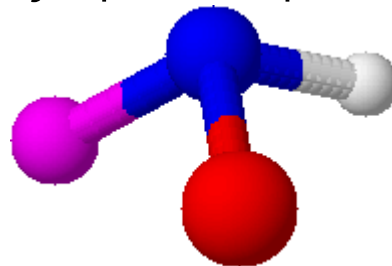
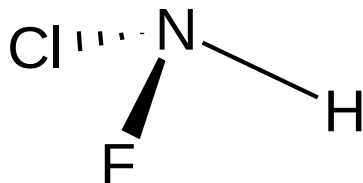
Σχ. 11.6 (α) Ένα μόριο CH_4 έχει μη κανονικό άξονα συμμετρίας τέταρτης τάξης (S_4): το μόριο διατηρεί την ίδια μορφή ύστερα από μια περιστροφή κατά 90° ακολουθούμενη από μια ανάκλαση ως προς το οριζόντιο επίπεδο, αλλά καμία από τις δύο αυτές πράξεις δεν είναι από μόνη της πράξη συμμετρίας. (β) Το αιθάνιο στη διαβαθμισμένη του διαμόρφωση έχει έναν άξονα S_6 που αποτελείται από μια στροφή κατά 60° ακολουθούμενη από μια ανάκλαση.

Ομάδες συμμετρίας σημείου

Σύστημα Schoenflies

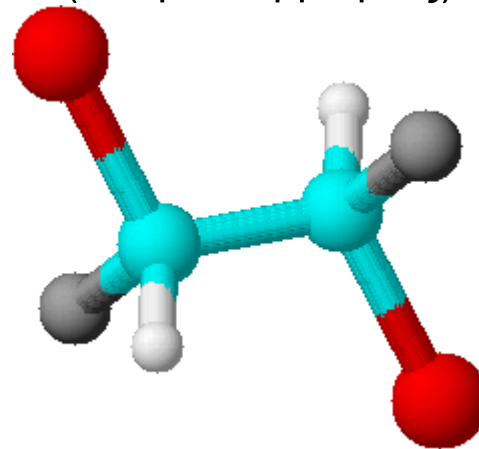
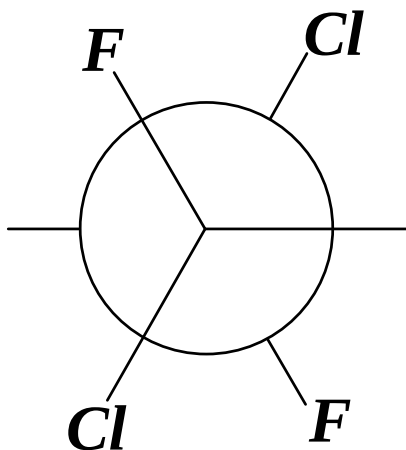
C_1 : Ανήκουν μόρια με μόνη πράξη συμμετρίας την ταυτότητα **E**

$h=1$



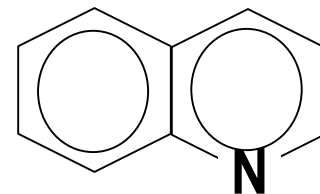
C_i : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας **E** και **i** (κέντρο συμμετρίας)

$h=2$



C_s : Ανήκουν (επίπεδα) μόρια με πράξεις συμμετρίας **E** και επίπεδο συμμετρίας **σ**

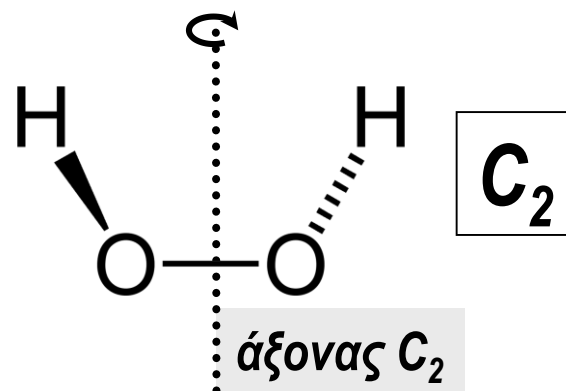
$h=2$



Ομάδες συμμετρίας σημείου

C_n : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας **E** και **C_n** (άξονας συμμετρίας)

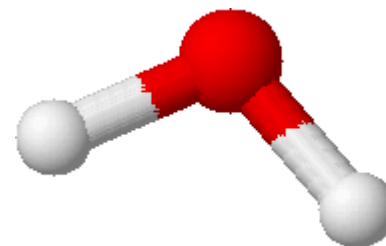
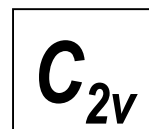
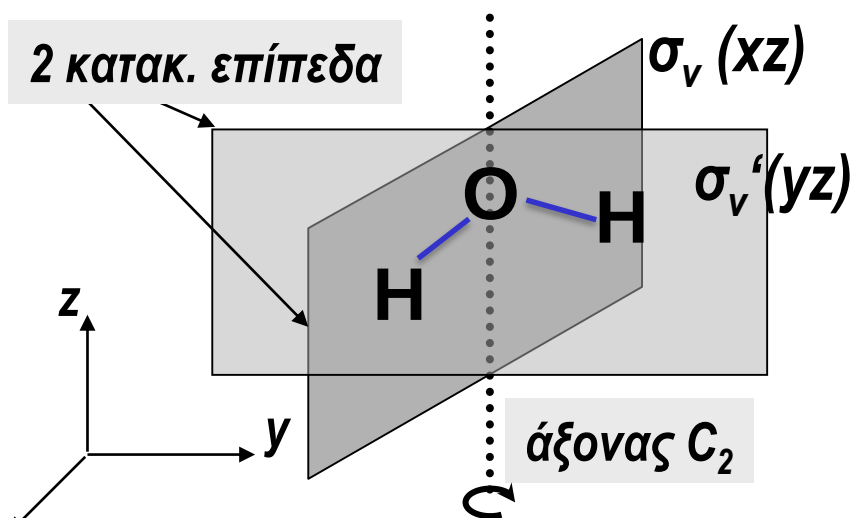
$$h=n$$



C_{nv} : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας **E**, **C_n** και n **σ_v** (κατακόρυφα επίπεδα) δηλ. επίπεδα συμμετρίας που περιέχουν τον κύριο άξονα C_n

2 κατακ. επίπεδα

$$h=?$$



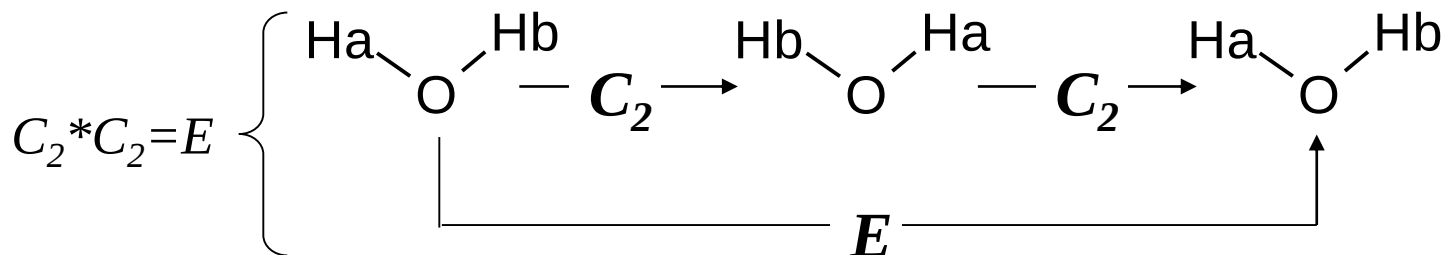
Ποια είναι η τιμή της γωνίας HOH στο μόριο του H_2O ?
Στην περίπτωση του H_2O_2 ποια είναι η γωνία HOO και
ποια η διέδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων $H(1)OO$ και
 $OOH(2)$?



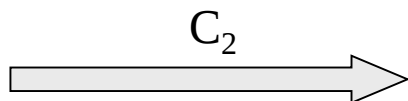
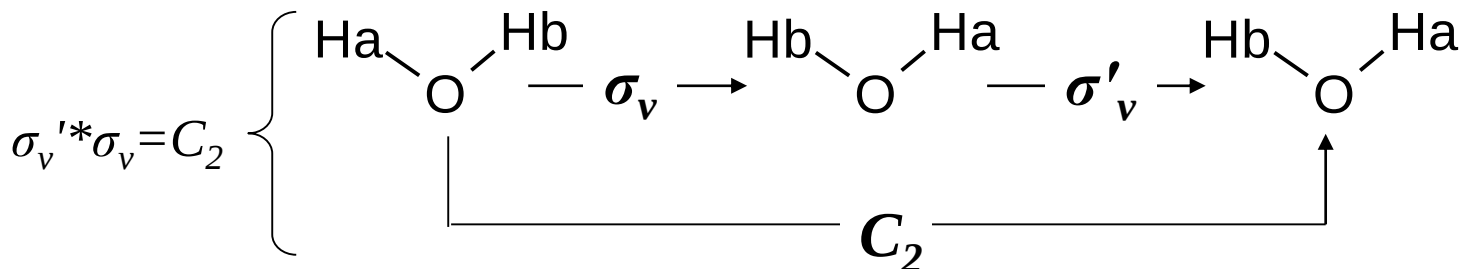
Ομάδες συμμετρίας σημείου

C_{2v} : Πίνακας πολλαπλασιασμού

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E		
σ_v	σ_v			
σ_v'	σ_v'			



C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2			
σ_v	σ_v			
σ_v'	σ_v'			



C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

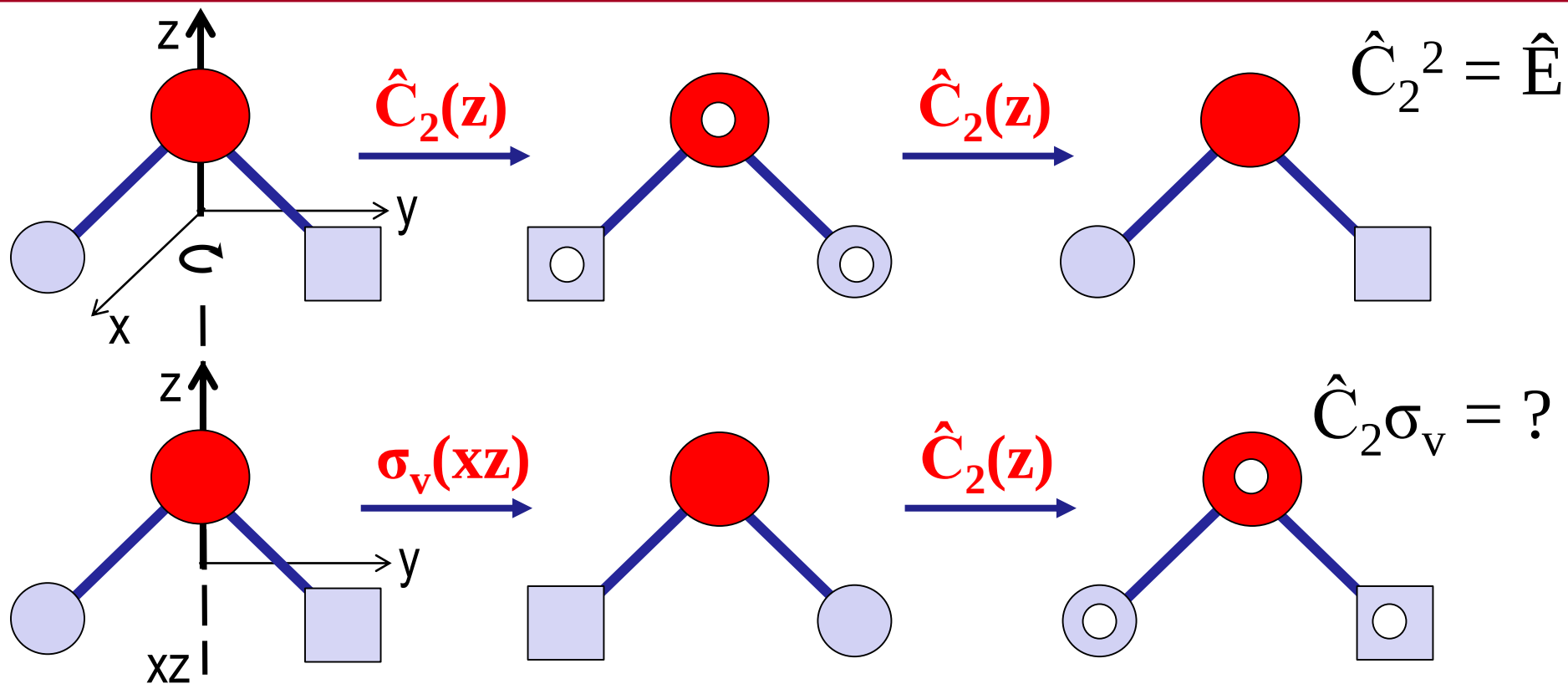
$$h(C_{2v}) = 4$$

$\{E, C_2\}$: υπο-ομάδα, $h = 2$

Αριθ. Τάξεων : 4



Πίνακας πολλ/σμού ομάδας συμμετρίας, C_{2v}

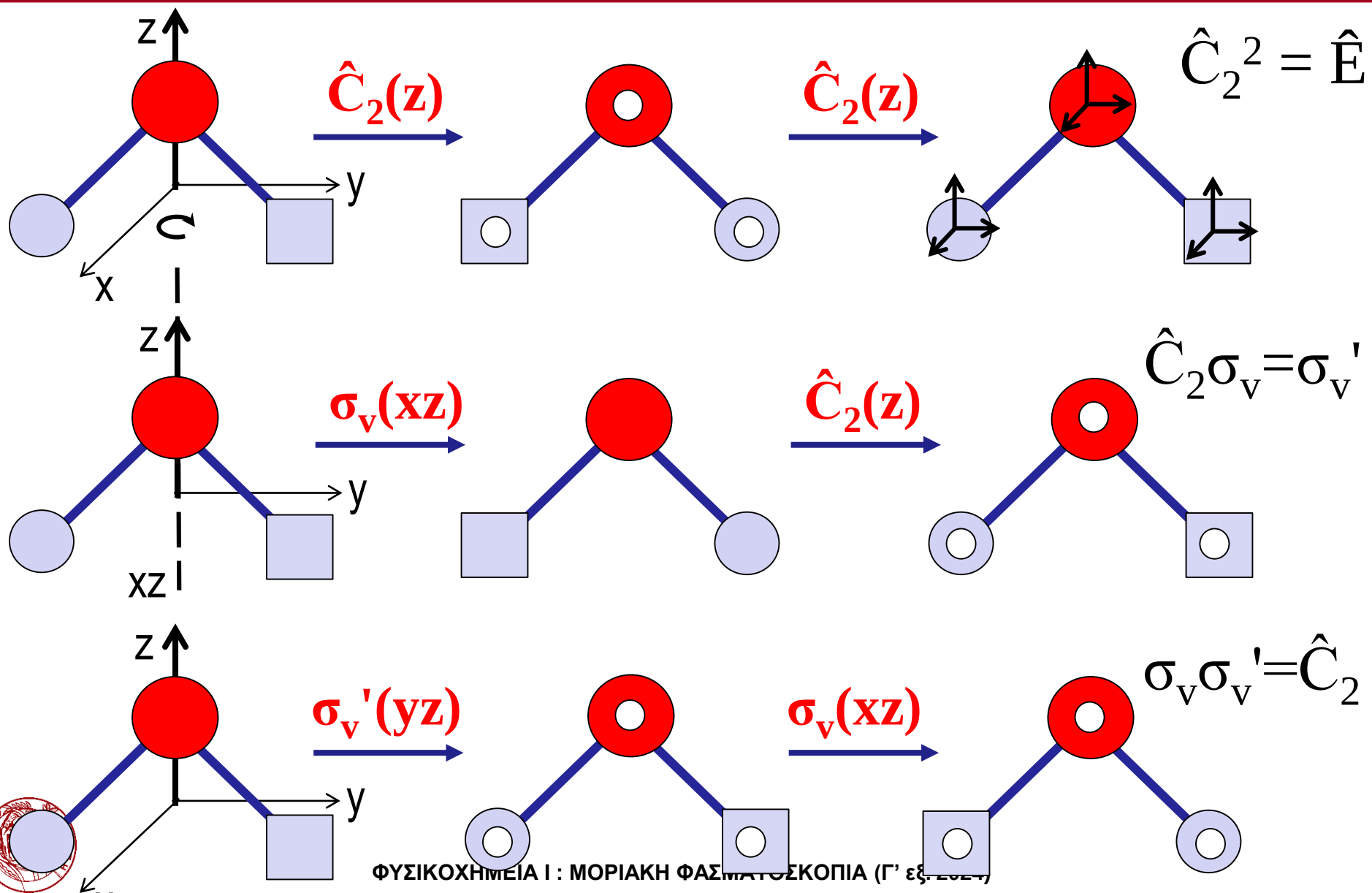


Για να οπτικοποιήσουμε τους γεωμετρικούς μετασχηματισμούς που πραγματοποιούνται κατά την εφαρμογή των πράξεων συμμετρίας στα μόρια χρησιμοποιούμε μερικούς απλούς συμβολισμούς, Έτσι, διακρίνουμε τα 2 άτομα H, σημειώνοντας τα ως κύκλο και τετράγωνο, ενώ υποδηλώνουμε την «πίσω πλευρά» του μορίου με ένα πρόσθετο λευκό κύκλο στο σύμβολο κάθε ατόμου.

Βεβαίως, ο ακριβέστερος και ασφαλέστερος τρόπος προσδιορισμού των γεωμετρικών μετασχηματισμών προκύπτει μέσω των μεταβολών των γεωμετρικών συντεταγμένων θέσης κάθε ατόμου στο μόριο, όπως θα αναπτυχθεί στη συνέχεια.

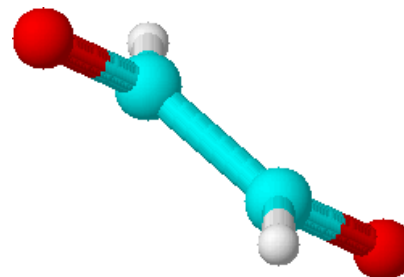
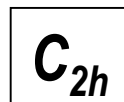
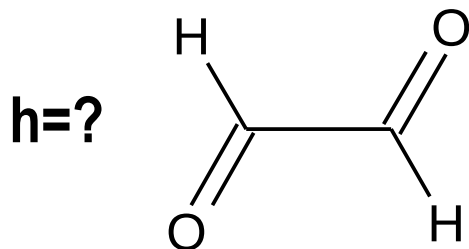


Πίνακας πολλαπλασιασμού ομάδας συμμετρίας, C_{2v}

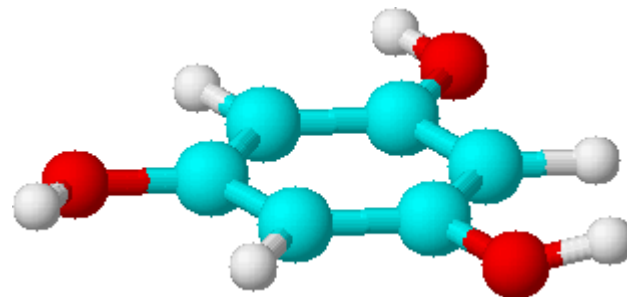
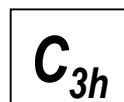
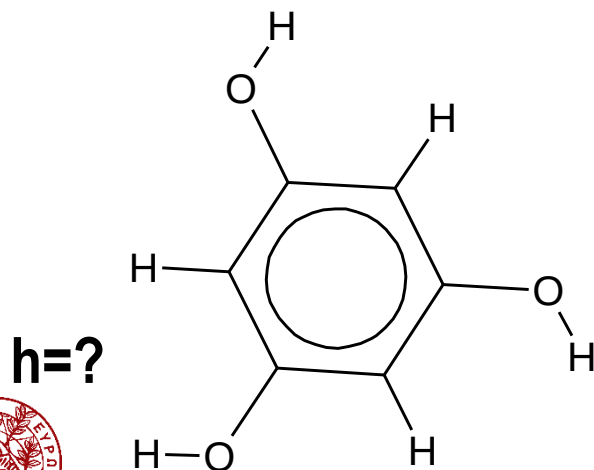


Ομάδες συμμετρίας σημείου

C_{nh} : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας E , C_n και ένα σ_h (οριζόντιο) δηλ. επίπεδο συμμετρίας κάθετο στον κύριο άξονα C_n
Παρατήρηση : Δεν υπάρχουν επίπεδα σ_v



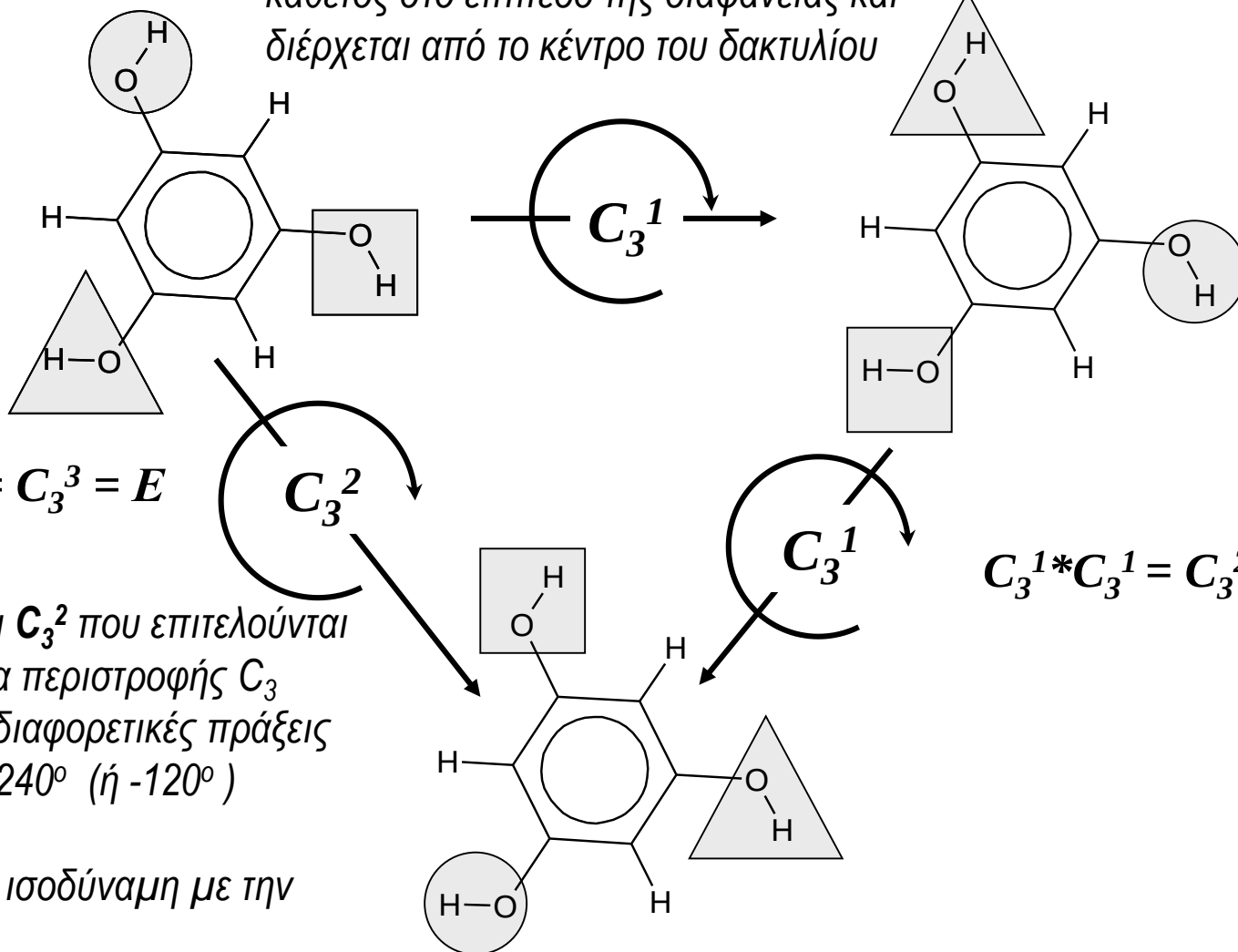
Υπαρξη C_2 και $\sigma_h \rightarrow$ κέντρο συμμετρίας (i)



Ομάδες συμμετρίας σημείου

C_{3h}

Ο κύριος άξονας περιστροφής C_3 είναι
κάθετος στο επίπεδο της διαφάνειας και
διέρχεται από το κέντρο του δακτυλίου



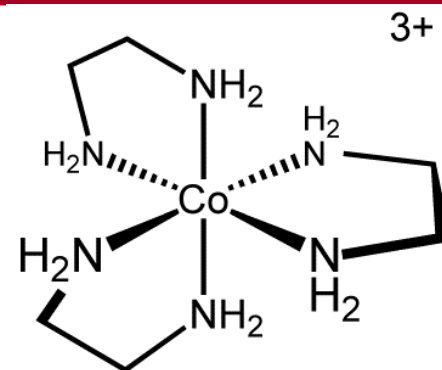
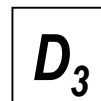
Σημείωση

Οι πράξεις C_3^1 και C_3^2 που επιτελούνται
με βάση τον άξονα περιστροφής C_3
θεωρούνται ως 2 διαφορετικές πράξεις
(στροφή 120° και 240° (ή -120°)
αντίστοιχα).

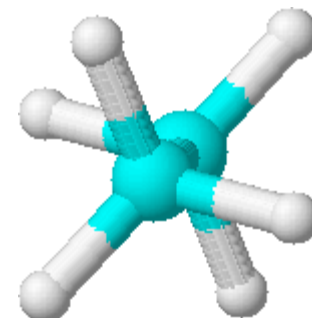
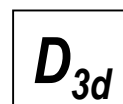
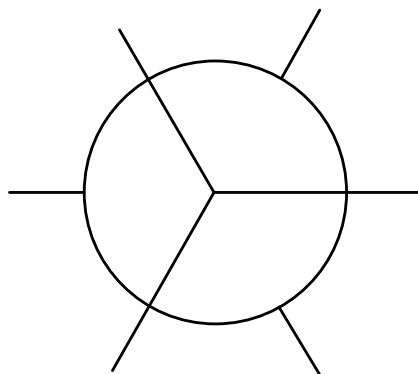
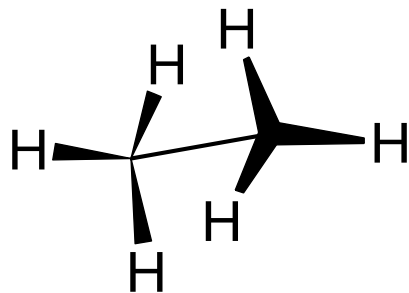
Η πράξη C_3^3 είναι ισοδύναμη με την
ταυτότητα E .

Ομάδες συμμετρίας σημείου

D_n : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας E , C_n και n άξονες C_2 κάθετους στον κύριο άξονα C_n



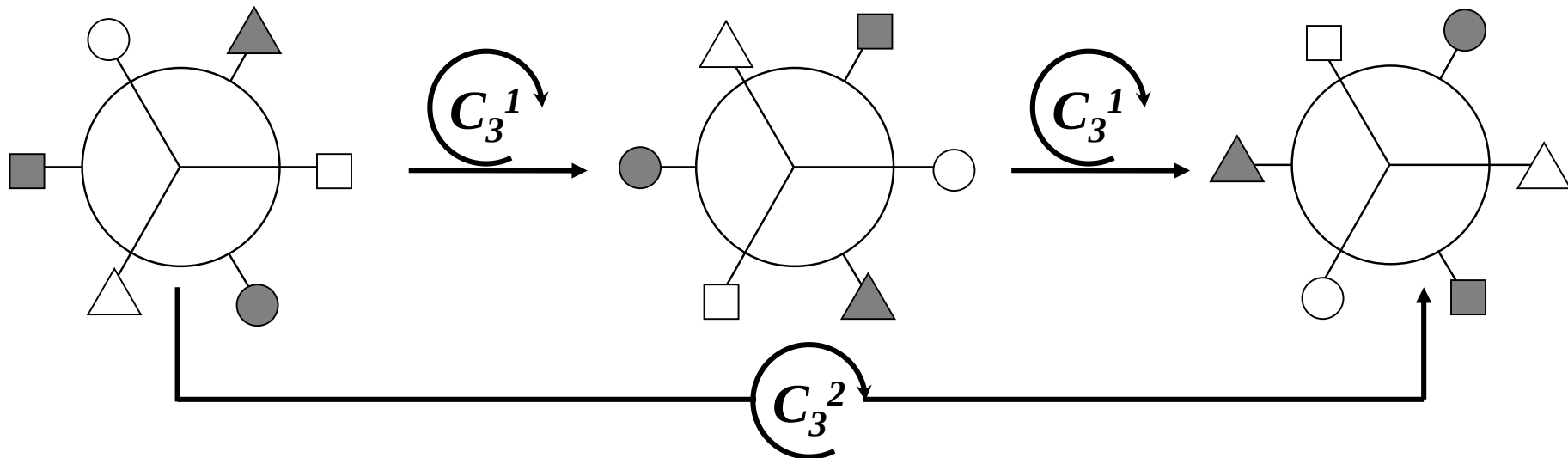
D_{nd} : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας E , C_n , n άξονες C_2 κάθετους στον κύριο άξονα C_n και n κατακόρυφα δίεδρα επίπεδα σ_d (επίπεδα συμμετρίας που περιέχουν τον κύριο άξονα C_n)



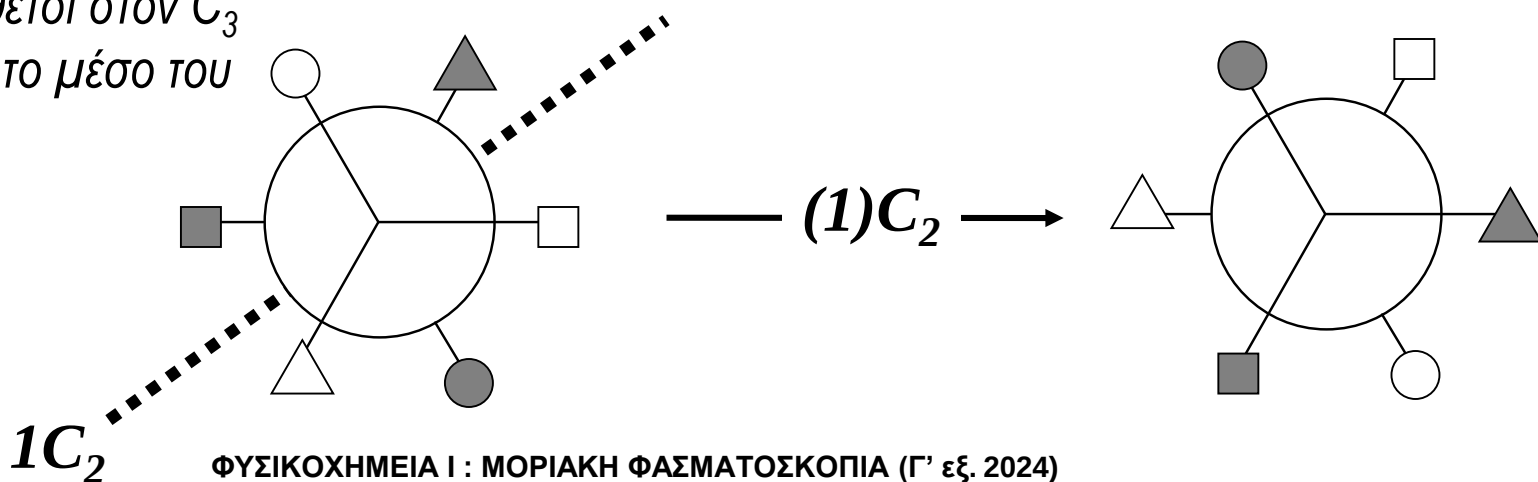
Ομάδες συμμετρίας σημείου

D_{3d}

Ο κύριος άξονα περιστροφής C_3 είναι κάθετος στο επίπεδο της διαφάνειας και κατα μήκος του δεσμού C-C

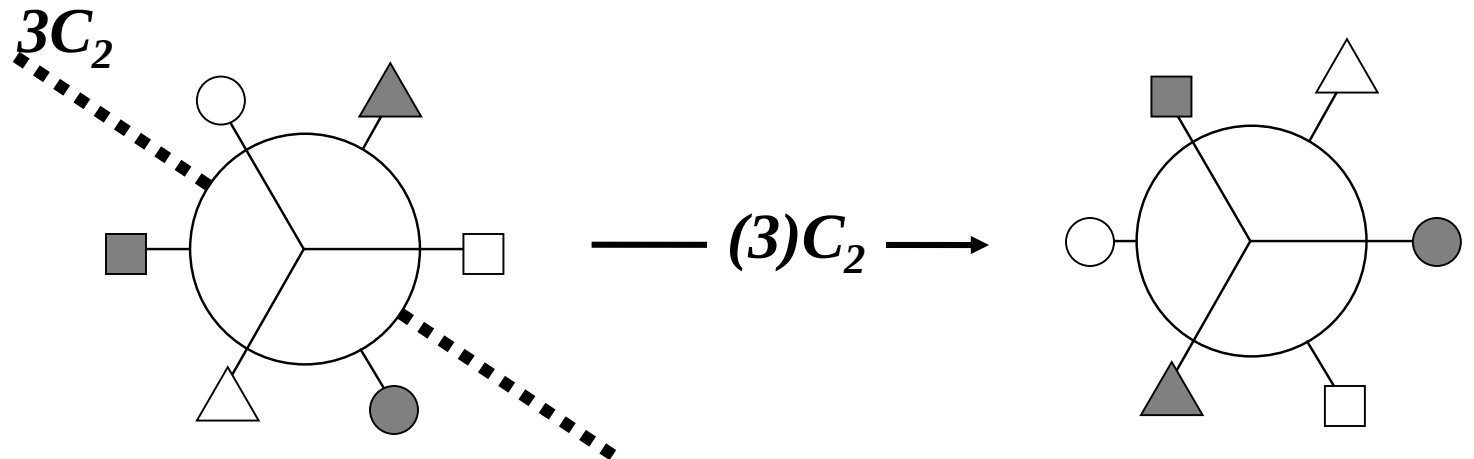
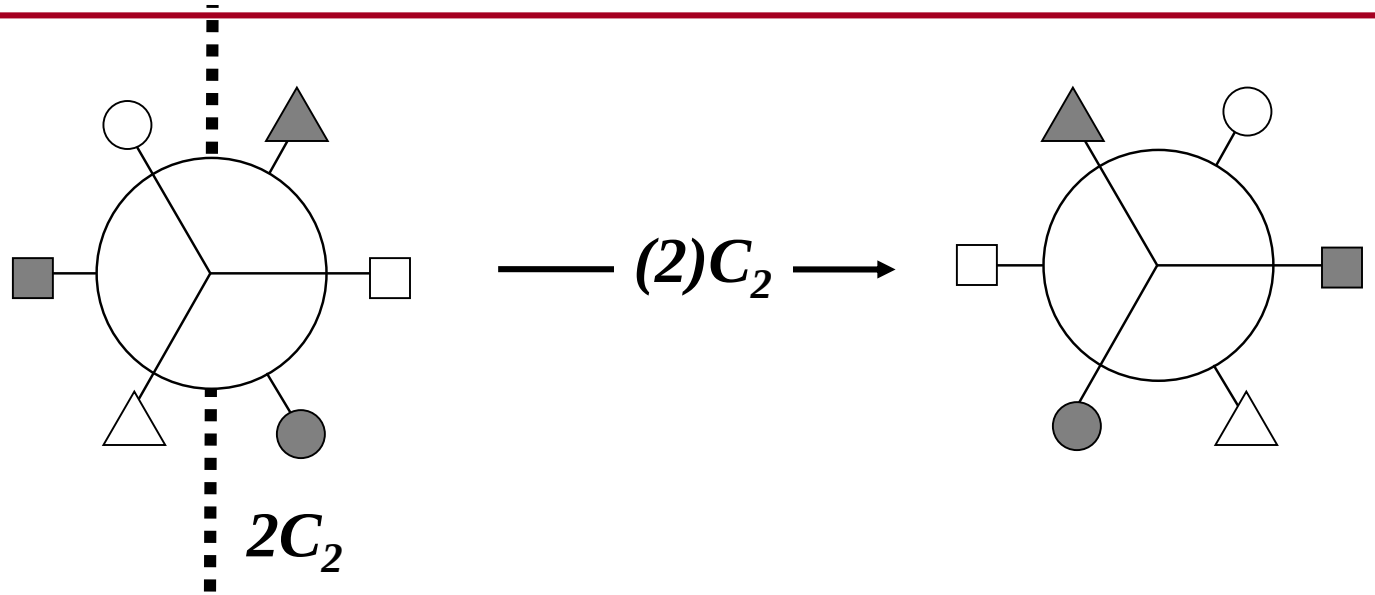


3 άξονες C_2 κάθετοι στον C_3
διέρχονται από το μέσο του
δεσμού C-C



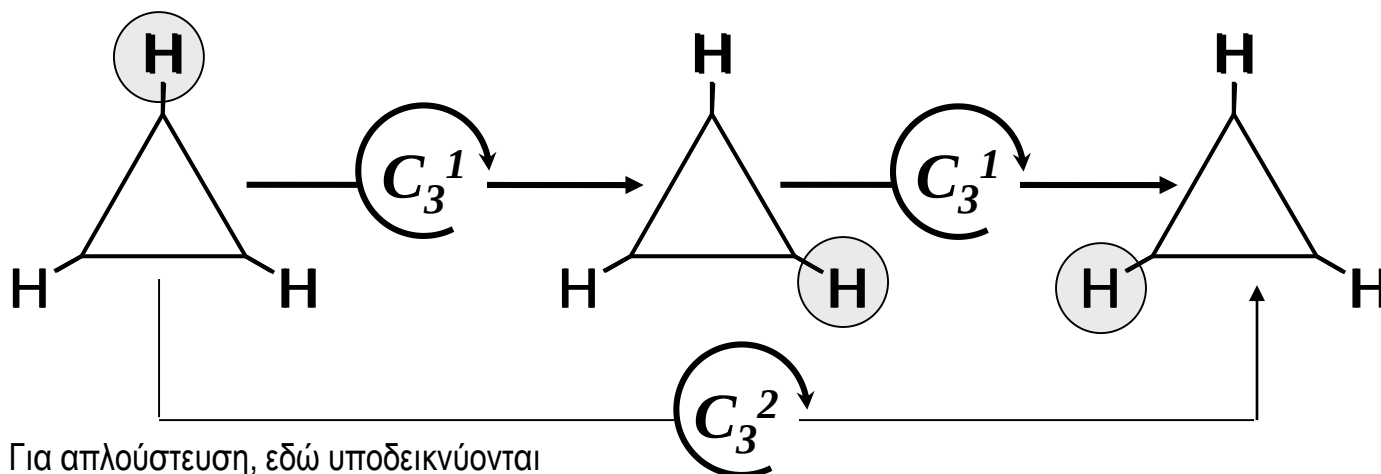
Ομάδες συμμετρίας σημείου

D_{3d}

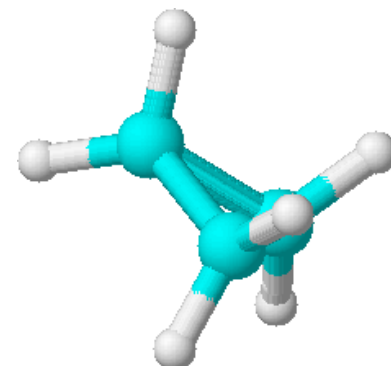


Ομάδες συμμετρίας σημείου

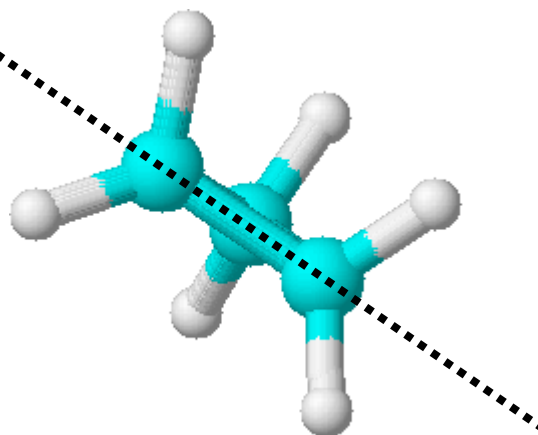
D_{nh} : Ανήκουν μόρια με πράξεις συμμετρίας E , C_n , n άξονες C_2 κάθετους στον κύριο άξονα C_n και οριζόντιο επίπεδο σ_h (επίπεδο συμμετρίας κάθετο στον κύριο άξονα C_n)



Για απλούστευση, εδώ υποδεικνύονται μόνο τα 3 άτομα H που βρίσκονται πάνω από το επίπεδο του μορίου.



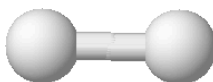
Το οριζόντιο επίπεδο σ_h ορίζεται από τα 3 άτομα άνθρακα του δακτυλίου



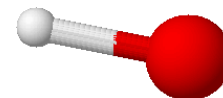
Ομάδες συμμετρίας σημείου

Ιδιαίτερες ομάδες

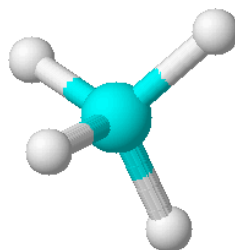
$D_{\infty h}$: Ομοπυρηνικά διατομικά και γραμμικά μόρια με άξονα συμμετρίας κάθετο στο δεσμό.



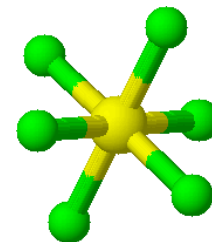
$C_{\infty v}$: Ετεροπυρηνικά διατομικά και τα υπόλοιπα γραμμικά



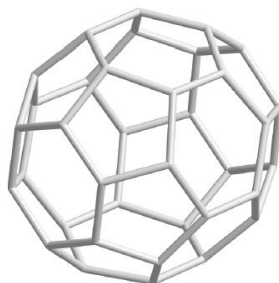
T_d : Τετραεδρικά μόρια



O_h : Οκταεδρικά μόρια



I_h : Εικοσαεδρικά μόρια



K_h : Σφαιρική συμμετρία (άτομα)



Εικ. 19 Φουλερένιο, C_{60} (I)



Διάγραμμα Ροής για αναγνώριση Ομάδας Συμμετρίας Σημείου

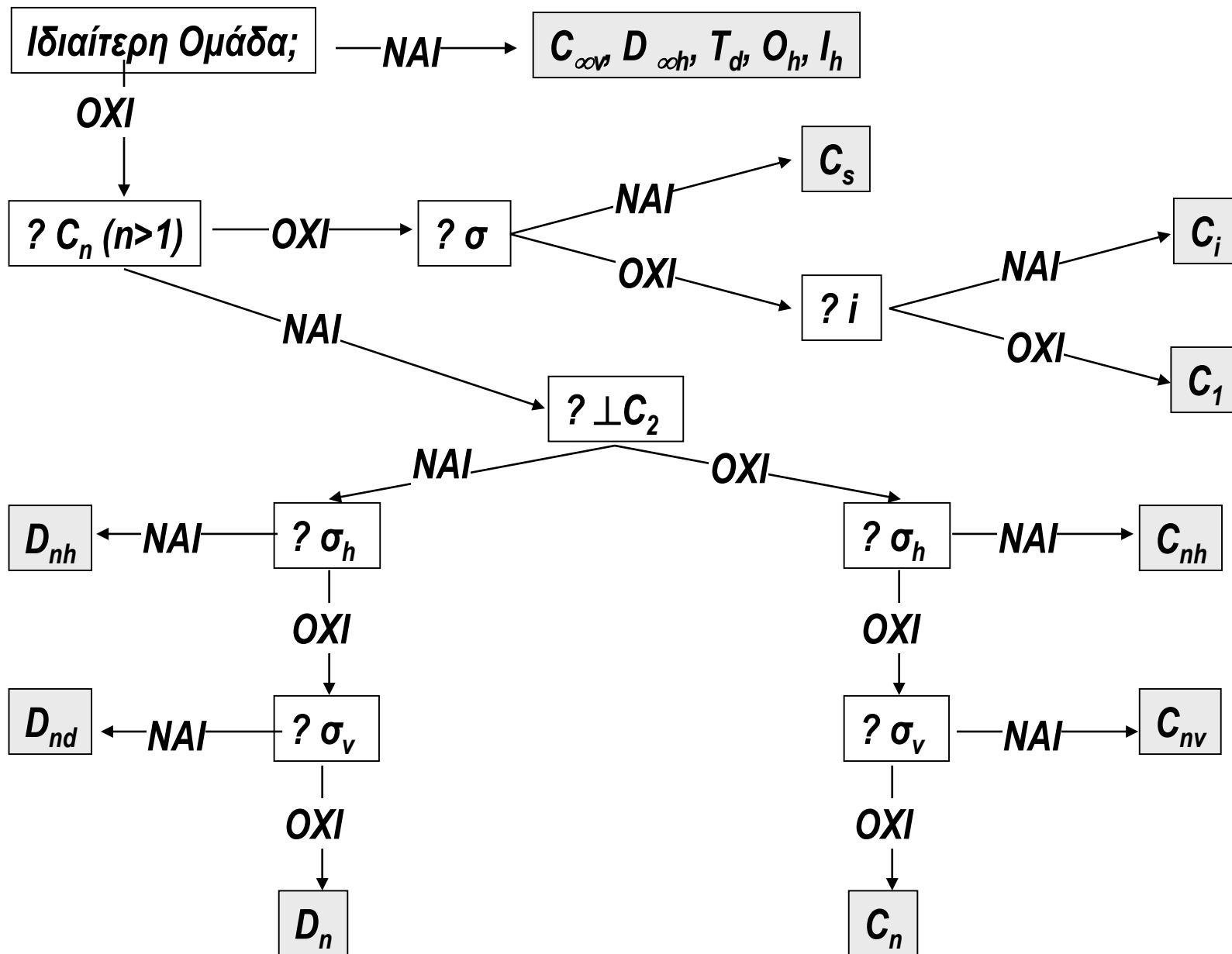


TABLE 27.2 **SELECTED POINT GROUPS AND THEIR ELEMENTS**

Point Group	Symmetry Elements	Example Molecule
C_s	E, σ	BFCIBr (planar)
C_2	E, C_2	H_2O_2
C_{2v}	E, C_2, σ, σ'	H_2O
C_{3v}	$E, C_3, C_3^2, 3\sigma$	NF_3
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma$	HCl
C_{2h}	E, C_2, σ, i	<i>trans</i> - $C_2H_2F_2$
D_{2h}	$E, C_2, C_2', C_2'', \sigma, \sigma', \sigma'', i$	C_2F_4
D_{3h}	$E, C_3, C_3^2, 3C_2, S_3, S_3^2, \sigma, 3\sigma'$	SO_3
D_{4h}	$E, C_4, C_4^3, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, S_4, S_4^3, \sigma, 2\sigma', 2\sigma''$	XeF_4
D_{6h}	$E, C_6, C_6^5, C_3, C_3^2, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, S_3, S_3^2, S_6, S_6^5, \sigma, 3\sigma', 3\sigma''$	C_6H_6 (benzene)
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, S_{\infty}, \infty C_2, \infty\sigma, \sigma', i$	H_2, CO_2
T_d	$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, 3S_4, 3S_4^3, 6\sigma$	CH_4
O_h	$E, 4C_3, 4C_3^2, 6C_2, 3C_4, 3C_2, i, 3S_4, 3S_4^3, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma, 6\sigma'$	SF_6

C

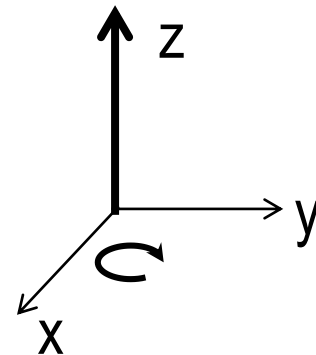
D

Special groups
Υψηλής συμμετρίας



Συμβατικοί κανόνες τοποθέτησης μορίων στο σύστημα συντεταγμένων

1. Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων:
2. Το κέντρο μάζας του μορίου τοποθετείται στο σημείο $(0,0)$
3. Ο κύριος άξονας (C_n) περιστροφής συμπίπτει με τον άξονα z .
4. Η φορά περιστροφής είναι όπως των δεικτών ωρολογίου.
5. Αν υπάρχουν ισοδύναμοι άξονες, ως κύριος ορίζεται ο διερχόμενος από τα περισσότερα άτομα.



Επίπεδα μόρια

6. Αν $z \perp \sigma$ (επίπεδο) τότε ο άξονας x τοποθετείται στο επίπεδο του μορίου ($x \in \sigma$) και περιέχει τα περισσότερα άτομα.
7. Αν $z \in \sigma$ (επίπεδο) τότε $x \perp$ επίπεδο μορίου.

Μη επίπεδα μόρια

8. Ο άξονας z ορίζεται έτσι ώστε το επίπεδο xz να περιέχει τα περισσότερα άτομα.



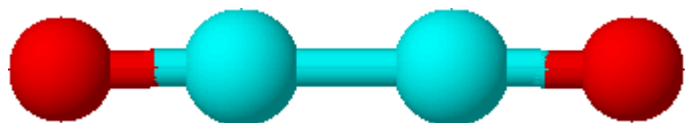
Ομάδες συμμετρίας σημείου

Παραδείγματα



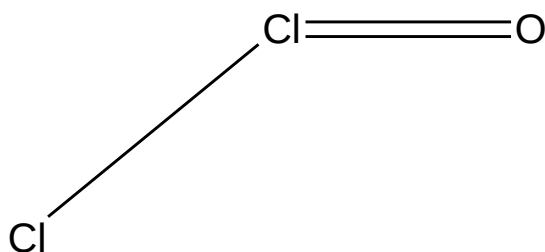
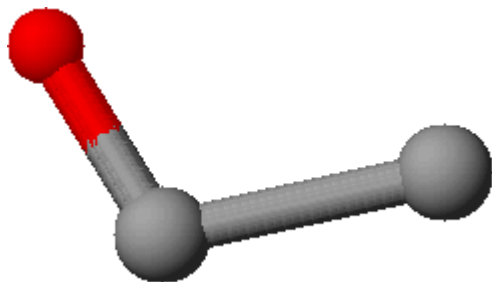
$HF?$

$C_{\infty v}$

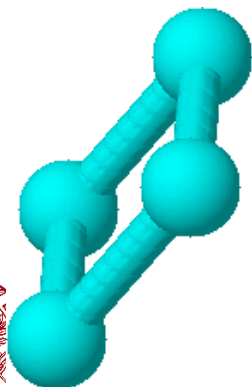


$O=C=O$ (γραμμικό)

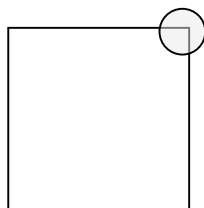
$D_{\infty h}$



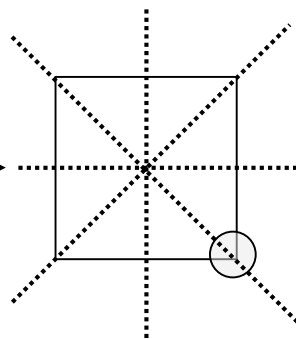
C_s



(επίπεδο)



C_4



$4 \perp C_2$

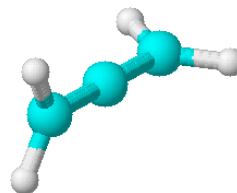
σ_h

D_{4h}

Ομάδες συμμετρίας σημείου

Παραδείγματα

Αλλένιο C_3H_4

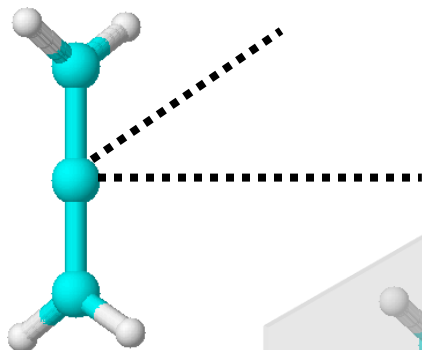


D_{2d}

1. Ιδιαίτερη ομάδα? *OXI*

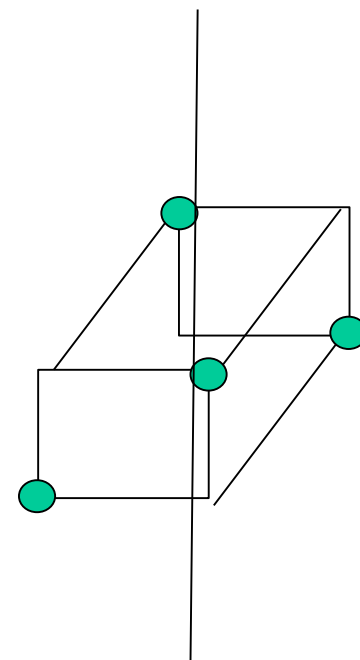
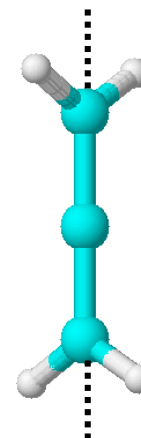
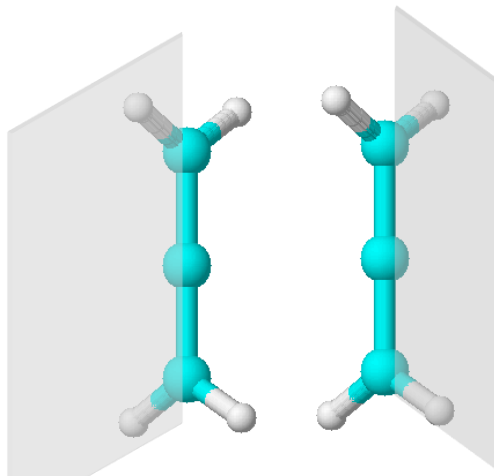
2. C_n ($n>1$)? *NAI* C_2 κατά μήκος των δεσμών $C=C=C$

3. $\perp C_2$? *NAI* $2 \perp C_2$



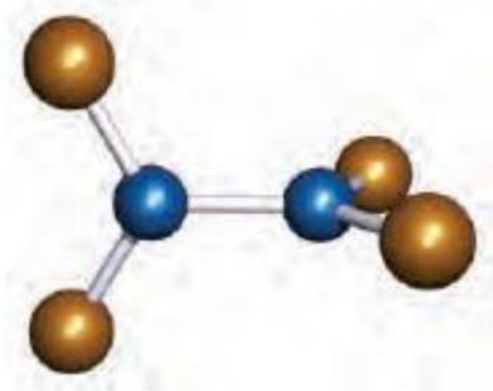
4. σ_h ? *OXI*

5. σ_v ? *NAI* $2 \sigma_v$

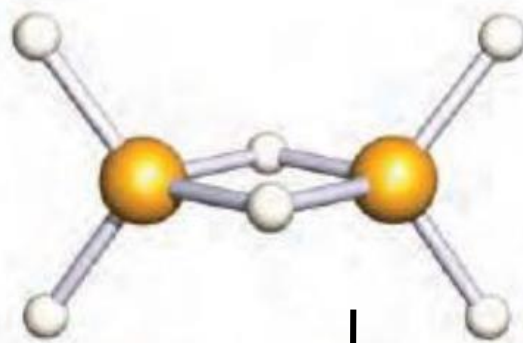


Ομάδες συμμετρίας σημείου

α) B_2Br_4



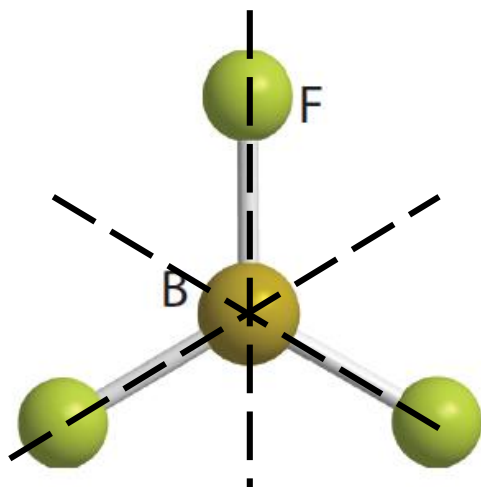
β) B_2F_4 (επίπεδο μόριο),



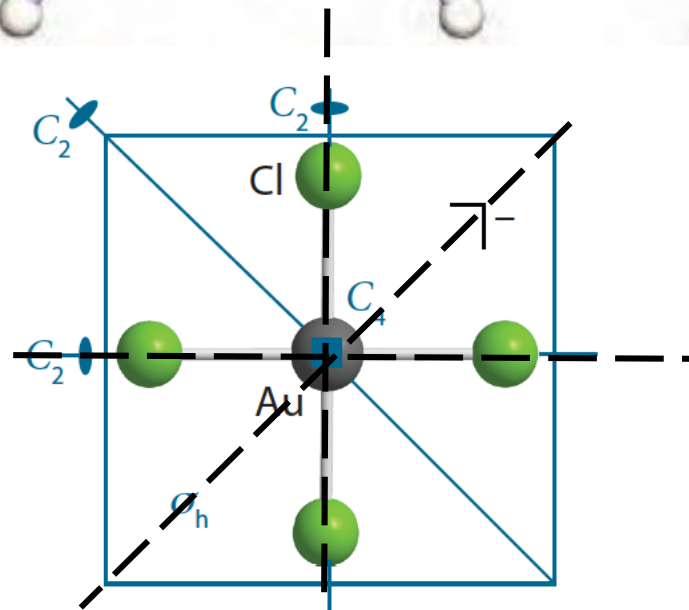
γ) Ga_2H_6



δ) $W(CO)_6$



Εικ. 8 Τριφθοριούχο βόριο, BF_3



Εικ. 11 Ιόν του τετραχλωριούχου χρυσού (III), $[AuCl_4]^-$, (D_{4h})



Πράξεις συμμετρίας και Γραμμική άλγεβρα

- Οι πράξεις συμμετρίας αποτελούν μετασχηματισμούς (μετακινήσεις) γεωμετρικών σχημάτων στο χώρο. Τα μόρια ως γεωμετρικά σχήματα ισοδυναμούν με ένα σύνολο σημείων στο χώρο, που περιγράφονται με τα αντίστοιχα διανύσματα θέσης, π.χ.

$$\vec{r} = r(a, b, c) = a\hat{i} + b\hat{j} + c\hat{k}, \quad \hat{i}, \hat{j}, \hat{k}: \text{μοναδιαία διανύσματα}$$

- Κάθε πράξη συμμετρίας (γεωμετρικός μετασχηματισμός) περιγράφεται με τη μορφή γινομένου :

Πίνακας (Τελεστής) x Διάνυσμα (3N-διαστάσεις)

- Η διανυσματική αναπαράσταση ενός N-ατομικού μορίου αποδίδεται με ένα γενικευμένο διάνυσμα 3N διαστάσεων στο οποίο κάθε τριάδα από τις 3N συντεταγμένες περιγράφει τη θέση ενός ατόμου. Για παράδειγμα (φορμαλδεΰδη):

$$\vec{r}(OCH_2) = r(x_O, y_O, z_O, x_C, y_C, z_C, x_{H1}, y_{H1}, z_{H1}, x_{H2}, y_{H2}, z_{H2})$$



Πράξεις συμμετρίας και Γραμμική άλγεβρα

- Πίνακας: $[A_{\ell m}]$ με στοιχεία a_{ij} $1 \leq i \leq \ell$ (γραμμή) και $1 \leq j \leq m$ (στήλη)
- Πρόσθεση πινάκων: $[A_{\ell m}] + [B_{\ell m}] = [C_{\ell m}]$ $a_{ij} + b_{ij} = c_{ij}$
- Πολλ/σμός πινάκων: $[A_{\ell m}] \times [B_{mn}] = [C_{\ell n}]$ $c_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj}$
- Ίχνος (χαρακτήρας) τετραγωνικού πίνακα:

$$\chi([A_{mm}]) = \text{Tr}([A_{mm}]) = \sum_i a_{ii}$$

- Μοναδιαίος πίνακας (3x3) Διάνυσμα σημείου (a,b,c)

$$D(\hat{E}) = \hat{\mathbf{1}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \vec{r} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad D(\hat{E}) \cdot \vec{r} = \vec{r} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$



Γραμμική άλγεβρα - Πίνακες

PETER ATKINS – JULIO DE PAULA, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2014

(α)

$$\begin{bmatrix} \text{purple} & \text{blue} & \text{white} \\ \text{teal} & \text{white} & \text{white} \\ \text{white} & \text{white} & \text{white} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{orange} & \text{light blue} & \text{white} \\ \text{green} & \text{white} & \text{white} \\ \text{white} & \text{white} & \text{white} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{purple} + \text{orange} & \text{blue} + \text{light blue} & \text{white} + \text{white} \\ \text{teal} + \text{green} & \text{white} + \text{white} & \text{white} + \text{white} \\ \text{white} + \text{white} & \text{white} + \text{white} & \text{white} + \text{white} \end{bmatrix}$$

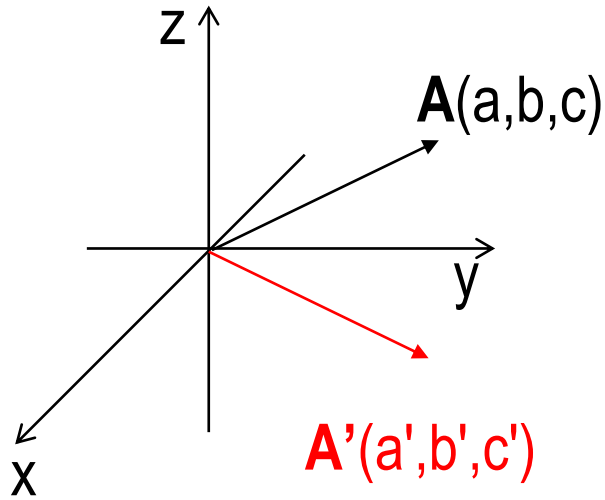
(β)

$$\begin{bmatrix} \text{purple} & \text{blue} & \text{white} \\ \text{teal} & \text{white} & \text{white} \\ \text{white} & \text{white} & \text{white} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \text{orange} & \text{light blue} & \text{white} \\ \text{green} & \text{white} & \text{white} \\ \text{white} & \text{white} & \text{white} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{purple} \times \text{orange} + \text{blue} \times \text{green} + \dots & \text{purple} \times \text{light blue} + \dots & \dots \\ \text{teal} \times \text{orange} + \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Σχ. MY6.1 Μια διαγραμματική αναπαράσταση (α) της πρόσθεσης πινάκων, (β) του πολλαπλασιασμού πινάκων.



Πράξεις συμμετρίας και Γραμμική άλγεβρα



- Μια πράξη συμμετρίας μετακινεί κάποιο άτομο από κάποια θέση (a,b,c) σε κάποια άλλη (a',b',c') .
- Ο γεωμετρικός μετασχηματισμός περιγράφεται με τη μορφή γινομένου : Πίνακας $\times$ Διάνυσμα

$$\vec{A}' = D(R)\vec{A} \Rightarrow \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Πίνακας Ταυτότητας

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Πίνακας Ανάκλασης ως προς Επίπεδο xy

$$D(\sigma(xy)) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ -c \end{pmatrix}$$

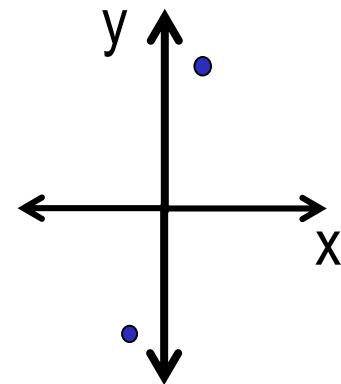


Πράξεις συμμετρίας και Γραμμική άλγεβρα

- Πίνακας αναστροφής (3x3)

$$D(\hat{i}) = \hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \hat{i} \cdot \vec{r} = \vec{r}' = \begin{pmatrix} -a \\ -b \\ -c \end{pmatrix}$$

- Άσκηση: Να δείξετε μέσω πολλ/σμού πινάκων ότι $\hat{i} \cdot \hat{i} = \hat{1}$



Πράξεις συμμετρίας και Γραμμική άλγεβρα

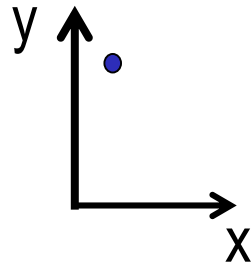
- Πίνακας αναστροφής (3x3)

$$D(\hat{i}) = \hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \hat{i} \cdot \vec{r} = \vec{r}' = \begin{pmatrix} -a \\ -b \\ -c \end{pmatrix}$$

- Άσκηση: Να δείξετε μέσω πολλ/σμού πινάκων ότι $\hat{i} \cdot \hat{i} = \hat{1}$
- Πίνακας στροφής κατά γωνία θ στο επίπεδο xy (2x2)

$$D(\hat{R}_\theta) = \hat{R}_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad \vec{r} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$D(\hat{R}_0) = \hat{C}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_1 \vec{r} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$



Πράξεις συμμετρίας και Γραμμική άλγεβρα

- Πίνακας αναστροφής (3x3)

$$D(\hat{i}) = \hat{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \hat{i} \cdot \vec{r} = \vec{r}' = \begin{pmatrix} -a \\ -b \\ -c \end{pmatrix}$$

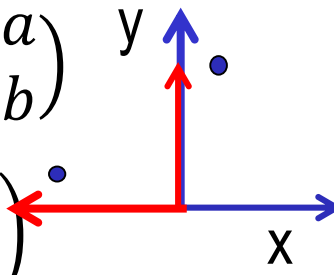
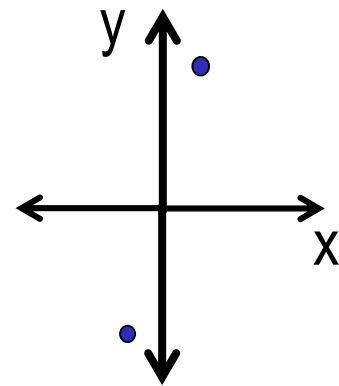
- Άσκηση: Να δείξετε μέσω πολλ/σμού πινάκων ότι $\hat{i} \cdot \hat{i} = \hat{1}$
- Πίνακας στροφής κατά γωνία θ στο επίπεδο xy (2x2)

$$D(\hat{R}_\theta) = \hat{R}_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad \vec{r} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$D(\hat{R}_0) = \hat{C}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{C}_1 \vec{r} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$D(\hat{R}_\pi) = \hat{C}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{C}_2 \vec{r} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -a \\ -b \end{pmatrix}$$

$$D(\hat{R}_{\pi/2}) = \hat{C}_4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{C}_4 \vec{r} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -b \\ a \end{pmatrix}$$

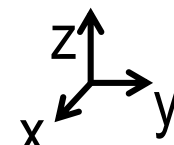


Πίνακες πράξεων συμμετρίας του H_2O , C_{2v}

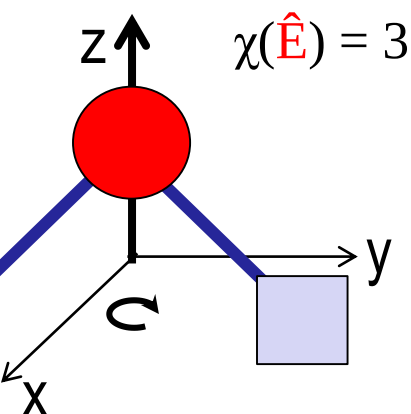
- Το μόριο του H_2O περιγράφεται με 9 συντεταγμένες άρα και οι πράξεις συμμετρίας με πίνακες διαστάσεων (9x9)

- Εξετάζουμε αρχικά τις μεταβολές στο άτομο του O. $\vec{r}_O = \begin{pmatrix} x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix}$

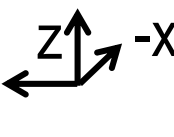
$\hat{E}$



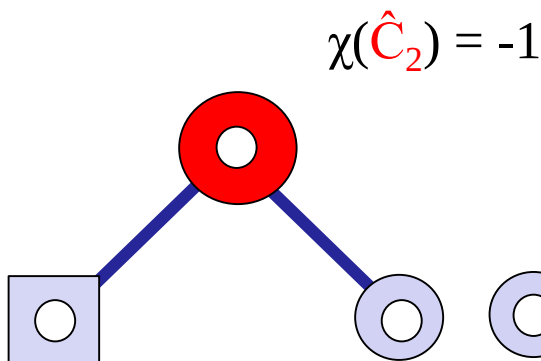
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



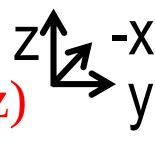
$\hat{C}_2(z)$



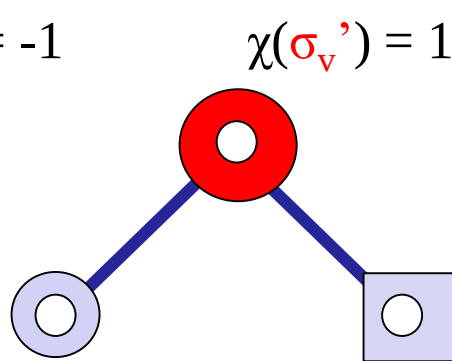
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



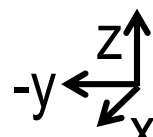
$\sigma_v'(yz)$



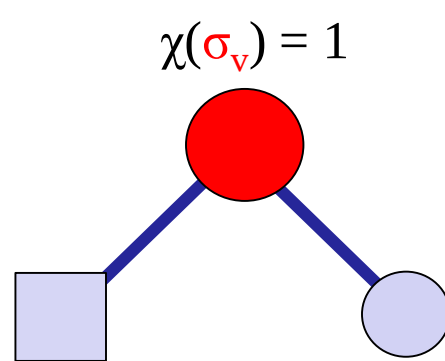
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



$\sigma_v(xz)$



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



Κατά την περιστροφή C_2 , (αντιστοίχως και κατά την ανάκλαση $\sigma_v(xz)$) τα 2 άτομα H εναλλάσσουν τις θέσεις τους. Πώς υποδηλώνεται αυτό στους πίνακες των πράξεων?



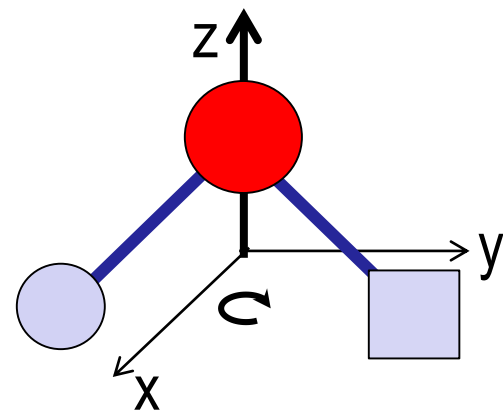
Πίνακες πράξεων συμμετρίας του H₂O, C_{2v}

- Πίνακας $\hat{E}$ για το H₂O (9x9)

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_O \\ y_O \\ z_O \\ x_{H1} \\ y_{H1} \\ z_{H1} \\ x_{H2} \\ y_{H2} \\ z_{H2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_O \\ y_O \\ z_O \\ x_{H1} \\ y_{H1} \\ z_{H1} \\ x_{H2} \\ y_{H2} \\ z_{H2} \end{pmatrix}$$

$$\chi(\hat{E}) = 9$$

Μοναδιαίος πίνακας (9x9) με όλα τα στοιχεία της διαγωνίου ίσα με 1.



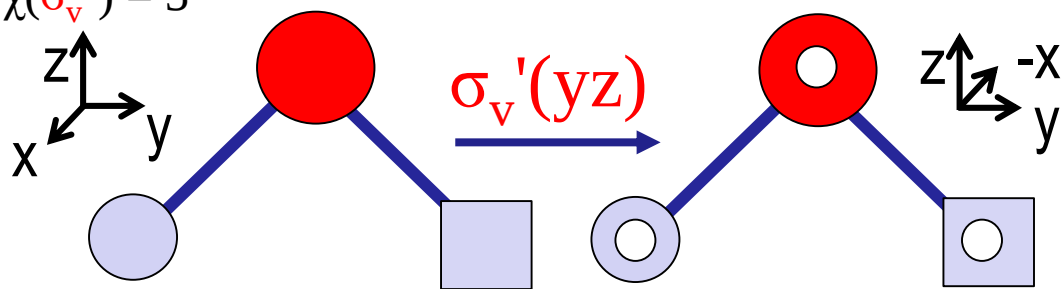
Πίνακες πράξεων συμμετρίας του H₂O, C_{2v}

- Πίνακας $\sigma_v'(yz)$ για το H₂O (9x9)

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_O \\ y_O \\ z_O \\ x_{H1} \\ y_{H1} \\ z_{H1} \\ x_{H2} \\ y_{H2} \\ z_{H2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_O \\ y_O \\ z_O \\ -x_{H1} \\ y_{H1} \\ z_{H1} \\ -x_{H2} \\ y_{H2} \\ z_{H2} \end{pmatrix}$$

Κατά την ανάκλαση $\sigma_v'(yz)$ τα άτομα διατηρούν τις θέσεις τους και τα στοιχεία του πίνακα παραμένουν στη διαγώνιο, αλλά τα x αλλάζουν πρόσημο.

$$\chi(\sigma_v') = 3$$

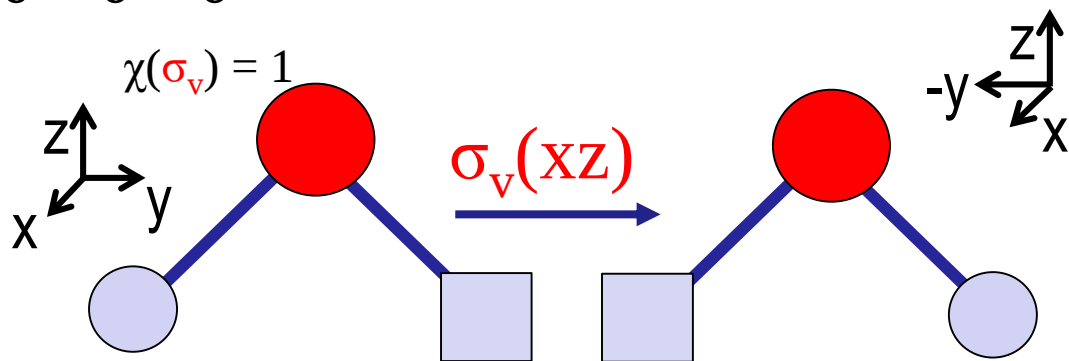


Πίνακες πράξεων συμμετρίας του H₂O, C_{2v}

- Πίνακας $\sigma_v(xz)$ για το H₂O (9x9)

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_O \\ y_O \\ z_O \\ x_{H1} \\ y_{H1} \\ z_{H1} \\ x_{H2} \\ y_{H2} \\ z_{H2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_O \\ -y_O \\ z_O \\ x_{H2} \\ -y_{H2} \\ z_{H2} \\ x_{H1} \\ -y_{H1} \\ z_{H1} \end{pmatrix}$$

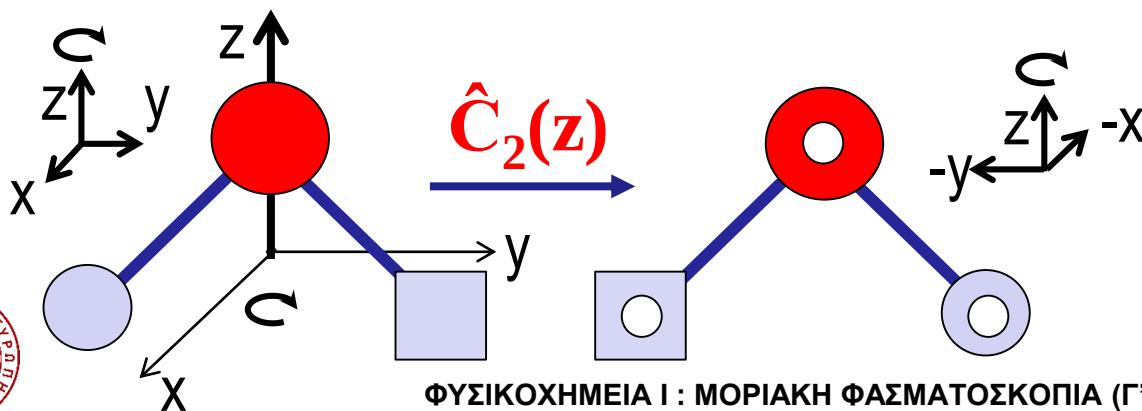
Κατά την ανάκλαση $\sigma_v(xz)$ τα 2 άτομα H εναλλάσσουν τις θέσεις τους. Στον πίνακα 9x9 της πράξης αυτό υποδηλώνεται με τη μετατόπιση των υπο-πινάκων 3x3 εκτός της διαγωνίου και με αλλαγή προσήμου μόνο στο y.



Πίνακες πράξεων συμμετρίας του H_2O , C_{2v}

- Πίνακας $\hat{\text{C}}_2(z)$ για το H_2O (9x9)

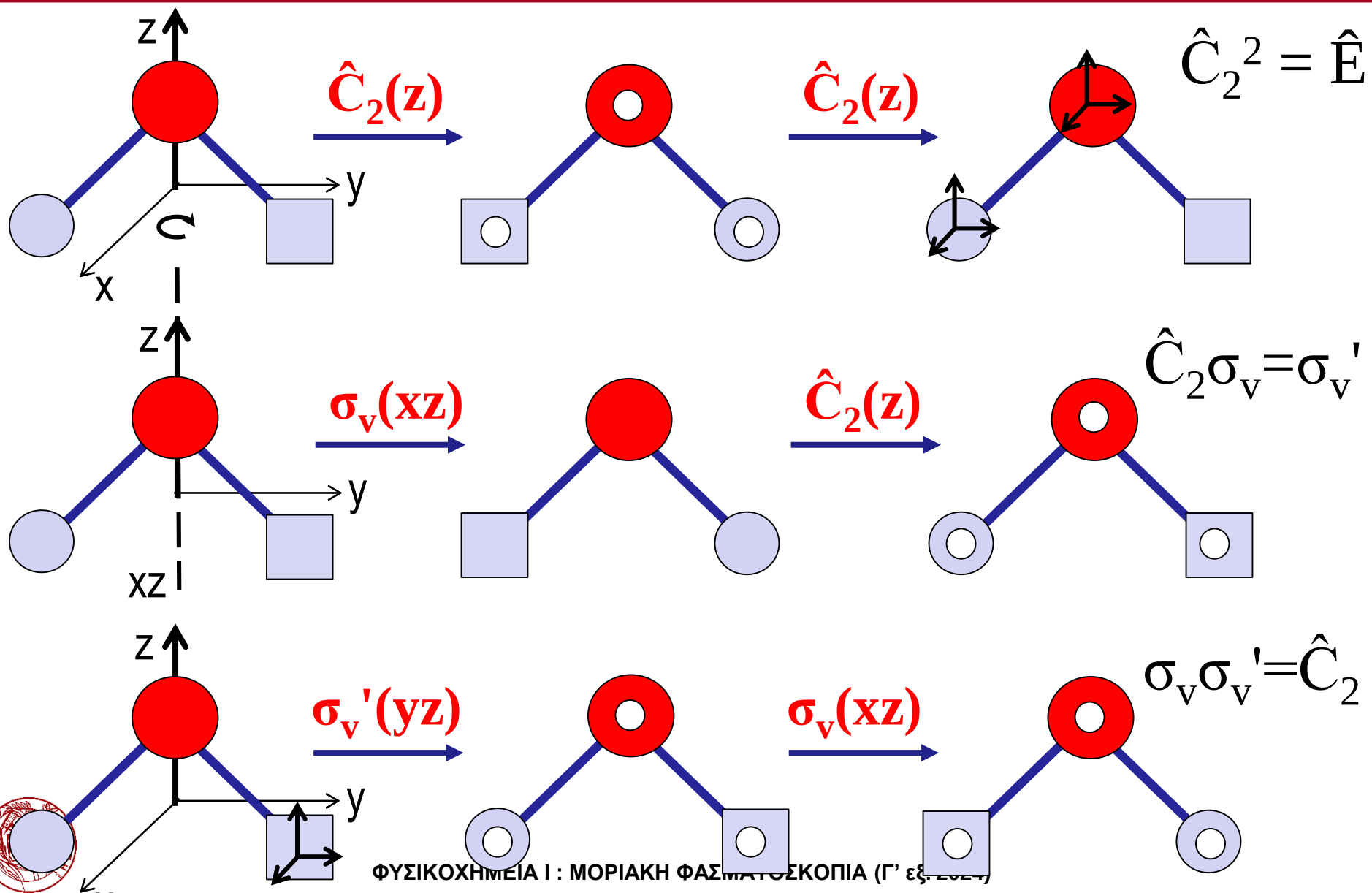
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_O \\ y_O \\ z_O \\ x_{H1} \\ y_{H1} \\ z_{H1} \\ x_{H2} \\ y_{H2} \\ z_{H2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_O \\ -y_O \\ z_O \\ -x_{H2} \\ -y_{H2} \\ z_{H2} \\ -x_{H1} \\ -y_{H1} \\ z_{H1} \end{pmatrix}$$



$$\chi(\hat{\text{C}}_2) = -1$$

Κατά την περιστροφή C_2 , τα 2 άτομα H εναλλάσσουν τις θέσεις τους. Στον πίνακα 9x9 της πράξης αυτό υποδηλώνεται με τη μετατόπιση των υπο-πινάκων 3x3 εκτός της διαγωνίου και με αλλαγή προσήμου σε x και y.

Πίνακας πολλ/σμού ομάδας συμμετρίας, C_{2v}



Αναπαραστάσεις πράξεων συμμετρίας

Πίνακες της ομάδας C_{2v} για ένα σημείο $\vec{r} = r(x, y, z)$ (3x3)

E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

χ	3	-1	+1	+1
--------	---	----	----	----

Πίνακες της ομάδας C_{2v} για για το H_2O (9x9)

E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
---	----------	----------------	-----------------

χ	9	-1	+1	+3
--------	---	----	----	----

Ίχνος (**χαρακτήρας**)
τετραγωνικού πίνακα:

$$\chi([A_{mm}]) = \text{Tr}([A_{mm}]) = \sum_{i=j} (a_{ij})$$

Πίνακες της ομάδας C_{2v} για τη φορμαλδεΰδη $H_2C=O$ (12x12)

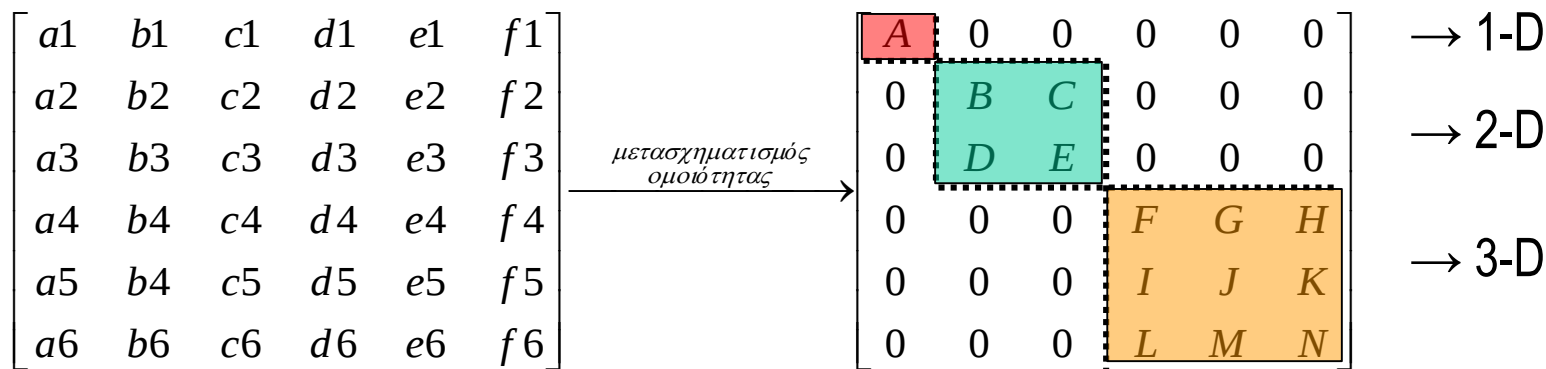
E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
---	----------	----------------	-----------------

12	-2	+2	+4
----	----	----	----



Μη αναγώγιμες αναπαραστάσεις (ΜΑΠ)

- Οι πίνακες που περιγράφουν τις πράξεις μίας ομάδας συμμετρίας σημείου συνιστούν μια **Αναπαράσταση** της ομάδας και ικανοποιούν τον πίνακα πολλαπλασιασμού της ομάδας.
- Αναλόγως της χρησιμοποιούμενης **βάσης** (π.χ. ένα σημείο στο χώρο, όλα τα άτομα του μορίου ως σημεία (x,y,z) στο χώρο, ατομικά ή μοριακά τροχιακά) προκύπτει διαφορετική αναπαράσταση.
- Όλες οι αναπαραστάσεις, ανεξαρτήτως βάσης, είναι δυνατό να αναχθούν σε ένα πεπερασμένο (μικρό) αριθμό αναπαραστάσεων οι οποίες δεν απλοποιούνται περαιτέρω και ονομάζονται **μη-αναγώγιμες αναπαραστάσεις (ΜΑΠ)**
- Οι ΜΑΠ είναι οι απλούστερες αναπαραστάσεις των πράξεων μίας ομάδας σημείου
- Οι ΜΑΠ προκύπτουν με κατάλληλους μετασχηματισμούς ομοιότητας $Z^{-1}XZ=Y$ οι οποίοι μετασχηματίζουν τους πίνακες μίας αναπαράστασης σε τετραγωνικώς διαγώνιους (block diagonal) πίνακες (κυρίως μίας ή δύο διαστάσεων).



Χαρακτήρες ΜΑΠ

- Αριθμός ΜΑΠ ($\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_i, \dots$) = Αριθμός τάξεων (classes) της ομάδας (ℓ)
- Για τις διαστάσεις d_j των ΜΑΠ ισχύει : $\sum_{j=1}^{\ell} d_j^2 = h$ όπου h : βαθμός (order) ομάδας

• Περαιτέρω απλοποίηση έχουμε χρησιμοποιώντας τους **χαρακτήρες** των ΜΑΠ

- Χαρακτήρας Πίνακα = Άθροισμα διαγωνίων στοιχείων $\chi(R) = \text{Tr}[D(R)] = \sum_i D_{ii}^R$
- Ιδιότητες : $\text{Tr}(AB) = \text{Tr}(BA)$

$$\text{Tr}(X) = \text{Tr}(Y) \quad \text{αν } X \text{ και } Y \text{ συζυγείς}$$

- Απόδειξη : $\text{Tr}(AB) = \sum_i AB_{ii} = \sum_i \left(\sum_j A_{ij} B_{ji} \right) = \sum_j \left(\sum_i A_{ij} B_{ji} \right) = \sum_j \left(\sum_i B_{ji} A_{ij} \right) = \sum_j BA_{jj} = \text{Tr}(BA)$

$$\text{Tr}(Y) = \text{Tr}(Z^{-1}XZ) = \text{Tr}(Z^{-1}ZX) = \text{Tr}(EX) = \text{Tr}(X)$$

- Θεώρημα ορθοκανονικότητας : $\sum_R \chi_{\Gamma_i}^*(R) \chi_{\Gamma_j}(R) = h \delta_{ij}$



Πίνακες χαρακτήρων (C_{2v})

Πράξεις Συμμετρίας

ΜΑΠ (Γ_i)

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$			
A_1	1	1	1	1	z		z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1		R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x	R_y	$xz, x^2 - y^2$
B_2	1	-1	-1	1	y	R_x	yz

χαρακτήρες

$$\sum_{j=1}^{\ell} d_j^2 = h \quad 1^2$$

1^2

1^2

1^2

Βαθμός (order) ομάδας = αριθμός πράξεων = $h(C_{2v}) = 1+1+1+1 = 4$

Αριθμός τάξεων = αριθμός ΜΑΠ = 4

- A (Σ) : μονοδιάστατες ΜΑΠ συμμετρικές ως προς C_n
 B : μονοδιάστατες ΜΑΠ μη-συμμετρικές ως προς C_n
 E (Π), T (Δ)...: δισδιάστατες, τρισδιάστατες ... ΜΑΠ
 1, 2 : συμμετρικές / μη-συμμετρικές ΜΑΠ ως προς $\perp C_2$ (ή προς σ_v)
 ' , " : συμμετρικές / μη-συμμετρικές ΜΑΠ ως προς σ_h
 1,2 [(+), (-)]: συμμετρικές / μη-συμμετρικές ΜΑΠ ως προς σ_v
 g, u : συμμετρικές / μη-συμμετρικές ΜΑΠ ως προς i



Πίνακες χαρακτήρων (C_{2v})

Πράξεις Συμμετρίας

ΜΑΠ (Γ_i)

C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$			
A_1	1	1	1	1	z		z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1		R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x	R_y	$xz, x^2 - y^2$
B_2	1	-1	-1	1	y	R_x	yz

χαρακτήρες

$$\sum_{j=1}^{\ell} d_j^2 = h \quad \begin{matrix} 1^2 \\ 1^2 \\ 1^2 \\ 1^2 \end{matrix}$$

Βαθμός (order) ομάδας = αριθμός πράξεων = $h(C_{2v}) = 1+1+1+1 = 4$

Αριθμός τάξεων = αριθμός ΜΑΠ = 4

Πίνακες της ομάδας C_{2v} για ένα σημείο $\vec{r} = r(x, y, z)$ (3x3)

$$\begin{matrix}
 E & C_2(z) & \sigma_v(xz) & \sigma_v'(yz) \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{matrix}$$



Πίνακες χαρακτήρων (C_{2v})

ΜΑΠ (Γ_i)

Πράξεις Συμμετρίας							
C_{2v}	E	C_2	σ_v	$\sigma_{v'}$			
A_1	1	1	1	1	z		z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1		R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x	R_y	$xz, x^2 - y^2$
B_2	1	-1	-1	1	y	R_x	yz

χαρακτήρες

Έλεγχος ορθοκανονικότητας των χαρακτήρων των ΜΑΠ

$$\sum_R \chi_{\Gamma_i}^*(R) \chi_{\Gamma_j}(R) = \sum_R \chi_{\Gamma_i}^*(R_\ell) \chi_{\Gamma_j}(R_\ell) C_\ell^R = h \delta_{ij}$$

Όλες οι πράξεις

Σύνολο πράξεων, που
ανήκουν σε μία τάξη

Οι ΜΑΠ σε μια ομάδα συμμετρίας αποτελούν «μοναδιαία διανύσματα» στο χώρο συμμετρίας που περιγράφει η συγκεκριμένη ομάδα. Κατά συνέπεια είναι **ορθοκανονικά**.



Πίνακες χαρακτήρων (C_{4v})

Τάξεις ομάδας
↓ ↓ ↓ ↓ ↓

Πράξεις Συμμετρίας

	C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
ΜΑΠ (Γ_i)	A_1	1	1	1	1	1	z	z^2	z^3
	A_2	1	1	1	-1	-1	R_z		
	B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$	$x(x^2 - y^2)$
	B_2	1	-1	1	-1	1		xy	xyz
	E	2	0	-2	0	0	$(x,y),$ (Rx,Ry)	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2),$ $[x(x^2 - 3y^2), y(3x^2 - y^2)]$

χαρακτήρες

$\sum_{j=1}^{\ell} d_j^2 = h$

$h(C_{4v}) = 1+2+1+2+2 = 8$

$ΜΑΠ = Τάξεις = 5$

Τι είναι τάξη

- Οι πράξεις X και Y που συνδέονται με μετασχηματισμό ομοιότητας ονομάζονται **συζυγείς πράξεις** (conjugate operations) .
- Ένα σύνολο συζυγών πράξεων μιας ομάδας αποτελεί μιά **τάξη** (class)
- Οι πράξεις συμμετρίας που ανήκουν σε μιά τάξη αλληλομετασχηματίζονται από άλλες πράξεις συμμετρίας της ομάδας



Πίνακες χαρακτήρων (C_{4v})

Τάξεις ομάδας
↓ ↓ ↓ ↓ ↓

Πράξεις Συμμετρίας

	C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$				
ΜΑΠ (Γ_i)	A_1	1	1	1	1	1	z	z^2	z^3	$\sum_{j=1}^{\ell} d_j^2 = h$
	A_2	1	1	1	-1	-1	R_z			
	B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$	$x(x^2 - y^2)$	
	B_2	1	-1	1	-1	1		xy	xyz	
	E	2	0	-2	0	0	$(x,y), (Rx,Ry)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2), [x(x^2 - 3y^2), y(3x^2 - y^2)]$	

χαρακτήρες

$$h(C_{4v}) = 1+2+1+2+2 = 8$$

$$ΜΑΠ = Τάξεις = 5$$

Έλεγχος ορθοκανονικότητας των χαρακτήρων των ΜΑΠ

$$\sum_R \chi_{\Gamma_i}^*(R) \chi_{\Gamma_j}(R) = \sum_R \chi_{\Gamma_i}^*(R_{\ell}) \chi_{\Gamma_j}(R_{\ell}) C_{\ell}^R = h \delta_{ij}$$

Όλες οι πράξεις

Σύνολο πράξεων, που ανήκουν σε μία τάξη

Οι ΜΑΠ σε μια ομάδα συμμετρίας αποτελούν «μοναδιαία διανύσματα» στο χώρο συμμετρίας που περιγράφει η συγκεκριμένη ομάδα. Κατά συνέπεια είναι **ορθοκανονικά**.



Συμμετρία ατομικών τροχιακών (C_{4v})

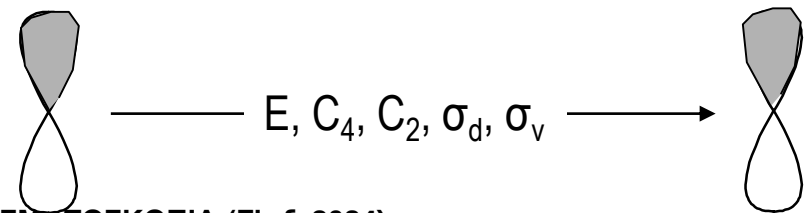
C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	z	z^2	z^3
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z		
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$	$x(x^2 - y^2)$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy	xyz
E	2	0	-2	0	0	$(x,y),$ (Rx,Ry)	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2),$ $[x(x^2 - 3y^2), y(3x^2 - y^2)]$

Βάσεις Ατομικών Τροχιακών

- x, y, z : αντιστοιχούν σε ατομικά p-τροχιακά (p_x, p_y, p_z), μεταφορική κίνηση, διπολική ροπή
- $z^2, x^2 - y^2 \dots$: αντιστοιχούν σε ατομικά d-τροχιακά ($d_{z^2}, d_{x^2 - y^2} \dots$), πολωσιμότητα
- $z^3 \dots$: αντιστοιχούν σε ατομικά f-τροχιακά

- Οι ΜΑΠ μετασχηματίζονται όπως και τα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά υπό τις αντίστοιχες πράξεις συμμετρίας

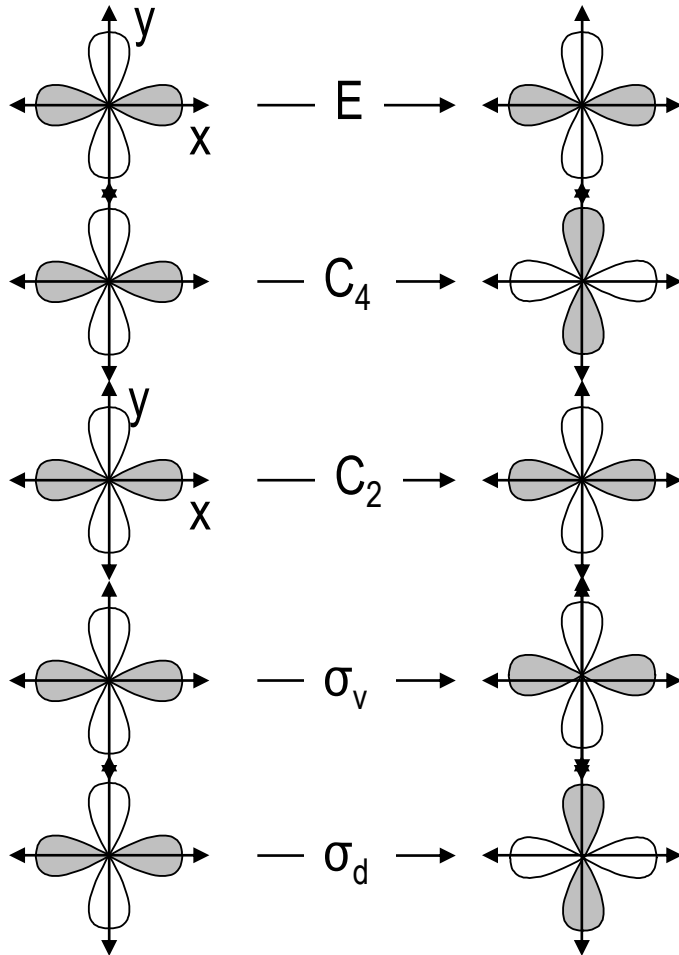
Π.χ. Το p_z είναι πλήρως συμμετρικό ως προς κάθε πράξη συμμετρίας στην ομάδα C_{4v}
επομένως αντιστοιχεί στην ΜΑΠ A_1



Συμμετρία ατομικών τροχιακών (C_{4v})

$d_{x^2-y^2}$

στην ομάδα : C_{4v}



Χαρακτήρας

+1

-1

+1

+1

-1

Ίδιοι Χαρακτήρες με B_1

Το τροχιακό $d_{x^2-y^2}$ αποτελεί βάση της ΜΑΠ B_1 στην ομάδα C_{4v} .

Ανάλυση ΑΠ σε ΜΑΠ

Θεωρούμε τις αναγώγιμες αναπαραστάσεις ως γενικευμένα «διανύσματα» και τους χαρακτήρες των αναπαραστάσεων ως συνιστώσες “διανυσμάτων” στους «άξονες» του συστήματος αναφοράς, δηλαδή στις ΜΑΠ.

Βρίσκουμε τους συντελεστές κάθε ΜΑΠ της ομάδας στην αναγώγιμη αναπαράσταση (Γ) σύμφωνα με τα παρακάτω :

$$a(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) C_{\ell}^R$$

**Μικρό θεώρημα
ορθογωνιότητας**

$a(\Gamma_i)$: συντελεστής της ΜΑΠ Γ_i στην αναγώγιμη αναπαράσταση

h : βαθμός της ομάδας

ℓ : αριθμός τάξεων της ομάδας

$\chi(r)$: χαρακτήρας της ΑΠ

$\chi_{\Gamma_i}(R)$: χαρακτήρας της ΜΑΠ

C_{ℓ}^R : διάσταση της τάξης (συντελεστής της πράξης συμμετρίας)



Ανάλυση διανύσματος σε συνιστώσες

$$\vec{r} = r(a, b, c) = a\hat{i} + b\hat{j} + c\hat{k}, \quad \hat{i}, \hat{j}, \hat{k}: \text{μοναδιαία διανύσματα}$$

$$\vec{r}_x = \vec{r} \cdot \hat{i} = a, \quad \vec{r}_y = \vec{r} \cdot \hat{j} = b, \quad \vec{r}_z = \vec{r} \cdot \hat{k} = c$$

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad \vec{r} \cdot \hat{i} = (a \quad b \quad c) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = a$$

$$\vec{r}_{\perp} = \begin{pmatrix} -2 \\ a \\ \frac{a}{b} \\ a \\ \frac{a}{c} \end{pmatrix} \quad \vec{r} \cdot \vec{r}_{\perp} = (a \quad b \quad c) \begin{pmatrix} -2 \\ a \\ \frac{a}{b} \\ a \\ \frac{a}{c} \end{pmatrix} = -2a + a + a = 0$$



Ανάλυση ΑΠ σε ΜΑΠ

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
Γ	3	1	1	3

$$a(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) C_\ell^R$$

$$a(A_1) = \frac{1}{4} \left(3 \times \begin{matrix} \chi(E) \\ (1) \end{matrix} + 1 \times \begin{matrix} \chi(C_2) \\ (1) \end{matrix} + 1 \times \begin{matrix} \chi(\sigma_v xz) \\ (1) \end{matrix} + 3 \times \begin{matrix} \chi(\sigma_v yz) \\ (1) \end{matrix} \right) = \frac{8}{4} = 2$$

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

$$a(B_1) = \frac{1}{4} (3 \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times 1 + 3 \times (-1)) = 0$$

$$a(B_2) = \frac{1}{4} (3 \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 3 \times 1) = \frac{4}{4} = 1$$

$$\Gamma = 2A_1 + B_2$$



Ανάλυση ΑΠ σε ΜΑΠ

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ	12	0	2

$$a(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_{\Gamma_i}(R) C_\ell^R$$

$$a(A_1) = \frac{1}{6} \left(12 \times \begin{matrix} \chi(E) \\ (1) \end{matrix} + 0 \times \begin{matrix} \chi(C_3) \\ (1) \end{matrix} \times \begin{matrix} \downarrow \\ (2) \end{matrix} + 2 \times \begin{matrix} \chi(\sigma_v) \\ (1) \end{matrix} \times \begin{matrix} \downarrow \\ (3) \end{matrix} \right) = \frac{18}{6} = 3$$

$$a(A_2) = \frac{1}{6} (12 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 2 \times (-1) \times 3) = \frac{6}{6} = 1$$

$$a(E) = \frac{1}{6} (12 \times 2 + 0 \times (-1) \times 2 + 2 \times 0 \times 3) = \frac{24}{6} = 4$$

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E$$



Ευθύ γινόμενο (Direct product) ΜΑΠ

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	
$A_1 \times A_1$	1	1	1	A_1
$A_1 \times A_2$	1	1	-1	A_2
$A_1 \times E$	2	-1	0	E
$A_2 \times A_2$	1	1	1	A_1
$A_2 \times E$	2	-1	0	E
$E \times E$	4	1	0	$A_1 + A_2 + E$

Το **ευθύ γινόμενο** $\otimes$ δύο ΜΑΠ προσδιορίζεται από το γινόμενο των χαρακτήρων κάθε τάξης (πράξης συμμετρίας) και είναι γενικά μία αναγώγιμη αναπαράσταση η οποία είναι δυνατό να αναχθεί σε γραμμικό συνδυασμό ΜΑΠ της ομάδας.

Στην περίπτωση ευθέος γινομένου που προκύπτει από 2 διαφορετικές μονοδιάστατες ΜΑΠ τότε το αποτέλεσμα είναι μια άλλη μονοδιάστατη ΜΑΠ της ομάδας. Αν το ευθύ γινόμενο σχηματίζεται από την ίδια ΜΑΠ τότε το αποτέλεσμα είναι η (ή περιέχει την) πλήρως συμμετρική ΜΑΠ.



ΠΡΟΣΟΧΗ! Ο βαθμός της τάξης δεν χρησιμοποιείται στο ευθύ γινόμενο.

Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration)

Βαθμοί ελευθερίας είναι οι $3N$ συντεταγμένες που χρειάζονται για να προσδιορίσουμε την γεωμετρία/θέση ενός N -ατομικού μορίου.

Μεταφορικοί βαθμοί ελευθερίας: 3 συντεταγμένες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της θέσης του κέντρου μάζας του μορίου.

Περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας: Οι συντεταγμένες που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της περιστροφής του μορίου (3) για μη γραμμικά μόρια και (2) για γραμμικά.

Δονητικοί βαθμοί ελευθερίας είναι οι $3N-6$ ή $3N-5$ υπόλοιπες συντεταγμένες και ουσιαστικά περιγράφουν τις δονήσεις του μορίου.

Κανονικοί τρόποι δόνησης είναι εκείνοι οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας που πληρούν τις σχέσεις :

$$V = \frac{1}{2} \sum_1^{3N-6} \lambda_i q_i^2$$

Δυναμική Ενέργεια

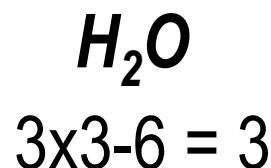
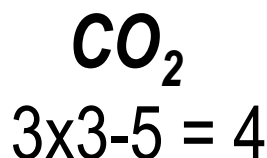
$$K = \frac{1}{2} \sum_1^{3N-6} \left[\frac{dq_i}{dt} \right]^2$$

Κινητική Ενέργεια



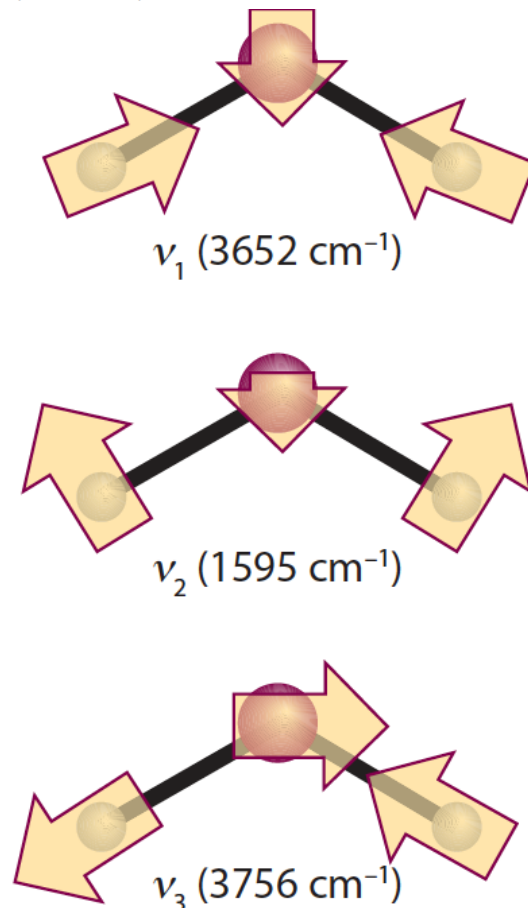
Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration)



Σχ. 12.38 Οι τρεις κανονικοί τρόποι του H₂O. Ο τρόπος ν₂ αντιστοιχεί κατά κύριο λόγο σε κάμψη, και εμφανίζεται σε χαμηλότερο κυματαριθμό από τους άλλους δύο.

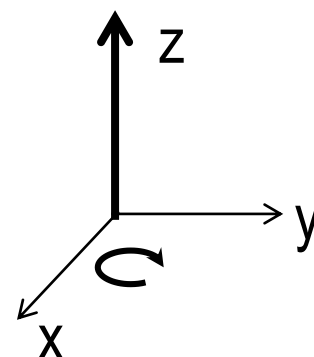
Σχ. 12.37 Εναλλακτικές περιγραφές των δονήσεων του CO₂. (α) Οι τρόποι έκτασης δεν είναι ανεξάρτητοι. Αν η μια ομάδα C–O διεγερθεί, αρχίζει να δονείται και η άλλη. Δεν είναι κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου. (β) Η συμμετρική και η αντισυμμετρική έκταση είναι ανεξάρτητες, και η μια μπορεί να διεγερθεί χωρίς να επηρεάσει την άλλη: είναι κανονικοί τρόποι. (γ) Οι δύο εγκάρσιες κινήσεις: κάμψης είναι επίσης κανονικοί τρόποι.



Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Συμβατικοί κανόνες τοποθέτησης μορίων στο σύστημα συντεταγμένων

1. Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων:
2. Το κέντρο μάζας του μορίου τοποθετείται στο σημείο $(0,0,0)$
3. Ο κύριος άξονας (C_n) περιστροφής συμπίπτει με τον άξονα z .
4. Η φορά περιστροφής είναι όπως των δεικτών ωρολογίου.
5. Αν υπάρχουν ισοδύναμοι άξονες, ως κύριος ορίζεται ο διερχόμενος από τα περισσότερα άτομα.



Επίπεδα μόρια

6. Αν $z \perp \sigma$ (επίπεδο) τότε ο άξονας x τοποθετείται στο επίπεδο του μορίου ($x \in \sigma$) και περιέχει τα περισσότερα άτομα.
7. Αν $z \in \sigma$ (επίπεδο) τότε $x \perp$ επίπεδο μορίου.

Μη επίπεδα μόρια

8. Ο άξονας z ορίζεται έτσι ώστε το επίπεδο xz να περιέχει τα περισσότερα άτομα.



Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

Κάθε κανονικός τρόπος δόνησης αντιστοιχεί σε κάποια ΜΑΠ της σημειακής ομάδας συμμετρίας του μορίου (αποτελεί βάση της ΜΑΠ)

Μέθοδος προσδιορισμού των ΜΑΠ που αντιστοιχούν στους κανονικούς τρόπους δόνησης

1. Προσδιορίζουμε την ομάδα συμμετρίας του μορίου
2. Για κάθε πράξη συμμετρίας προσδιορίζουμε τον αριθμό των ατόμων που παραμένουν αμετακίνητα (AA)
3. Υπολογίζουμε την αναπαράσταση $\Gamma_{x,y,z}$
4. Πολλαπλασιάζουμε κάθε AA με το αντίστοιχο στοιχείο του Πίνακα χαρακτήρων της σειράς $\Gamma_{x,y,z}$
5. Αναλύουμε την παράσταση που προκύπτει (Γ_{3N} ή Γ_{total}) στις συνιστώσες ΜΑΠ
6. Αφαιρούμε από την Γ_{total} τις ΜΑΠ που αποτελούν βάσεις για x, y, z, R_x, R_y, R_z

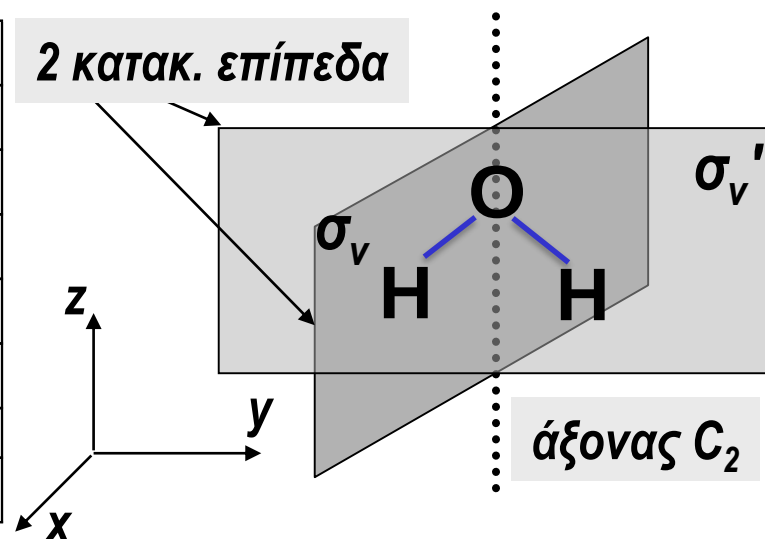
$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{total} - \Gamma(x, y, z, R_x, R_y, R_z)$$

7. Οι ΜΑΠ που απομένουν εκφράζουν τη συμμετρία των κανονικών τρόπων δόνησης



Συμμετρία δονήσεων του H₂O (C_{2v})

C _{2v}	E	C ₂	σ _v (xz)	σ _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
Γ _{x,y,z}	3	-1	1	1	
Ακιν. Ατομα	3	1	1	3	
Γ _{total}	9	-1	1	3	



$$a(A_1) = \frac{1}{4}(9 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times 1 + 3 \times 1) = \frac{12}{4} = 3$$

$$a(A_2) = \frac{1}{4}(9 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times (-1) + 3 \times (-1)) = \frac{4}{4} = 1$$

$$a(B_1) = \frac{1}{4}(9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times 1 + 3 \times (-1)) = \frac{8}{4} = 2$$

$$a(B_2) = \frac{1}{4}(9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times (-1) + 3 \times 1) = \frac{12}{4} = 3$$

$$\Gamma_{\text{total}} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (3 \times 3 = 9)$$

Αφαιρούμε τις ΜΑΠ που αντιστοιχούν στα x, y, z, R_x, R_y, R_z : **A₁ + A₂ + 2B₁ + 2B₂**

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2 \quad (3 \times 3 - 6 = 3)$$



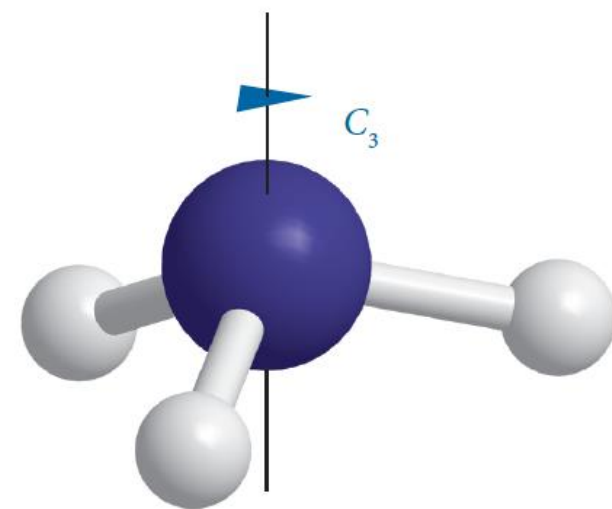
Συμμετρία δονήσεων της NH₃ (C_{3v})

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v			
A ₁	1	1	1	z		z ²
A ₂	1	1	-1		R _z	
E	2	-1	0	(x,y)	(R _x ,R _y)	x ² - y ²
Γ _{xyz} = E+A ₁	3	0	1			
Γ _{rot} = E+A ₂	3	0	-1			
AA	4	1	2			
Γ _{total} = Γ _{3N}	12	0	2			
Γ _{vib} = Γ _{3N} - Γ _{xyz} - Γ _{rot}	6	0	2			

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + 2E$$

$$\nu_1(A_1) = 3223 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_2(A_1) = 1060 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3(E) = 3378 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_4(E) = 1646 \text{ cm}^{-1}$$



(α)



Συμμετρία δονήσεων και κανόνες επιλογής

Κανόνες επιλογής φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR)

Πιθανότητα μετάβασης :

$$I_{\nu''\nu'}^{IR} \propto \int \psi_{\nu''} \hat{\mu} \psi_{\nu'} d\tau \approx \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q} \right)_{eq} \int \psi_{\nu''} q \psi_{\nu'} d\tau$$

Άρα για την παρατήρηση δονητικής μετάβασης (απορρόφησης στο IR) η διπολική ροπή πρέπει να μεταβάλλεται με κάποιο κανονικό τρόπο δόνησης q

Εκτίμηση της πιθανότητας μετάβασης IR με βάση τη μοριακή συμμετρία

Ένα ολοκλήρωμα είναι διάφορο του μηδενός όταν η συνάρτηση που ολοκληρώνεται είναι άρτια δηλ. $f(x)=f(-x)$.

- Η συμμετρία της δονητικής κυματοσυνάρτησης είναι αυτή των αντίστοιχων ΜΑΠ των κανονικών τρόπων δόνησης.
- Η συμμετρία της διπολικής ροπής ακολουθεί τις βάσεις: x, y, z (περιπτή)

Μετάβαση IR έχει μη μηδενική πιθανότητα όταν στα ευθέα γινόμενα των ΜΑΠ που αντιστοιχούν στην αρχική και τελική κυματοσυνάρτηση υπάρχει κάποια ΜΑΠ που έχει ως βάση τα x, y, z .

$$\int \psi_{\nu''} \hat{\mu} \psi_{\nu'} \neq 0 \leftrightarrow \Gamma(\nu'') \otimes \Gamma(x, y, z) \otimes \Gamma(\nu') : \text{πλήρως συμμετρική}$$

$$\text{Άρα: } \Gamma(x, y, z) \subseteq \Gamma(\nu'') \otimes \Gamma(\nu')$$

Σημείωση: Η βασική δονητική κατάσταση είναι πάντα πλήρως συμμετρική



Συμμετρία δονήσεων και κανόνες επιλογής

Κανόνες επιλογής φασματοσκοπίας Raman

Πιθανότητα μετάβασης : $I_{\nu''\nu'}^{Raman} \propto \int \psi_{\nu''} \hat{\mu}_{ind} \psi_{\nu'} d\tau = \int \psi_{\nu''} \hat{\alpha} E \psi_{\nu'} d\tau \approx E \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{eq} \int \psi_{\nu''} q \psi_{\nu'} d\tau$

Άρα για την παρατήρηση δονητικής μετάβασης Raman η πολωσιμότητα πρέπει να μεταβάλλεται με κάποιο κανονικό τρόπο δόνησης q

Εκτίμηση της πιθανότητας μετάβασης Raman με βάση τη μοριακή συμμετρία

Ένα ολοκλήρωμα είναι διάφορο του μηδενός όταν η συνάρτηση που ολοκληρώνεται είναι άρτια δηλ. $f(x)=f(-x)$.

- Η συμμετρία της δονητικής κυματοσυνάρτησης είναι αυτή των αντίστοιχων ΜΑΠ των κανονικών τρόπων δόνησης.
- Η συμμετρία της πολωσιμότητας ακολουθεί τις βάσεις: $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ (άρτια)

Μετάβαση Raman έχει μη μηδενική πιθανότητα όταν στα ευθέα γινόμενα των ΜΑΠ που αντιστοιχούν στην αρχική και τελική κυματοσυνάρτηση υπάρχει κάποια ΜΑΠ που έχει ως βάση τα :

$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$.

$$\int \psi_{\nu''} \hat{\alpha} \psi_{\nu'} \neq 0 \leftrightarrow \Gamma(\nu'') \otimes \Gamma(x^2, y^2, z^2 \dots) \otimes \Gamma(\nu') : \text{πλήρως συμμετρική}$$

Άρα: $\Gamma(x^2, y^2, z^2 \dots) \subseteq \Gamma(\nu'') \otimes \Gamma(\nu')$

Σημείωση: Η βασική δονητική κατάσταση είναι πάντα πλήρως συμμετρική

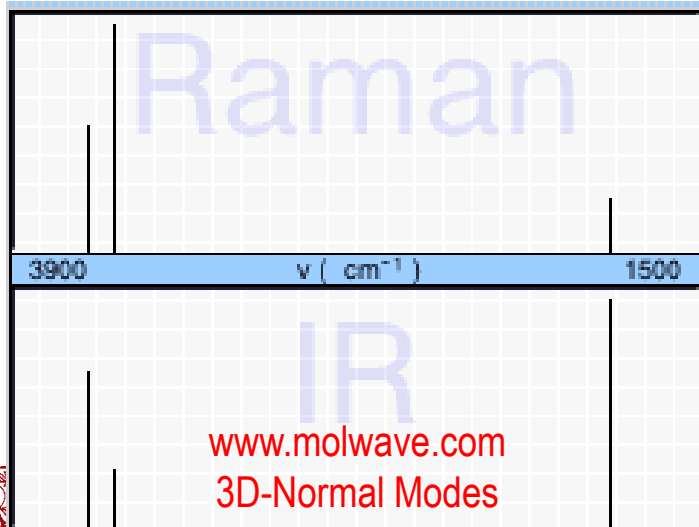


Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

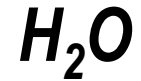
Δονητικές μεταβάσεις του H_2O – IR, Raman

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	yz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	xz

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2 \quad (3 \cdot 3 - 6 = 3)$$



Οι 3 κανονικοί τρόποι δόνησης του H_2O είναι ενεργοί σε μεταβάσεις
 IR ($A_1 \leftrightarrow z$, $B_2 \leftrightarrow x$) και
 Raman ($A_1 \leftrightarrow x^2, y^2, z^2$, $B_2 \leftrightarrow yz$)



a_1

ν_1 (3652 cm^{-1})

a_1

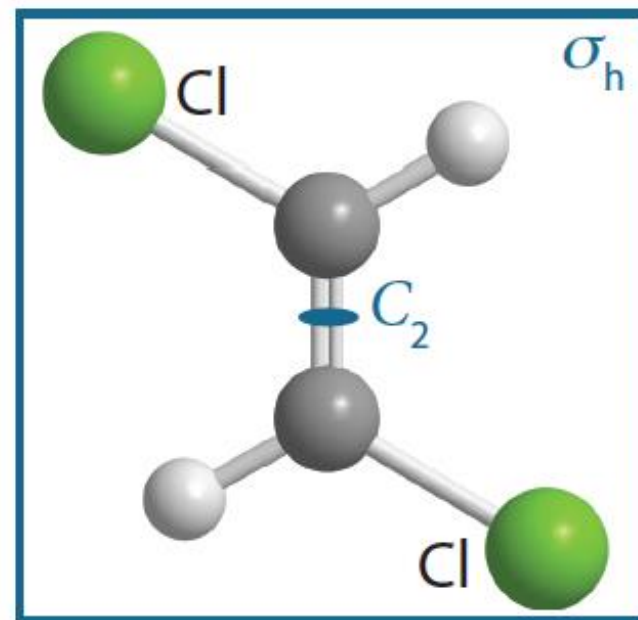
ν_2 (1595 cm^{-1})

b_2

ν_3 (3756 cm^{-1})

C_{2h}	E	$C_2(z)$	i	$\sigma_h(xy)$			
A_g	1	1	1	1		R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1		R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z		
B_u	1	-1	-1	1	x, y		
Γ_{xyz}	3	-1	-3	1			
Γ_{rot}	3	-1	3	-1			
AA	6	0	0	6			
Γ_{3N}	18	0	0	6			
$\Gamma_{vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{xyz} - \Gamma_{rot}$	12	2	0	6			

$$\Gamma_{vib} = 5A_g + 4B_u + 2A_u + B_g$$



Εικ. 6 *trans*-CHCl=CHCl



Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

I. Συμμετρία κανονικών τρόπων δόνησης

1. Αναπαριστάνουμε γεωμετρικά κάθε κανονικό τρόπο δόνησης, με βάση τη φυσική θεώρηση των μοριακών ταλαντώσεων (προφανές σε 2-ατομικά, απλό σε 3-ατομικά μόρια)
2. Έστω S_i , ο κάθε τρόπος δόνησης.
3. Δεδομένου ότι κάθε τρόπος δόνησης αποτελεί βάση της ομάδας συμμετρίας του μορίου, δηλαδή μεταβάλλεται συμφωνα με μια ΜΑΠ, Γ_i , θα ισχύει η ορθοκανονικότητα.

$$\sum_R \hat{R} \cdot (\chi_{\Gamma_i}(R) S_j) \propto \delta_{ij} S_j$$

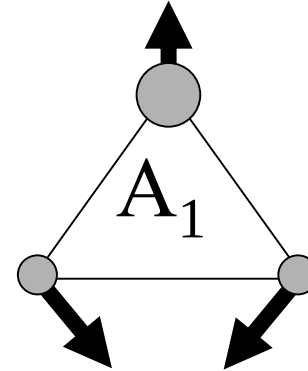
4. Πρακτικά, για κάθε ΜΑΠ Γ_i , εφαρμόζουμε τις πράξεις της ομάδας στον τρόπο δόνησης, πολλαπλασιασμένο με τον αντίστοιχο χαρακτήρα. Το αποτέλεσμα είναι είτε $1 \cdot S_i$ (ο τρόπος δόνησης μεταβάλλεται όπως η Γ_i) ή 0.



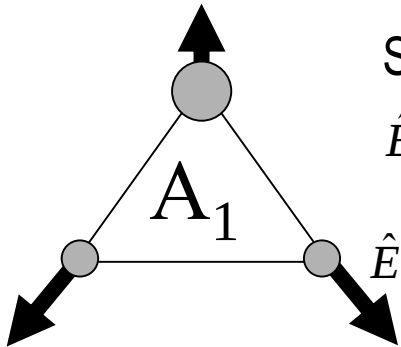
Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

I. Συμμετρία κανονικών τρόπων δόνησης

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



Κατ' αναλογία με τις δονήσεις τάσης συνάγεται ότι η δόνηση κάμψης είναι συμμετρίας A_1



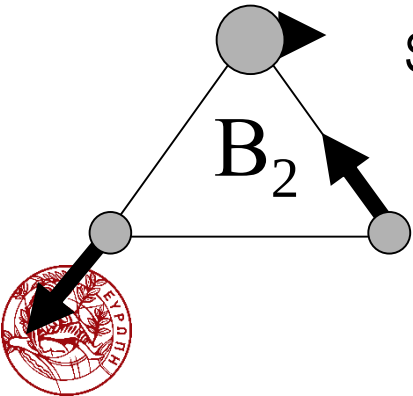
S_{sym} : symmetric stretch

$$\hat{E} \cdot (\chi_{A_1}(E) S_{sym}) + \hat{C}_2 \cdot (\chi_{A_1}(C_2) S_{sym}) + \hat{\sigma}_v \cdot (\chi_{A_1}(\hat{\sigma}_v) S_{sym}) + \hat{\sigma}_{v'} \cdot (\chi_{A_1}(\hat{\sigma}_{v'}) S_{sym}) \propto S_{sym}$$

$$\hat{E} \cdot (\chi_{B_1}(E) S_{sym}) + \hat{C}_2 \cdot (\chi_{B_1}(C_2) S_{sym}) + \hat{\sigma}_v \cdot (\chi_{B_1}(\hat{\sigma}_v) S_{sym}) + \hat{\sigma}_{v'} \cdot (\chi_{B_1}(\hat{\sigma}_{v'}) S_{sym}) = S_{sym} - S_{sym} + S_{sym} - S_{sym} = 0$$

S_{as} : asymmetric stretch

$$\hat{E} \cdot (\chi_{B_2}(E) S_{as}) + \hat{C}_2 \cdot (\chi_{B_2}(C_2) S_{as}) + \hat{\sigma}_v \cdot (\chi_{B_2}(\hat{\sigma}_v) S_{as}) + \hat{\sigma}_{v'} \cdot (\chi_{B_2}(\hat{\sigma}_{v'}) S_{as}) \propto S_{as}$$



Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

II. Συμμετρία και γεωμετρική απεικόνιση κανονικών τρόπων δόνησης

1. Διάκριση μοριακών δονήσεων σε τάσεις δεσμών (bond stretch) και κάμψεις (bond bending) (εντός και εκτός επιπέδου)
2. Προσδιορίζουμε Γ_{stretch} και Γ_{bend} .
3. Προφανώς ισχύει : $\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\text{stretch}} + \Gamma_{\text{bend}}$
4. Για τον προσδιορισμό γεωμετρίας αναπαριστάνουμε την τάση δεσμού (κάθε διαφορετικού δεσμού) ως Δs_i (ή Δr_i) και την κάμψη δεσμών ως $\Delta \phi_i$.
5. Ισχύει :

$$S(\Gamma_i) \propto \sum_R^h \hat{R} \cdot (\chi_{\Gamma_i}(R) \Delta s_k)$$

6. Πρακτικά, για κάθε ΜΑΠ Γ_i , της Γ_{stretch} εφαρμόζουμε τις πράξεις της ομάδας στο Δs_i πολλαπλασιασμένο με τον αντίστοιχο χαρακτήρα. Το αποτέλεσμα είναι η διανυσματική-γεωμετρική απεικόνιση της δόνησης συμμετρίας Γ_i .
7. Επαναλαμβάνουμε με τον ίδιο τρόπο τη διαδικασία για τις δονήσεις κάμψης (Προσοχή στην καθαρή περιστροφή).

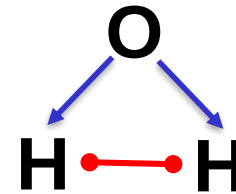


Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

II. Συμμετρία και γεωμετρική απεικόνιση κανονικών τρόπων δόνησης

α. Διάκριση ταλαντώσεων τάσης και κάμψης

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
Γ_{stretch}	2	0	2	0	
Γ_{bend}	1	1	1	1	



$$\Gamma_{\text{bend}} = (1 \ 1 \ 1 \ 1) = A_1$$

$$\Gamma_{\text{stretch}} = (2 \ 0 \ 0 \ 2) = A_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = (3 \ 1 \ 1 \ 3) = 2A_1 + B_2$$

Άσκηση

Να προσδιορίσετε τη συμμετρία των τρόπων δόνησης Γ_{vib} , Γ_{stretch} και Γ_{bend} για τα μόρια φορμαλδεΐδη, BCl_3 , και cis- και trans- N_2F_2 . Ποιοι τρόποι ταλάντωσης είναι ενεργοί στη φασματοσκοπία IR και Raman?



Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

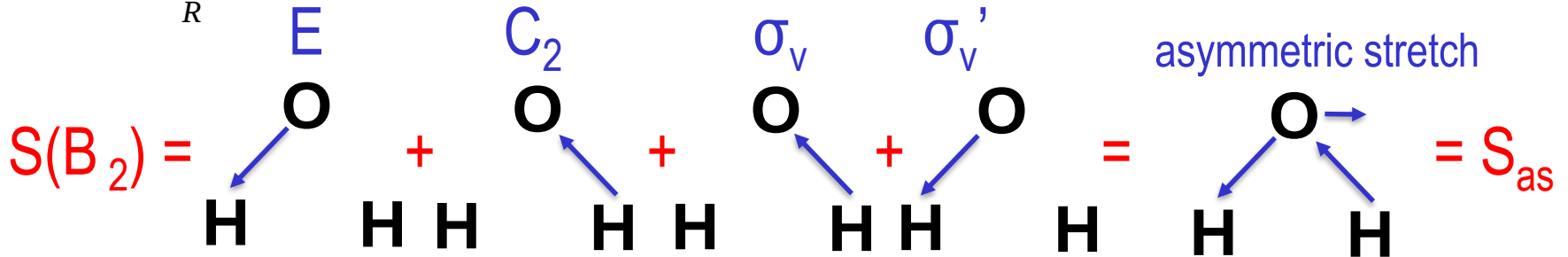
II. Συμμετρία και γεωμετρική απεικόνιση κανονικών τρόπων δόνησης

β. Διανυσματική-γεωμετρική απεικόνιση

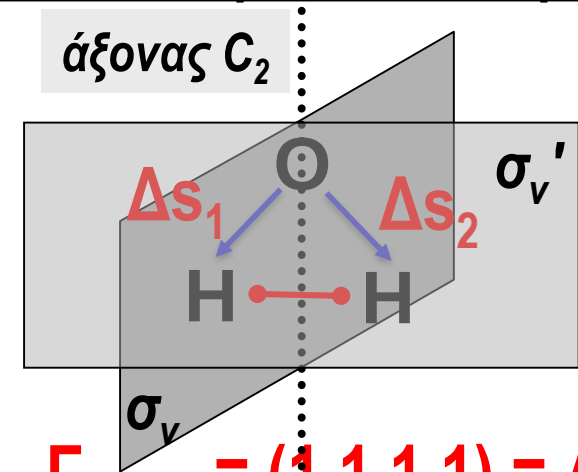
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

$$\Gamma_{\text{vib}} = (3 \quad 1 \quad 3 \quad 1) = 2A_1 + B_2$$

$$S(\Gamma_i) \propto \sum_R \hat{R} \cdot (\chi_{\Gamma_i}(R) \Delta s_k)$$



$$S(B_2) = (1/4)[\Delta s_1 - \Delta s_2 - \Delta s_2 + \Delta s_1] = (1/2)[\Delta s_1 - \Delta s_2] = S_{as}$$



$$\Gamma_{\text{bend}} = (1 \ 1 \ 1 \ 1) = A_1$$

$$\Gamma_{\text{stretch}} = (2 \ 0 \ 0 \ 2) = A_1 + B_2$$

Συμμετρία δονήσεων πολυατομικών μορίων

II. Συμμετρία και γεωμετρική απεικόνιση κανονικών τρόπων δόνησης

β. Διανυσματική-γεωμετρική απεικόνιση

