

# 15

## Symetria cząsteczek

### Elementy symetrii obiektów

- 15.1 Operacje symetrii i elementy symetrii
- 15.2 Klasyfikacja cząsteczek ze względu na ich symetrię
- 15.3 Niektóre bezpośrednie konsekwencje symetrii

### Tabele charakterów

- 15.4 Tabele charakterów i oznaczenia symetrii
- 15.5 Zerowanie się całek a nakładanie orbitali
- 15.6 Zerowanie się całek a reguły wyboru

### Lista pojęć kluczowych

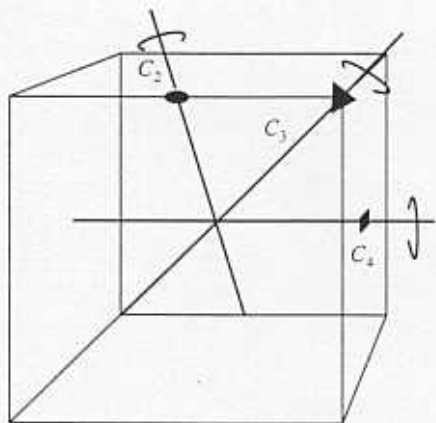
### Literatura uzupełniająca

*W niniejszym rozdziale uściślimy określenie „kształtu”, używając bardziej precyzyjnego pojęcia „symetrii”, oraz pokażemy, że symetrię można dyskutować w sposób systematyczny. Zobaczymy, jak klasyfikuje się cząsteczki ze względu na ich symetrię i jak klasyfikację tę można wykorzystać w dyskusji właściwości cząsteczek. Opisuwszy cechy symetrii samych cząsteczek, zajmiemy się rozważaniem rezultatów przekształceń orbitali za pomocą operacji symetrii i zobaczymy, w jaki sposób właściwości tych przekształceń mogą posłużyć do ustalenia schematu indeksowania orbitali. Indeksy te wykorzystuje się przy ustalaniu, które całki muszą się zerować. Jedną z ważnych całek jest całka nakładania dwóch orbitali. Wiedząc, dla których orbitali atomowych całka nakładania jest różna od zera, możemy zdecydować, które z nich mogą uczestniczyć w tworzeniu orbitalu molekularnego. Zobaczymy też, jak wybiera się orbitale atomowe do kombinacji liniowej odpowiadającej symetrii szkieletu cząsteczki. Na koniec pokażemy, iż rozważając właściwości symetrii całek, można uzyskać reguły wyboru rządzące przejściami spektroskopowymi.*

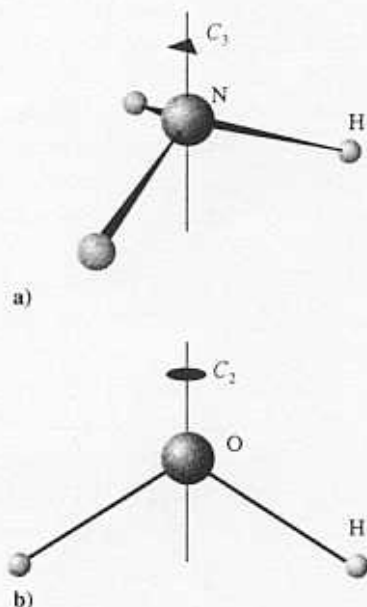
Metodyczna dyskusja symetrii może być dokonana za pomocą **teorii grup**, która w znacznej części stanowi podsumowanie zdroworoządkowego rozumienia symetrii obiektów. Ponieważ teoria ta jest ścisła, jej reguły można stosować w prosty, mechaniczny sposób, co w niektórych przypadkach prowadzi do niespodziewanych rezultatów. W większości przypadków teoria ta dostarcza prostej, bezpośredniej metody, pozwalającej wyciągnąć użyteczne wnioski przy minimalnej ilości obliczeń, i ten właśnie jej aspekt chcemy tu podkreślić.

### Elementy symetrii obiektów

Niektóre obiekty są „bardziej symetryczne” od innych. Kula jest bardziej symetryczna od sześcianu, gdyż obrócona o dowolny kąt względem dowolnej średnicy wygląda tak samo. Sześcian wygląda tak samo tylko wtedy, gdy zostanie obrócony o pewne kąty względem określonych osi obrotu, np. o kąt  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  czy  $270^\circ$  względem osi przechodzących przez środki przeciwległych ścian (rys. 15.1) albo o kąt  $120^\circ$  lub  $240^\circ$  względem osi przechodzących przez przeciwległe naroża. Podobnie cząsteczka  $\text{NH}_3$



15.1 Niektóre elementy symetrii sześcianu. Oś dwukrotna, trójrotna i czterokrotna zostały oznaczone zgodnie z obowiązującą konwencją



15.2 Cząsteczka  $\text{NH}_3$  (a) ma oś trójrotną ( $C_3$ ), natomiast cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$  (b) ma oś dwukrotną ( $C_2$ ). Obydwie cząsteczki mają również inne elementy symetrii

jest „bardziej symetryczna” od cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ , ponieważ cząsteczka  $\text{NH}_3$  wygląda tak samo obrócona o kąt  $120^\circ$  lub  $240^\circ$  względem osi pokazanej na rys. 15.2, podczas gdy cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$  wygląda tak samo tylko po obrocie o kąt  $180^\circ$ .

Czynność, której wykonanie nie zmienia wyglądu obiektu, nazywana jest **operacją symetrii**. Typowymi operacjami symetrii są obroty, odbicia oraz inwersje. Każdej z operacji symetrii odpowiada **element symetrii**, będący punktem, linią lub płaszczyzną, względem której dana operacja symetrii jest wykonywana. Na przykład obrót (operacja symetrii) dokonuje się wokół pewnej osi (element symetrii) zwanej **osią symetrii**. Zobaczymy, że cząsteczki można sklasyfikować poprzez identyfikację wszystkich ich elementów symetrii oraz zgrupowanie razem cząsteczek mających ten sam zbiór elementów symetrii. W wyniku zastosowania tej procedury cząsteczki o budowie piramidalnej (np.  $\text{NH}_3$  i  $\text{SO}_3^{2-}$ ) znajdują się w jednej grupie, a cząsteczki płaskie o budowie kątowej, np.  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{SO}_2$  — w innej.

## 15.1 Operacje symetrii i elementy symetrii

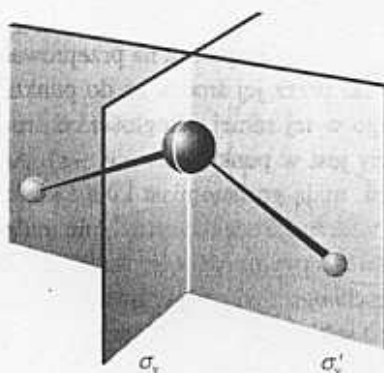
Klasyfikacja obiektów według elementów symetrii odpowiadających operacjom, które pozostawiają nie zmieniony przynajmniej jeden punkt wspólny dla tych elementów, prowadzi do wyodrębnienia **grup punktowych**. Istnieje pięć typów operacji symetrii (i pięć elementów symetrii) tego rodzaju. W kryształach (rozdział 21) spotkamy się dodatkowo z symetrią translacyjną. Grupy symetrii uwzględniające translację nazywane są **grupami przestrzennymi**. Są one znacznie liczniejsze niż grupy punktowe.

**Przekształcenie tożsamościowe,  $E$** , polega na tym, że nie poddajemy obiektu żadnemu działaniu; elementem odpowiadającym tej operacji symetrii jest cały obiekt. Ponieważ każdy obiekt nie poddany żadnemu działaniu jest nieodróżnialny od siebie samego, zatem każdy obiekt ma co najmniej element tożsamościowy. Jedną z przyczyn uwzględnienia elementu tożsamościowego jest to, że jest on jedynym elementem symetrii niektórych cząsteczek (**1**); inna przyczyna, formalna, wynika ze ścisłego sformułowania teorii grup.

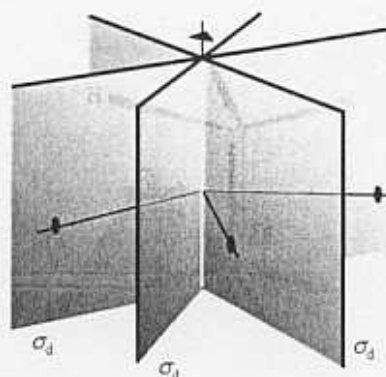
**Obrót** (operacja symetrii) wokół  $n$ -krotnej osi symetrii  $C_n$  (elementu symetrii) jest to obrót o kąt  $360^\circ/n$ . Operacja  $C_1$  jest obrotem o  $360^\circ$  i jest równoważna przekształceniu tożsamościowemu  $E$ . Cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$  ma jedną oś dwukrotną  $C_2$ . Cząsteczka  $\text{NH}_3$  ma jedną oś trójrotną  $C_3$ , z którą związane są dwie operacje symetrii: obrót o  $120^\circ$  zgodnie z ruchem wskazówek zegara oraz obrót o  $120^\circ$  przeciwnie do ruchu wskazówek zegara.<sup>1</sup> Pięciokąt ma jedną oś pięciokrotną  $C_5$ , z którą związane są dwa obroty o kąt  $72^\circ$  (w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara i przeciwnym). Ma on również oś oznaczoną jako  $C_5^2$ , odpowiadającą dwóm kolejno po sobie następującym obrotom wokół osi  $C_5$ ; z osią tą związane są dwa obroty, jeden o kąt  $144^\circ$  zgodnie z ruchem wskazówek zegara oraz drugi, o kąt  $-144^\circ$  (tzn. w kierunku przeciwnym).



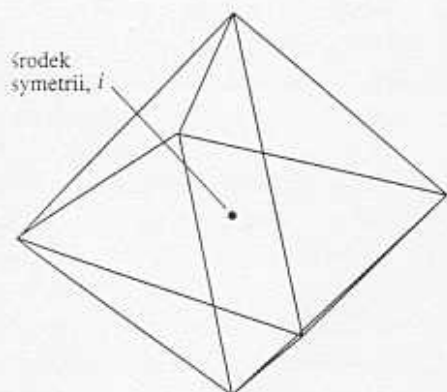
<sup>1</sup>Z osią dwukrotną  $C_2$  związany jest tylko jeden obrót, ponieważ obrót o  $180^\circ$  zgodnie z ruchem wskazówek zegara jest identyczny z obrotem w kierunku przeciwnym.



15.3 Cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$  ma dwie płaszczyzny zwierciadlane. Obydwie są płaszczyznami wertykalnymi (tzn. zawierają oś główną), oznacza się je więc jako  $\sigma_v$  i  $\sigma'_v$



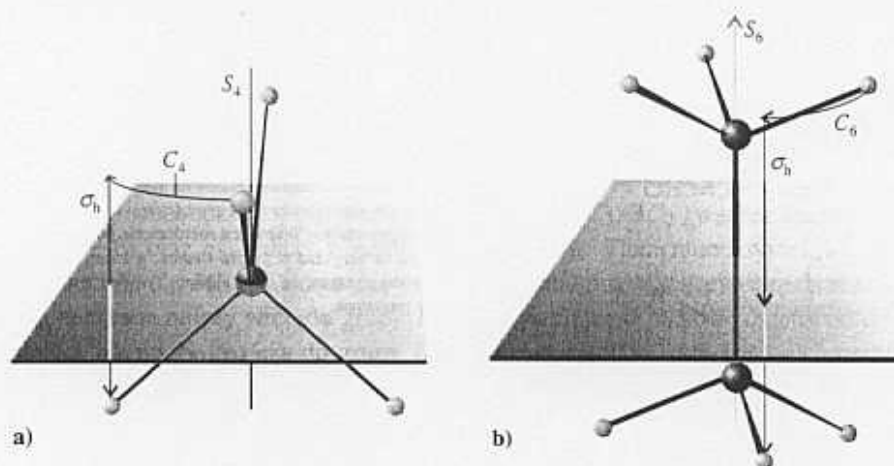
15.4 Płaszczyzny diagonalne ( $\sigma_d$ ) dzielą na połowy kąt między osiami  $C_2$  prostopadłymi do osi głównej



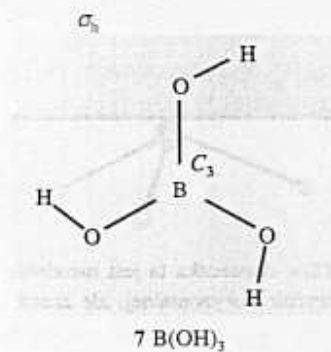
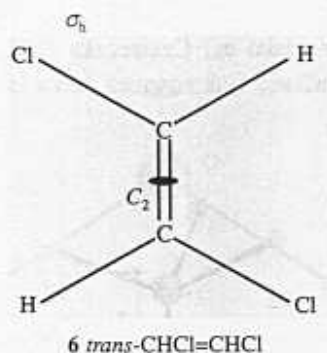
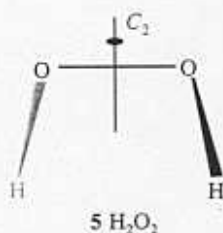
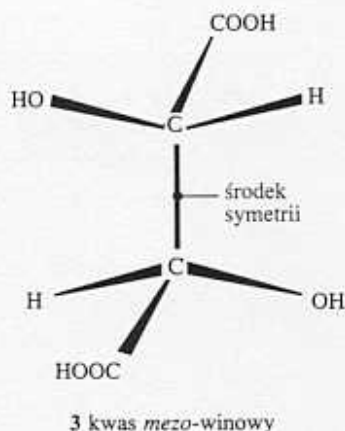
15.5 Oktaedr (ośmiościan foremny) ma środek symetrii

nym). W sześcianie można wyróżnić trzy osie  $C_4$ , cztery osie  $C_3$  oraz sześć osi  $C_2$ . Kula przewyższa jednakże swą symetrią nawet wysoką symetrię sześcianu, gdyż ma ona nieskończoną liczbę osi symetrii (wzdłuż dowolnej średnicy) o dowolnej krotności  $n$  (liczba naturalna). Jeśli cząsteczka ma kilka osi symetrii, oś o najwyższej krotności nazywana jest **osią główną**. Osią główną benzenu jest oś sześciokrotna, prostopadła do płaszczyzny pierścienia (2).

**Odbicie** (operacja symetrii) odbywa się względem **płaszczyzny symetrii (płaszczyzny zwierciadlanej)  $\sigma$**  (element symetrii). Płaszczyzna symetrii może zawierać w sobie oś główną cząsteczki albo być do tej osi prostopadła. Jeżeli oś główna leży w płaszczyźnie symetrii, to płaszczyzna taka nazywana jest **płaszczyzną wertykalną** i jest oznaczana  $\sigma_v$ . Cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$  ma dwie wertykalne płaszczyzny symetrii (rys. 15.3), a cząsteczka  $\text{NH}_3$  — trzy. Płaszczyzna wertykalna, która dzieli na połowy kąt zawarty pomiędzy dwiema osiami  $C_2$ , nazywana jest **płaszczyzną diagonalną** i jest oznaczana  $\sigma_d$  (rys. 15.4). Płaszczyzna symetrii prostopadła do osi głównej nazywana jest **płaszczyzną horyzontalną** i oznaczana jako  $\sigma_h$ . Cząsteczka  $\text{C}_6\text{H}_6$  ma oś główną  $C_6$  i horyzontalną płaszczyznę zwierciadlaną (jak również kilka innych elementów symetrii).



15.6 a) Cząsteczka  $\text{CH}_4$  ma czterokrotną oś niewłaściwą ( $S_4$ ); cząsteczka ta jest nieodróżnialna po obrocie o  $90^\circ$  i następującym po nim odbiciu w płaszczyźnie horyzontalnej, ale żadna z tych operacji z osobna nie jest operacją symetrii cząsteczki. b) Etan w konformacji naprzemianległej ma oś  $S_6$ , która jest złożeniem obrotu o kąt  $60^\circ$  i odbicia



**Inwersja** (operacja symetrii) względem **środku symetrii** (centrum inwersji),  $i$  (element symetrii), polega na przeprowadzeniu w myśli linii prostej z każdego punktu cząsteczki przez jej środek aż do punktu znajdującego się po przeciwnej stronie, położonego w tej samej odległości od środka<sup>2</sup>; oznacza to, że punkt  $(x, y, z)$  przeprowadzany jest w punkt  $(-x, -y, -z)$ . Ani cząsteczka H<sub>2</sub>O, ani NH<sub>3</sub> nie mają środka symetrii, mają go natomiast kula i sześcian. Cząsteczka C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, podobnie jak oktaedr (rys. 15.5), ma środek symetrii, nie ma go natomiast ani tetraedr, ani cząsteczka CH<sub>4</sub>.

**Niewłaściwy obrót  $n$ -krotny** (operacja symetrii) względem  $n$ -krotnej **osi obrotu niewłaściwego** (osi zwierciadlanej)  $S_n$  (elementu symetrii) składa się z dwóch kolejno po sobie następujących przekształceń. Pierwszym z nich jest obrót o kąt  $360^\circ/n$ , a drugim odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do osi tego obrotu; żadne z tych przekształceń nie musi być samodzielną operacją symetrii. Cząsteczka CH<sub>4</sub> ma trzy osie  $S_4$  (rys. 15.6).

## 15.2 Klasyfikacja cząsteczek ze względu na ich symetrię

Aby sklasyfikować cząsteczki ze względu na ich symetrię, wymieniamy najpierw ich elementy symetrii, a następnie grupujemy razem cząsteczki, które mają te same elementy. Procedura ta umieszcza w jednej grupie cząsteczki CH<sub>4</sub> i CCl<sub>4</sub>, które — będąc cząsteczkami tetraedrycznymi — mają te same elementy symetrii, natomiast cząsteczkę H<sub>2</sub>O przypisuje do innej grupy.

Nazwa grupy, do której należy dana cząsteczka, jest określona poprzez elementy symetrii, które są w tej cząsteczce obecne. Istnieją dwa systemy notacji (tab. 15.1). **Symbolikę Schoenfliesa** stosuje się powszechnie w dyskusji pojedynczych cząsteczek, natomiast **symboliki Hermanna-Mauguina** (międzynarodowej) używa się prawie wyłącznie przy omawianiu symetrii kryształów.

Tabela 15.1 Oznaczenia grup punktowych\*

$C_1$	$\bar{1}$								
$C_s$	$m$								
$C_1$	1	$C_2$	2	$C_3$	3	$C_4$	4	$C_6$	6
		$C_{2v}$	2mm	$C_{3v}$	3m	$C_{4v}$	4mm	$C_{6v}$	6mm
		$C_{2h}$	2/n	$C_{3h}$	$\bar{6}$	$C_{4h}$	4/m	$C_{6h}$	6/m
		$D_2$	222	$D_3$	32	$D_4$	422	$D_6$	622
		$D_{2h}$	mmm	$D_{3h}$	$\bar{6}2m$	$D_{4h}$	4/mmm	$D_{6h}$	6/mmm
		$D_{2d}$	$\bar{4}2m$	$D_{3d}$	$\bar{3}m$	$S_4$	$\bar{4}/m$	$S_6$	$\bar{3}$
$T$	23	$T_d$	$\bar{4}3m$	$T_h$	$m\bar{3}$				
$O$	432	$O_h$	$m\bar{3}m$						

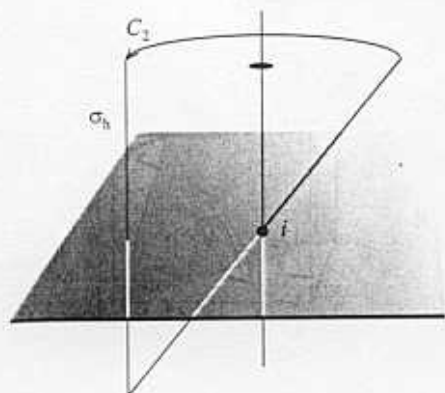
\*W systemie międzynarodowym (systemie Hermanna-Mauguina) liczba  $n$  oznacza obecność w grupie  $n$ -krotnej osi obrotu, a  $m$  oznacza obecność płaszczyzny zwierciadlanej. Ukośnik / wskazuje, że płaszczyzna zwierciadlanej jest prostopadła do osi obrotu. Ważne jest rozróżnienie pomiędzy elementami symetrii tego samego typu, lecz należącymi do różnych klas, jak na przykład w grupie  $4/mmm$ , w której obecne są trzy klasy płaszczyzn zwierciadlanych ( $\sigma_v$ ,  $\sigma_h$  i  $\sigma_d$ ). Kreska nad liczbą oznacza, że dany element symetrii jest związany z inwersją. Tabela obejmuje jedynie tzw. krytalograficzne grupy punktowe.

### a) Grupy $C_1$ , $C_i$ i $C_s$

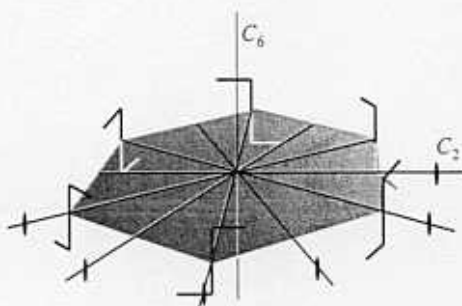
Cząsteczka należy do grupy  $C_1$ , gdy nie ma żadnych elementów symetrii poza elementem tożsamościowym (np. (1)). Jeśli cząsteczka ma wyłącznie element tożsamościowy i środek symetrii (3), zaliczamy ją do grupy  $C_i$ , a gdy ma element tożsamościowy i płaszczyznę symetrii (4) — do grupy  $C_s$ .

<sup>2</sup>Z operacją tą spotkaliśmy się po raz pierwszy w p. 14.6a, przy okazji klasyfikacji orbitali ze względu na ich parzystość.

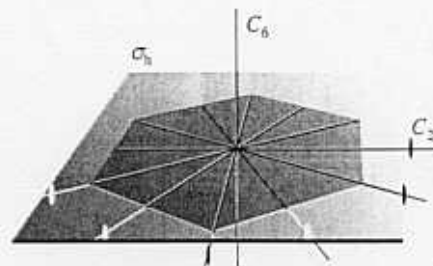




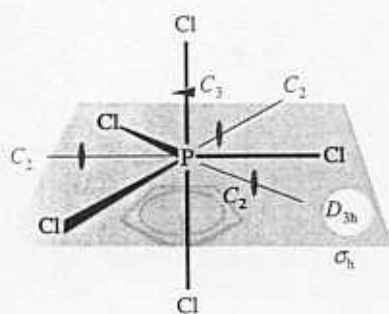
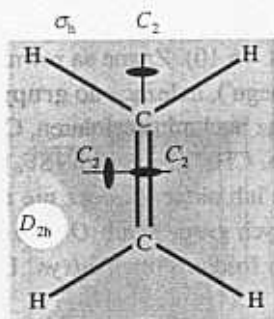
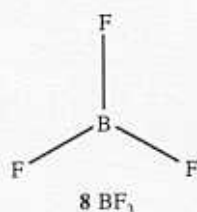
15.7 Obecność osi dwukrotnej oraz horyzontalnej płaszczyzny zwierciadlanej implikuje obecność środka symetrii w cząsteczce



15.8 Cząsteczka mająca  $n$  dwukrotnych osi obrotu prostopadłych do osi  $n$ -krotnej należy do grupy  $D_n$



15.9 Cząsteczka mająca płaszczyznę zwierciadlaną prostopadłą do osi  $C_n$  oraz  $n$  osi dwukrotnych leżących w tej płaszczyźnie należy do grupy  $D_{nh}$



### b) Grupy $C_n$ , $C_{nv}$ i $C_{nh}$

Cząsteczka należy do grupy  $C_n$ , gdy ma oś  $n$ -krotną<sup>3</sup>. W cząsteczce  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5) obecne są elementy symetrii  $E$  oraz  $C_2$ , należy więc ona do grupy  $C_2$ .

Jeśli, poza elementem tożsamościowym i osią  $C_n$ , cząsteczka ma dodatkowo  $n$  wertykalnych płaszczyzn symetrii  $\sigma_v$ , należy ona do grupy  $C_{nv}$ . Cząsteczka  $\text{H}_2\text{O}$ , na przykład, ma następujące elementy symetrii:  $E$ ,  $C_2$  i  $2\sigma_v$ , należy więc do grupy  $C_{2v}$ . Elementami symetrii cząsteczki  $\text{NH}_3$  są  $E$ ,  $C_3$  oraz  $3\sigma_v$ , należy więc ona do grupy  $C_{3v}$ . Heterojądrowe cząsteczki dwuatomowe, takie jak  $\text{HCl}$ , należą do grupy  $C_{\infty v}$ , gdyż obrót o dowolny kąt wokół osi cząsteczki oraz odbicie w dowolnej płaszczyźnie zawierającej tę oś są operacjami symetrii cząsteczki. Do grupy  $C_{\infty v}$  należy również liniowa cząsteczka  $\text{OCS}$  oraz stożek.

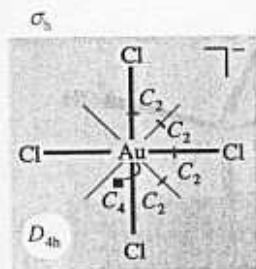
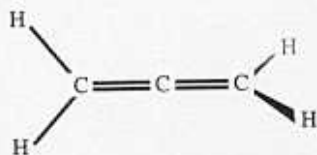
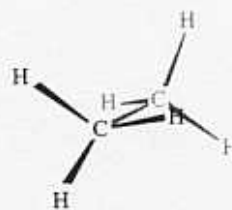
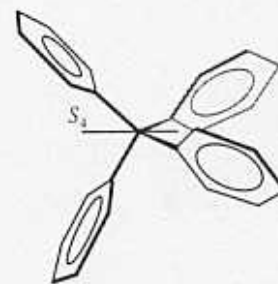
Obiekty, które — oprócz elementu tożsamościowego oraz osi  $n$ -krotnej — mają również poziomą płaszczyznę symetrii,  $\sigma_h$ , należą do grupy  $C_{nh}$ . Przykładem takiej cząsteczki jest *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$  (6), w której obecne są elementy symetrii  $E$ ,  $C_2$  i  $\sigma_h$ , w związku z czym należy ona do grupy  $C_{2h}$ ; cząsteczka  $\text{B}(\text{OH})_3$  (7) należy do grupy  $C_{3h}$ . Obecność niektórych elementów symetrii jednoznacznie wynika z obecności innych: na przykład w grupie  $C_{2h}$  operacje  $C_2$  i  $\sigma_h$  implikują obecność środka symetrii (rys. 15.7).

### c) Grupy $D_n$ , $D_{nh}$ i $D_{nd}$

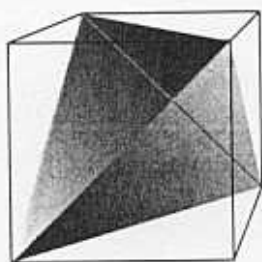
Cząsteczka mająca oś główną  $n$ -krotną oraz prostopadłą do niej oś dwukrotną należy do grupy  $D_n$  (rys. 15.8). Cząsteczka należy do grupy  $D_{nh}$ , gdy ma dodatkowo horyzontalną płaszczyznę symetrii (rys. 15.9). Płaska cząsteczka  $\text{BF}_3$  (8), o geometrii trójkąta równobocznego, ma elementy symetrii  $E$ ,  $C_3$ ,  $3C_2$  (wzdłuż każdego z wiązań  $\text{B}-\text{F}$ ) oraz  $\sigma_h$ , należy więc ona do grupy  $D_{3h}$ . Elementami symetrii cząsteczki  $\text{C}_6\text{H}_6$  są  $E$ ,  $C_6$ ,  $3C_2$ ,  $3C_2'$  oraz  $\sigma_h$ , wraz z elementami wynikającymi z ich obecności<sup>4</sup>, cząsteczka ta należy więc do grupy  $D_{6h}$ . Wszystkie homojądrowe cząsteczki dwuatomowe, jak np.  $\text{N}_2$ , należą do grupy  $D_{\infty h}$ , gdyż operacjami symetrii takich cząsteczek są wszystkie obroty wokół osi cząsteczki oraz obrót i odbicie przekształcające w siebie obydwie końce cząsteczki: do tej samej grupy należą również liniowe cząsteczki  $\text{OCO}$  i  $\text{HCCH}$  oraz jednolity walec. Inne przykłady cząsteczek o symetrii  $D_{nh}$  przedstawiają wzory (9), (10) i (11).

<sup>3</sup>Zwróćmy uwagę na potrójną rolę symbolu  $C_n$ : jako oznaczenia elementu symetrii, operacji symetrii oraz grupy punktowej.

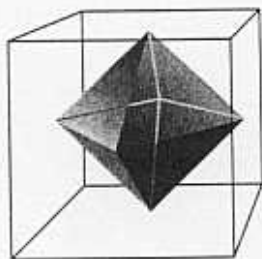
<sup>4</sup>Znak prim umieszczony w  $3C_2'$  wskazuje, iż trzy osie  $C_2$  są różne od innych trzech osi  $C_2$ .

11  $[\text{AuCl}_4]^-$ 12  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 13  $\text{C}_2\text{H}_6$ 14  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 

Cząsteczka należy do grupy  $D_{nd}$ , gdy oprócz elementów grupy  $D_n$  ma  $n$  diagonalnych płaszczyzn symetrii,  $\sigma_d$ . Skręcony o  $90^\circ$  allen (12) należy do grupy  $D_{2d}$ , a etan w konformacji naprzemianległej (13) – do grupy  $D_{3d}$ .

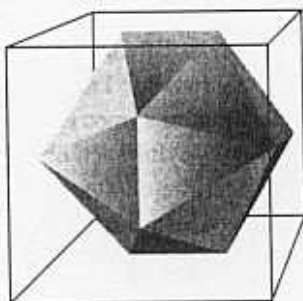


a)



b)

15.10 Cząsteczki o kształcie tetraedru (a) i oktaedru (b) zostały narysowane w sposób podkreślający ich związek z sześcianem: należą one do grup punktowych odpowiednio  $T_d$  i  $O_h$



15.11 Związek ikosaedru z sześcianem. Kształt cząsteczki buckminsterfulerenu (15) można otrzymać, odcinając wszystkie wierzchołki tak, aby powierzchnia cięcia utworzyła pięciokąt foremny

#### d) Grupy $S_n$

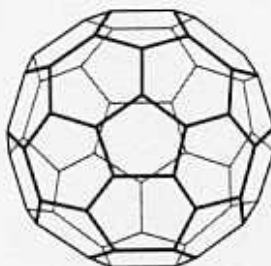
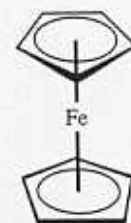
Cząsteczki, które nie należą do żadnej z uprzednio wymienionych grup, a mają oś  $S_n$ , należą do grupy  $S_n$ . Przykładem takiej cząsteczki jest tetrafenylometan (14), należący do grupy  $S_4$ . Cząsteczki należące do grupy  $S_n$  o  $n > 4$  są rzadko spotykane. Zauważmy, że grupa  $S_2$  jest identyczna z  $C_i$ , więc cząsteczki takie zostały już zaklasyfikowane do grupy  $C_i$ .

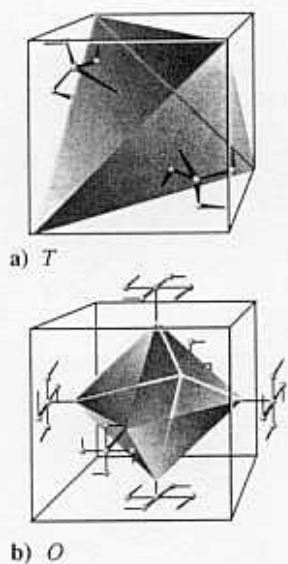
#### e) Grupy układu regularnego

Wiele cząsteczek (np.  $\text{CH}_4$  i  $\text{SF}_6$ ) ma więcej niż jedną oś o krotności wyższej niż 2. Większość z nich należy do **grup układu regularnego**, w szczególności do grup tetraedrycznych,  $T$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ , lub oktaedrycznych,  $O$ ,  $O_h$  (rys. 15.10). Znane są również cząsteczki o symetrii ikosaedru (dwudziestościanu foremnego), należące do **grupy ikosaedru**,  $I$  (rys. 15.11): obejmują one niektóre borany oraz buckminsterfuleren,  $\text{C}_{60}$  (15). Grupy  $T_d$  i  $O_h$  są grupami odpowiednio tetraedru (np.  $\text{CH}_4$ ) i oktaedru ( $\text{SF}_6$ ). Jeżeli obiekt charakteryzuje się symetrią rotacyjną tetraedru lub oktaedru, lecz nie ma żadnej z ich płaszczyzn symetrii, to należy on do prostszych grup,  $T$  lub  $O$  (rys. 15.12). Grupa  $T_h$  jest oparta na grupie  $T$ , lecz ma dodatkowo środek symetrii (rys. 15.13).

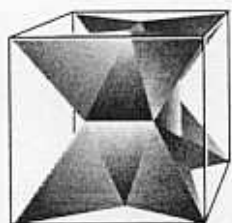
#### f) Grupa obrotów sfery

**Grupa obrotów sfery**,  $R_3$  (liczba 3 oznacza obrót w trzech wymiarach), składa się z nieskończonej liczby osi symetrii o wszystkich możliwych krotnościach  $n$ . Do grupy tej należy kula oraz atom; nie może do niej należeć żadna cząsteczka. Zbadanie konsekwencji wynikających z przynależności do grupy  $R_3$  jest istotnym sposobem wprowadzenia do opisu atomów argumentów wynikających z ich symetrii, co stanowi alternatywne podejście do teorii orbitalnego momentu pędu.

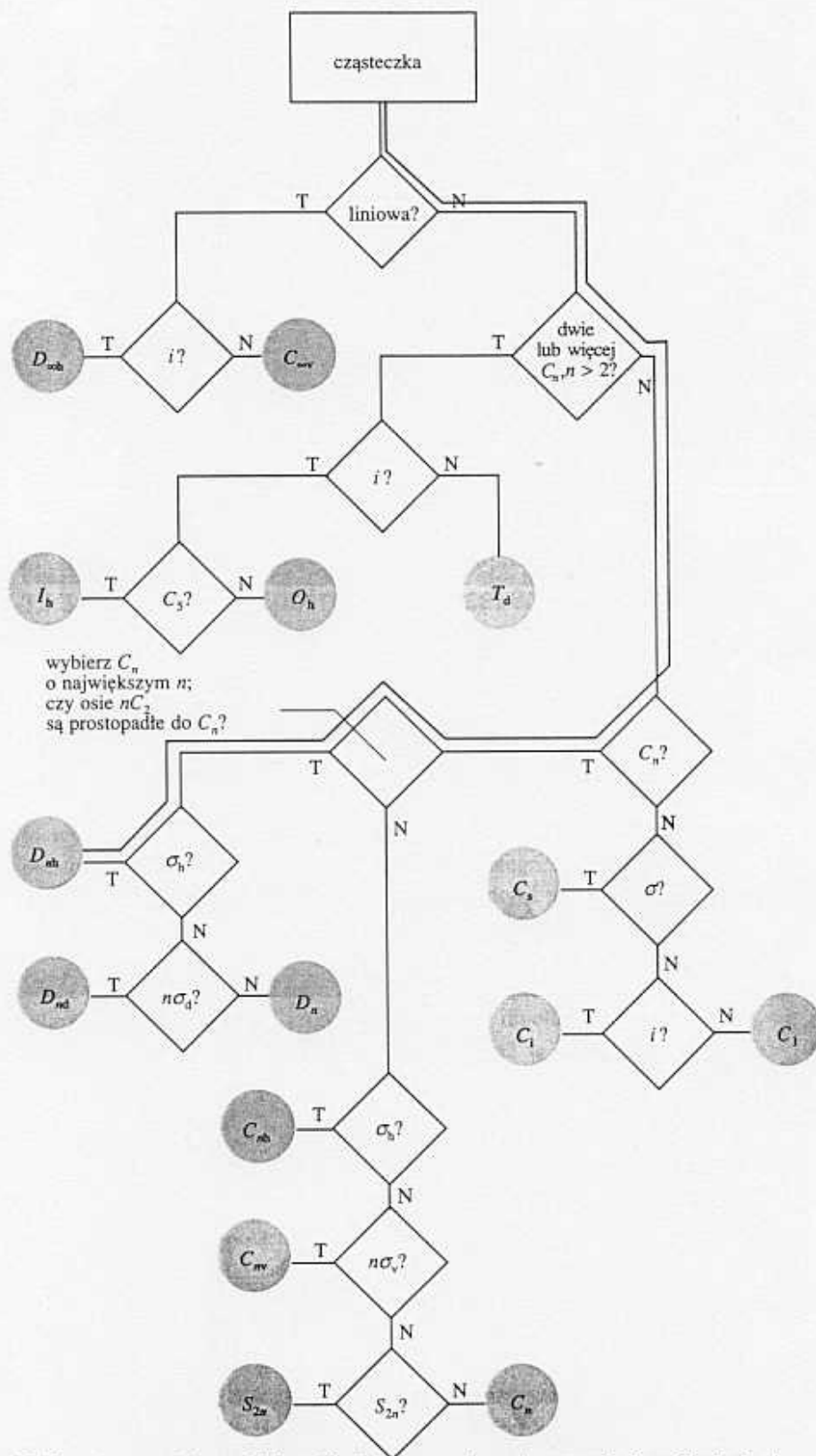
15 buckminsterfuleren,  $\text{C}_{60}$ 16 rutenocen,  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 17 wzbudzony ferrocen,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^*$



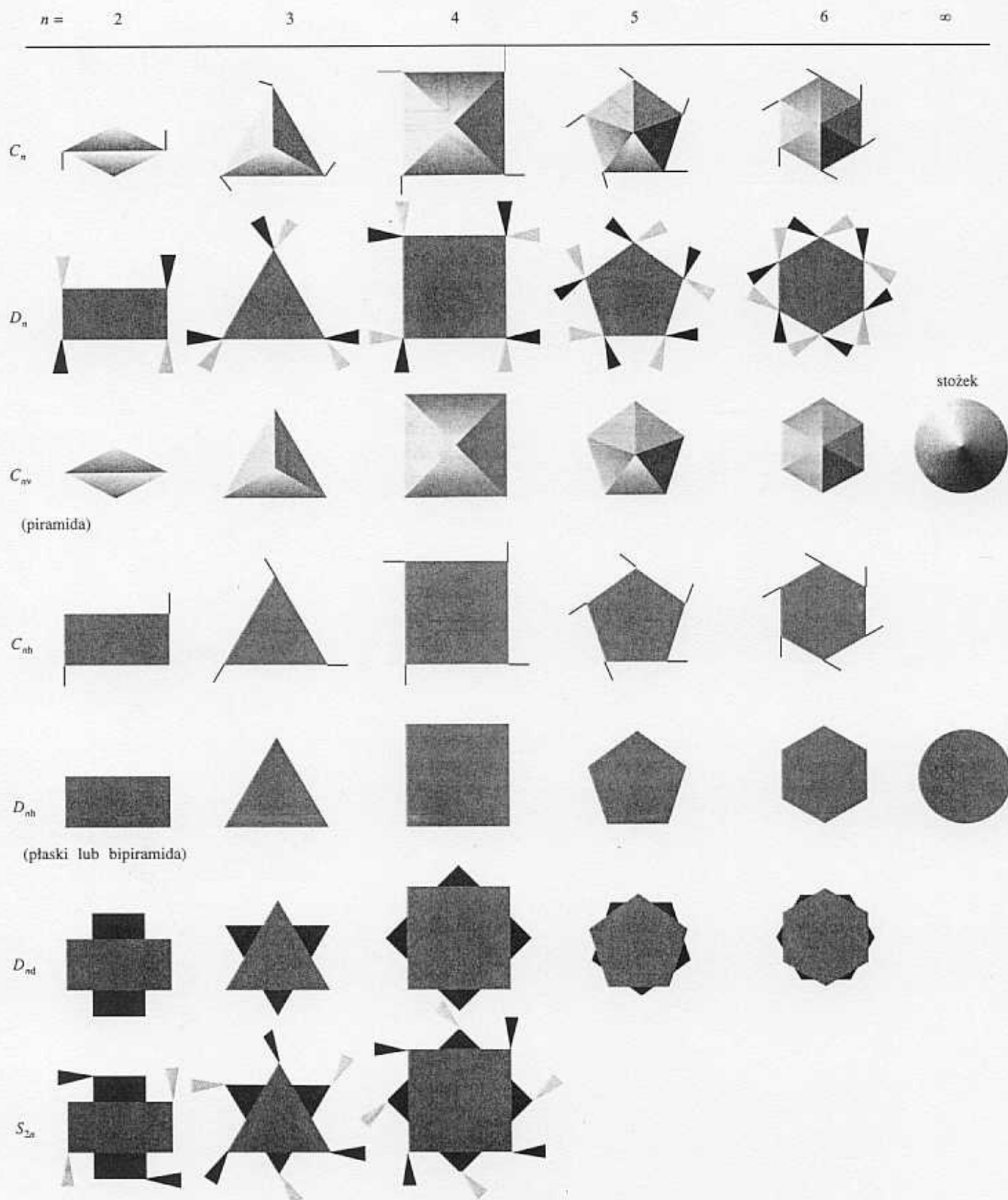
15.12 Obiekty o kształtach odpowiadających grupom punktowym  $T$  (a) i  $O$  (b). Obecność elementów o kształcie skrzydeł wiatraka obniża symetrię obiektu odpowiednio z  $T_d$  i  $O_h$



15.13 Kształt obiektu należącego do grupy  $T_h$

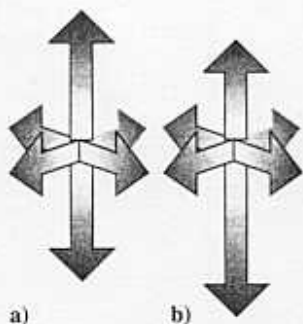


15.14 Algorytm służący do identyfikacji grupy punktowej cząsteczki. Zaczynij od góry i odpowiedz na pytania umieszczone w polach o kształcie rombu (T = tak, N = nie)



15.15 Kształty odpowiadające różnym grupom punktowym. Często można określić grupę punktową cząsteczki na podstawie tego diagramu bez konieczności stosowania formalnej procedury przedstawionej na rys. 15.14





15.16 a) Cząsteczka mająca oś  $C_n$  nie może mieć momentu dipolowego skierowanego prostopadle do tej osi, lecz b) może mieć moment dipolowy skierowany równolegle do osi. Strzałki przedstawiają lokalne przyczynki do całkowitego momentu dipolowego, wytworzone wzdłuż wiązań pomiędzy parami sąsiednich atomów różniących się elektroujemnością

### Przykład 15.1 Identyfikacja grupy punktowej cząsteczki

Zidentyfikuj grupę punktową cząsteczki rutenocenu (16).

**Metoda** Identyfikację grupy punktowej cząsteczki można uprościć, korzystając z algorytmu przedstawionego na rys. 15.14 oraz kształtów geometrycznych przedstawionych na rys. 15.15.

**Odpowiedź** Zielona linia na rys. 15.14 ukazuje ścieżkę decyzji; kończy ona się na  $D_{nh}$ . Ponieważ cząsteczka ma pięciokrotną oś obrotu, należy zatem do grupy  $D_{5h}$ .

**Komentarz** Gdyby obydwa pierścienie były ułożone naprzemianlegle, jak w przypadku stanu wzbudzonego ferrocenu (17), którego energia jest o  $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  wyższa od energii stanu podstawowego, cząsteczka nie miałaby horyzontalnej płaszczyzny symetrii, lecz w dalszym ciągu miałaby płaszczyzny diagonalne.

**Zadanie 15.1** Określ symetrię stanu wzbudzonego ferrocenu o geometrii antypryzmatu pentagonalnego.

[ $D_{5d}$ ]

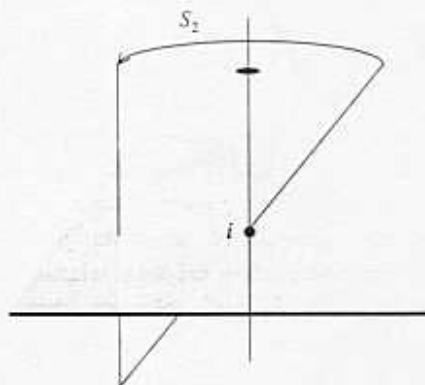
## 15.3 Niektóre bezpośrednie konsekwencje symetrii

Identyfikacja grupy punktowej cząsteczki pozwala od razu określić niektóre jej właściwości.

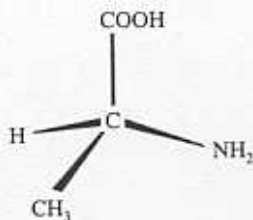
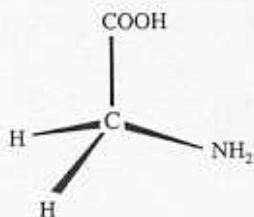
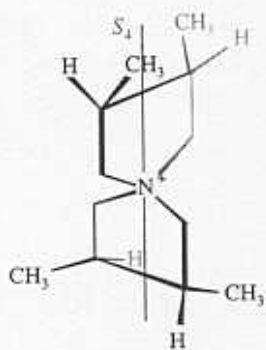
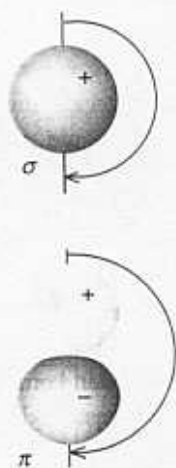
### a) Polarność

**Cząsteczka polarna** to cząsteczka obdarzona trwałym elektrycznym momentem dipolowym (np. HCl,  $O_3$  czy  $NH_3$ ). Jeżeli cząsteczka należy do grupy  $C_n$  o  $n > 1$ , to występujący w niej rozkład ładunku nie może prowadzić do utworzenia dipoli prostopadłych do osi głównej. Dzieje się tak dlatego, że symetria cząsteczki narzuca warunek, iż każdy dipol prostopadły do osi symetrii musi znosić się z dipolem znajdującym się po przeciwnej stronie (rys. 15.16a). W cząsteczce  $H_2O$ , na przykład, składowa prostopadła dipola związanego z jednym z wiązań OH znosi się z równą co do wartości, lecz przeciwnie skierowaną analogiczną składową związaną z drugim wiązaniem OH, tak więc jakkolwiek moment dipolowy cząsteczki musi być skierowany równoległe do osi dwukrotnej. Ponieważ w grupie  $C_{2v}$  nie ma elementów symetrii, które przekształcałyby końce cząsteczki w nie same (tzn. elementów prostopadłych do osi  $C_2$  — przyp. tłum.), w cząsteczce tej może występować rozkład ładunku prowadzący do utworzenia dipola wzdłuż osi (rys. 15.16b) i w rezultacie moment dipolowy cząsteczki  $H_2O$  jest skierowany równoległe do osi dwukrotnej. Te same uwagi odnoszą się do grup  $C_{nv}$ , tak więc cząsteczki należące do którejkolwiek z tych grup są polarne. Wszystkie pozostałe grupy, takie jak  $C_{nh}$ ,  $D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$  itd., zawierają zarówno operacje symetrii, które odwzorowują jeden koniec cząsteczki w drugi, przeciwny, jak i operacje przekształcające końce cząsteczki same w siebie. Stąd też cząsteczki takie nie mogą mieć ani momentu dipolowego skierowanego prostopadle do osi głównej, ani też momentu dipolowego skierowanego wzdłuż tej osi, gdyż w przeciwnym razie przekształcenia te nie byłyby operacjami symetrii.

Wnioskujemy stąd, iż jedynie cząsteczki należące do grup  $C_n$ ,  $C_{nv}$  i  $C_s$  mogą mieć trwały elektryczny moment dipolowy. W przypadku grup  $C_n$  i  $C_{nv}$  moment ten musi być skierowany wzdłuż osi obrotu. Tak więc kąтова cząsteczka ozonu  $O_3$ , należąca do grupy  $C_{2v}$ , jest polarna, natomiast liniowa cząsteczka ditlenku węgla,  $CO_2$ , należąca do grupy  $D_{\infty h}$ , nie jest polarna.



15.17 Niektóre z elementów symetrii grupy wynikają jednoznacznie z obecności innych elementów. Każda cząsteczka mająca środek symetrii musi też mieć przynajmniej oś  $S_2$ , ponieważ  $i$  oraz  $S_2$  są równoważne

18 L-alanina,  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 19 glicyna,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 20  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2$ 

15.18 Obrót o  $180^\circ$  wokół osi łączącej jądra nie zmienia znaku orbitalu  $\sigma$ , zmienia natomiast znak orbitalu  $\pi$ . Używając terminologii wprowadzonej w bieżącym rozdziale można powiedzieć, że charakter operacji obrotu  $C_2$  dla orbitali  $\sigma$  oraz  $\pi$  wynosi odpowiednio  $+1$  i  $-1$ .

## b) Chiralność

Cząsteczka chiralna (nazwa pochodzi od greckiego słowa oznaczającego rękę) jest to cząsteczka, której nie da się nałożyć na jej obraz zwierciadlany. Cząsteczki chiralne są optycznie czynne, co oznacza, że skręcają płaszczyznę polaryzacji światła (płaszczyznę drgań wektora elektrycznego liniowo spolaryzowanej fali świetlnej) (właściwości te zostały omówione w p. 22.2). Cząsteczka chiralna wraz z cząsteczką stanowiącą jej odbicie zwierciadlane stanowi parę enancjomerów, które skręcają płaszczyznę polaryzacji światła o ten sam kąt, lecz w przeciwnych kierunkach.

Z teorii aktywności optycznej wynika, że cząsteczka może być chiralna tylko wtedy, gdy wśród jej elementów symetrii nie ma osi obrotów niewłaściwych. Na przykład cząsteczki należące do grupy punktowej  $C_{nh}$  są achiralne, ponieważ elementem grupy jest horyzontalna płaszczyzna symetrii  $\sigma_h$ . Złożenie  $C_n$  (dla dowolnego  $n$ ) i  $\sigma_h$  jest osią zwierciadlaną. A więc jeśli cząsteczka ma symetrię wyłącznie osi zwierciadlanej  $S_n$  (i nie ma płaszczyzny symetrii), to jest achiralna, a zatem optycznie nieczynna. Jeśli  $n$  jest parzyste, to kombinacją  $C_n$  i  $\sigma_h$  jest środek symetrii  $i$  (rys. 15.17). Każda cząsteczka mająca środek symetrii jest achiralna i optycznie nieczynna. Achiralne są również cząsteczki mające płaszczyznę symetrii, ponieważ  $S_1 = \sigma$ .

Cząsteczka może być chiralna, gdy nie ma ani środka symetrii, ani płaszczyzny zwierciadlanej. Warunki te spełnia cząsteczka aminokwasu alaniny (18), nie spełnia ich natomiast cząsteczka glicyny (19). Cząsteczka może być jednakże achiralna nawet wtedy, gdy nie ma środka symetrii. Cząsteczka związku o wzorze 20, należąca do grupy  $S_4$ , jest achiralna i optycznie nieczynna; chociaż nie ma ona środka symetrii, ma natomiast oś  $S_4$ .

## Tabele charakterów

Przejdziemy teraz od rozważań na temat symetrii samych cząsteczek do problemu scharakteryzowania symetrii orbitali należących do różnych atomów cząsteczki. Pozwoli nam to przedyskutować zagadnienia tworzenia i oznaczania orbitali molekularnych oraz zagadnienie spektroskopowych reguł wyboru.

### 15.4 Tabele charakterów i oznaczenia symetrii

W rozdziale 14 zobaczyliśmy, że orbitale molekularne cząsteczek dwuatomowych i wieloatomowych cząsteczek liniowych oznacza się jako  $\sigma$ ,  $\pi$  itd. Oznaczenia te określają symetrię orbitalu względem obrotu wokół głównej osi symetrii cząsteczki. Orbital  $\sigma$  nie zmienia znaku po obrocie o dowolny kąt, orbital  $\pi$  zaś zmienia znak po obrocie o  $180^\circ$  itd. (rys. 15.18). Klasyfikację  $\sigma$  i  $\pi$  można również zastosować w odniesieniu do poszczególnych orbitali atomowych cząsteczki liniowej. Na przykład, jeśli wiązanie jest skierowane wzdłuż osi  $z$ , to można powiedzieć, że orbital  $p_z$  ma symetrię  $\sigma$ , gdyż ma on wtedy cylindryczną symetrię względem osi tego wiązania. Takie oznaczenia orbitali ze względu na ich zachowanie się pod wpływem obrotu można uogólnić i rozszerzyć na przypadek nieliniowych cząsteczek wieloatomowych, dla których można również wziąć pod uwagę odbicia w płaszczyźnie i inwersję.

Do oznaczania symetrii orbitali w cząsteczkach wieloatomowych stosuje się symbole analogiczne do  $\sigma$  i  $\pi$ . Symbole te mają postać  $a$ ,  $a_1$ ,  $e$ ,  $e_g$ ; spotkaliśmy się już z nimi w p. 14.8a, przy okazji omawiania cząsteczki  $\text{H}_2\text{O}$ , oraz na rys. 14.44, w związku z orbitalami molekularnymi benzenu. Jak zobaczymy, symbole te określają zachowanie się orbitalu względem operacji symetrii grupy punktowej cząsteczki.

## a) Struktura tabel charakterów

	$C_2$	(obróć o $180^\circ$ )
$\sigma$	+1	(bez zmiany znaku)
$\pi$	-1	(zmiana znaku)

Symbol przyporządkowuje się danemu orbitalowi na podstawie **tabeli charakterów** danej grupy, czyli tabeli, która charakteryzuje różne typy symetrii możliwe w tej grupie punktowej. Aby przyporządkować orbitalom symbole  $\sigma$  i  $\pi$ , skorzystamy z tabeli przedstawionej obok. Tabela ta stanowi fragment pełnej tabeli charakterów dla cząsteczki liniowej. Liczba +1 informuje, że orbital nie zmienia się pod wpływem operacji  $C_2$ , a liczba -1, że operacja ta zmienia znak orbitalu (jak pokazano na rys. 15.18). Tak więc, aby przyporządkować danemu orbitalowi symbol  $\sigma$  lub  $\pi$ , porównujemy zachowanie się tego orbitalu z informacją zawartą w tabeli charakterów.

Liczby znajdujące się w pełnej tabeli charakterów, nazywane **charakterami**,  $\chi$ , wyprowadza się, używając formalizmu teorii grup. Liczby te charakteryzują zasadnicze cechy każdego z typów symetrii, co zilustrujemy na przykładzie tabeli charakterów grupy  $C_{3v}$  (tab. 15.2). Tabele charakterów innych grup punktowych umieszczone zostały w dodatku *Dane fizykochemiczne* i korzysta się z nich w analogiczny sposób.

Tabela 15.2\* Tabela charakterów grupy  $C_{3v}$ 

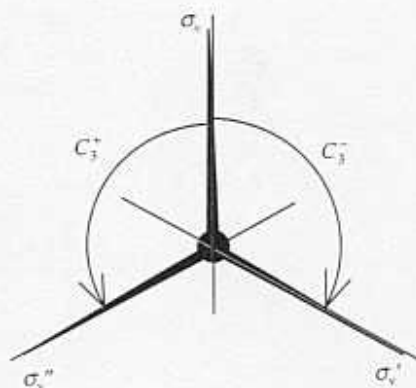
$C_{3v}, 3m$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
$A_1$	1	1	1	$z$	$z^2, x^2 + y^2$
$A_2$	1	1	-1		
$E$	2	-1	0	$(x, y)$	$(xy, x^2 - y^2), (xz, yz)$

\*Więcej tabel charakterów znajduje się w końcowej części dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

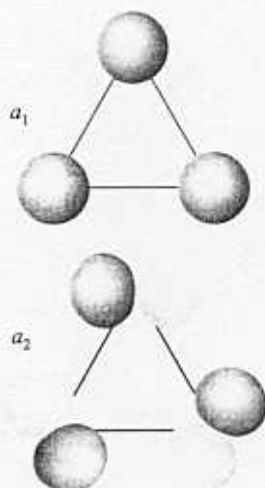
Kolumny tabeli charakterów oznaczane są symbolami operacji symetrii danej grupy, którymi w grupie  $C_{3v}$  są  $E$ ,  $C_3$  oraz  $\sigma_v$ . Mnożniki poszczególnych operacji oznaczają liczbę elementów danej **klasy**. Operacje symetrii należą do tej samej klasy, gdy są operacjami tego samego typu (np. obroty właściwe) oraz mogą przekształcać się w siebie wzajemnie pod wpływem którejś z operacji symetrii danej grupy. Tabela charakterów grupy  $C_{3v}$  pokazuje, że obydwa obroty wokół osi trójrotnej (obróć o  $120^\circ$  zgodnie z ruchem wskazówek zegara oraz w kierunku przeciwnym) należą do tej samej klasy: są one wzajemnie powiązane poprzez odbicie w płaszczyźnie (rys. 15.19). Trzy odbicia (względem każdej z trzech wertykalnych płaszczyzn zwierciadlanych) również należą do tej samej klasy: operacją wiążącą je ze sobą jest obrót wokół osi trójrotnej. Dwie operacje odbicia w grupie  $C_{2v}$  należą do **różnych klas**: chociaż odbicia te są operacjami tego samego typu, żadna z operacji symetrii grupy nie przekształca jednego z tych odbić w drugie.

Całkowita liczba operacji symetrii w grupie nazywana jest **rzędem**,  $h$ , grupy. Na przykład rząd grupy  $C_{3v}$  wynosi 6.

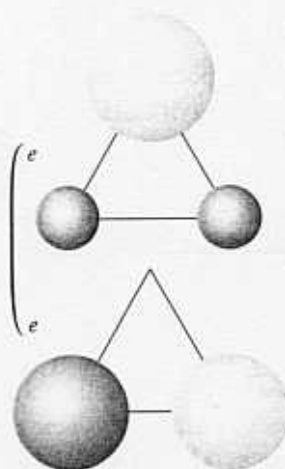
Wiersze znajdujące się pod symbolami operacji symetrii zawierają zestawienie właściwości symetrii orbitali. Oznacza się je za pomocą **typów symetrii** (analogów oznaczeń  $\sigma$ ,  $\pi$ ). W bardziej formalnym ujęciu typy symetrii oznaczają **reprezentacje nieprzywiedlne** (nieredukowalne) grupy, które (jak to wyjaśniono w uzasadnieniu 15.1) określają zasadnicze rodzaje zachowania się orbitali pod działaniem operacji symetrii danej grupy. Symbole te są analogiczne do wprowadzonych uprzednio oznaczeń -1 i +1 informujących, że orbital zmienia lub, odpowiednio, nie zmienia znaku pod wpływem obrotu wokół osi łączącej jądra. Zgodnie z konwencją reprezentacje nieprzywiedlne oznacza się dużymi literami alfabetu łacińskiego (np.  $A_1$  lub  $E$ ), ale orbitale o odpowiadającej im symetrii oznacza się za pomocą małych liter pisanych



15.19 Operacje symetrii należące do tej samej klasy są ze sobą wzajemnie powiązane poprzez operacje symetrii grupy. Tak więc, na przykład, trzy płaszczyzny zwierciadlane pokazane na rysunku są powiązane ze sobą poprzez operację obrotu wokół osi trójrotnej, a dwa obroty powiązane są odbiciem w płaszczyźnie  $\sigma_v$ .



15.20 Typowe orbitale symetrii utworzone jako liniowe kombinacje orbitali atomowych w cząsteczce o symetrii  $C_{3v}$



15.21 Trzy orbitale  $p_x$  wykorzystane do zilustrowania sposobu konstruowania reprezentacji macierzej dla cząsteczki należącej do grupy  $C_{2v}$  ( $SO_2$ )

kursywą (stąd orbital o symetrii  $A_1$  jest oznaczany jako  $a_1$ ).<sup>5</sup> Przykłady każdego z typów orbitali przedstawiono na rys. 15.20.

### Uzasadnienie 15.1

Tabele charakterów wyprowadza się na podstawie macierzy reprezentujących działania operacji symetrii. Dla ilustracji rozważmy cząsteczkę  $SO_2$ , należąca do grupy  $C_{2v}$ , oraz orbitale walencyjne  $p_x$  każdego z atomów, które oznaczymy jako  $p_S$ ,  $p_A$  i  $p_B$  (rys. 15.21). Pod działaniem  $\sigma_v$  zachodzi przekształcenie  $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (p_S, p_B, p_A)$ . Transformację tę możemy wyrazić za pomocą mnożenia macierzy

$$(p_S, p_B, p_A) = (p_S, p_A, p_B) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (15.1a)$$

Zależność tę można zapisać w bardziej zwięzły sposób w postaci

$$(p_S, p_B, p_A) = (p_S, p_A, p_B) \mathbf{D}(\sigma_v) \quad (15.1b)$$

Macierz  $\mathbf{D}(\sigma_v)$  jest nazywana **macierzą transformacji** operacji  $\sigma_v$ . Macierze transformacji przybierają różne postacie, w zależności od **bazy**, czyli zbioru przyjętych orbitali.

W ten sam sposób możemy znaleźć macierze opisujące działanie pozostałych operacji symetrii. Na przykład operacja  $C_2$  dokonuje przekształcenia  $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (-p_S, -p_B, -p_A)$ , a odpowiadającą jej macierzą transformacji jest

$$\mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (15.2)$$

<sup>5</sup>Zwróćmy uwagę na konieczność rozróżnienia pomiędzy elementem tożsamościowym  $E$  (symbol pisany kursywą, umieszczony w nagłówku kolumny) i typu symetrii (reprezentacji nieprzywiedlnej)  $E$  (symbol pisany czcionką prostą, umieszczony w nagłówku wiersza).



Wynikiem odbicia w  $\sigma'_v$  jest przekształcenie  $(p_S, p_A, p_B) \rightarrow (-p_S, -p_A, -p_B)$ , któremu odpowiada macierz transformacji

$$\mathbf{D}(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (15.3)$$

Operacja tożsamościowa nie powoduje żadnych zmian bazy, więc reprezentuje ją macierz jednostkowa

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (15.4)$$

Zbiór macierzy reprezentujących wszystkie operacje grupy nazywany jest **macierzową reprezentacją** grupy,  $\Gamma$ , dla wybranej bazy. Otrzymaną trójwymiarową reprezentację oznaczymy symbolem  $\Gamma^{(3)}$ . Odkrycie macierzowej reprezentacji grupy oznacza, że znaleźliśmy związek pomiędzy działaniami operacji symetrii o charakterze symbolicznym a działaniami algebraicznymi z użyciem liczb.

Charakterem operacji w danej reprezentacji macierzowej jest suma elementów diagonalnych macierzy reprezentującej tę operację. Tak więc dla wybranej przez nas bazy charakterami macierzy transformacji dla poszczególnych operacji symetrii są

$$\begin{array}{cccc} \mathbf{D}(E) & \mathbf{D}(C_2) & \mathbf{D}(\sigma_v) & \mathbf{D}(\sigma'_v) \\ 3 & -1 & 1 & -3 \end{array}$$

Charaktery odpowiadające operacjom symetrii zależą od wybranej bazy.

Gdy przyjrzymy się macierzom reprezentującym operacje, zauważymy, iż mają one **postać blokową**

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \blacksquare & 0 & 0 \\ 0 & \blacksquare & \\ 0 & & \blacksquare \end{pmatrix}$$

Operacja  $C_{2v}$  nigdy nie miesza  $p_S$  z pozostałymi dwoma orbitalami. Wynika z tego, że bazę można rozdzielić na dwie części, jedną zawierającą wyłącznie  $p_S$  i drugą, zawierającą  $(p_A, p_B)$ . Łatwo można sprawdzić, że orbital  $p_S$  jest samą bazą reprezentacji jednowymiarowej

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

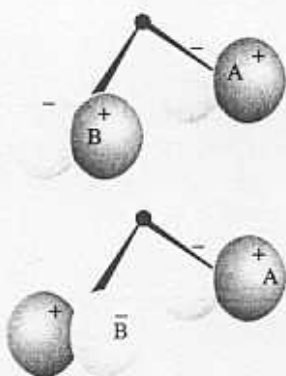
którą oznaczymy  $\Gamma^{(1)}$ . Pozostałe dwie funkcje wspólnie tworzą bazę reprezentacji dwuwymiarowej  $\Gamma^{(2)}$

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

Macierze te są takie same jak w reprezentacji trójwymiarowej, z wyjątkiem utraty pierwszego wiersza i pierwszej kolumny. Mówimy, że wyjściowa trójwymiarowa reprezentacja została **zredukowana** do **prostej sumy** reprezentacji jednowymiarowej, w bazie  $p_S$ , oraz reprezentacji dwuwymiarowej, w bazie pary funkcji  $(p_A, p_B)$ . Redukcja ta jest zgodna ze zdroworozsądkowym odczuciem, iż orbital centralny odgrywa inną rolę niż dwa pozostałe. Redukcję tę zapisujemy symbolicznie

$$\Gamma^{(3)} = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} \quad (15.5)$$

Reprezentacja jednowymiarowa nie może być już dalej redukowana, dlatego nazywana jest **reprezentacją nieprzywiedlną (nieredukowalną)**. Pokażemy, że



15.22 Dwa orbitale symetrii zbudowane na bazie orbitali przedstawionych na rys. 15.21. Każda z dwóch kombinacji liniowych należy do jednowymiarowej reprezentacji nieprzywiedlnej, a ich typy symetrii są różne

reprezentacja dwuwymiarowa jest redukowalna (dla wybranej przez nas bazy), kierując naszą uwagę na kombinacje liniowe  $p_1 = p_A + p_B$  oraz  $p_2 = p_A - p_B$  (rys. 15.22). Macierze transformacji dla nowej bazy można wywieść ze starej, jeśli zauważymy, że operacji  $\sigma_v$ , na przykład, odpowiada transformacja  $(p_A, p_B) \rightarrow (p_B, p_A)$ . Znajdujemy w ten sposób następującą reprezentację w nowej bazie

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

Macierze nowej reprezentacji mają postać diagonalną i żadna z operacji symetrii grupy nie miesza ze sobą obydwu kombinacji liniowych. Udało nam się zatem zredukować reprezentację  $\Gamma^{(2)}$  do sumy dwóch reprezentacji jednowymiarowych. Tak więc  $p_1$  jest bazą reprezentacji

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

która jest taka sama jak reprezentacja w bazie  $p_S$ ,  $p_2$  zaś jest bazą dla

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

która jest inną reprezentacją; oznaczymy ją  $\Gamma^{(1)'}_v$ .

Możemy teraz uczynić krok pozwalający w ostateczny sposób nawiązać do informacji zawartych w tekście. *Tabela charakterów grupy jest listą charakterów wszystkich jej reprezentacji nieprzywiedlnych.* Do tej pory znaleźliśmy dwie reprezentacje nieprzywiedlne grupy  $C_{2v}$  (tab. 15.3). Reprezentacje te są zwykle oznaczane jako odpowiednio  $B_1$  i  $A_2$ . Liter A i B używa się do oznaczenia reprezentacji jednowymiarowych; litery A używa się, gdy charakter operacji obrotu wokół osi głównej wynosi +1, a B, gdy charakter ten wynosi -1. Indeksy dolne stosuje się dla odróżnienia kilku reprezentacji nieprzywiedlnych tego samego typu; symbol  $A_1$  jest zarezerwowany dla reprezentacji, której wszystkie charaktery są równe +1. W przypadku występowania reprezentacji nieprzywiedlnych o wyższych wymiarach do oznaczenia reprezentacji dwuwymiarowych używa się litery E, a reprezentacji trójwymiarowych — T; wszystkie reprezentacje grupy  $C_{2v}$  są jednowymiarowe.

Grupa ta zawiera tylko dwa inne typy reprezentacji nieprzywiedlnych, co wynika z zaskakującego twierdzenia teorii grup, zgodnie z którym

$$\text{liczba typów symetrii reprezentacji nieprzywiedlnych} = \text{liczba klas} \quad (15.6)$$

Grupa  $C_{2v}$  (tab. 15.3) zawiera cztery klasy (cztery kolumny w tabeli charakterów), a więc i cztery typy symetrii reprezentacji nieprzywiedlnych. Zatem tabela charakterów 15.3 podaje charaktery *wszystkich* reprezentacji nieprzywiedlnych tej grupy.

Tabela 15.3\* Tabela charakterów grupy  $C_{2v}$

$C_{2v}, 2mm$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$h = 4$	
$A_1$	1	1	1	1	z	$z^2, y^2, x^2$
$A_2$	1	1	-1	-1		xy
$B_1$	1	-1	1	-1	x	xz
$B_2$	1	-1	-1	1	y	yx

\*Więcej tabel charakterów znajduje się w końcowej części dodatku *Dane fizykochemiczne* na końcu podręcznika.

### b) Tabele charakterów a degeneracja orbitali

Charaktery operacji tożsamościowej,  $E$ , ujawniają degenerację orbitali. W cząsteczce należącej do grupy  $C_{3v}$ , każdy orbital o symetrii oznaczonej jako  $a_1$  lub  $a_2$  jest niezdegenerowany. Dowolna dwukrotnie zdegenerowana para orbitali musi być oznaczona jako  $e$ , gdyż tylko typy symetrii  $E$  mają charakter większe od 1.

Ponieważ w kolumnie  $E$  tabeli grupy  $C_{3v}$  brak jest charakterów większych od 2, wnioskujemy stąd, że cząsteczka należąca do tej grupy nie może mieć orbitali trójrotnie zdegenerowanych. Wniosek ten ukazuje, jak użyteczna może być teoria grup; już rzut oka na tabelę charakterów grupy symetrii cząsteczki pozwala określić maksymalną dozwoloną degenerację jej orbitali.

#### Przykład 15.2 Zastosowanie tabeli charakterów do określenia degeneracji

Czy trójkątna płaska cząsteczka  $BF_3$  może mieć orbitale trójrotnie zdegenerowane? Z jakiej minimalnej liczby atomów musi być zbudowana cząsteczka, w której możliwa jest taka degeneracja?

**Metoda** Przede wszystkim zidentyfikujemy grupę symetrii cząsteczki, następnie spojrzymy na odpowiednią tabelę charakterów w dodatku *Dane fizykochemiczne*. Największa liczba w kolumnie oznaczonej symbolem operacji tożsamościowej,  $E$ , określa maksymalną możliwą degenerację orbitali cząsteczki należącej do tej grupy punktowej. Aby rozwiązać drugą część zadania, rozważymy figury geometryczne, które można utworzyć z dwóch, trzech itd. atomów i zdecydujemy, ilu atomów należy użyć do zbudowania cząsteczki, która mogłaby mieć orbitale o typie symetrii  $T$ .

**Odpowiedź** Trójkątna płaska cząsteczka należy do grupy punktowej  $D_{3h}$ . Z tabeli charakterów tej grupy wynika, że największa możliwa degeneracja orbitali wynosi 2, ponieważ w kolumnie  $E$  brak jest charakterów większych od 2. Stąd też orbitale tej cząsteczki nie mogą być trójrotnie zdegenerowane. Cząsteczka tetraedryczna należy do grupy punktowej  $T$ , która zawiera reprezentację nieprzywiedlną typu  $T$ . Najmniejsza liczba atomów niezbędnych do skonstruowania takiej cząsteczki wynosi cztery (jak np. w  $P_4$ ).

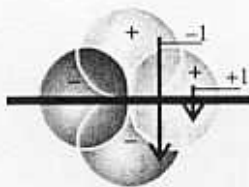
**Zadanie 15.2** Cząsteczka buckminsterfulerenu,  $C_{60}$ , należy do grupy ikosaedru. Jaka jest największa możliwa degeneracja jej orbitali ?

[5]

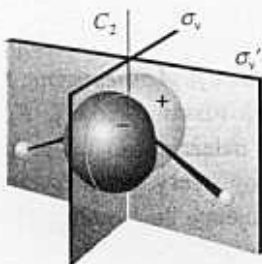
### c) Charaktery i operacje

Charaktery w wierszach oznaczonych A i B oraz kolumnach odpowiadających operacjom symetrii różnym od  $E$  określają zachowanie się orbitalu pod działaniem tych operacji: liczba  $+1$  oznacza, że orbital pozostaje nie zmieniony pod działaniem danej operacji,  $-1$  zaś, że orbital zmienia znak. Wynika z tego, że możemy zidentyfikować symbol symetrii orbitalu, określając jego zachowanie się pod działaniem każdej z operacji symetrii, a następnie porównując uzyskane wyniki,  $+1$  i  $-1$ , z pozycjami w wierszach tabeli charakterów rozważanej grupy punktowej.

Charaktery znajdujące się w wierszach oznaczonych E i T (określających zachowanie się zbioru orbitali zdegenerowanych, odpowiednio, dwu- i trójrotnie) są *sumą* charakterów określających zachowanie się każdego orbitalu bazy z osobna. Tak więc,



15.23 Dwa przedstawione tu orbitale zachowują się odmiennie względem odbicia w płaszczyźnie: jeden z nich zmienia znak (charakter  $-1$ ), drugi nie zmienia znaku (charakter  $+1$ )



15.24 Orbital  $p_x$  atomu centralnego w cząsteczce należącej do grupy punktowej  $C_{2v}$  oraz elementy symetrii tej grupy

jeśli jeden z pary orbitali dwukrotnie zdegenerowanych pozostaje nie zmieniony pod działaniem którejś operacji symetrii, drugi z nich zaś zmienia znak (rys. 15.23), to odpowiednia pozycja w tabeli wynosi,  $\chi = 1 - 1 = 0$ . Należy zatem szczególnie uważać na te charaktery, gdyż transformacje orbitali mogą być dość złożone; w każdym przypadku jednak sumy poszczególnych charakterów są najczęściej liczbami całkowitymi.

Jako przykład rozważmy orbitale  $O2p_x$  w cząsteczce  $H_2O$ . Ponieważ  $H_2O$  należy do grupy  $C_{2v}$ , z odpowiedniej tabeli charakterów (tab. 15.3) wiemy, że możliwymi typami symetrii orbitali są  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  i  $B_2$ . Odpowiadający orbitalowi  $O2p_x$  typ symetrii znajdujemy, zauważwszy, że pod działaniem obrotu o  $180^\circ$  ( $C_2$ ) orbital ten zmienia znak (rys. 15.24), musi on więc mieć symetrię  $B_1$  lub  $B_2$ , gdyż jedynie w przypadku tych typów symetrii charaktery operacji  $C_2$  są równe  $-1$ . Orbital  $O2p_x$  zmienia również znak po odbiciu w płaszczyźnie  $\sigma'_v$ , co identyfikuje go jako  $B_1$ . Jak zobaczymy, każdy orbital molekularny utworzony z udziałem tego orbitalu będzie również orbitalem  $b_1$ . Podobnie orbital  $O2p_y$  zmienia znak pod działaniem obrotu  $C_2$ , lecz nie zmienia znaku przy odbiciu w  $\sigma'_v$ , stąd też może on brać udział w tworzeniu orbitali  $b_2$ .

Zachowanie się orbitali  $s$ ,  $p$  i  $d$  atomu centralnego pod działaniem operacji symetrii cząsteczki jest tak istotne, że typy symetrii tych orbitali są zwykle wyszczególniane w tabelach charakterów. Aby określić te typy symetrii, szukamy pozycji  $x$ ,  $y$  i  $z$ , umieszczonych po prawej stronie tabeli charakterów. Pozycja  $z$  w tabeli 15.2 pokazuje, że orbital  $p_z$  (proporcjonalny do  $zf(r)$ ) ma w grupie  $C_{3v}$  typ symetrii  $A_1$ , zaś orbitale  $p_x$  i  $p_y$  (proporcjonalne odpowiednio do  $xf(r)$  oraz do  $yf(r)$ ) mają wspólnie typ symetrii  $E$ . W formalnym ujęciu mówimy, że orbitale  $p_x$  i  $p_y$  wspólnie stanowią bazę reprezentacji o typie symetrii  $E$ . Orbital  $s$  atomu centralnego zawsze jest bazą pełnosymetrycznej reprezentacji nieprzywiedlnej (oznaczonej  $A_1$ ), ponieważ pozostaje on nie zmieniony pod działaniem wszystkich operacji symetrii grupy punktowej.

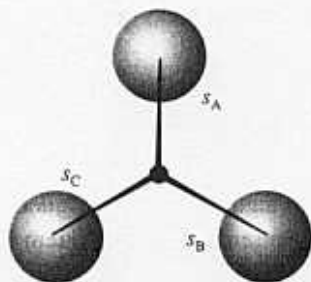
Pięciu orbitalom  $d$  danej powłoki odpowiadają symbole  $xy$  dla  $d_{xy}$ , i analogicznie dla pozostałych, które również są wymienione po prawej stronie tabeli charakterów. Widzimy od razu, że orbitale  $d_{xy}$  i  $d_{x^2-y^2}$  atomu centralnego cząsteczki o symetrii  $C_{3v}$  należą łącznie do  $E$ , a zatem tworzą parę orbitali dwukrotnie zdegenerowanych.

#### d) Klasyfikacja liniowych kombinacji orbitali

Jak dotąd zajmowaliśmy się klasyfikacją indywidualnych orbitali ze względu na ich symetrię. Tę samą technikę można zastosować do liniowych kombinacji orbitali należących do atomów powiązanych ze sobą poprzez operacje symetrii cząsteczki, jak na przykład do kombinacji  $\psi_1 = \psi_A + \psi_B + \psi_C$  trzech orbitali  $H1s$  cząsteczki  $NH_3$ , należącej do grupy  $C_{3v}$  (rys. 15.25). Kombinacja ta pozostaje nie zmieniona pod działaniem obrotu wokół  $C_3$  oraz odbicia w każdej z trzech pionowych płaszczyzn symetrii, więc odpowiadające jej charaktery wynoszą

$$\chi(E) = 1 \quad \chi(C_3) = 1 \quad \chi(\sigma_v) = 1$$

Porównanie z tabelą charakterów grupy  $C_{3v}$  pokazuje, że orbital  $\psi_1$  ma typ symetrii  $A_1$ , a więc uczestniczy w tworzeniu orbitalu molekularnego  $a_1$  cząsteczki  $NH_3$ .

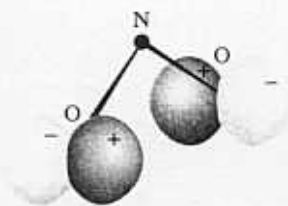


15.25 Trzy orbitale  $H1s$  użyte do skonstruowania orbitali symetrii dla cząsteczki należącej do grupy  $C_{3v}$ , takiej jak  $NH_3$

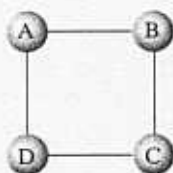
#### Przykład 15.3 Identyfikacja typów symetrii orbitali

Zidentyfikuj typ symetrii orbitalu  $\psi = \psi_A - \psi_B$  w cząsteczce  $NO_2$  należącej do grupy  $C_{2v}$ , gdzie  $\psi_A$  jest orbitalem  $O2p_x$  jednego z atomów  $O$ , a  $\psi_B$  — orbitalem  $O2p_x$  drugiego atomu  $O$ .





15.26 Orbital symetrii utworzony jako liniowa kombinacja orbitali  $O2p_z$  w cząsteczce  $NO_2$ , należącej do grupy  $C_{2v}$



21

**Metoda** Znak minus w kombinacji  $\psi$  oznacza, że znak orbitalu  $\psi_B$  jest przeciwny do znaku  $\psi_A$ . Musimy rozważyć, jak kombinacja ta zmienia się pod działaniem każdej z operacji symetrii grupy, a następnie zapisać odpowiednie charaktery jako  $+1$ ,  $-1$  lub  $0$ . Następnie porównujemy te charaktery z każdym wierszem tabeli charakterów grupy punktowej i w ten sposób identyfikujemy typ symetrii.

**Odpowiedź** Kombinację tę pokazuje rys. 15.26. Obrót  $C_2$  przeprowadza  $\psi$  w samą siebie, więc odpowiedni charakter wynosi  $+1$ . Operacja odbicia  $\sigma_v$  zmienia znak obydwu orbitali, więc  $\psi \rightarrow -\psi$  i charakter tej operacji wynosi  $-1$ . Odbicie w  $\sigma'_v$  przekształca  $\psi \rightarrow -\psi$ , więc charakter tej operacji również wynosi  $-1$ . Charaktery operacji symetrii są zatem równe

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

Wartości te odpowiadają charakterom dla typu symetrii  $A_2$ , więc  $\psi$  może wziąć udział w tworzeniu orbitalu  $a_2$ .

**Zadanie 15.3** Określ typ symetrii kombinacji  $\psi_A - \psi_B + \psi_C - \psi_D$  dla czterech atomów H w ustawieniu płaskiego kwadratu (grupa punktowa  $D_{4h}$ ) (21).

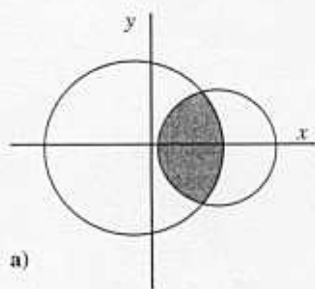
[B<sub>2g</sub>]

## 15.5 Zerowanie się całek a nakładanie orbitali

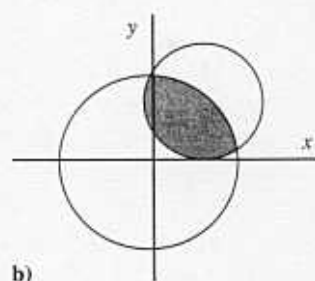
Założmy, że mamy obliczyć całkę

$$I = \int f_1 f_2 d\tau \quad (15.7)$$

gdzie  $f_1$  i  $f_2$  są funkcjami. Na przykład  $f_1$  może być orbitalem atomowym  $A$  jednego atomu, a  $f_2$  orbitalem atomowym  $B$  drugiego atomu; w tym przypadku  $I$  jest całką nakładania. Gdybyśmy wiedzieli, że całka ta wynosi zero, moglibyśmy od razu stwierdzić, że orbital molekularny cząsteczki nie może powstać w wyniku nakładania ( $A, B$ ). Zobaczmy, że tabele charakterów pozwalają szybko ocenić, czy jakaś całka musi być równa zero.



a)

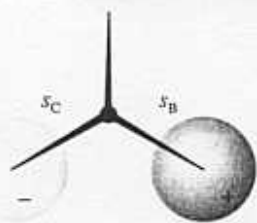


b)

15.27 Wartość całki  $I$  (np. pole) nie zależy od tego, w jakim układzie współrzędnych się ją oblicza. Oznacza to, że całka  $I$  jest bazą reprezentacji  $A_1$  (lub jej odpowiednika)

### a) Kryteria zerowania się całek

Kluczowym punktem zagadnienia oceny całki  $I$  jest fakt, iż wartość każdej całki, a zatem również całki nakładania, nie zależy od orientacji cząsteczki (rys. 15.27). W języku teorii grup wyrażamy to, mówiąc, że całka  $I$  jest niezmiennicza względem każdej operacji symetrii cząsteczki i że każda taka operacja prowadzi do trywialnego przekształcenia  $I \rightarrow I$ . Ponieważ element objętości  $d\tau$  jest niezmienniczy względem każdej operacji symetrii, wynika stąd, że całka ma wartość niezerową tylko wtedy, gdy funkcja podcałkowa, będąca iloczynem  $f_1 f_2$ , pozostaje nie zmieniona w wyniku działania każdej z operacji symetrii grupy punktowej cząsteczki. Jeżeli funkcja podcałkowa w wyniku działania operacji symetrii zmienia znak, to całka jest sumą udziałów równych co do wartości, lecz przeciwnego znaku, a zatem wynosi zero. Wynika z tego, że jedyny wkład do niezerowych całek wnoszą te funkcje, dla których każda z operacji symetrii grupy punktowej cząsteczki przekształca  $f_1 f_2 \rightarrow f_1 f_2$ , czyli charaktery wszystkich operacji są dla tego iloczynu równe  $+1$ . Dlatego też, aby całka  $I$  miała wartość niezerową, iloczyn  $f_1 f_2$  musi mieć typ symetrii  $A_1$  (lub jego odpowiednik w danej grupie punktowej).



15.28 Orbital symetrii o typie symetrii  $E$  w cząsteczce należącej do grupy  $C_{3v}$ , takiej jak  $\text{NH}_3$ . Nałożenie tej kombinacji z orbitalem  $p_z$  atomu centralnego (orbital, którego oś jest równoległa do szerokości strony; zob. rys. 15.31c) prowadzi do utworzenia orbitalu molekularnego

Aby określić typ symetrii iloczynu  $f_1 f_2$  i sprawdzić, czy faktycznie jest to typ  $A_1$ , zastosujemy następującą procedurę.

1. Na podstawie tabeli charakterów określamy typ symetrii każdej z funkcji  $f_1$  i  $f_2$  z osobna oraz wypisujemy odpowiadające im charaktery w dwóch wierszach, zachowując taki sam porządek jak w tabeli.

2. Mnożymy liczby w każdej kolumnie i zapisujemy wynik w takim samym porządku.

3. Sprawdzamy, czy uzyskany wiersz da się wyrazić w postaci sumy kilku wierszy tabeli charakterów. Całka musi być równa zero, jeśli suma ta nie zawiera wiersza  $A_1$ .

Na przykład, jeśli  $f_1$  jest orbitalem  $s_N$  w cząsteczce  $\text{NH}_3$ , a  $f_2$  jest kombinacją liniową  $s_3 = s_B - s_C$  (rys. 15.28), to — ponieważ  $s_N$  ma symetrię  $A_1$ , a  $s_3$  jest elementem bazy reprezentacji  $E$  — możemy zapisać

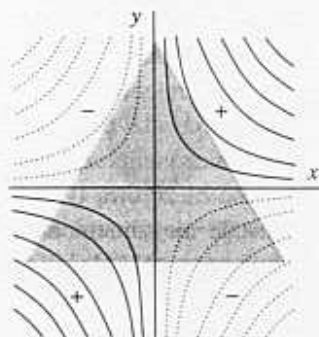
$$\begin{array}{l} f_1 : \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ f_2 : \quad 2 \quad -1 \quad 0 \\ f_1 f_2 : 2 \quad -1 \quad 0 \end{array}$$

Wartości 2, -1, 0 są charakterami samej reprezentacji  $E$ , zatem funkcja podcałkowa nie ma symetrii  $A_1$ . Wynika stąd, że całka ma wartość zero. Gdy przyjrzymy się postaciom tych funkcji (rys. 15.28), zobaczymy, dlaczego tak jest:  $s_3$  ma płaszczyznę węzłową przechodzącą przez  $s_N$ . Gdybyśmy zamiast tego wzięli  $f_1 = s_N$  i  $f_2 = s_1$ , gdzie  $s_1 = s_A + s_B + s_C$ , wówczas — ponieważ każda z tych funkcji jest funkcją bazy reprezentacji  $A_1$ , o charakterach 1, 1, 1 — otrzymalibyśmy

$$\begin{array}{l} f_1 : \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ f_2 : \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ f_1 f_2 : 1 \quad 1 \quad 1 \end{array}$$

Charaktery iloczynu odpowiadają charakterom samej tylko reprezentacji  $A_1$ . Stąd też całka nakładania  $s_N$  i  $s_1$  może być różna od zera. Skrótowy sposób oceny całek, gdy  $f_1$  i  $f_2$  są bazami reprezentacji nieprzywiedlnych grupy, polega na określeniu typów symetrii tych funkcji; gdy są one różne, całka z iloczynu musi zniknąć; gdy są takie same, całka może mieć wartość niezerową.

Istotne jest, abyśmy zwrócili uwagę, że teoria grup pozwala jednoznacznie określić, kiedy całka *musi* być równa zero, lecz całki o dozwolonych wartościach niezerowych *mogą* być równe zero z przyczyn nie związanych z symetrią. Na przykład odległość  $\text{N}-\text{H}$  w cząsteczce amoniaku może być tak duża, że całka nakładania ( $s_1, s_N$ ) będzie równa zero, ponieważ orbitale są bardzo oddalone od siebie.

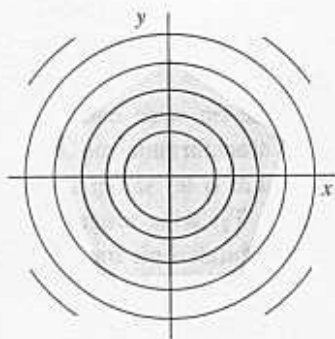


15.29 Całka z funkcji  $f = xy$  w obszarze zacieniowanym równa jest zero. W tym przypadku wynik jest oczywisty, ale teoria grup pozwala na podobną ocenę w mniej oczywistych przypadkach

#### Przykład 15.4 Rozstrzygnięcie, czy całka musi być równa zero (1)

Czy całka z funkcji  $f = xy$ , obliczona dla obszaru o kształcie trójkąta równobocznego o środku w początku układu współrzędnych (rys. 15.29), może być różna od zera?

**Metoda** Zauważmy przede wszystkim, że powyższa dyskusja obejmuje również przypadek całki z pojedynczej funkcji  $f$ , jeśli do równania (15.7) podstawimy  $f_1 = f$  oraz  $f_2 = 1$ . Musimy zatem ocenić, czy typem symetrii funkcji  $f$  jest  $A_1$  (lub jego odpowiednik w grupie punktowej układu). Aby to zrobić, określimy grupę punktową układu, a następnie sprawdzimy w tabeli charakterów, czy  $f$  ma typ symetrii  $A_1$  (lub jego odpowiednik).



15.30 Całkowanie funkcji w obszarze o kształcie pięciokąta foremnego

**Odpowiedź** Grupą punktową trójkąta równobocznego jest  $D_{3h}$ . Z tabeli charakterów tej grupy wynika, że  $xy$  jest elementem bazy generującej reprezentację nieprzywiedlną  $E'$ . Dlatego całka tej funkcji musi być równa zero, gdyż funkcja podcałkowa nie zawiera składników będących bazą  $A'_1$ .

**Zadanie 15.4** Czy całka z funkcji  $x^2+y^2$  w obszarze o kształcie pięciokąta foremnego o środku w początku układu współrzędnych może mieć wartość niezerową?

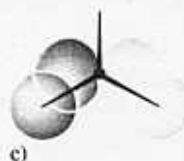
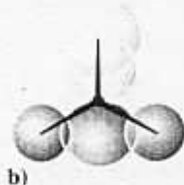
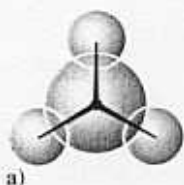
[Tak, zob. rys. 15.30]

### b) Nakładanie orbitali

Przedstawione powyżej reguły pozwalają stwierdzić, które z orbitali atomowych w cząsteczce mogą się nakładać.\* Zobaczyliśmy, że  $s_N$  nakłada się z  $s_1$  (kombinacją  $1s_A + 1s_B + 1s_C$ ), więc nakładanie  $(s_N, s_1)$  prowadzi do utworzenia orbitalu wiążącego i antywiążącego (rys. 15.31). Ogólna zasada głosi, że *tylko orbitale o tym samym typie symetrii mogą się nakładać, więc tylko orbitale o tym samym typie symetrii tworzą kombinacje wiążące i antywiążące*. Przypomnijmy sobie z rozdziału 14, że pierwszym i zasadniczym krokiem przy konstruowaniu orbitali molekularnych metodą LCAO jest dobór orbitali atomowych, które się na siebie nakładają. Znaleźliśmy się zatem w punkcie łączącym teorię grup z przedstawionym w tamtym rozdziale materiałem. Orbitale molekularne utworzone z określonego zbioru nakładających się orbitali atomowych oznacza się małymi literami, określającymi typ ich symetrii. Stąd, orbitale będące wynikiem nakładania  $(s_N, s_1)$  nazywane są orbitalami  $a_1$  (lub  $1^+$ , gdy chcemy podkreślić, że są to orbitale antywiążące).

Kombinacje liniowe  $s_2$  i  $s_3$  mają typ symetrii E. Czy atom N ma orbitale, które nakładają się z tymi kombinacjami, co prowadziłoby do utworzenia orbitalu molekularnego  $e$ ? Intuicja (poparta rysunkami 15.31b,c) sugeruje, że orbitale  $N2p_x$  i  $N2p_y$  powinny się nadawać do tego celu. Powyższą sugestię możemy potwierdzić, zauważając, że zgodnie z tabelą charakterów grupy  $C_{3v}$  funkcje  $x$  oraz  $y$  stanowią wspólnie bazę reprezentacji E. Dlatego też  $N2p_x$  i  $N2p_y$  również mają typ symetrii E i nakładają się z  $s_2$  i  $s_3$ . Wynik ten możemy sprawdzić, mnożąc charakter; okazuje się, że iloczyn charakterów można wyrazić jako  $E \cdot E = A_1 + A_2 + E$ . Uzyskane dwa orbitale  $e$  przedstawiono na rys. 15.31 (tworzą się również dwa antywiążące orbitale  $e$ ).

Niezwykłe możliwości omawianej metody możemy zilustrować, badając, czy w tworzeniu tego wiązania może współuczestniczyć którykolwiek z orbitali  $d$  atomu centralnego. Jak wyjaśniono uprzednio, tabela charakterów grupy  $C_{3v}$  pokazuje, że  $d_{z^2}$  transformuje się jak  $A_1$ , a każda z par  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$  i  $(d_{yz}, d_{zx})$  transformuje się jak E. Wynika stąd, że orbitale molekularne mogą być rezultatem nakładania  $(s_1, d_{z^2})$  oraz nakładania kombinacji  $s_2$  i  $s_3$  z orbitalami  $d$  o typie symetrii E. Na pytanie, czy udział orbitali  $d$  jest istotny, teoria grup nie może udzielić odpowiedzi, ponieważ stopień ich udziału nie zależy od symetrii, lecz od czynników energetycznych.



15.31 Orbitale o tym samym typie symetrii mogą się na siebie nakładać. Powyższy schemat przedstawia trzy orbitale wiążące, które można utworzyć w wyniku nakładania ( $N2s, H1s$ ) oraz ( $N2p, H1s$ ) w cząsteczce o symetrii  $C_{3v}$ . a)  $a_1$ ; b) i c) para dwukrotnie zdegenerowanych orbitali  $e$ . (Istnieją również trzy orbitale antywiążące o tych samych typach symetrii)

### Przykład 15.5 Ustalenie, które orbitale mogą brać udział w wiązaniu

Cztery orbitale  $H1s$  w metanie transformują się zgodnie z reprezentacją  $A_1 + T_2$ . Z którymi orbitalami atomu C mogą się one nakładać? Jaki model wiązania byłby możliwy, gdyby atom C miał orbitale  $d$ ?

\*Podobnie jak w rozdziale 14, przez określenie to będziemy rozumieć, że całka nakładania takich orbitali jest różna od zera (przyp. tłum.).



**Metoda** W tabeli charakterów grupy  $T_d$  (w dodatku *Dane fizykochemiczne*) poszukamy orbitali  $s$ ,  $p$  i  $d$  transformujących się zgodnie z  $A_1$  lub  $T_2$ .

**Odpowiedź** Orbital  $s$  transformuje się zgodnie z  $A_1$ , może on więc nakładać się z kombinacją orbitali  $H1s$  o symetrii  $A_1$ . Orbitale  $C2p$  transformują się zgodnie z reprezentacją  $T_2$  i mogą nakładać się z kombinacją orbitali o tej samej symetrii. Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{zx}$  również transformują się zgodnie z  $T_2$ , więc mogą się one nakładać z tą samą kombinacją. Żaden z pozostałych dwóch orbitali  $d$  nie transformuje się zgodnie z  $A_1$  (tylko z  $E$ ), orbitale te pozostają więc orbitalami niewiążącymi.

**Komentarz** Z powyższych rozważań wynika, że w metanie obecne są orbitale  $a_1$ , powstałe w wyniku nakładania ( $C2s$ ,  $H1s$ ), oraz orbitale  $t_2$ , będące wynikiem nakładania ( $C2p$ ,  $H1s$ ). W tworzeniu tego ostatniego orbitalu mogą również uczestniczyć orbitale  $C3d$ . Konfiguracją odpowiadającą najniższej energii będzie prawdopodobnie  $a_1^2 t_2^6$ , w której zajęte są wszystkie orbitale wiążące.

**Zadanie 15.5** Rozważ oktaedryczną cząsteczkę  $SF_6$ , w której wiązania powstają wskutek nakładania orbitali atomu  $S$  z orbitalami  $2p$  każdego z atomów  $F$ , skierowanymi w stronę centralnego atomu  $S$ . Orbitale te są bazą reprezentacji  $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ . Z którymi z orbitali atomu  $S$  mogą się one nakładać? Zaproponuj prawdopodobną konfigurację stanu podstawowego.

$$[3s(A_{1g}), 3p(T_{1u}), 3d(E_g); a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4]$$

### c) Orbitale symetrii

Jak dotąd utrzymywaliśmy jedynie, że pewne kombinacje liniowe (jak np.  $s_1$  itp.) mają określony typ symetrii. Teoria grup dostarcza również metody, która, biorąc jako dane wejściowe dowolną bazę funkcyjną lub zbiór orbitali atomowych ( $s_A$  itd.), generuje z nich kombinacje o określonym typie symetrii. Ponieważ kombinacje te są dostosowane do symetrii cząsteczki (SALC), nazywane są **orbitalami symetrii**. Orbitale symetrii są elementami konstrukcyjnymi, z których buduje się orbitale LCAO-MO; należą do nich kombinacje  $\psi_{1s_A} \pm \psi_{1s_B}$ , użyte do skonstruowania orbitali molekularnych  $H_2O$  (p. 14.8a), jak również niektóre bardziej złożone przykłady, z którymi spotkaliśmy się do tej pory. Skonstruowanie orbitali symetrii stanowi pierwszy krok w obliczeniach orbitali molekularnych cząsteczek.

Technikę konstruowania orbitali symetrii można wyprowadzić, korzystając z teorii grup. Nie pokażemy tu tego wyprowadzenia, gdyż jest ono zbyt długie, zaprezentujemy jedynie główne wnioski w postaci zbioru reguł postępowania:

1. Skonstruuj tabelę pokazującą wynik działania każdej operacji symetrii na każdy z orbitali przyjętej bazy.

2. Aby wygenerować kombinację o określonym typie symetrii, weź po kolei każdą z kolumn, a następnie:

- i) Wymnóż każdy element kolumny przez charakter odpowiedniej operacji.
- ii) Dodaj do siebie wszystkie elementy kolumny ze współczynnikami określonymi w p. (i).
- iii) Podziel uzyskaną sumę przez rząd grupy.

Przyjmując na przykład jako bazę orbitale ( $s_N, s_A, s_B, s_C$ ) cząsteczki  $NH_3$ , tworzymy tabelę przedstawioną na marginesie obok. Aby wygenerować kombinację o symetrii

	Baza wyjściowa			
	$s_N$	$s_A$	$s_B$	$s_C$
Działanie $E$	$s_N$	$s_A$	$s_B$	$s_C$
$C_3^+$	$s_N$	$s_B$	$s_C$	$s_A$
$C_3^-$	$s_N$	$s_C$	$s_A$	$s_B$
$\sigma_v$	$s_N$	$s_A$	$s_C$	$s_B$
$\sigma_v'$	$s_N$	$s_B$	$s_A$	$s_C$
$\sigma_v''$	$s_N$	$s_C$	$s_B$	$s_A$



$A_1$ , bierzemy charaktery reprezentacji  $A_1$  (1, 1, 1, 1, 1, 1); zastosowanie reguły (i) oraz (ii) prowadzi do

$$\psi \propto s_N + s_N + \dots = 6s_N$$

Rząd grupy (liczba elementów) równy jest 6, tak więc kombinacją o symetrii  $A_1$  dającą się utworzyć z  $s_N$  jest sam orbital  $s_N$ . Zastosowanie tej samej procedury do kolumny odpowiadającej  $s_A$  daje w wyniku

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

Tę samą kombinację uzyskujemy z dwóch pozostałych kolumn, nie wnosząc więc one dodatkowych informacji. Kombinacja, którą właśnie utworzyliśmy, jest (z dokładnością do czynnika liczbowego) kombinacją  $s_1$ , której używaliśmy uprzednio.

Utworzymy teraz pełny orbital molekularny poprzez kombinację liniową wszystkich orbitali symetrii odpowiadających określonej typowi symetrii. W tym przypadku zatem orbital  $a_1$  jest równy

$$\psi = c_N s_N + c_1 s_1$$

Ten tylko etap obliczeń można osiągnąć z pomocą teorii grup. Współczynniki rozwinięcia musimy znaleźć, rozwiązując równanie Schrödingera; nie można ich wywieść z symetrii układu.

Przy próbie utworzenia orbitali symetrii o typie symetrii E napotykamy problem, ponieważ w przypadku reprezentacji o wymiarze 2 lub wyższym powyżej podane reguły generują sumę orbitali symetrii. Problem ten można zilustrować następująco. W grupie  $C_{3v}$  charakterami reprezentacji E są 2, -1, -1, 0, 0, 0, więc kolumna odpowiadająca  $s_N$  daje

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

Z pozostałych kolumn uzyskujemy wyrażenia

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

Każde z powyższych trzech wyrażeń można jednakże zapisać jako sumę dwóch pozostałych (nie są one liniowo niezależne). Różnica drugiego i trzeciego wyrażenia daje w wyniku  $\frac{1}{2}(s_B - s_C)$ , a ta kombinacja z kolei razem z pierwszą,  $\frac{1}{6}(2s_A - s_B - s_C)$ , daje dwa (teraz już liniowo niezależne) orbitale symetrii, których używaliśmy w dyskusji orbitali typu  $e$ .

## 15.6 Zerowanie się całek a reguły wyboru

Całki postaci

$$I = \int f_1 f_2 f_3 d\tau \quad (15.8)$$

również powszechnie występują w mechanice kwantowej, gdyż są nimi elementy macierzowe operatorów (p. 11.5d) i ważne jest, aby wiedzieć, kiedy całki te muszą być równe zero. Aby wartość całki była różna od zera, iloczyn  $f_1 f_2 f_3$  musi się transformować zgodnie z reprezentacją  $A_1$  (lub jej odpowiednikiem). Aby sprawdzić, czy tak jest, mnoży się przez siebie charaktery odpowiadające tym funkcjom w taki sam sposób jak w podanym uprzednio zbiorze reguł.

### Przykład 15.6 Rozstrzygnięcie, czy całka musi być równa zero (2)

Czy całka  $\int (3d_{z^2})x(3d_{xy}) d\tau$  znika w cząsteczce należącej do grupy  $C_{2v}$ ?

**Metoda** Musimy odwołać się do tabeli charakterów grupy  $C_{2v}$  (tab. 15.3) i odszukać charaktery reprezentacji, których bazę stanowią funkcje  $3z^2 - r^2$  (postać orbitalu

$d_{xz}$ ),  $x$ , oraz  $xy$ ; następnie zastosujemy uprzednio przedstawioną procedurę (z jednym wierszem więcej do wymnożenia). Zauważmy, że  $3z^2 - r^2 = 2z^2 - x^2 - y^2$ .

**Odpowiedź** Konstruujemy następującą tabelę:

	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	
$f_3 = d_{xy}$	1	1	-1	-1	$A_2$
$f_2 = x$	1	-1	1	-1	$B_1$
$f_1 = d_{z^2}$	1	1	1	1	$A_1$
$f_1 f_2 f_3$	1	-1	-1	1	

Charaktery odpowiadające iloczynowi są charakterami reprezentacji  $B_2$ . Stąd też całka musi mieć wartość zero.

**Zadanie 15.6** Czy całka  $\int (2p_x)(2p_y)(2p_z) d\tau$  musi znikać w układzie o symetrii oktaedru ?

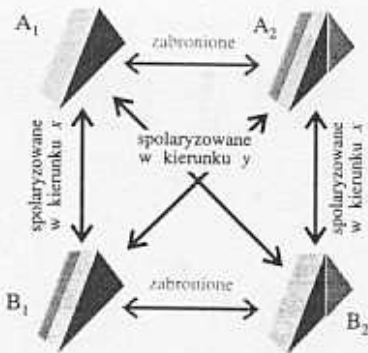
[Nie]

W rozdziałach 16 i 17 zobaczymy, że intensywność linii widmowej, powstającej w wyniku przejścia pomiędzy stanem początkowym  $|p\rangle$ , opisanym funkcją  $\psi_p$ , a stanem końcowym  $|k\rangle$ , opisanym funkcją  $\psi_k$ , zależy od (elektrycznego) dipolowego momentu przejścia  $\mu_{kp}$ . Składowa z tego wektora jest zdefiniowana jako

$$\mu_{z, kp} = \langle k | \mu_z | p \rangle = -e \int \psi_k^* z \psi_p d\tau \quad [15.9]$$

gdzie  $-e$  jest ładunkiem elektronu. Określenie warunków, w których wielkość ta (oraz odpowiednie składowe  $x$  i  $y$ ) jest równa zero, jest równoważne ustaleniu **reguł wyboru** przejścia, czyli reguł określających, które przejścia są dozwolone. Moment przejścia ma postać całki z równania (15.8), jeżeli więc tylko znamy symetrie obydwu stanów, możemy zastosować teorię grup, by ocenić, którym przejściom odpowiada zerowa wartość dipolowego momentu przejścia, a zatem które przejścia są zabronione.

Jako przykład zbadajmy, czy elektron na orbitalu  $a_1$  w cząsteczce  $H_2O$  (należącej do grupy  $C_{2v}$ ) może, w wyniku przejścia dipolowego (elektrycznego), znaleźć się na orbitalu  $b_1$  (rys. 15.32). Musimy zbadać wszystkie trzy składowe dipolowego momentu przejścia, przyjmując  $f_2$  w równaniu (15.8) za równe kolejno  $x$ ,  $y$  oraz  $z$ . Tabela charakterów pokazuje, że składowe te transformują się odpowiednio jak  $B_1$ ,  $B_2$  oraz  $A_1$ . Obliczenia mają następujący przebieg:



15.32 Polaryzacja dozwolonych przejść w cząsteczce o symetrii  $C_{2v}$ . Obszar zacieniowany pokazuje strukturę orbitali o określonym typie symetrii. Spojrzenie na tę cząsteczkę z perspektywy upodabnia ją do klina, jednakże z boku każdy z klinów jest w rzeczywistości trójkątem równoramiennym

	Składowa $x$				Składowa $y$				Składowa $z$				
	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	
$f_3$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$B_1$
$f_2$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	
$f_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$A_1$
$f_1 f_2 f_3$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	

Jedynie pierwszy z iloczynów (dla  $f_2 = x$ ) transformuje się zgodnie z reprezentacją  $A_1$ , zatem jedynie składowa  $x$  dipolowego momentu przejścia może mieć wartość różną od zera. Wnioskujemy stąd, iż przejście dipolowe pomiędzy  $a_1$  i  $b_2$  jest dozwolone. Kontynuując rozważania, możemy stwierdzić, że promieniowanie emitowane (lub absorbowane) jest spolaryzowane w kierunku  $x$ , tzn. jego wektor elektryczny przyjmuje kierunek  $x$ , ponieważ jedynie takie promieniowanie sprzęga się ze składową  $x$  dipolowego momentu przejścia.

### Przykład 15.7 Wyprowadzenie reguły wyboru

Czy przejście  $p_x \rightarrow p_y$  jest dozwolone w układzie o symetrii tetraedru?

**Metoda** Posługując się tabelą charakterów grupy  $T_d$ , musimy zdecydować, czy iloczyn  $p_y q p_x$ , gdzie  $q = x, y, z$ , transformuje się zgodnie z reprezentacją  $A_1$ .

**Odpowiedź** Zastosowanie omówionej procedury prowadzi do

	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$f_3(p_y)$	3	0	-1	-1	1	$T_2$
$f_2(q)$	3	0	-1	-1	1	$T_2$
$f_1(p_x)$	3	0	-1	-1	1	$T_2$
$f_1 f_2 f_3$	27	0	-1	-1	1	

Reprezentacja  $A_1$  pojawia się (tylko raz) w tym zbiorze charakterów, tak więc przejście  $p_x \rightarrow p_y$  jest dozwolone.

**Komentarz** Bardziej szczegółowa analiza (z zastosowaniem macierzy transformacji zamiast charakterów) pokazuje, że jedynie  $q = z$  daje całkę różną od zera, więc przejście to jest spolaryzowane w kierunku  $z$ . Oznacza to, że wektor elektryczny promieniowania elektromagnetycznego zaangażowanego w to przejście jest zorientowany wzdłuż kierunku  $z$ .

**Zadanie 15.7** Jakie przejścia dipolowe elektronu  $b_1$  w cząsteczce o symetrii  $C_{4v}$  są dozwolone i jakie są ich polaryzacje?

$$[b_1 \rightarrow b_1(z); b_1 \rightarrow e(x, y)]$$

W kolejnych rozdziałach zobaczymy więcej przykładów na to, w jaki sposób rozważenie symetrii, wykorzystujące techniki teorii grup, może w znacznym stopniu uprościć analizę struktury cząsteczek i widm.

## Lista pojęć kluczowych

teoria grup

### Elementy symetrii obiektów

operacja symetrii

element symetrii

### 15.1 Operacje symetrii i elementy symetrii

grupy punktowe

grupy przestrzenne

przekształcenie tożsamościowe

obrót  $n$ -krotny

oś główna

odbicie

płaszczyzna symetrii (zwierciadłana)

inwersja

środek symetrii (inwersji)

$n$ -krotny obrót niewłaściwy

$n$ -krotna oś obrotu niewłaściwego

### 15.2 Klasyfikacja cząsteczek ze względu na ich symetrię

symbolika Schoenfliesa

symbolika Hermanna–Mauguina

symbolika międzynarodowa

grupy układu regularnego

grupa ikosaedru

### 15.3 Niektóre bezpośrednie konsekwencje symetrii

cząsteczka polarna

cząsteczka chiralna

para enancjomerów

### Tabele charakterów

### 15.4 Tabele charakterów i oznaczenia symetrii

tabele charakterów

charakter

klasa

rząd

typy symetrii

reprezentacja nieprzywiedlna

macierz transformacji

baza

reprezentacja macierzowa

postać blokowa

zredukowanie (reprezentacji)

suma prosta

baza (reprezentacji)

### 15.5 Zerowanie się całek a nakładanie orbitali

orbitale symetrii

### 15.6 Zerowanie się całek a reguły wyboru

kryteria zerowania się całek

całki nakładania

konstrukcja orbitali symetrii

reguły wyboru

## Literatura uzupełniająca

### Bibliografia ogólna

F. Rioux, Quantum mechanics, group theory, and  $C_{60}$ , *J. Chem. Educ.*, **71**, 464 (1994).

G.L. Breneman, Crystallographic symmetry point group notation flow chart, *J. Chem. Educ.*, **64**, 216 (1987).

C. Contreras-Ortega, L. Vera, E. Quiroz-Reyes, How great is the Great Orthogonality Theorem?, *J. Chem. Educ.*, **68**, 200 (1991).

C. Contreras-Ortega, L. Vera, E. Quiroz-Reyes, More than one character table: a warning on the use of the rules of the irreducible representations and their characters, *J. Chem. Educ.*, **72**, 821 (1995).

M. Hamermesh, Group theory, w: *Encyclopedia of applied physics* (red. G.L. Trigg), **7**, 365, VCH, New York 1993.

### Bibliografia szczegółowa i źródła danych

F.A. Cotton, *Chemical applications of group theory*, Wiley, New York 1990.

S.F.A. Kettle, *Symmetry and structure: readable group theory for chemists*, Wiley, New York 1995.

E. Heilbronner, J.D. Dunitz, *Reflections on symmetry: in chemistry, and elsewhere*, VCH, Weinheim 1993.

P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press 1997.

D.C. Harris, M.D. Bertolucci, *Symmetry and spectroscopy*, Oxford University Press, New York 1978.

P.W. Atkins, M.S. Child, C.S.G. Phillips, *Tables for group theory*, Oxford University Press 1970.

B.E. Douglas, C. Hollingsworth, *Symmetry in bonding and structure*, Academic Press, New York 1985.