SIMETRIJA MOLEKULA

Klasifikacija termova, odnosno sistematika energetskih nivoa, kako kod dvoatomskih tako i kod višeatomskih molekula, suštinski je povezana sa simetrijom molekula.

Za slobodni sistem svi pravci u prostoru su ravnopravni. Ako se on predstavi kao sfera tada su svi pravci od centra sfere međusobno ravnopravni. Sfernu simetriju ima npr. električno polje jezgra atoma koje deluje na elektron.

Svi sistemi koji se nalaze u homogenom polju (E ili B) imaju preferencijalni pravac. Ali ako se u pravcu polja postavi osa sistema tada su svi pravci ortogonalni na tu osu međusobno ravnopravni. Kažemo da postoji osna simetrija. Osnu simetriju imaju linearni molekuli, kod kojih su atomi raspoređeni u nizu.

Sferna i osna simetrija predstavljaju prostorne simetrije. Za sisteme koji sadrže jednake čestice, kao što su atomi sa dva ili više e^-, ili molekuli sa dva ili više identičnih atoma, postoji i razmenska simetrija. Potiče otuda što identične čestice se ne mogu međusobno razlikovati. Izmenom dveju identičnih čestica unutar sistema dobija se sistem identičan prethodnom.

Napomenimo da sa osobinama simetrije vezana je i pojava energetske degeneracije stanja.

Degenerisanost nastaje usled postojanja određene vrste simetrije.

Matematičke metode za opisivanje simetrija atomskih i molekularnih sistema daje teorija grupa.

Osnovni pojmovi teorije grupa

Pod grupom se podrazumeva skup različitih elemenata (npr. ogledanje, izmena, linearna pomeranja i dr.) koji zadovoljavaju određene uslove. Za fiziku molekula od interesa su grupe koje sadrže skup operacija simetrije tj. one koje prevode posmatrani sistem u sistem identičan početnom. Za slučaj prostorne simetrije to su:
- obrtanje sistema oko neke ose za određeni ugao
- ogledanje
  - na nekom centru simetrije (inverzija)
  - na neke ravni simetrije.

Uslove koje treba da zadovolji skup elemenata da bi bio grupa jesu:

I → Proizvod dva elementa grupe treba takođe da je element grupe $C = B \cdot A$.

Pod proizvodom dve operacije simetrije podrazumeva se uzastopna primena dveju operacija simetrije na isti sistem. Pr. zaokretanje sistema oko z-ose za φ_1 i φ_2 čiji je rezultat zaokretanja za $\varphi_1 + \varphi_2$

Simbolički to možemo da zapišemo $C_{\varphi_1+\varphi_2} = C_{\varphi_1} \cdot C_{\varphi_2}$

II → Skup sadrži i jedinični element takav da je

$$AI = IA = A$$

the identity – the operation doing nothing

A - proizvoljni element skupa. Jedinični element I se naziva operacija identičnosti. Kod zaokretanja oko ose to odgovara zaokretanju za nulti ugao

III → Skup sadrži pored elementa A i inverzni element A^{-1} takav da je $AA^{-1} = A^{-1}A = I$

Za svaku operaciju simetrije postoji i inverzna (obrnuta) operacija simetrije. Tako za operaciju zaokretanja oko ose za $+\varphi$ postoji i operacija zaokretanja za ugao $-\varphi$. Kod ogledanja (od površine ili centra) kao i razmene dveju identičnih čestica postoji osobina da se ponavljanjem operacije ogledanja dobija operacija identičnosti

$$AA = A^2 = I \quad \text{ili} \quad A = A^{-1}$$

(IV) → Elementi grupe zadovoljavaju zakon asocijacije.

$$C(BA) = (CB)A = CBA$$

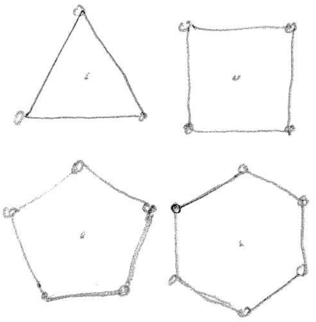
Najvažnije grupe

Sve grupe se dele na beskonačne i konačne po broju elemenata koji sadrže. Broj elemenata u grupi naziva se <u>red</u> grupe

Najjednostavniji slučajevi grupa konačnog reda su grupe ogledanja na centru, ogledanja od ravni i razmena dveju čestica. Sve ove grupe sastoje se od dve operacije, pa je red grupe $n=2$.

Grupe n-tog reda su grupe zaokretanja oko ose n-tog reda C_n tj. oko ose za ugao $2\pi/n$, a da pri tome sistem prelazi u samog sebe.

$n=3$ $\quad$ $n=4$



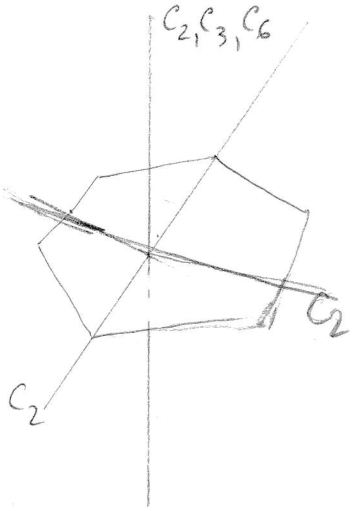
$n=5$ $\quad$ $n=6$

Može se pokazati da je $C_n^{-k} = C_n^{n-k}$

Očigledno da je $C_n^n = I$

operacije simetrije		ugao zaokretanja
C_6	⟷	$60°$
C_6^2	⟷	$120°$
C_6^3	⟷	$180°$
⋮		⋮
C_6^6	⟷	$360°$
C_6^{-1}	⟷	$-60°$
C_6^{-2}	⟷	$-120°$

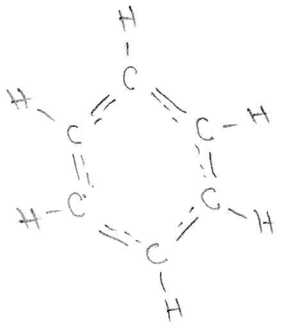
Granični slučaj C_n je beskonačna grupa zaokretanja oko ose beskonačnog reda C_∞. (zaokretanje za bilo koji ugao) to je i neprekidna grupa.



Ako sistem (kao npr benzol) ima nekoliko osa rotacije, onda jedna sa najvećom vrednošću n-a naziva se principal axis (prava, glavna osa simetr.)

Za benzen to je C_6.

Benzene (≡ Benzol) C_6H_6

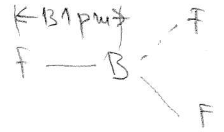


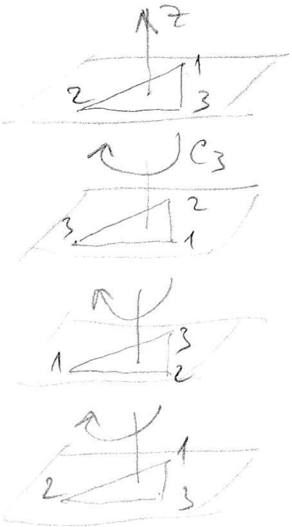
Benzen je aromatični ugljovodonik

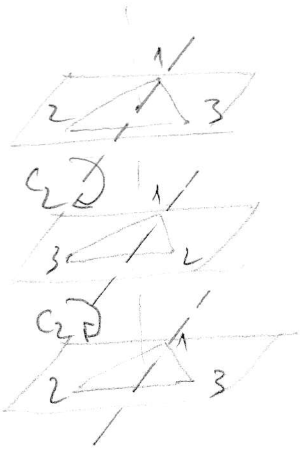
upotrebljava se kao rastvarač.

Sledeći primer:

BF_3 (bor trifluorid) - toksični gas







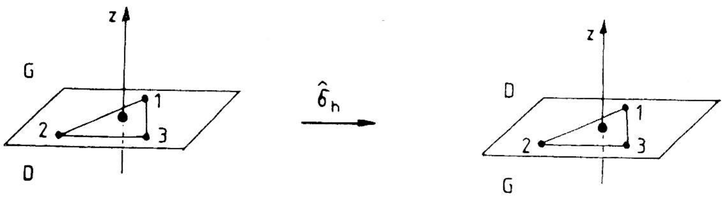
glavna osa simetrije je C_3

Ravan simetrije

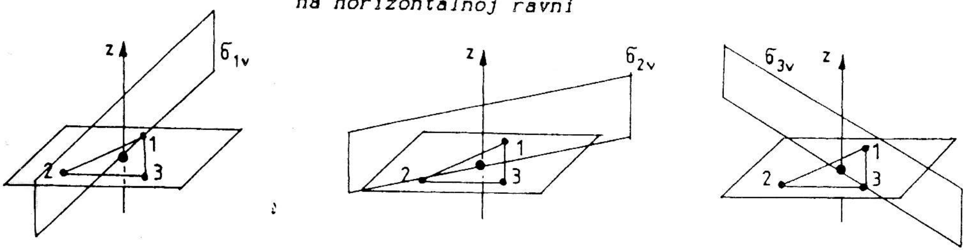
Za molekul se kaže da ima ravan simetrije ako postoji neka površ takva da deli molekul na dva jednaka dela tako da se oni odnose jedan prema drugome kao predmet i lik u ravnom ogledalu. Za operaciju simetrije refleksije koristi se oznaka σ (s od nemačke reči spiegel: ogledalo)

Kao primer uzmimo BF_3. On ima 4 ravni simetrije

Kada ogledalska ravan sadrži glavnu osu simetrije onda se ona naziva vertikalna ravan σ_v, a ukoliko je normalno zove se horizontalna ravan σ_h.



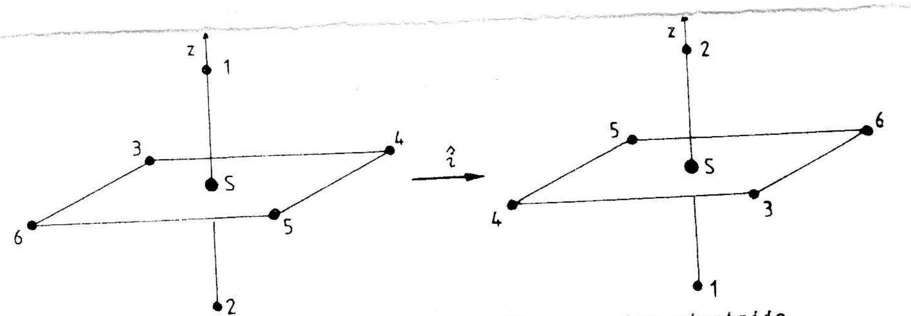
Slika 4.2.3. Operacija simetrije refleksije molekula BF_3 na horizontalnoj ravni



Slika 4.2.4. Operacija simetrije refleksije molekula BF_3 na vertikalnim ravnima

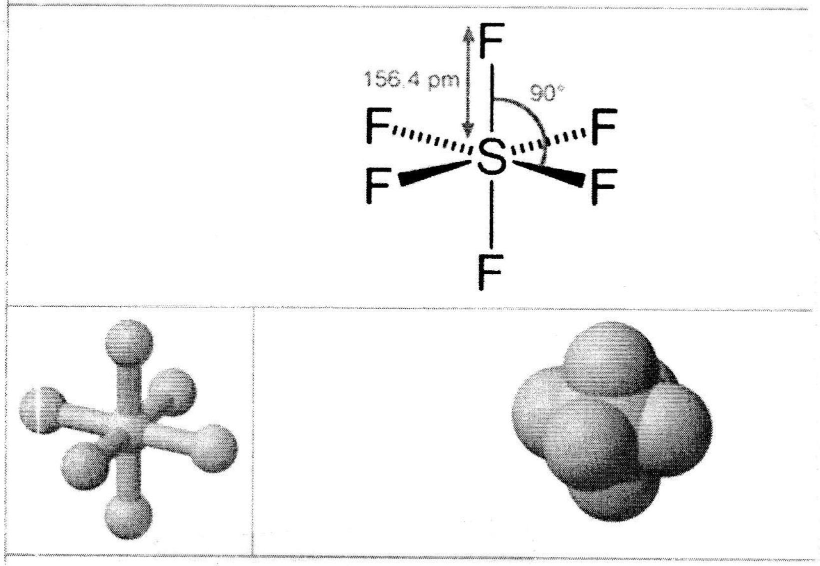
Centar simetrije

Za molekul se kaže da ima centar simetrije ako inverzija celog molekula u odnosu na centar daje konfiguraciju nerazlučivu od početne. Pri toj inverziji za svaki atom se dobijaju koordinate suprotnog predznaka $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. Pr. sumpor heksafluorid.



Slika 4.2.5. Inverzija molekula SF_6 na centru simetrije

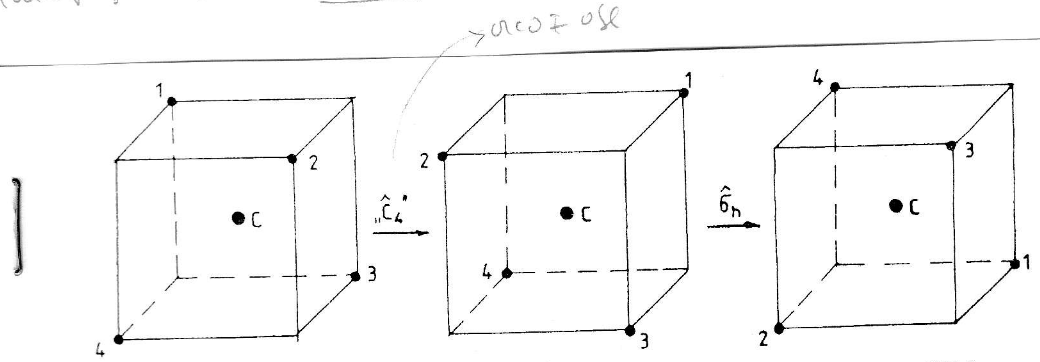
Sulfur hexafluoride



Osno-ravanska simetrija

Za molekul se kaže da ima osno-ravansku simetriju n-tog reda ako tek posle zaokretanja oko ose (neprave) simetrije n-tog reda i ogledanja od ravni ortogonalne na tu osu dospeva u konfiguraciju identičnu početnoj. Oznaka za ovu operaciju simetrije je $S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$

Primer: metan CH_4 (radi se o S_4 simetriji)



Slika 4.2.6. Osno-ravanska operacija simetrije molekula metana (CH_4)

Primetimo da S_1 je ekvivalentno refleksiji, a S_2 ekvivalentno inverziji. ($C_2 \sigma_h = I$)

(I) slučaj n-neparno

Neka rotaciju izvodimo oko z-ose, onda operacija simetrije C_n menja samo x i y koordinate, dok operacija σ_h menja samo z-koordinate. Zbog toga ove dve operacije komutiraju pa je

$$S_n^n = (\sigma_h C_n)^n = (\sigma_h C_n)(\sigma_h C_n)\cdots(\sigma_h C_n) = \sigma_h^n C_n^n.$$

Kako je $C_n^n = I$ => za neparno $n = 2m+1$ je $\sigma_h^n = \sigma_h$ tj. $S_n^n = \sigma_h$

Grupa ima horizontalnu ravan simetrije.

Isto tako je $S_n^{n+1} = S_n^n S_n = \sigma_h S_n = \sigma_h \sigma_h C_n = C_n$

tj. postoji i osa C_n za ovu grupu. Za neparno $n \Rightarrow S_n \equiv C_{nh}$

(II) Slučaj n-parno

Osa S_{2n} istovremeno je i osa C_n jer je

$$S_{2n}^2 = \sigma_h^2 C_{2n}^2 = I\, C_n = C_n$$

Važan poseban slučaj imamo ako se radi o rotaciji oko ose drugog reda. Rotacija za π i ogledanje na ravan $\perp$ na tu osu predstavlja inverziju:

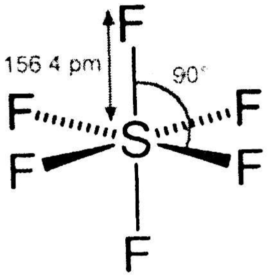
$$I \equiv S_2 = C_2 \sigma_h$$

očigledno je takođe $I \sigma_h = C_2$, $I C_2 = \sigma_h$

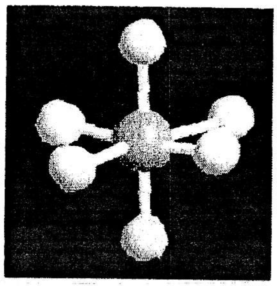
RAZNI PRIMERI

SM/11a

Sulfur hexafluoride



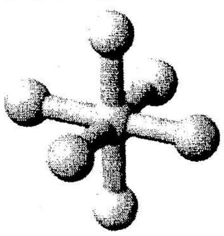
SF_6
Sulphur
hexafluoride

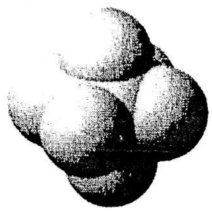


C_{2h}

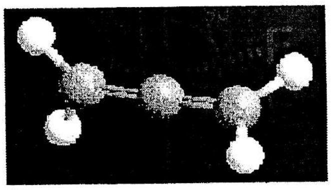
O_h

D_{2d}





C_3H_4
Allene
Metil acetilen

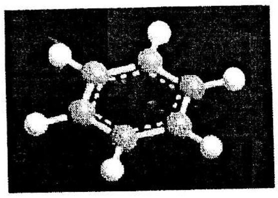


D_{2d}

$C_{\infty v}$

C_{4v}

C_6H_6
Benzene

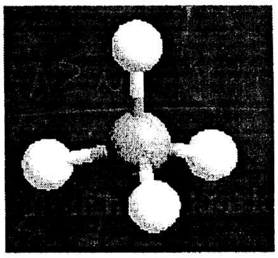


D_{6h}

C_6

D_{6d}

CH_4
Methane

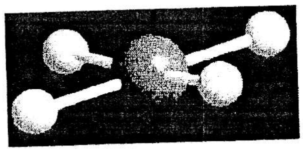


C_4

T_d

D_{4h}

XeF_4
Xenon
fluoride

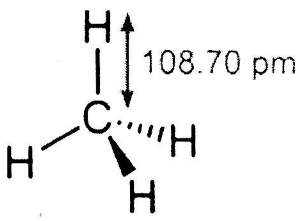


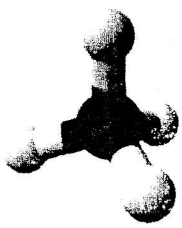
D_{4h}

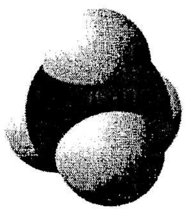
$C_{\infty v}$

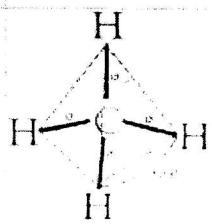
C_{4v}

Метан





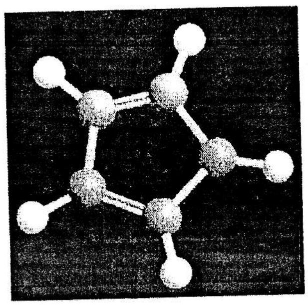




Други називи

Метил хидрид, биогас

$C_5H_5^-$
Cyclopentadiene
anion



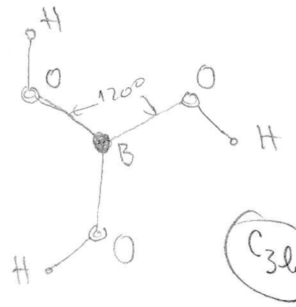
C_5

D_{5h}

D_{5d}

Grupa C_{nh}

Kod ove grupe simetrija molekuli sem glavne (prave) ose simetrije n-tog reda imaju i ravan simetrije ortogonalnu na tu osu. Za paran red grupe ($n=2m$), molekul ima i centar simetrije. Primer: molekul $B(OH)_3$: I, C_n, σ_h, (i)
(Borna kiselina)



C_{3h}

C_{4h} ima Atkins, Friedman p. 125, Fig. 5.8.

Postoji dole sajt
Molecular examples for point groups

Grupa C_{nh} sadrži $2n$ elementa: n-rotacija grupe C_n i n osno-ravanskih transformacija $C_n^k \sigma_h$ ($k=1,2,\ldots,n$)
u tom broju je i $C_n^n \sigma_h = \sigma_h$.

Grupa je Abelova. Ukoliko je n parno ($n=2p$) onda ta grupa sadrži centar simetrije:

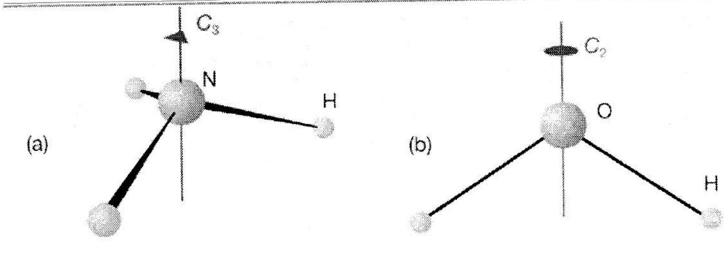
$$C_{2p}^p \sigma_h = C_2 \sigma_h = I$$

Najprostija grupa C_{1K} sadrži svega dva elementa E i σ_h i ona se ponekad obeležava sa C_s.

C_{2h} automatski znači da postoji simetrija inverzije jer rotacija za $180°$ praćena horizontalnom refleksijom je ekvivalentno inverziji.

Grupa simetrije C_{nv}

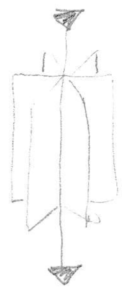
Kod ove grupe simetrije molekuli pored prave ose simetrije n-tog reda imaju i n vertikalnih ravni simetrije. Takav je molekul H_2O (C_{2v}), amonijak NH_3 (C_{3v})

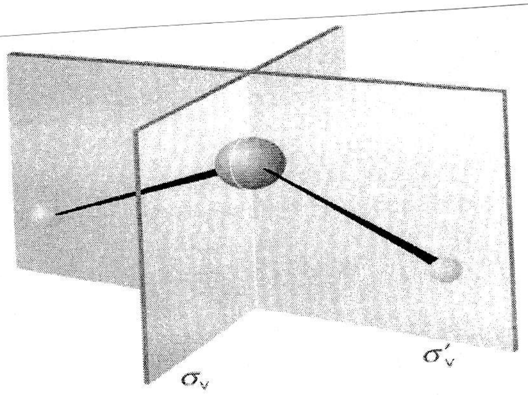


(a) An NH_3 molecule has a threfold (C_3) axis

(b) An H_2O molecule has a twofold (C_2) axis. Both have other symmetry elements too.

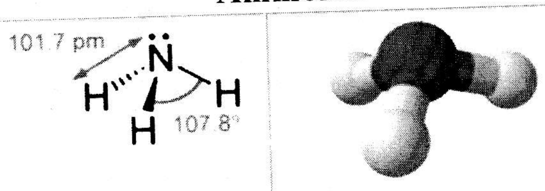
C_{3v}



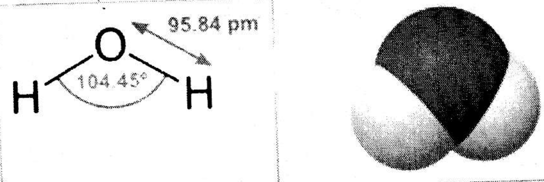


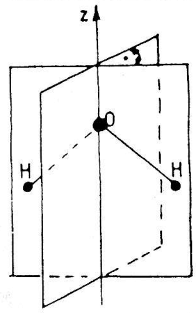
An H_2O molecule has two mirror planes. They are both vertical (i.e. contain the principal axis), so are denoted σ_v and σ'_v

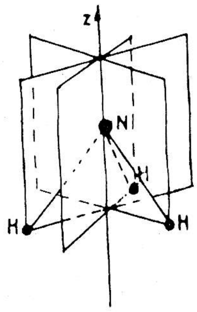
Ammonia



Water (H_2O)







do ovde druge predavanje 16. III 2011.

Nisam NH_3

Molekul amonijaka ima oblik pravilnog tetraedra. Otrovan gas neprijatnog mirisa.
Dip. moment 1.42D

Opšta napomena: Ovde za grupe simetrije koristimo Schoenflies system. Osim njega postoji i International system (or Hermann-Mauguin system).

Grupe sa jednom pravom osom simetrije C_n i n osa C_2

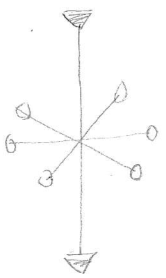
→ Grupa simetrije D_n

Molekuli ove grupe imaju jednu pravu osu simetrije n-tog reda i n pravih osa C_2 normalnih na prvu (ponekad se ove obeležavaju sa U_2) ali bez ravni simetrije. Ugao između C_2 osa iznosi $\frac{\pi}{n}$. Grupa D_2 ima tri prave međusobno ortogonalne ose C_2: $C_2(x)$, $C_2(y)$, $C_2(z)$

Landau 429

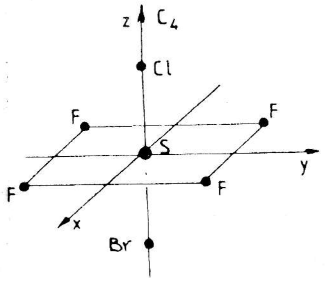
Pr. CF_4ClBr (4.2.14) kupa

D_n sadrži 2n elemenata: n - rotacija oko ose n-tog reda
n - rotacija za ugao π oko horizontalnih osa



Pr BF_3 SiC D_{3h}

Molecular Symmetry



D_3 (Landau, 428)

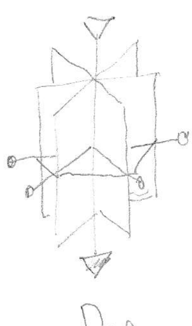
→ Grupa simetrije D_{nh}

Molekuli ove grupe imaju jednu pravu osu simetrije C_n i ravan simetrije n - C_2 osa ortogonalnih na prvu ortogonalnu na C_n-osu [Ako je n parno molekul ima i centar simetrije.] → pri tome se automatski pojavljuju n - vertikalnih osa, svaka od njih prolazi kroz vertikalnu osu i jednu iz horizontalnih

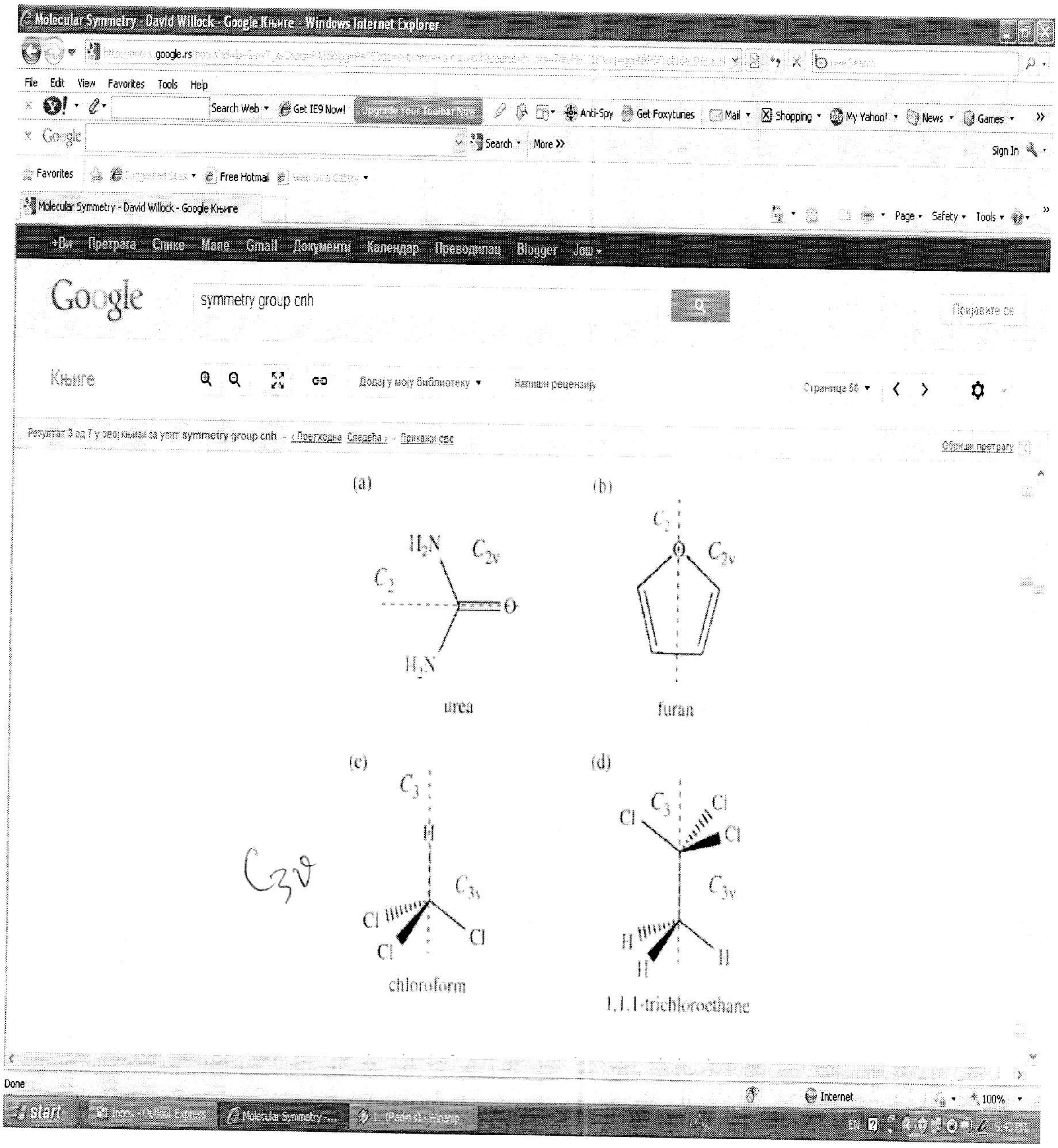
Grupa D_{nh} sadrži 4n elemenata: osim 2n elemenata D_n + n ogledanja σ_v i n osno-ogledalske transformacije $C_n^k \sigma_h$

Pr. C_2H_4 (kupapa 113

Dodavanjem osi grupe D_n horiz. ravan simetrije, koja prolazi kroz n osa drugog poredka, to se pri tome automatski pojavljuju n vertikalnih ravni svaka od njih prolazi kroz vertikalnu osu i jednu iz horizontalnih osa



D_{3h}



C_{3v}

Ureja - organsko jedinjenje $(NH_2)_2CO$

Ureja je u širokoj primeni u đubrivu kao podesni izvor azota

Ureja učestvuje u metabolizmu jedinjenja koja sadrže azot u životinjama.

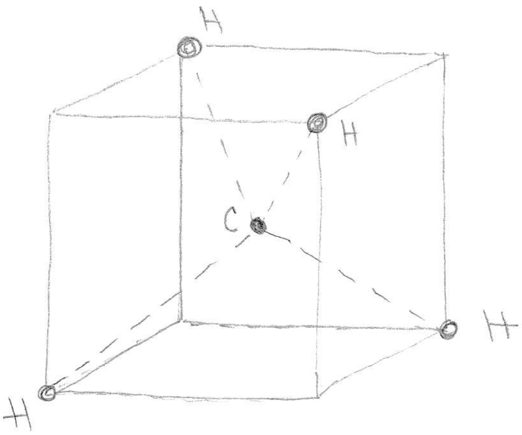
Hloroform (trihlormetan) $CHCl_3$

→ Grupa D_{nd}, osim jedne ose C_n, n C_2 osa ortogonalnih na prvi ima i n vertikalnih ravni koje polove uglove između C_2 osa. Tih n ravni nazivaju se dijagonalne ravni (odatle potiče index d)
(or dihedral)

Grupa D_{nd} sadrži 4n elementa: 2n - od D_n + n ogledanja u vertikalnoj ravni σ_d i n transformacija oblika $G = U_2\sigma_d$

Grupa simetrije T_d

Ovoj grupi pripadaju molekuli oblika tetraedra, kakav je molekul metana CH_4



Ova grupa sadrži 24 elementa raspodeljenih u 5 klasa:

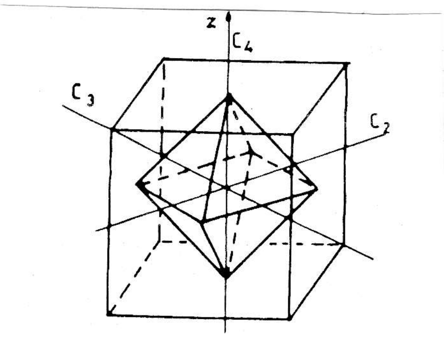
- → E
- → C_3, C_3^2
- → 6 ogledanja u ravni
- → osno-ravanska simetrija (S_4 i S_4^2)
- → 3 rotacije $C_2 = S_4^2$

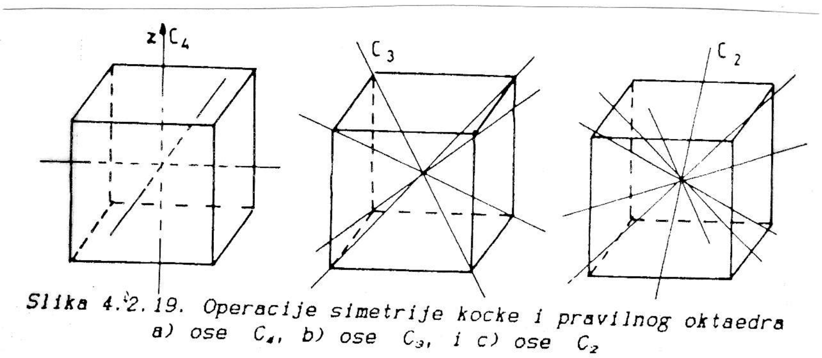
[Landau, 432, ima detaljnije].

Grupa simetrije O_h

Ovoj grupi pripadaju molekuli koji imaju operacije simetrije kocke i pravilnog oktaedra. Oktaedar se dobija spajanjem tačke u središnjoj ravni kocke. Elemenata simetrije ima mnogo:

$$I, 3C_4, 4C_3, 6C_2, 6\sigma_v, 6\sigma_h$$
? ?





Slika 4.2.19. Operacije simetrije kocke i pravilnog oktaedra a) ose C_4, b) ose C_3, i c) ose C_2

Grupa simetrije I_h

Ovoj grupi pripadaju molekuli oblika ikosaedra i dodekaedra. Molekuli ove grupe simetrije imaju 120 elemenata simetrije

Ландау. SM/Ra

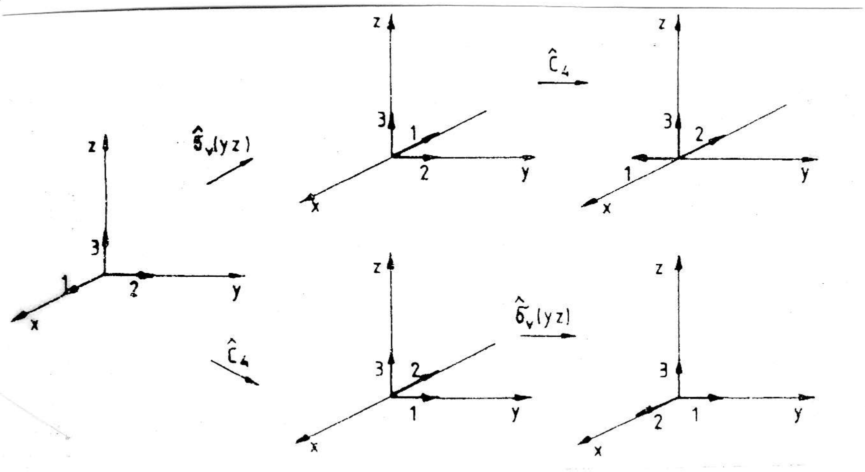
Mada rezultat dve uzastopne operacije zavise u opštem slučaju od redosleda izvršenja, postoje slučajevi gde to nije bitno:

1. - dve rotacije oko jedne ose
2. dva ogledanja od uzajamno normalnih površinama (to je ekvivalentno rotaciji za ugao π oko linije preseka ravni).
3. Dve rotacije za ugao π oko uzajamno normalnih osa (ovo je ekvivalentno rotaciji za taj ugao oko treće normalne ose).
4. rotacija i ogledanje normalne na osu rotacije.
5. proizvoljna rotacija (ili ogledanje) i inverzija u odnosu na tačku koja leži na osi rotacije (ili na ravni ogledanja). To sledi iz 1 i 4.

Komutativne (Abel-ove) i nekomutativne grupe

Grupe za čije sve elemente važi uslov $BA = AB$ nazivaju se komutativne grupe. Pr. operacija zaokretanja oko ose

Jednostavan primer nekomutativne grupe jeste C_{nv} koja se dobija od grupe zaokretanja oko ose C_n (reda $n>2$) kada joj se pridodaju n ravni simetrije. Rezultat zaokretanja C_4 i odbijanja σ_v od vertikalne ravni ne daju isti rezultat



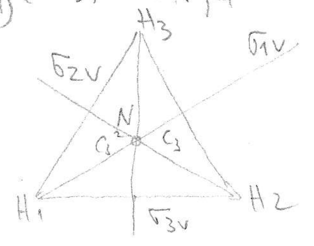
Slika 4.1.5. Primer neidentičnosti konačnog ishoda proizvoda dveju operacija simetrije u zavisnosti od redosleda njihove primene

Moguće operacije simetrije za određenu grupu

Razmotrimo kao primer molekul amonijaka NH_3 koji pripada grupi simetrije C_{3v}. Ona ima elemente: $I, C_3, C_3^2, \sigma_{1v}, \sigma_{2v}$ i σ_{3v}. Dakle to je grupa šestog reda. Proizvod bilo koja dva elementa treba takođe da je element te grupe. Tablica proizvoda (Cayley table, British mathematician Arthur Cayley) za ovaj slučaj:

C_{3v}	I	C_3	C_3^2	σ_{1v}	σ_{2v}	σ_{3v}
I	I	C_3	C_3^2	σ_{1v}	σ_{2v}	σ_{3v}
C_3	C_3	C_3^2	I	σ_{3v}	σ_{1v}	σ_{2v}
C_3^2	C_3^2	I	C_3	σ_{2v}	σ_{3v}	σ_{1v}
σ_{1v}	σ_{1v}	σ_{2v}	σ_{3v}	I	C_3	C_3^2
σ_{2v}	σ_{2v}	σ_{3v}	σ_{1v}	C_3^2	I	C_3
σ_{3v}	σ_{3v}	σ_{1v}	σ_{2v}	C_3	C_3^2	I

Za ovaj primer imamo 3 različite vrste operacije simetrije: identičnost (I), refleksije $\sigma_{1v}, \sigma_{2v}, \sigma_{3v}$; i rotacije C_3 i C_3^2. Određene vrste operacija simetrije obrazuju klase operacije simetrije



Cayley: najpre se primenjuje operacija vrste, pa operacija kolone

Pyramidal group: C_{nv} group.

For C_{nv} group, symmetry elements are E, C_n and $n\sigma_v$

And symmetry operations are $\{E, C_n^k (k=1, \dots, n-1), n\sigma_v\}$

The order of C_{nv} group is $2n$.

For example NH_3 has a C_3 axis and three mirror plates σ_v. Therefore, the point group of NH_3 is C_{3v}

Multiplication table of symmetry operation of NH_3 mollecule

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v'	σ_v''	σ_v
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v''	σ_v	σ_v'
σ_v	σ_v	σ_v''	σ_v'	E	C_3^2	C_3
σ_v'	σ_v'	σ_v	σ_v''	C_3	E	C_3^2
σ_v''	σ_v''	σ_v'	σ_v	C_3^2	C_3	E

Matrično predstavljanje nekih operacija simetrije.

Matrično predstavljanje grupe simetrije definisano je kao skup kvadratnih, nesingularnih matrica, koje zadovoljavaju tablicu proizvoda elemenata grupe pod uslovom da se matrice množe po običnim pravilima množenja matrica

---

Neka se operacija transformacije zapiše:

$$\vec{r_2} = \hat{R}\,\vec{r_1}$$

$\hat{R}$ - menja položaj vectora u prostoru ali mu ne menja intenzitet.

$$\vec{r_1} = x_1\vec{e_1} + x_2\vec{e_2} + x_3\vec{e_3} \;;\; \vec{r_2} = \hat{R}\vec{r_1} = x_1(\hat{R}\vec{e_1}) + x_2(\hat{R}\vec{e_2}) + x_3(\hat{R}\vec{e_3})$$

$$\left.\begin{aligned} \hat{R}\vec{e_1} &= r_{11}\vec{e_1} + r_{21}\vec{e_2} + r_{31}\vec{e_3} \\ \hat{R}\vec{e_2} &= r_{12}\vec{e_1} + r_{22}\vec{e_2} + r_{32}\vec{e_3} \\ \hat{R}\vec{e_3} &= r_{13}\vec{e_1} + r_{23}\vec{e_2} + r_{33}\vec{e_3} \end{aligned}\right\} \quad \hat{R}\vec{e_k} = \sum_{j=1}^{3} r_{jk}\vec{e_j}$$

$$\vec{r_2} = x_1(r_{11}\vec{e_1} + r_{21}\vec{e_2} + r_{31}\vec{e_3}) + x_2(r_{12}\vec{e_1} + r_{22}\vec{e_2} + r_{32}\vec{e_3}) + x_3(r_{13}\vec{e_1} + r_{23}\vec{e_2} + r_{33}\vec{e_3})$$

$$= \hat{R}\vec{r_1} = x_1'\vec{e_1} + x_2'\vec{e_2} + x_3'\vec{e_3}$$

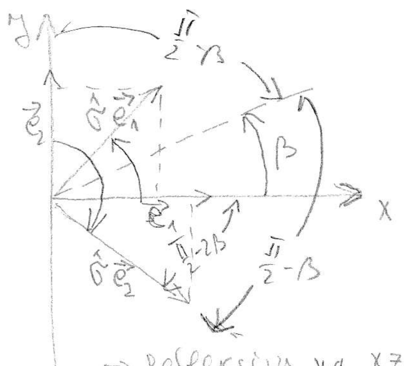
tj. $x_k' = \sum_{j=1}^{3} r_{kj}x_j$; koef. r_{kj} predstavljaju operaciju R u vidu matrice

$$R = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix}$$

<u>Operacija identičnosti</u> (I) ostavlja sve tačke prostora na istom mestu.

$$\begin{aligned} I\vec{e_1} &= 1\vec{e_1} + 0\vec{e_2} + 0\vec{e_3} \\ I\vec{e_2} &= 0\vec{e_1} + 1\vec{e_2} + 0\vec{e_3} \\ I\vec{e_3} &= 0\vec{e_1} + 0\vec{e_2} + 1\vec{e_3} \end{aligned} \qquad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

<u>Operacija refleksije</u> na ravni koja prolazi kroz z-osu (sadrži $\vec{e_3}$) koju definišu jedinični vektori $\vec{e_3}$ i $\vec{e_1}$ a zaklapa ugao β



$$\hat{\sigma}_3\vec{e_1} = \cos 2\beta\,\vec{e_1} + \sin 2\beta\,\vec{e_2} + 0\vec{e_3}$$

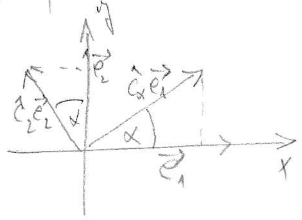
$$\hat{\sigma}_3\vec{e_2} = \cos\left(\tfrac{\pi}{2} - 2\beta\right)\vec{e_1} + \cos\left(\tfrac{\pi}{2} + \tfrac{\pi}{2} - 2\beta\right)\vec{e_2} + 0\vec{e_3}$$

$$\hat{\sigma}_3\vec{e_3} = 0\vec{e_1} + 0\vec{e_2} + 1\vec{e_3}$$

$$\Rightarrow \quad \|\sigma\| = \begin{bmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$\Rightarrow$ Refleksija na xz-ravni: $\|\sigma_{xz}\| = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$; $\|\sigma_{yz}\| = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$; $\|\sigma_{xy}\| = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

Operacija rotacije oko upr z-ose za ugao α u pozitivnom smeru (suprotan od smera kazaljke na satu – neki autori uzimaju suprotno)



$$\hat{C}^{\alpha}_{z}\vec{e}_1 = \cos\alpha\,\vec{e}_1 + \sin\alpha\,\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$
$$\hat{C}^{\alpha}\vec{e}_2 = \cos(\tfrac{\pi}{2}+\alpha)\vec{e}_1 + \cos\alpha\,\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3$$
$$\hat{C}^{\alpha}\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3$$

$$\Rightarrow \quad \|\hat{C}^{\alpha}_{z}\| = \begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Operacija inverzije $\quad \|I\| = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

Osno-ravanska simetrija $\quad \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \quad$ tj. $\quad \|S_n\| = \|\sigma_h\|\,\|C_n\|$

$$\|S_n\| = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$\rightarrow$ Transformacija sličnosti $\leftarrow$

Neka $\|a\|$ predstavlja transformaciju vektora $\vec{r}$ u nekom sistemu koordinata (X, Y, Z) takvu da on prelazi u novi položaj u istom sistemu koordinata

$$\vec{r}\,' = \|a\|\vec{r}$$

Postavlja se pitanje kakav oblik ima matrica za istu tu transformaciju ako se promeni sistem koordinata na (x, y, z).
Dva sistema koordinata vezani su međusobno operacijom transformacije koordinatnih sistema $\|T\|$

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \|T\| \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} \quad \text{odnosno} \quad \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \|T^{-1}\| \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

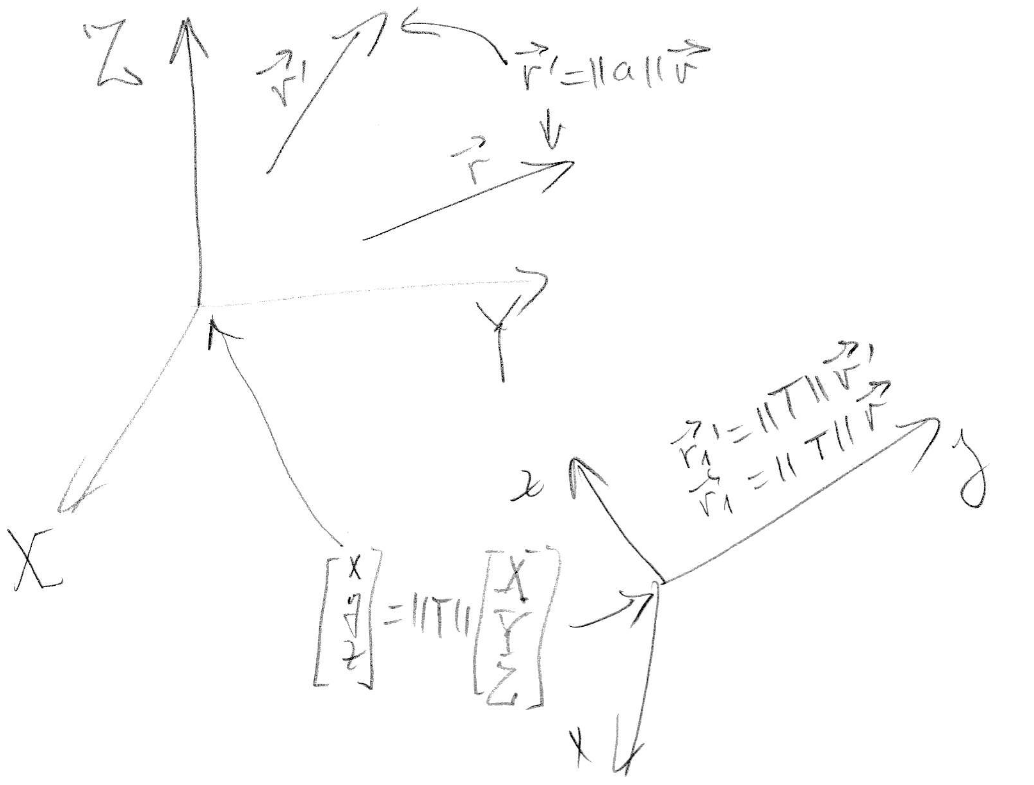
Tada je

$$\vec{r}_1\,' = \|T\|\,\vec{r}\,' = \|T\|\,\|a\|\,\vec{r} = \|T\|\,\|a\|\,\|T^{-1}\|\,\vec{r}_1 = \|b\|\,\vec{r}_1$$
$$\hookrightarrow \vec{r}_1 = \|T\|\vec{r} \;\text{ tj. }\; \vec{r} = \|T\|^{-1}\vec{r}_1$$

$\vec{r}_1\,'$ je isti kao i $\vec{r}\,'$ ali izražen u novom sistemu koordinata
$\vec{r}_1$ je početni vektor $\vec{r}$ izražen u —"— .

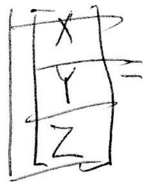
$\Rightarrow \quad \|b\| = \|T\|\,\|a\|\,\|T^{-1}\| \rightarrow$ je matrica transformacije u novom sis. koord. a odgovara transformaciji $\|a\|$ u starom s.k.

ova transformacija naziva se transformacija sličnosti (ekvivalentnosti) (Kurepa 122, Landau 436)



$\vec{r}' = \|a\| \vec{r}$ u XYZ

Kakav oblik ima $\|a\|$ iz sistema xyz



$\vec{r}_n' = \|b\| \vec{r}_n$

└ novi sist. └→ novi sist.

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \|T\| \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

$$\vec{r}_n' = \|T\| \vec{r}' = \|T\| \|a\| \vec{r} = \underbrace{\|T\| \|a\| \|T^{-1}\|}_{b} \vec{r}_n$$

$$\vec{r}_n = \|T\| \vec{r}$$

Veoma važna osobina matrice je trag $Tr(\|a\|) = \sum_{i=1}^{3} a_{ii}$

Trag matrice treba da bude invarijantan u odnosu na transformaciju sistema koordinata

$$Tr(\|b\|) = Tr(\|T\| \cdot \|a\| \cdot \|T^{-1}\|) = Tr(\|T^{-1}\| \cdot \|T\| \cdot \|a\|) = Tr(\|a\|).$$

u teoriji grupa trag se naziva karakter. i obično se označava χ

Karakter matrice ne menja se u operaciji simetrije.

Svi elementi koji pripadaju istoj klasi imaju isti karakter.

→ mogu sada da uvede → ireducibilne (reducibilne) reprezentacije

→ Tablica karaktera

→ ortogonalnost (Kurepa, 125; Landau, 435)

M. Kurepa, Fizika molekula, prvi deo, 1996, p. 100-150.

P. Atkins, R. Friedman, "Molecular quantum mechanics, 2005, p. 122-167.

Ландау, Лифшиц, Квантовая механика, p. 418-463

D. Filipović, Zbirka p. 87-106.