# Cvičení: Tabulky charakterů ireducibilních reprezentací grup $C_n \simeq Z_n$, $D_4$, $C_{2h}$, $C_{3v}$ a $D_{3h}$

- Struktura tabulek charakterů používaných v kvantové chemii:

standardní značení tříd sdruž. prvků: $3C_2$ = třída 3 otočení o 180° kolem osy kolmé na hl. osu $C_3$

označení grupy → $D_{3h}$

historické značení ireduc. repr.: $\Gamma^1, \dots, \Gamma^6$

| | $D_{3h}$ | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | podle které IR se transformují $(x,y,z)$ | a $(x^2,y^2,z^2,xy,xz,yz)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma^1$ | $A_1'$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2+y^2$, $z^2$ |
| $\Gamma^2$ | $A_2'$ | 1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | $R_z$ | |
| $\Gamma^3$ | $E'$ | 2 | −1 | 0 | 2 | −1 | 0 | $(x,y)$ | $(x^2-y^2, xy)$ |
| $\Gamma^4$ | $A_1''$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | | |
| $\Gamma^5$ | $A_2''$ | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | 1 | $z$ | |
| $\Gamma^6$ | $E''$ | 2 | −1 | 0 | −2 | 1 | 0 | $(R_x, R_y)$ | $(xz, yz)$ |

- charaktery IR:
  1) jednotková repr. – samé 1
  2) $N_r$ = počet repr. = # tříd sdruž. prvků $= N_c$
  3) dimenze $\sum d_\mu^2 = \#G$ → první sloupec $\chi(E)$ = dimenze
  4) podívat se, ~~podle~~ jak se transformují $\underbrace{x, y, z}_{\text{p-orbitaly}}$, příp. $\underbrace{x^2, y^2, z^2, xy, yx, zx}_{\text{s a d-orbitaly}}$
     a také $R_x, R_y, R_z$ – pseudovektor
     → často podle urč. ired. repr.
  5) doplnit tabulku pomocí vztahů $\left(\sum_g \chi^\mu(g)^* \chi^\nu(g) = \#G\,\delta_{\mu\nu}\right)$

     a) $$\sum_{k=1}^{N_c} n_k \chi^\mu(C_k)^* \chi^\nu(C_k) = \#G\,\delta_{\mu\nu}$$ – pro třídy sdruž. prvků $C_k$

     b) $$\sum_{\alpha=1}^{N_r} \chi^\alpha(C_i)^* \chi^\alpha(C_j) = \frac{\#G}{n_i}\delta_{ij}$$ – suma přes IR

     c) $$n_i n_j \chi^\alpha(C_i)\chi^\alpha(C_j) = d_\alpha \sum_{k=1}^{N_c} c_{ij}^k n_k \chi^\alpha(C_k)$$

     $c_{ij}^k$ jsou konstanty třídy definované

     pomocí $$C_i C_j = \sum_{k=1}^{N_c} c_{ij}^k C_k$$

- značení ireduc. repr. bodových grup (navrženy R.S. Mullikenem, tzv. Mullikenovy symboly)
  1) jednorozm. repr. → A nebo B, dvourozm. → E, třírozměrné T (či F), čtyřrozm. G, pěti → H
     A – pokud $\chi(C_n) = 1$, B – pokud $\chi(C_n) = -1$, kde $C_n$ je hlavní osa symetrie
  2) dolní index 1, resp. 2 u A a B, pokud buď $\chi(C_2) = 1$, resp. $\chi(C_2) = -1$ pro $C_2 \perp C_n$
     (u E, T, … složitější, či nepoužité jsou-li $\sigma_h$ či i) nebo $\chi(\sigma_v) = 1$, resp. $\chi(\sigma_v) = -1$ pro $\sigma_v$ (není-li $C_2$)
  3) ′, resp. ″ značí symetričnost, resp. antisym. při $\sigma_h$, tj. $\chi(\sigma_h) = 1$, resp. $\chi(\sigma_h) = -1$
  4) g (gerade) u grup s inverzí i $\chi(i) = 1$
     u (ungerade) $\chi(i) = -1$

Cvičení 19.11. – zadání

1) Tabulka charakterů grupy $D_{3h}$ – grupy symetrie $H_3^+$

a) Určete grupu symetrie molekulového kationtu $H_3^+$ (v základním stavu v rovnovážné poloze jde o rovnostranný $\Delta$)

b) Určete třídy sdružených prvků této grupy.

c) Určete dimenze ireduc. repr. pomocí $\sum d_\mu^2 = \# G$, víte-li, kolik je tříd sdruž. prvků.

d) Určete charaktery ireducibilních repr., podle kterých se transformují souřadnice $x, y, z$

e) Určete charaktery ired. repr., podle kterých se transformují pseudovektory
$R_x = yz - zy$, $R_y$, $R_z$

f) Doplňte tabulku charakterů grupy $D_{3h}$ pomocí relací ortogonalit
(zvláště pomocí $\sum_{\alpha=1}^{N_r} \chi^\alpha(C_i)^* \chi^\alpha(C_k) = \frac{\# G}{n_i} \delta_{ik}$ )

Která část tabulky odpovídá charakt. reprezentaci $C_{3v}$?
Podle které repr. se v $C_{3v}$ transformují $z$ a $(R_x, R_y)$?

g) Podle kterých ired. repr. se transformují složky symetr. tenzoru 2. řádu
$x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ ? Doplňte do tabulky.

2) Nejjednodušší molekulové orbitaly $H_3^+$ jako lineární kombinace atom. orbitalů
tj. LCAO-MO pro $H_3^+$

a) Určete charakter (reducibilní) reprezentace grupy $C_{3v}$, jejíž bázi tvoří tři 1s orbitaly sedící na jednotlivých protonech v $H_3^+$.
(protože 1s orbitaly jsou sym. při $\sigma_h$ a všechny atomy leží v této rovině, stačí se omezit na grupu $C_{3v}$, není třeba uvažovat celou $D_{3h}$)

b) Rozložte tuto reprezentaci na ireducibilní repr. (v $D_{3h}$ dostaneme totéž jen $A_1 \to A_1'$, $E \to E'$)

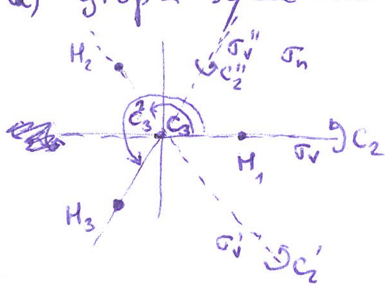
c) Určete báze těchto ireduc. reprezentací jako lin. komb. 1s-orbitalů.

d) Jaký tvar bude mít v této bázi matice odpovídající efektivnímu Hamiltoniánu popisujícího $H_3^+$ v bázi 1s-orbitalů jako $\langle \phi_i^{1s} | H^{ef} | \phi_j^{1s} \rangle \begin{cases} \alpha \text{ pro } i=j \\ \beta \text{ pro } i \neq j \end{cases}$ ?

# Cvičení 19.11. - řešení

1) Tabulka charakterů grupy $D_{3h}$ (a její podgrupy $C_{3v}$)

a) grupa symetrie molekulového kationtu $H_3^+$ je $D_{3h}$. Proč?




- 12 operací symetrie $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ - tvoří podgrupu $C_{3v}$

$$\sigma_h \cdot C_{3v} = \{\sigma_h, S_3, S_3^5, C_2, C_2', C_2''\}$$

- určení grupy symetrie pomocí schématu

$C_\infty$ ne → 2 nebo více $C_n$ ne → $C_n$ ano $(n=3)$ →

→ $3C_2 \perp C_3$ ano → $\sigma_h$ ano → $D_{3h}$

b) třídy sdružených prvků:

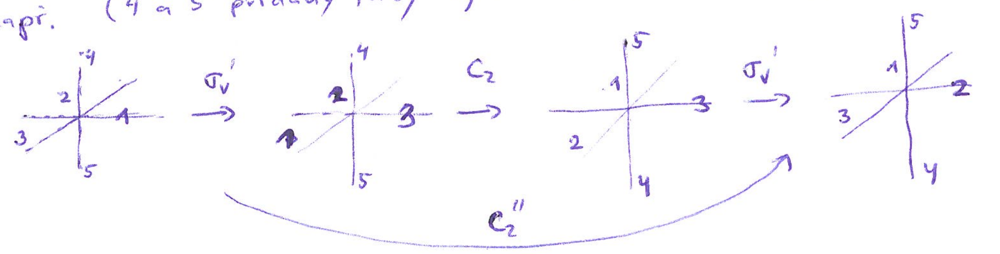
buď to lze primitivně přímým skládáním oper. symetrie, např. pro $C_2$ dostaneme

$C_2 \sim C_2$ pro $E, \sigma_v, \sigma_h, C_2$

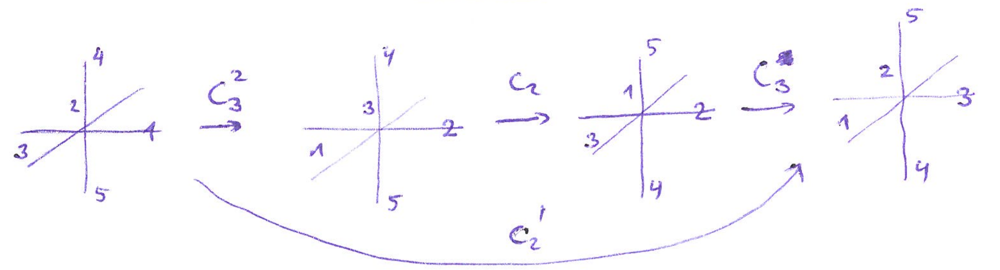
$C_2 \sim C_2'$ pro $C_3^2, \sigma_v'', S_3^5, C_2''$

$C_2 \sim C_2''$ pro $C_3, \sigma_v', S_3, C_2'$

neboť např. (4 a 5 přidány, aby bylo možno rozlišit $C_2$ od $C_v$ apod)




nebo




nebo použijeme „pravidla": 2 operace symetrie patří do téže třídy, pokud lze převést jednu op. na druhou pomocí nějaké op. symetrie z téže grupy symetrií, neboli pokud tyto 2 op. mají stejné vyjádření ve 2 souřadných systémech, které lze mezi sebou převádět pomocí některé op. symetrie

tedy $\sigma_v, \sigma_v'$ a $\sigma_v''$ lze mezi sebou převést pomocí $C_3$ a $C_3^2$

$C_3$ a $C_3^{-1} = C_3^2$ pomocí $\sigma_v$, $S_3$ a $S_3^{-1} = S_3^5$ též pomocí $\sigma_v$

$C_2, C_2'$ a $C_2''$ pomocí $C_3$ a $C_3^2$

ovšem $\sigma_h$ nelze pomocí $C_3$ či $C_2$ převést na $\sigma_v$, proto je třídou samo o sobě

! u grupy $C_3$ tvoří $C_3$ a $C_3^2$ každá svoji třídu, neboť v této grupě není zrcadlení převádějící tyto rotace mezi sebou a pootočením nedostaneme novou rotaci, ale stejnou

c) z bodu b) víme, že $D_{3h}$ má 6 neekvival. IR (ired. repr.)

a $C_{3v}$ má 3 neekv. IR

neboť $\# IR = \#$ tříd sdruž. prvků $= N_c$

pro $D_{3h}$ tak musí platit $\sum_{\mu=1}^{6} d_\mu^2 = 12 \Rightarrow$ žádná IR nemůže mít dim > 2

$\Rightarrow$ jediné řešení je $1^2+1^2+1^2+1^2+2^2+2^2 = 12$

pro $C_{3v}$ dostaneme $1^2+1^2+2^2 = 6$

$\rightarrow$ víme tedy první řádek (triviální, jednotková repr.) a první sloupec ($\chi(E)$ = dim repr.) tabulky charakterů

d) protože grupa $D_{3h}$ (i $C_{3v}$) mají jedinou hlavní osu symetrie $C_3$, zvolíme tuto osu jako osu $z$, pak $z$ tvoří bázi jednorozm. IR a $(x,y)$ tvoří bázi 2-rozm. IR

neboť

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$D(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad D(\sigma_h) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{atd.}$$

$$D(C_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad D(S_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

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

pro charaktery dostaneme

| $\chi$ | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3C_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma^z$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 |
| $\Gamma^{(x,y)}$ | 2 | −1 | 0 | 2 | −1 | 0 |

z Frobeniova krit. ireduc. vidíme, že $\Gamma^{x,y}$ je vskutku IR

$$\sum_g \chi^*(g)\chi(g) = \sum_{k=1}^{N_c} n_k \chi^*(C_k)\chi(C_k) =$$

$$= 1\cdot 2^2 + 2\cdot(-1)^2 + 0 + 1\cdot 2^2 + 2(-1)^2 + 0 =$$

$$= 12 = \# D_{3h}$$

protože $\chi^z(C_3) = 1 \rightarrow$ označení $A$

$\chi^z(C_2) = -1 \rightarrow A_2$

$\chi^z(\sigma_h) = -1 \rightarrow A_2'' = \Gamma^z$

a $\chi^{(x,y)}(\sigma_h) = 2 > 0 \Rightarrow \Gamma^{x,y} = E'$

e) protože matice $D^R(g)$ ~~repr~~ pseudovekt. repr. jsou dány pomocí matic $D^V(g)$ vekt. reprezentace (viz bod d)) jako $D^R(g) = \det D^V(g) \cdot D^V(g)$

vidíme, že se otočí znaménko u matic odpovídajících $\sigma_h$, $2S_3$ a $3\sigma_v$ a též u charakterů $\Rightarrow$

| | $\chi$ | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3C_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_2' \leftarrow$ | $\Gamma^{R_z}$ | 1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 |
| $E'' \leftarrow$ | $\Gamma^{(R_x,R_y)}$ | 2 | −1 | 0 | −2 | 1 | 0 |

f) tabulka charakt. $D_{3h}$ je určena až na jedinou 1-rozm. repr. ($A_1''$)

| $D_{3h}$ | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3C_2$ | $D_{3h}$ | $C_{3v}$ | $D_{3h}$ | $C_{3v}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $A_1'$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $z$ | $x^2+y^2, z^2$ | $x^2+y^2, z^2$ |
| $A_2'$ | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $R_z$ | $R_z$ | | |
| $C_{3v}$ $E'$ | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | $(x,y)$ | $(x,y), (R_x,R_y)$ | $(x^2-y^2, xy)$ | $(x^2-y^2, xy)$ $(xz, yz)$ |
| $A_1''$ | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | | | | |
| $A_2''$ | 1 | 1 | +1 | -1 | -1 | ∓1 | $z$ | | | |
| $E''$ | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | $(R_x,R_y)$ | | $(xz, yz)$ | |

pomocí $\sum_{\alpha=1}^{N_r} \chi^{\alpha}(C_i)^{*}\chi^{\alpha}(C_k) = \frac{\#G}{n_i}\delta_{ik}$ hned určíme poslední charakter

g) • při všech op. symetrie $D_{3h}$ (i $C_{3v}$) se nemění $z^2$ a $x^2+y^2$ → podle jedn. IR

• protože $z$ a $(x,y)$ se transf. odděleně, bude se $(xz, yz)$ transf. mezi sebou a sice podle repr., která je součinem repr. $\Gamma^z$ a $\Gamma^{(x,y)}$

$$\to A_2''\otimes E' = E'' \quad \text{pro } D_{3h}$$
$$A_1 \otimes E = E \quad \text{pro } C_{3v}$$

• zbývá $x^2-y^2$ a $xy$ – tyto se opět „mixují" mezi sebou a protože $\sigma_h$ nic nedělá → $\chi(\sigma_h)=2$ → musí jít o repr. $E'$ ($E$ pro $C_{3v}$)

- obecněji jde o rozklad součinu $E'\otimes E' = A_1' \oplus A_2' \oplus E'$

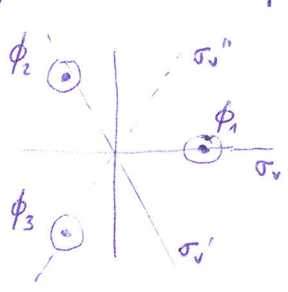
$\psi_1^{E}=X$ $\quad \phi_1^{E'}=x$ $\quad x^2+y^2$ $\quad xy-yx$ $\quad (x^2-y^2, xy)$

$\psi_2^{E}=Y$ $\quad \phi_2^{E'}=y$ $\quad xX+yY$ $\quad \psi_1^{A_1} = \sum (E'k, E'j \mid A_1 1)$

---

2) LCAO-MO pro $H_3^+$, uvažujeme grupu sym. $C_{3v}\subset D_{3h}$ → prvky $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$

podrobně




$D(E) = \begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix} \Rightarrow \chi(E)=3$ $\qquad D(C_3) = \begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C_3)=0$

$D(C_3^2) = \begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix} \Rightarrow \chi(C_3^2)=0$

chceme $\phi_2 = T(C_3)\phi_1 = \sum_{k=1}^{3}\phi_k D_{k1}(C_3)$

atd pro $\phi_2$ a $\phi_3$ $\qquad$ a pouze $k=2$ dává příspěvek

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

• samozřejmě stačí určit jen tři charaktery pro $E$, $C_3$ a $\sigma_v$ – představitelé tříd sdruž. prvků

• pravidlo: „Pokud se atom (orbital) při op. symetrie přemístí, pak nepřispívá k charakteru. Pokud zůstává na místě, přispívá (u 1s orbitalů vždy 1)."

⇒ při $C_3$ se hýbou všechny ⇒ $\chi(C_3)=0$, při $\sigma_v$ jeden zůstává na místě ⇒ $\chi(\sigma_v)=1$