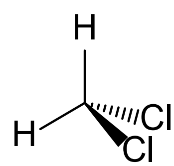
Operacije i elementi simetrije

Ovu oblast je najbolje spremati uz pomoć sajta http://symmetry.otterbein.edu/gallery/index.html. Takođe, za zainteresovane, postoji odlična, a mala knjiga *Molecular Symmetry and Group Theory: A Programmed Introduction to Chemical Applications, Alan Vincent*, možete je dobiti u Lab 544.

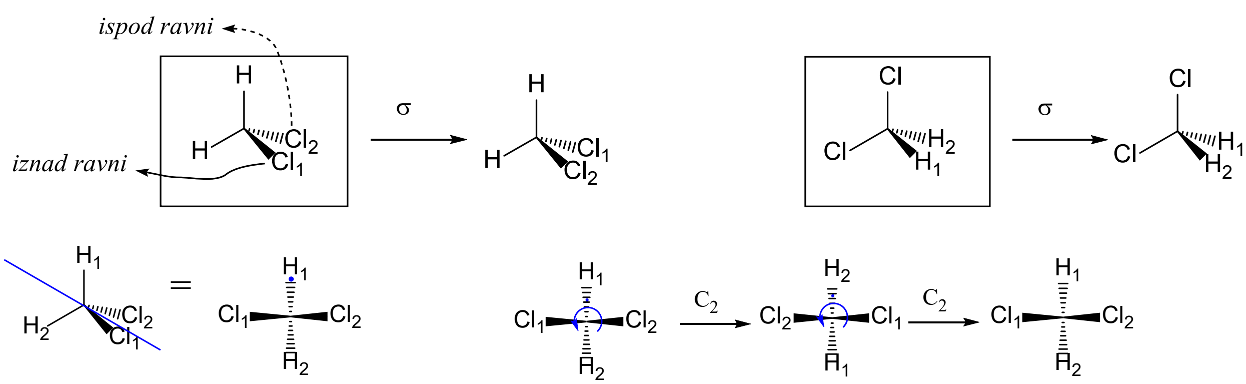
Operacije simetrije prevode molekul u stanje koje se ne može razlikovati od prethodnog. Operacije simetrije se vrše uz pomoć elemenata simetrije. Atomi će biti obeleženi brojevima da bi se moglo videti šta se dešava tokom određenih operacija simetrije. Ti brojevi služe za proizvoljno obeležavanje i nemaju nikakav smisao!

Primer: Navesti operacije i elemente simetrije u molekulima CH_2Cl_2, amonijaka, etana(stepeničasta konformacija), $[Co(ox)_3]$ i benzena.



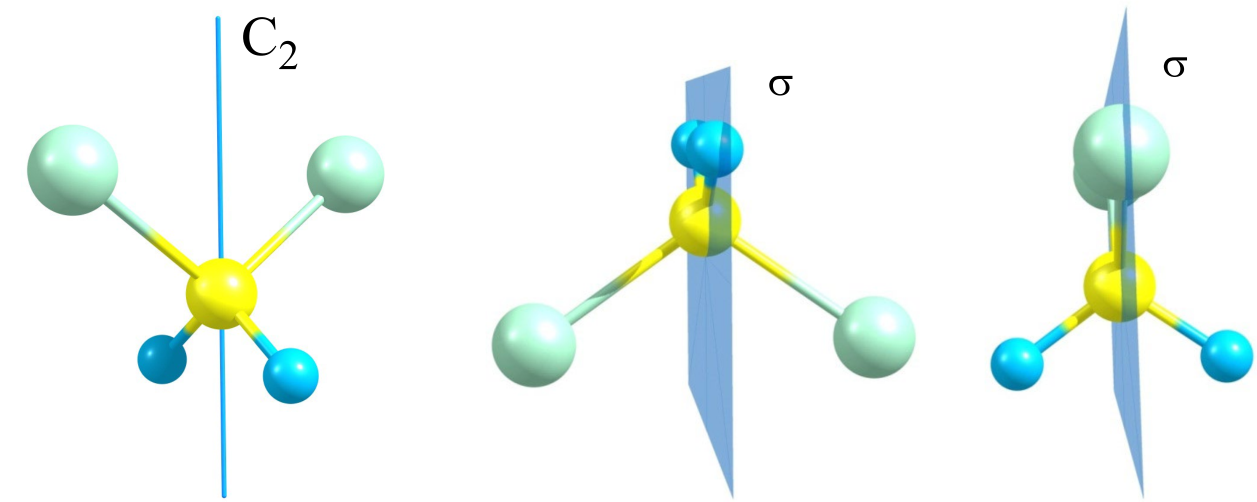
Dihlormetan

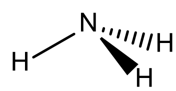
Operacije simetrije: **Identičnost**, E(ne radi se ništa), **Refleksije kroz dve ravni simetrije**, σ(jedna prolazi kroz H-C-H a jedna kroz Cl-C-Cl) i **rotacija oko C_2 ose**[1]



Elemente simetrije, pomoću kojih se realizuju pomenute operacije simetrije se mogu videti na slici ispod:

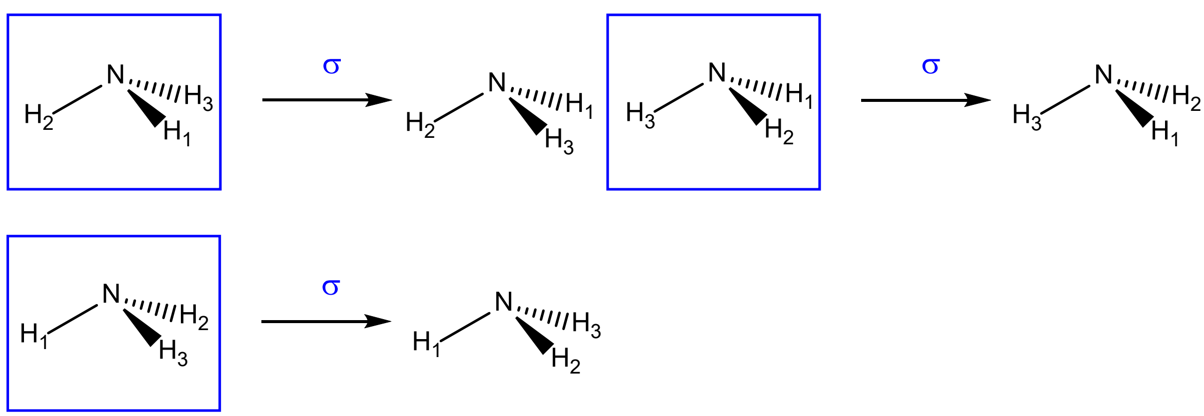
[1] Osa se označava kao C_2 jer je potrebno izvršiti dve rotacije da bi se napravio pun krug (360^0). Očigledno da je u pitanju rotacija za $360^0/2=180^0$. Ukoliko bi bilo potrebno napraviti tri rotacije za pun krug, oznaka bi bila C_3.

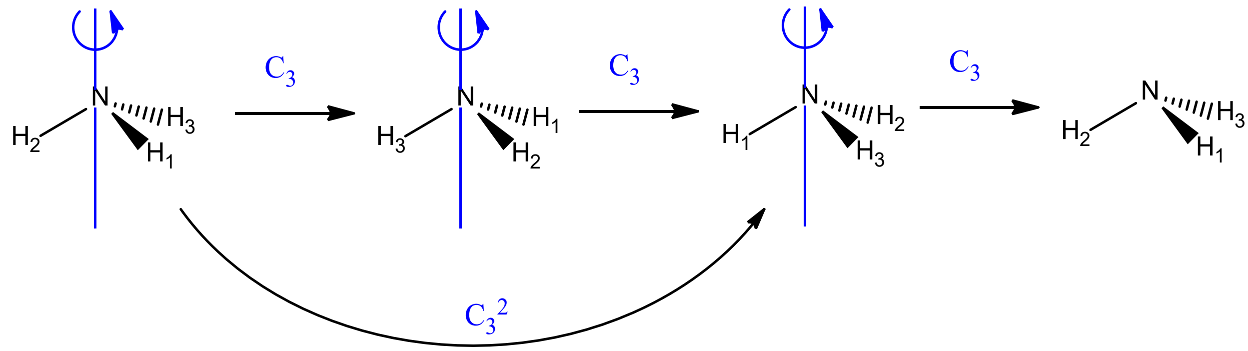




Amonijak

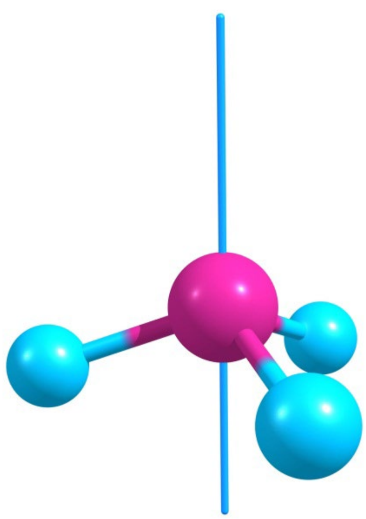
Operacije simetrije: **Identičnost**, E, **Refleksije kroz tri ravni simetrije**, σ(kroz svaku vezu prolazi po jedna) i **dve rotacije oko C_3 ose**(dve uzastopne rotacije ne vraćaju u početni položaj već predstavljaju novu operaciju sumetrije)



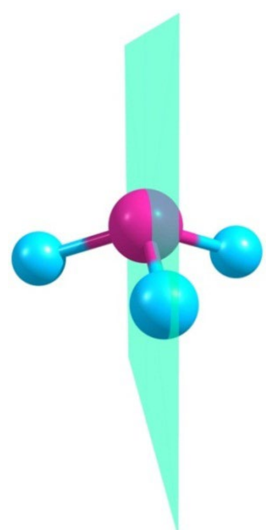


Ako primenimo C_3 rotaciju dva puta uzastopno dobijamo novu operaciju simetrije, C_3^2. Druga primena C_2 daje C_2^2 što predstavlja rotaciju za 360^0, tj. identičnost(kao i C_3^3). Kada imamo C_4 osu, $C_4^2 = C_2$, dok C_4^3 predstavlja novu operaciju simetrije. C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4 predstavljaju posebne operacije simetrije. C_6 i C_6^5 predstavljaju posebne operacije simetrije, $C_6^2=C_3$, $C_6^3=C_2$, $C_6^4= C_3^2$.

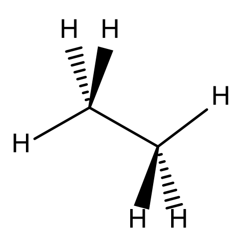
Elemente simetrije, pomoću kojih se realizuju pomenute operacije simetrije se mogu videti na slici ispod:



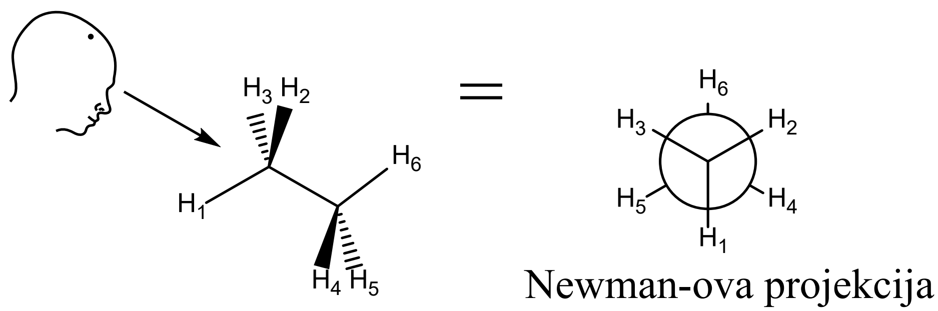
C_3



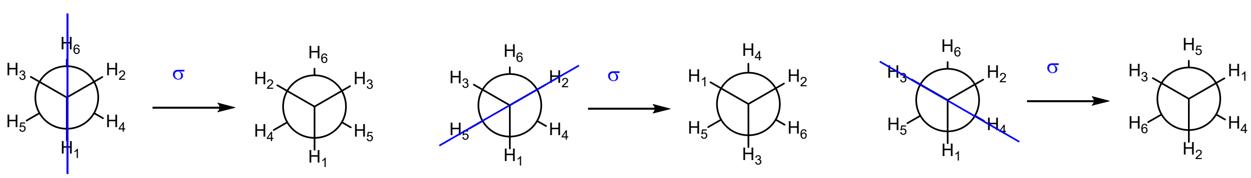
σ

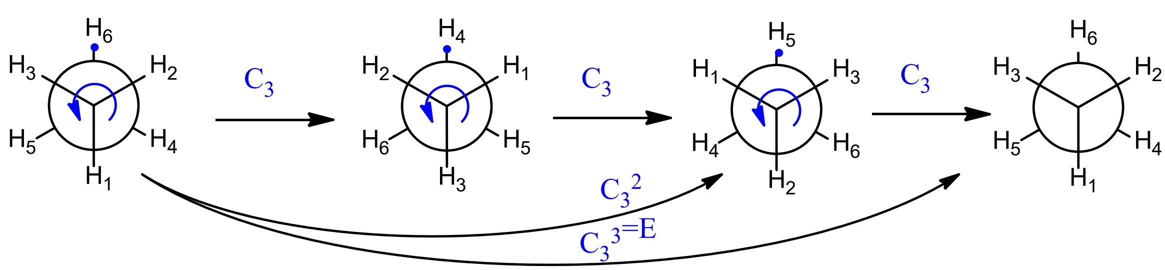


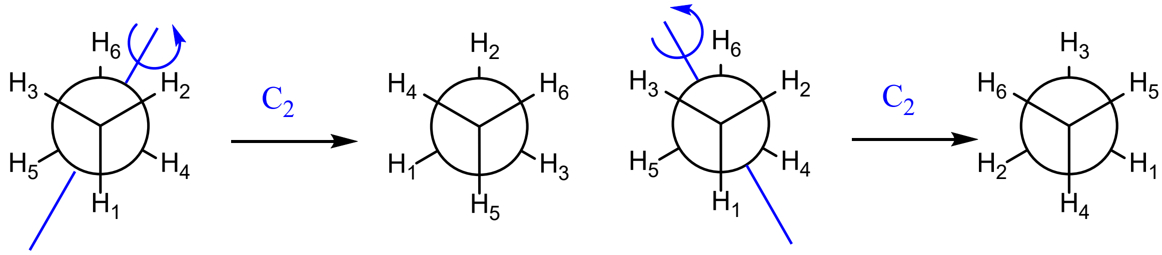
Etan

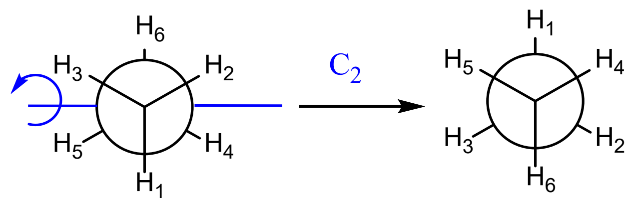


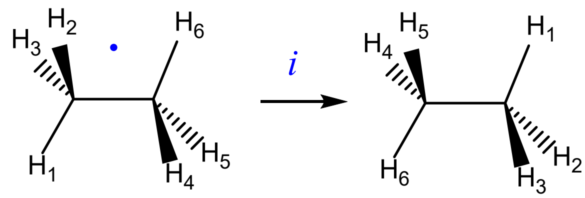
Operacije simetrije: **Identičnost**, E, **Refleksije kroz tri ravni simetrije** σ(kroz svake dve anti C-H veze prolazi po jedna), **dve rotacije oko C_3 ose**, **tri rotacije oko C_2 osa** normalnih na C_3, **centar inverzije**, *i*, (prolazk svih atoma kroz centar molekula, i prelazak na suprotan kraj molekula), **rotacija pa refleksija oko dve nesvojstvene ose**, S_6(S_6 vrši dve operacije simetrije, prvo izvrši C_6, a zatim refleksiju u ravni normalnoj na C_6).

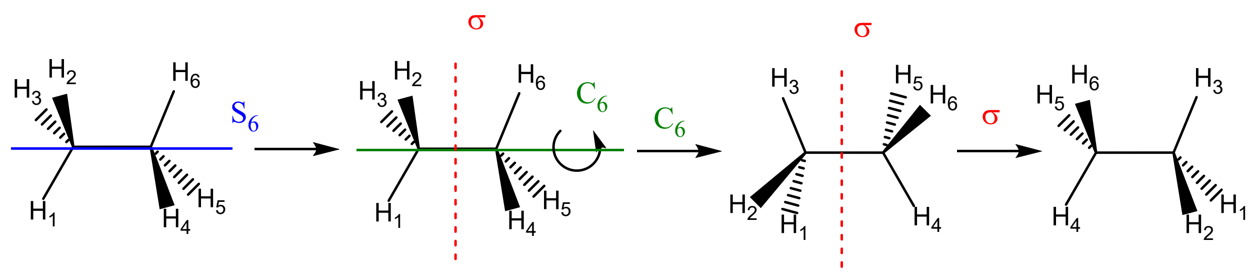




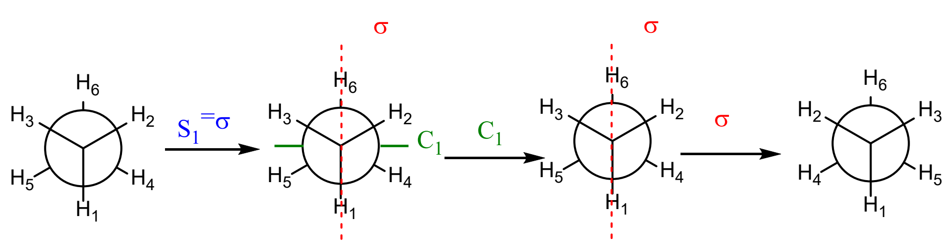


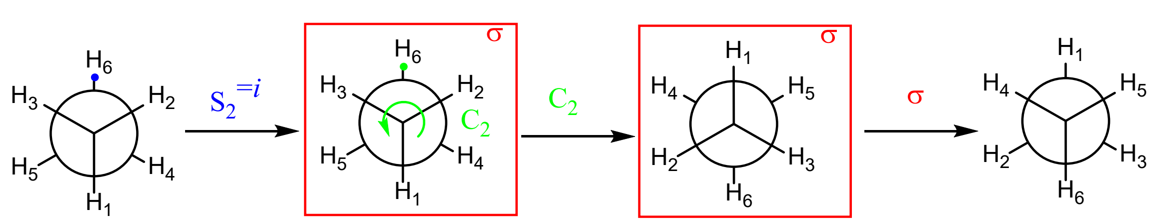






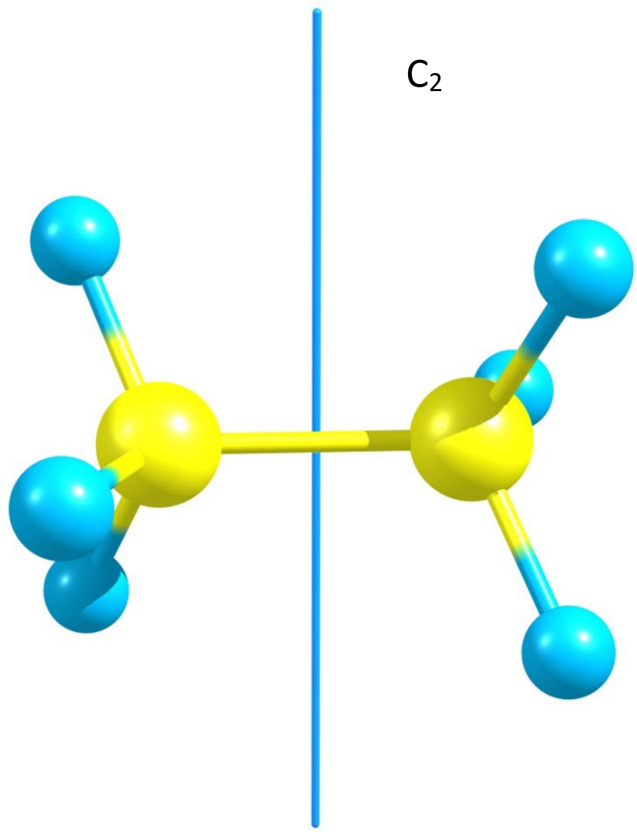
Dodatak o nesvojstvenoj osi: Nesvojstvena osa vrši dve operacije simetrije, prvo se izvrši rotacija, a zatim refleksiju u ravni normalnoj na osu rotacije. Ni jedna od te dve operacije ne mora biti operacija simetrije sama po sebi(položaj atoma se može razlikovati od početnog). S_1 predstavlja rotaciiju za C_1 (identičnost) nakon koje sledi reflekcija u ravni, odnosno S_1 je obična refleksija u ravni. Svaka S_2 predstavlja rotaciju oko C_2 ose, nakon koje sledi refleksija u ravni, što je ekvivalentno centru inverzije. **Molekul je hiralan samo ako ne poseduje nesvojstvenu osu bilo kog reda** ($S_1=\sigma$, $S_2=i$, S_3, S_4, ...).

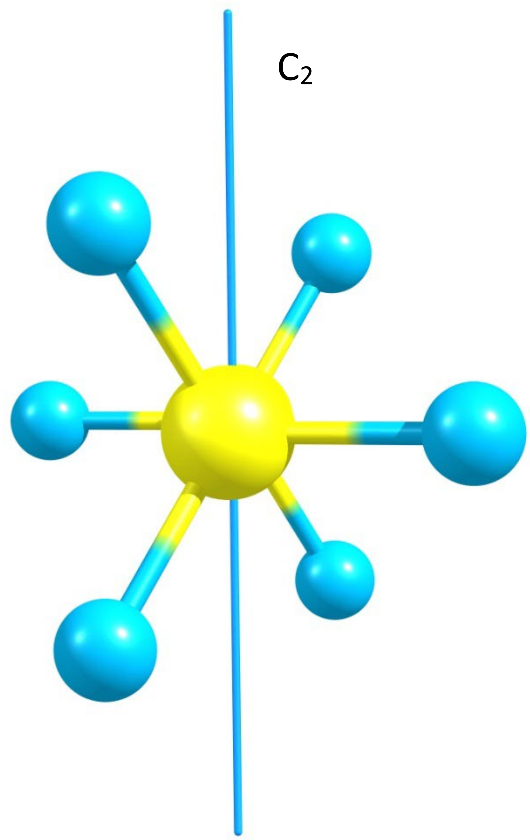


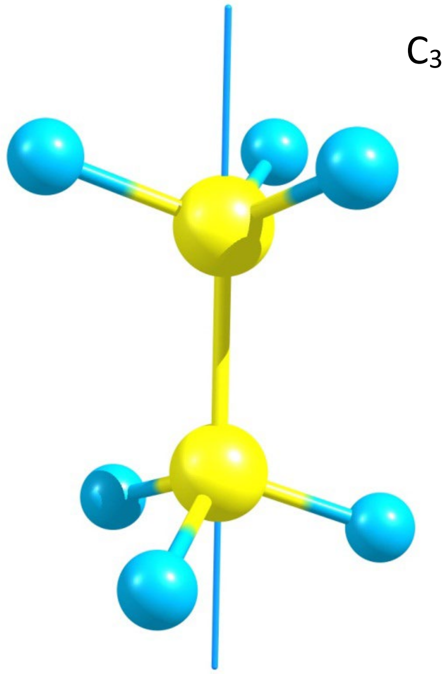


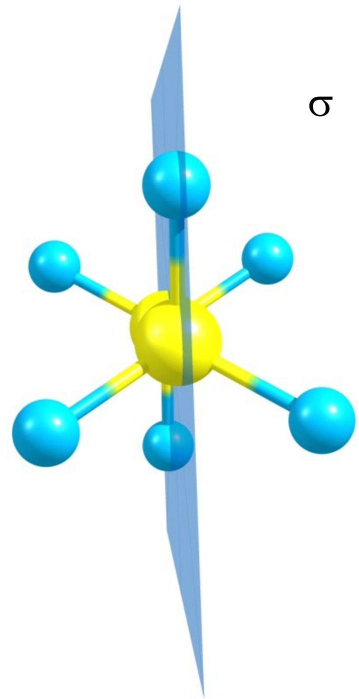
Elemente simetrije, pomoću kojih se realizuju pomenute operacije simetrije se mogu videti na slikama ispod:

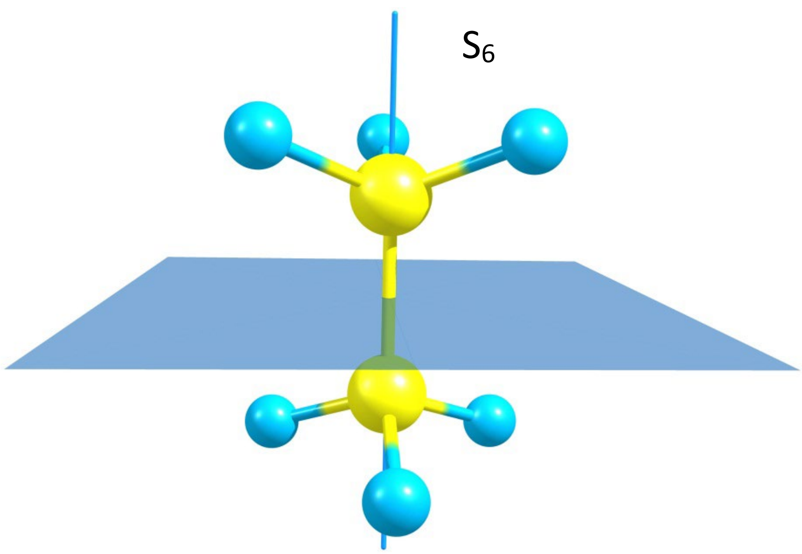
C_2 osa kod etana, prikazana iz različite perspektive

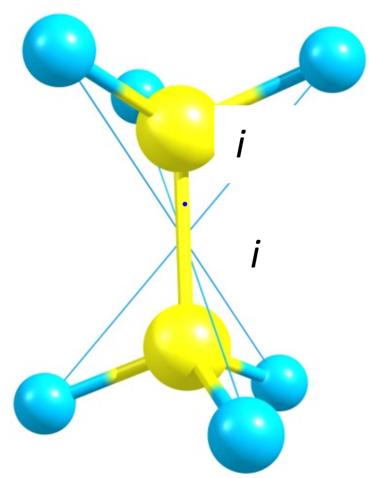


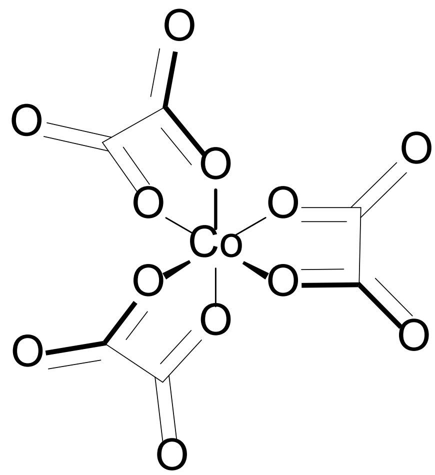



C_3


σ

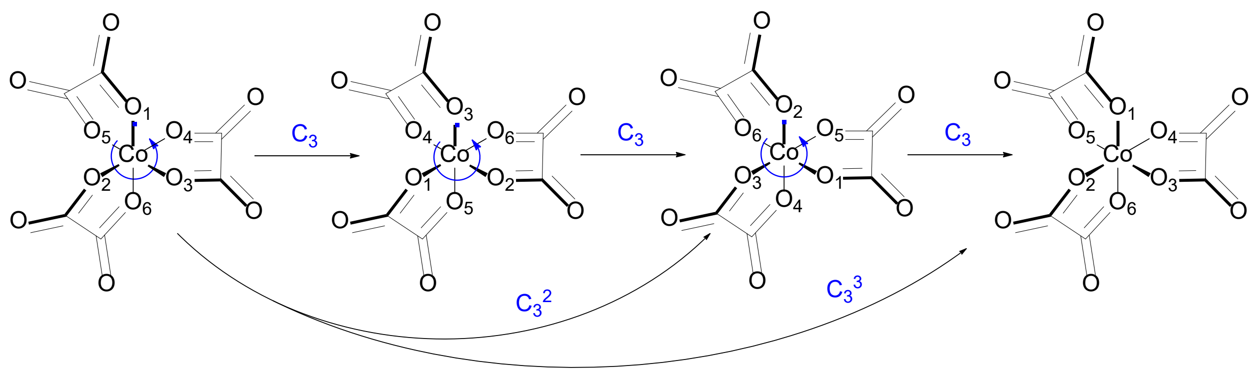

S_6


i
i

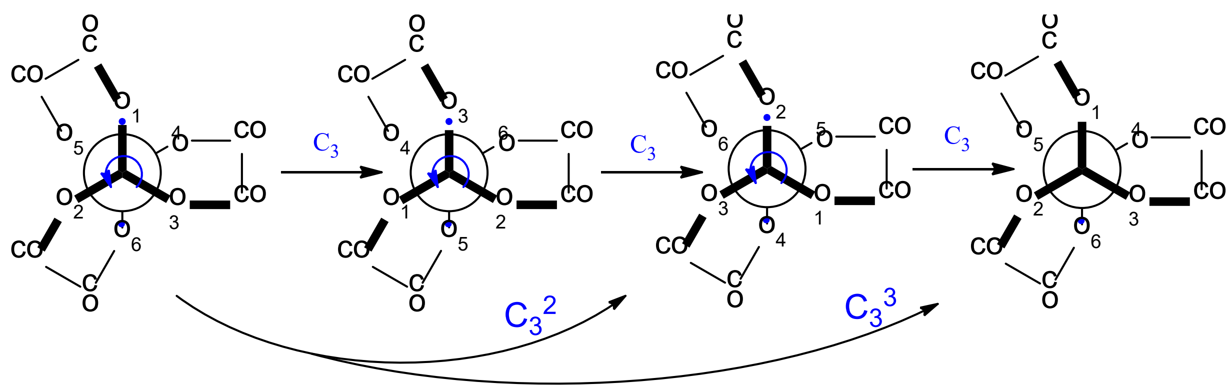


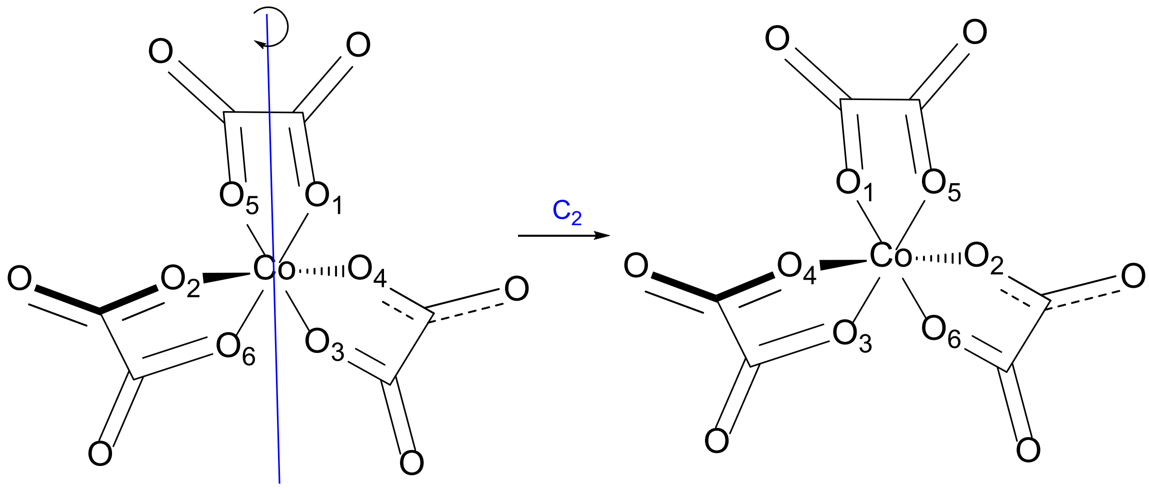
$[Co(ox)_3]$

Operacije simetrije: **Identičnost**, E, **dve rotacije oko C_3 ose**, **tri rotacije oko C_2 osa**.

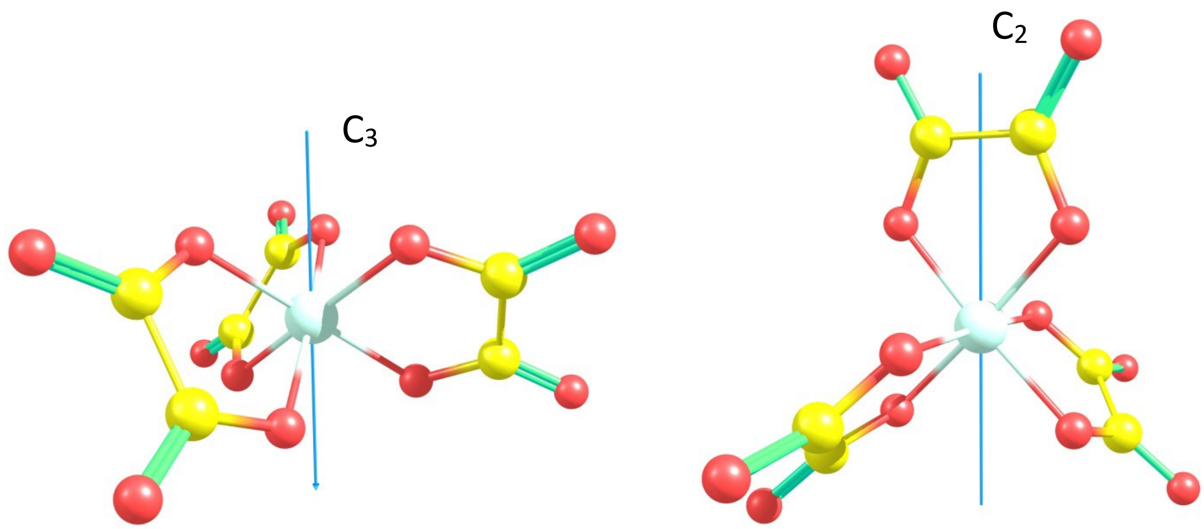


Može se prikazati i preko preko Newman-ove formule:

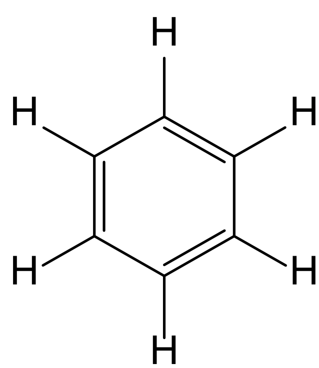




Elemente simetrije, pomoću kojih se realizuju pomenute operacije simetrije se mogu videti na slikama ispod:

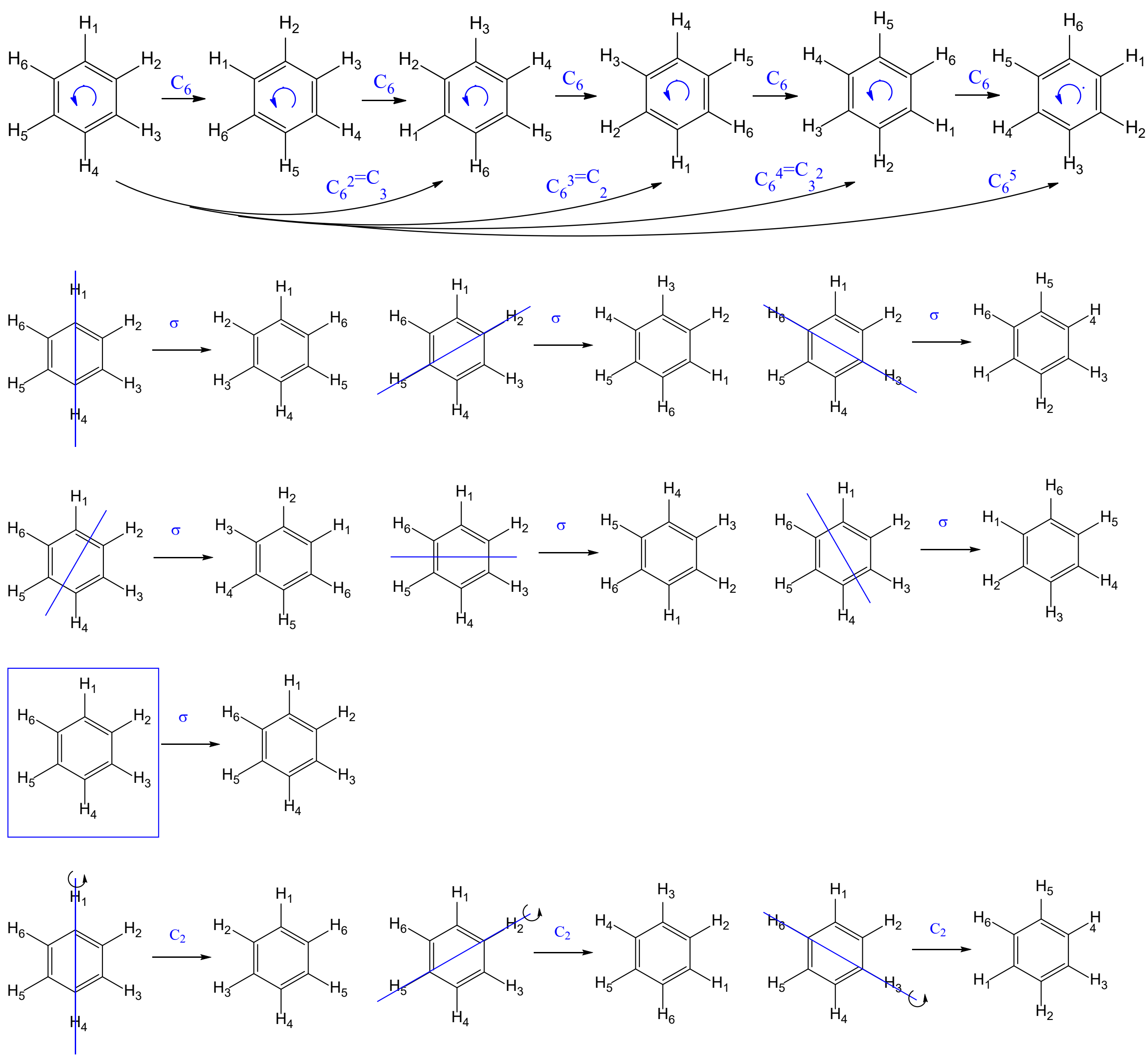


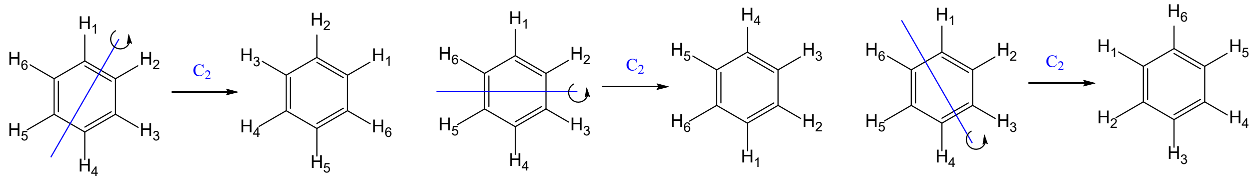
Komentar: Kako ne poseduje nesvojstvenu osu($S_1=\sigma$, $S_2=i$, S_3, ...), $[Co(ox)_3]$ je hiralan!



Benzen

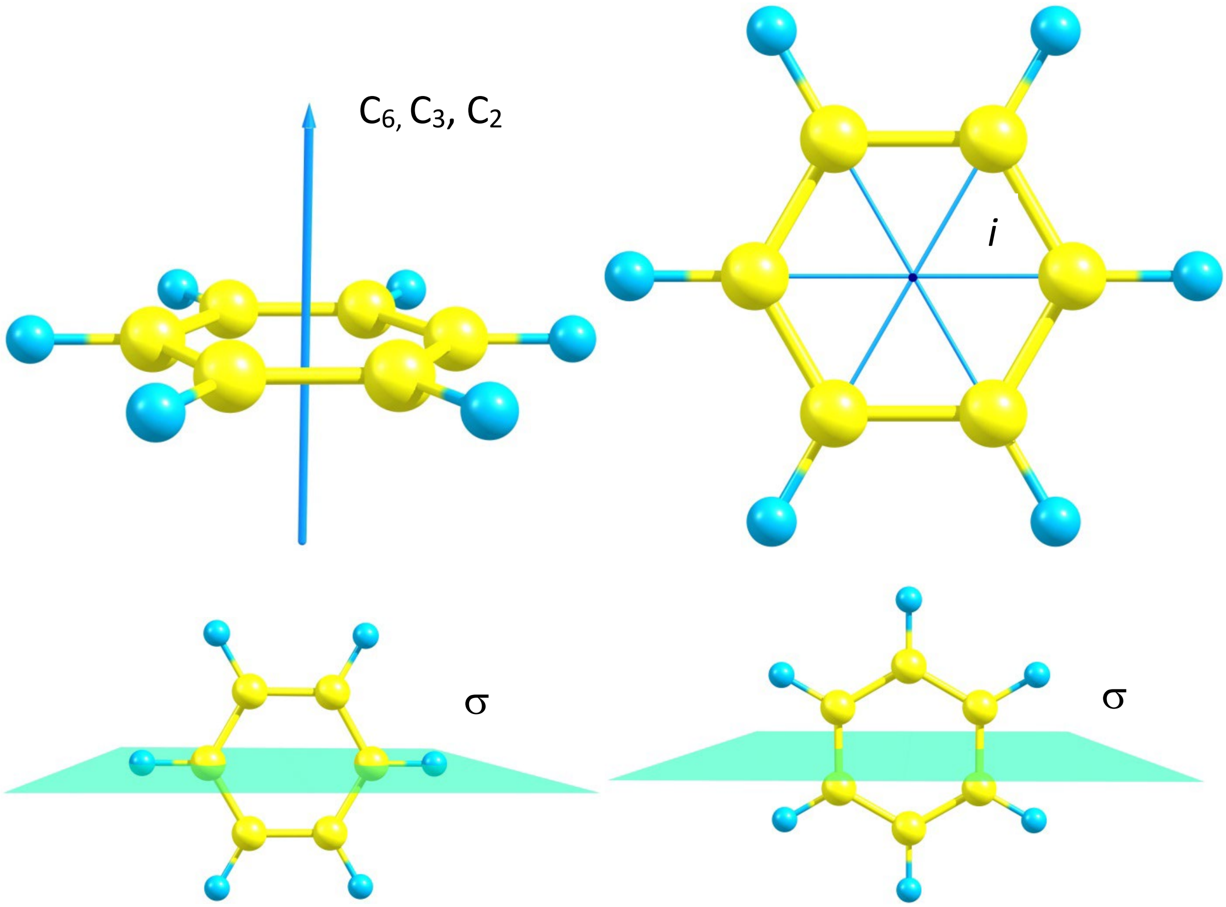
Operacije simetrije: **Identičnost** E, **Refleksije kroz sedam ravni simetrije** σ(kroz CH veze, između CC veza i sama ravan prstena), **dve rotacije oko C_6 ose** normalne na prsten**(C_6 i C_6^5)**, **dve rotacije oko C_3** koja se poklapa sa C_6 ($C_3=C_6^2$ i $C_3^2=C_6^4$), **rotacija oko C_2** koja se poklapa sa C_6($C_2=C_6^3$), **šest rotacija oko C_2 osa** koje su u ravni prstena, **centar inverzije**, *i*, **rotacija pa refleksija oko dve**, S_6 i **dve** S_3.

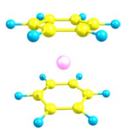


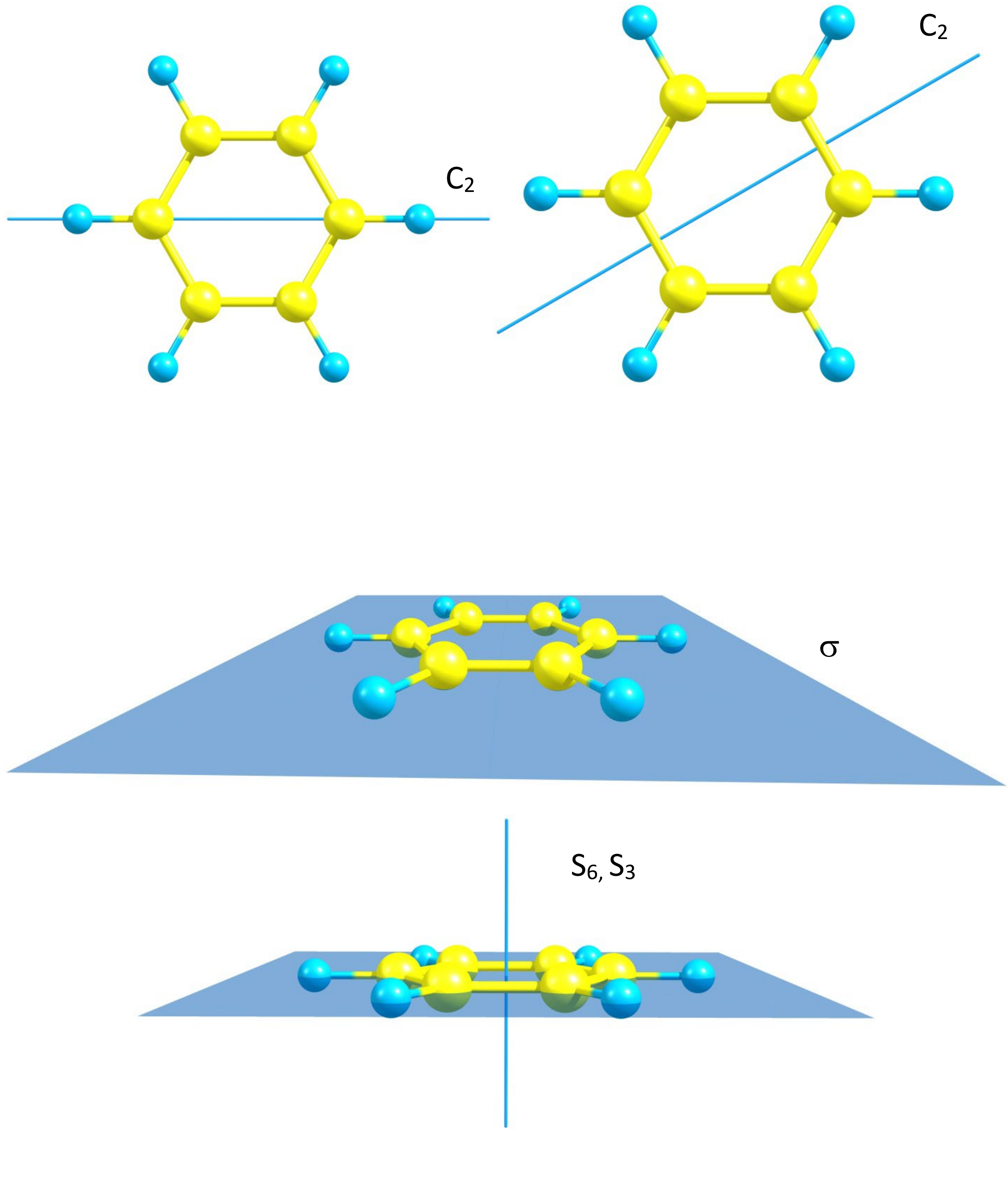


Kako refleksija kroz ravan prstena ne pravi nikakvu promenu na molekulu benzena,[2] S_3 i S_6 imaju isti efekat kao C_3 i C_6 pa ih nećemo odvojeno crtati.

Elemente simetrije, pomoću kojih se realizuju pomenute operacije simetrije se mogu videti na slikama ispod:



[2] Da smo kao primer uzeli npr.  koji ima istu simetriju, refleksija kroz središnju ravan bi zamenjivala atome gornjeg i donjeg prstena pa $S_{3/6}$ ne bi imale isti efekat kao $C_{3/6}$!



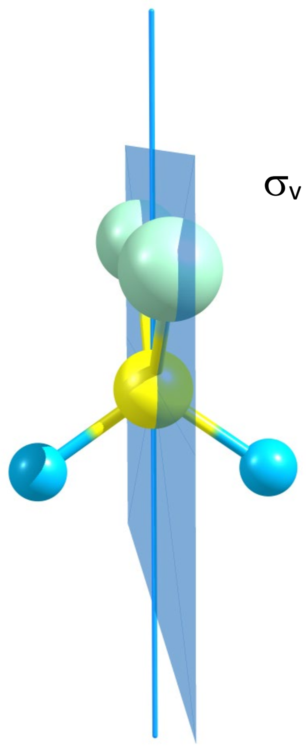
C2
C2
σ
S6, S3

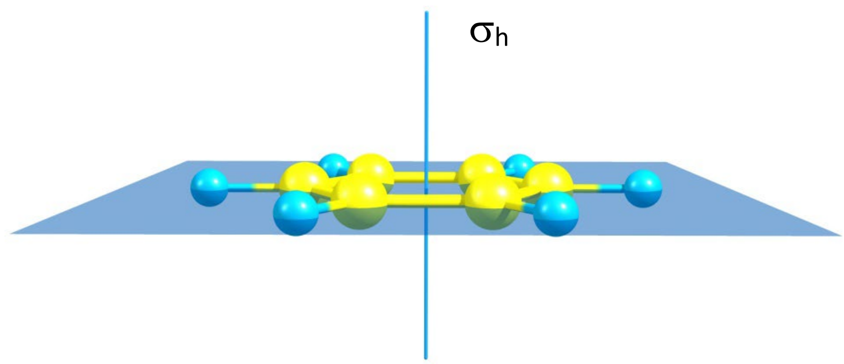
Određivanje grupe simetrije molekula

Neke neophodne definicije:

1) Glavna osa je osa najvišeg reda, i uvek se uzima da je to z osa koordinatnog sistema (C_2 osa kod CH_2Cl_2, C_3 osa kod amonijaka, etana i $[Co(ox)_3]$, C_6 osa kod benzena).

2) Ukoliko je glavna osa normalna na ravan, kaže se da je ravan horizontalna σ_h, a ukoliko osa svuda prolazi kroz ravan kaže se da je vertikalana σ_v. Ponekad se vertikalna ravan koja prolazi između veza obeležava kao σ_d(diedarska ravan).



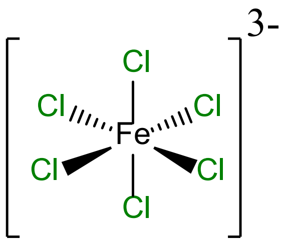


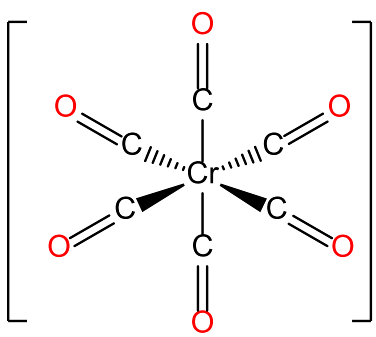
Prema elementima simetrije koje poseduju, svi molekuli se mogu razvrstati u 32 različite grupe, npr. voda i CH_2Cl_2 imaju iste elemente simetije i priradaju istoj grupi, C_{2v}, dok amonijak pripada grupi C_{3v} a benzen D_{3h}. Kako određujemo kojoj grupi simetrije pripada određeni molekul?

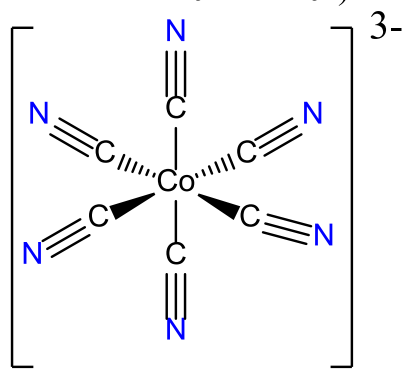
Imamo tri slučaja:

1) **Visokosimetrični molekuli**. Ovde spadaju oktaedarski (O_h), teraedarski (T_d) i linearni molekuli ($D_{\infty h}$ i $C_{\infty v}$).

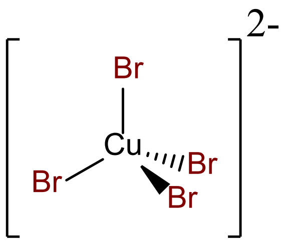
O_h Svih 6 liganada moraju biti isti (samo halogen, CO i CN^-, ostali narušavaju simetriju)

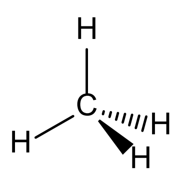


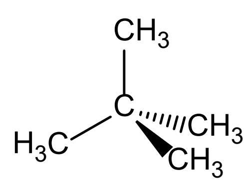


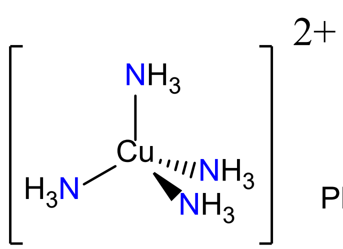


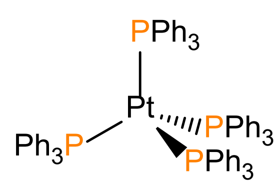
T_d 4 grupe vezane za centralni atom moraju biti iste (veća sloboda, može i NH_3, PH_3,...)









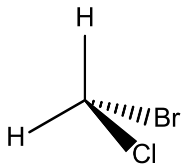


Linearni molekuli: $D_{\infty h}$ ima σ_h, $C_{\infty v}$ je nema.

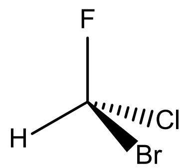
Primeri za $D_{\infty h}$: H_2, O_2, Cl_2, N_2, CO_2, N_3^-, ... Primeri za $C_{\infty v}$: CO, CN^-, NO, ClO^-, ...

2) **Niskosimetrični molekuli**. Imaju jedan ili ni jedan element simetrije.

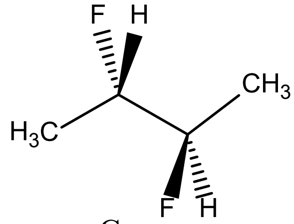
Njihove grupe simetrije se nazivaju prema jedinom elementu simetrije koji imaju, C_i ako imaju samo *i* , C_s ako imaju samo σ. Ako molekul nema ni jedan element simetrije, osim identičnosti, pripada grupi C_1.



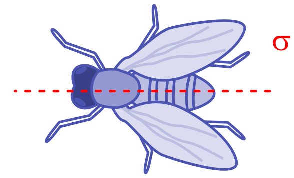
Cs



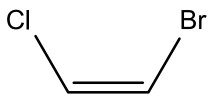
C_1



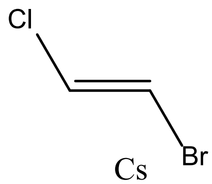
C_i



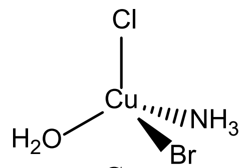
Cs :)



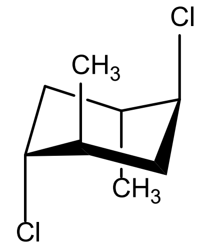
Cs



Cs

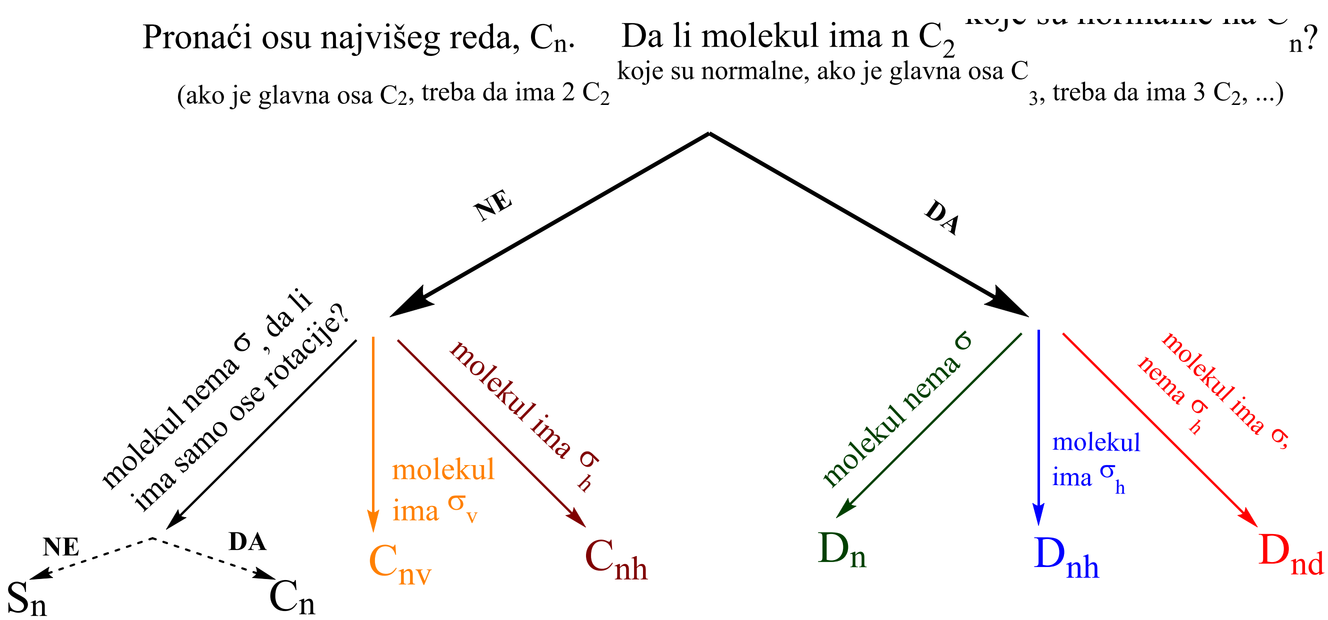


C_1

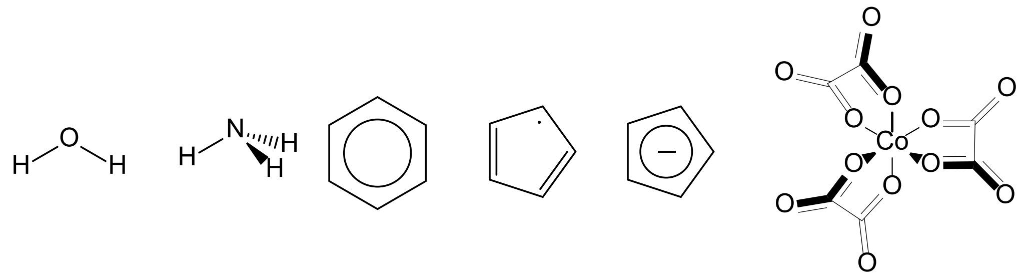


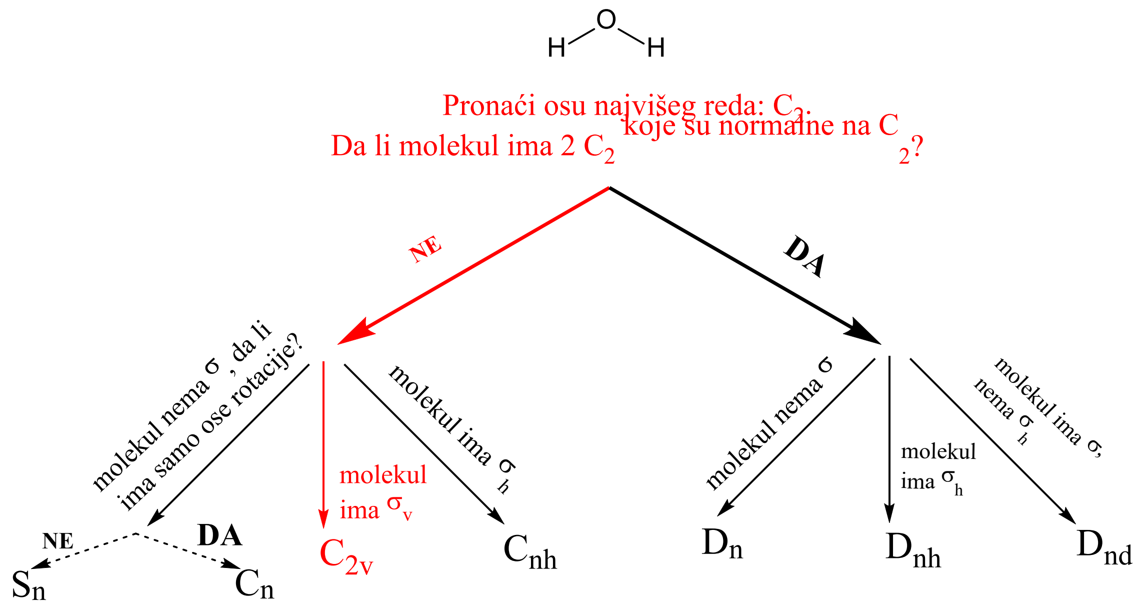
C_i

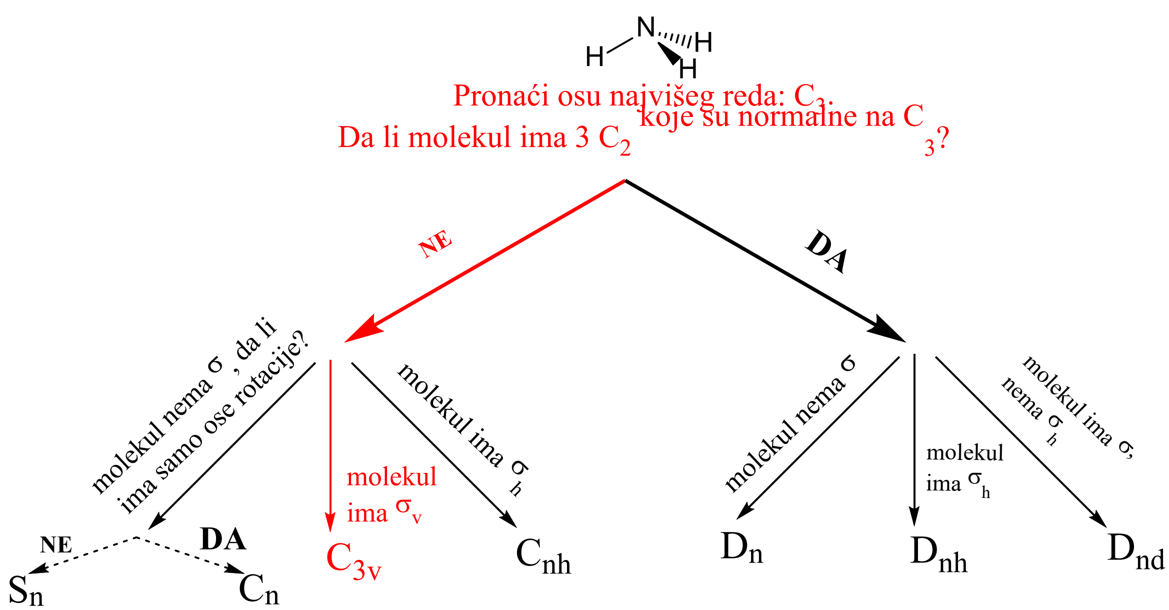
3) Ukoliko naš molekul nije ekstremno simetričan ni nesimetričan, prati se šema ispod:

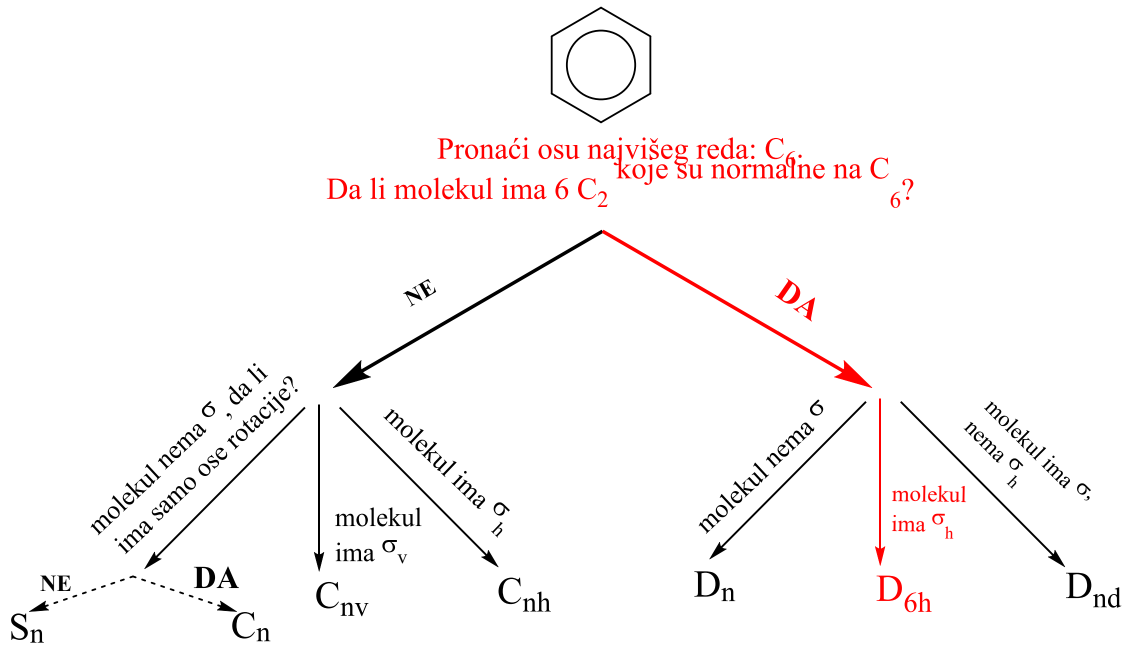


Primer. Kojoj grupi simetrije pripadaju sledeći molekuli:

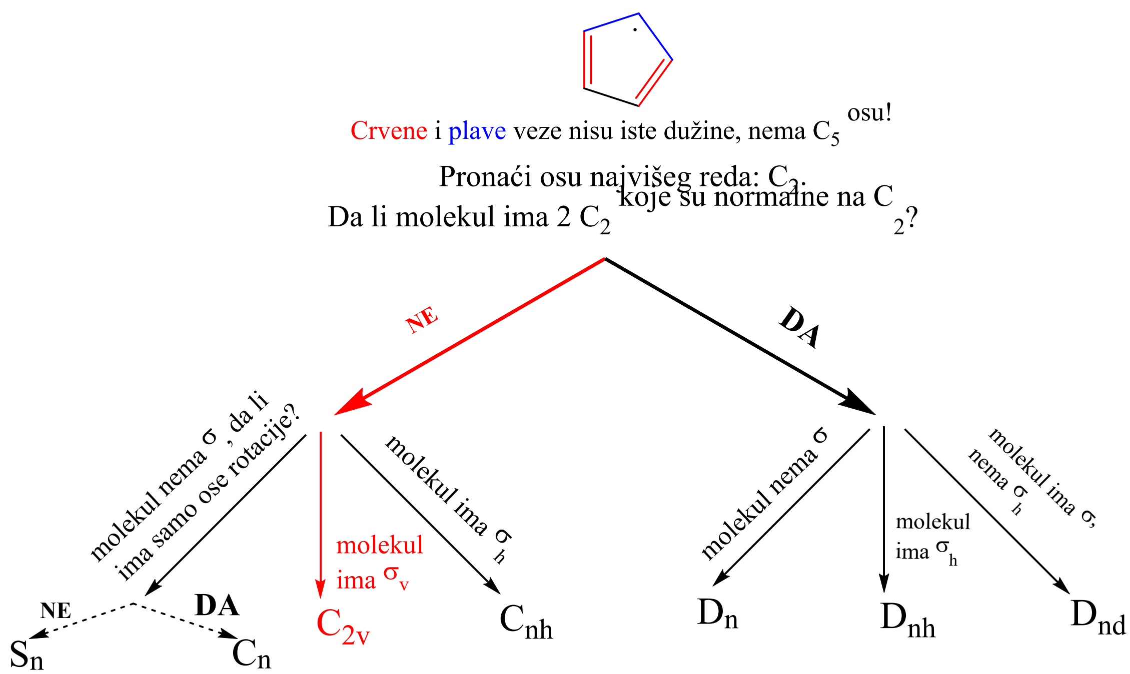




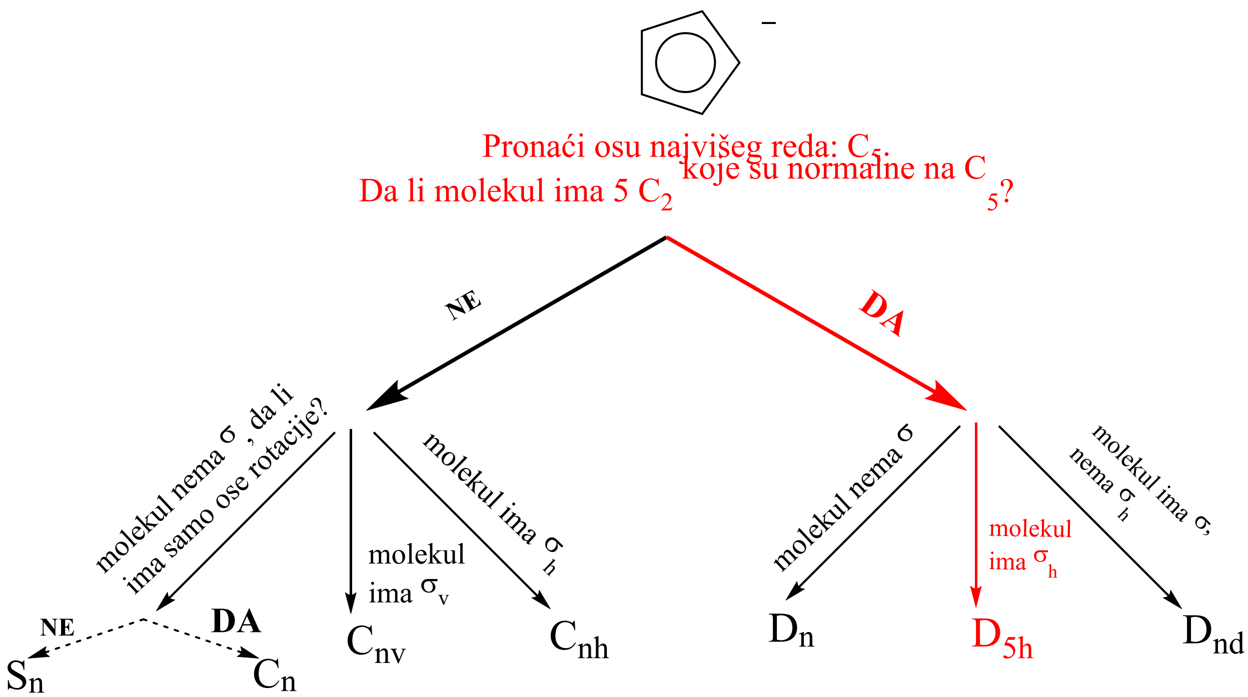


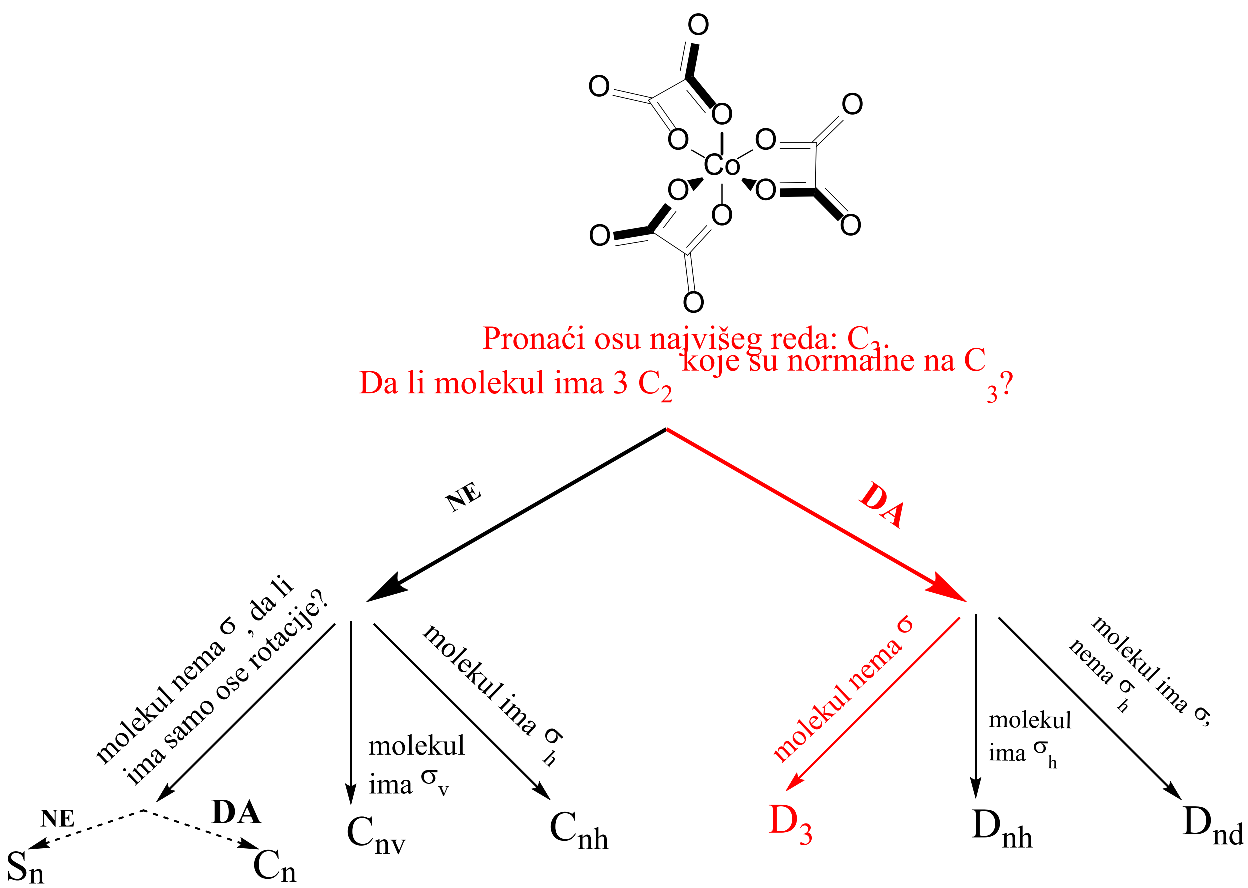


Pronaći osu najvišeg reda: C6.
Da li molekul ima 6 C2 koje su normalne na C6?
NE
DA
molekul nema σ, da li ima samo ose rotacije?
molekul ima σv
molekul ima σh
molekul nema σ
molekul ima σh
molekul ima σ, nema σh
NE
DA
Sn
Cn
Cnv
Cnh
Dn
D6h
Dnd



Crvene i plave veze nisu iste dužine, nema C5 osu!
Pronaći osu najvišeg reda: C2.
Da li molekul ima 2 C2 koje su normalne na C2?
NE
DA
molekul nema σ, da li ima samo ose rotacije?
molekul ima σv
molekul ima σh
molekul nema σ
molekul ima σh
molekul ima σ, nema σh
NE
DA
Sn
Cn
C2v
Cnh
Dn
Dnh
Dnd


Pronaći osu najvišeg reda: C5.
Da li molekul ima 5 C2 koje su normalne na C5?
NE
DA
molekul nema σ, da li ima samo ose rotacije?
NE
DA
Sn
Cn
molekul ima σv
Cnv
molekul ima σh
Cnh
molekul nema σ
Dn
molekul ima σh
D5h
molekul ima σ, nema σh
Dnd


Co
Pronaći osu najvišeg reda: C3.
Da li molekul ima 3 C2 koje su normalne na C3?
NE
DA
molekul nema σ, da li ima samo ose rotacije?
NE
DA
Sn
Cn
molekul ima σv
Cnv
molekul ima σh
Cnh
molekul nema σ
D3
molekul ima σh
Dnh
molekul ima σ, nema σh
Dnd

Teorija grupa

Grupa je skup elemenata koji zadovoljavaju sledeće uslove:

1. kombinovanjem bilo koja dva elementa, dobija se elemenat koji pripada grupi

ako A i B pripadaju grupi, A·B=C mora biti član grupe

2. postoji jedinični element (koji ćemo obeležiti sa E)
   A·E=E·A=A, E ostavlja svaki element nepromenjen
3. Svaki član grupe ima svoj inverzni element, koji se takođe nalazi u grupi
   A·A^{-1}=E, kada se elemet pomnoži sa svojim inverznim elementom, dobija se jedinični element, E.

Primer:

G_1=(1, -1, i, -i) predstavlja grupu, uz množenje kao način za kombinovanje elemenata.

1. kombinovanjem bilo koja dva elementa, dobija se elemenat koji pripada grupi

$$1\cdot 1=1,\quad 1\cdot(-1)=-1,\quad 1\cdot i=i,\quad 1\cdot(-i)=-i$$
$$-1\cdot 1=-1,\quad -1\cdot(-1)=1,\quad -1\cdot i=-i,\quad -1\cdot(-i)=i$$
$$i\cdot 1=i,\quad i\cdot(-1)=-i,..\quad i\cdot i=-1,\quad i\cdot(-i)=1$$
$$-i\cdot 1=-i,\quad -i\cdot(-1)=i,\quad -i\cdot i=1,\quad -i\cdot(-i)=-1$$

2. postoji jedinični element (koji ćemo obeležiti sa E)

Množenjem sa E, ne menja se ni jedan element. U ovom slučaju, E=1.

$$1\cdot 1=1,\quad 1\cdot(-1)=-1,\quad 1\cdot i=i,\quad 1\cdot(-i)=-i$$

3. Svaki član grupe ima svoj inverzni element, koji se takođe nalazi u grupi

$$1\cdot 1=1,\quad -1\cdot(-1)=1,\quad i\cdot(-i)=1,\quad -i\cdot i=1$$

Komentar:

Međusobne kombinacije elemenata iz stavke 1. se često zapisuju kao tablica koja se naziva tablica množenja grupe. U našem primeru bi ona bila:

	1	-1	i	$-i$
1	1	-1	i	$-i$
-1	-1	1	$-i$	i
i	i	$-i$	-1	1
$-i$	$-i$	i	1	-1

Primer:

$G_2=(1, -1)$ predstavlja grupu, uz množenje kao način za kombinovanje elemenata.

1. kombinovanjem bilo koja dva elementa, dobija se elemenat koji pripada grupi

	1	-1
1	1	-1
-1	-1	1

2. postoji jedinični element (koji ćemo obeležiti sa E)

Množenjem sa E, ne menja se ni jedan element. U ovom slučaju, E=1.

$$1\cdot 1=1, \qquad 1\cdot(-1)=-1$$

3. Svaki član grupe ima svoj inverzni element, koji se takođe nalazi u grupi

$$1\cdot 1=1, \qquad -1\cdot(-1)=1$$

Komentar: Grupa iz prvog primera sadrži u sebi i grupu iz drugog primera. U ovakvim slučajevima se kaže da je grupa G_2 podrgupa grupe G_1.

Primer:

$G_3 = (E, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5)$, gde su $E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$, $A_1 = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$, $A_2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$, $A_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$

$A_4 = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$, $A_5 = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ matrice, koje formiraju grupu, uz množenje matrica kao način za kombinovanje elemenata.

1. kombinovanjem bilo koja dva elementa, dobija se elemenat koji pripada grupi

...

$$A_1A_3 = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = A_5,\ A_4E = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = A_4,\ A_2A_5 = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = A_3$$

$$A_1A_2 = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = E,\ A_3A_4 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} = A_1,\ A_2A_4 = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = A_5$$

...

	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
E	E	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
A_1	A_1	A_2	E	A_5	A_3	A_4
A_2	A_2	E	A_1	A_4	A_5	A_3
A_3	A_3	A_4	A_5	E	A_1	A_2
A_4	A_4	A_5	A_3	A_2	E	A_1
A_5	A_5	A_3	A_4	A_1	A_2	E

2. postoji jedinični element (koji ćemo obeležiti sa E)

Množenjem sa E, ne menja se ni jedan element. U ovom slučaju, $E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$.

$$E \cdot E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = E,\ E \cdot A_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} = A_1$$

$$E \cdot A_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} = A_2,\ E \cdot A_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = A_3$$

$$E \cdot A_4 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = A_4,\ E \cdot A_5 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = A_5$$

Ovo je sve bilo očigledno iz same definicije jedinične matrice.

3. Svaki član grupe ima svoj inverzni element, koji se takođe nalazi u grupi

$$EE=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}=E,\ A_1A_2=\begin{bmatrix}-1&1\\-1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&-1\\1&-1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}=E$$
$$A_2A_1=\begin{bmatrix}0&-1\\1&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&1\\-1&0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}=E,\ A_3A_3=\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}=E$$
$$A_4A_4=\begin{bmatrix}-1&0\\-1&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0\\-1&1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}=E,\ A_5A_5=\begin{bmatrix}1&-1\\0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&-1\\0&-1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}=E$$

Primer: Pokažite da $C=(E,A_1,A_2)$ predstavlja podgrupu od G_3.

Uradite sami.

Primer:

$G_3=(E,R_1,R_2,R_3,R_4,R_5)$, gde su $E=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$, $R_1=-\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1&\sqrt{3}&0\\-\sqrt{3}&1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}$

$$R_2=-\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1&-\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&1&0\\0&0&-2\end{bmatrix},\ R_3=-\frac{1}{2}\begin{bmatrix}-1&\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&1&0\\0&0&2\end{bmatrix},\ R_4=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix},\ R_5=\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1&\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&-1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}$$

matrice, koje formiraju grupu, uz množenje matrica kao način za kombinovanje elemenata.

1. kombinovanjem bilo koja dva elementa, dobija se elemenat koji pripada grupi

…

$$R_1R_3 = -\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\begin{bmatrix} 1 & \sqrt{3} & 0 \\ -\sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & \sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} = \frac{1}{4}\begin{bmatrix} 2 & 2\sqrt{3} & 0 \\ 2\sqrt{3} & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -4 \end{bmatrix} = R_5$$

$$R_4R_1 = -\frac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & \sqrt{3} & 0 \\ -\sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} = -\frac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & -\sqrt{3} & 0 \\ -\sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} = R_5$$

$$R_2R_5 = -\frac{1}{2}\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & \sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} = -\frac{1}{4}\begin{bmatrix} -2 & 2\sqrt{3} & 0 \\ 2\sqrt{3} & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{bmatrix} = R_3$$

$$R_3R_4 = -\frac{1}{2}\begin{bmatrix} -1 & \sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = -\frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} = R_2$$

$$\ldots$$

	E	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
E	E	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
R_1	R_1	R_2	E	R_5	R_3	R_4
R_2	R_2	E	R_1	R_4	R_5	R_3
R_3	R_3	R_4	R_5	E	R_1	R_2
R_4	R_4	R_5	R_3	R_2	E	R_1
R_5	R_5	R_3	R_4	R_1	R_2	E

2. postoji jedinični element (koji ćemo obeležiti sa E)

Množenjem sa E, ne menja se ni jedan element. U ovom slučaju, $E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Svaki element pomnožen jedničnom matricom, ostaje nepromenjen.

3. Svaki član grupe ima svoj inverzni element, koji se takođe nalazi u grupi

$$EE=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}=E$$

$$R_1R_2=-\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\begin{bmatrix}1&\sqrt{3}&0\\-\sqrt{3}&1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&-\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}=\frac{1}{4}\begin{bmatrix}4&0&0\\0&4&0\\0&0&4\end{bmatrix}=E$$

$$R_2R_1=-\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\begin{bmatrix}1&-\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&\sqrt{3}&0\\-\sqrt{3}&1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}=\frac{1}{4}\begin{bmatrix}4&0&0\\0&4&0\\0&0&4\end{bmatrix}=E$$

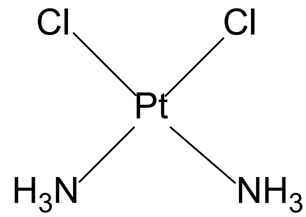
$$R_3R_3=-\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\begin{bmatrix}-1&\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&1&0\\0&0&2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&1&0\\0&0&2\end{bmatrix}=\frac{1}{4}\begin{bmatrix}4&0&0\\0&4&0\\0&0&4\end{bmatrix}=E$$

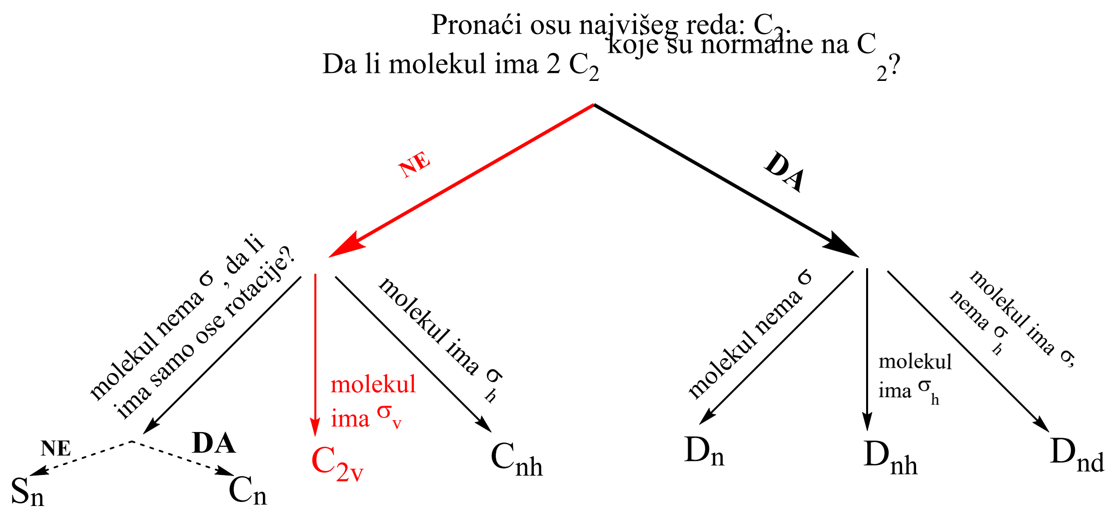
$$R_4R_4=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}=E$$

$$R_5R_5=\frac{1}{2}\frac{1}{2}\begin{bmatrix}1&\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&-1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1&\sqrt{3}&0\\\sqrt{3}&-1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}=\frac{1}{4}\begin{bmatrix}4&0&0\\0&4&0\\0&0&4\end{bmatrix}=E$$

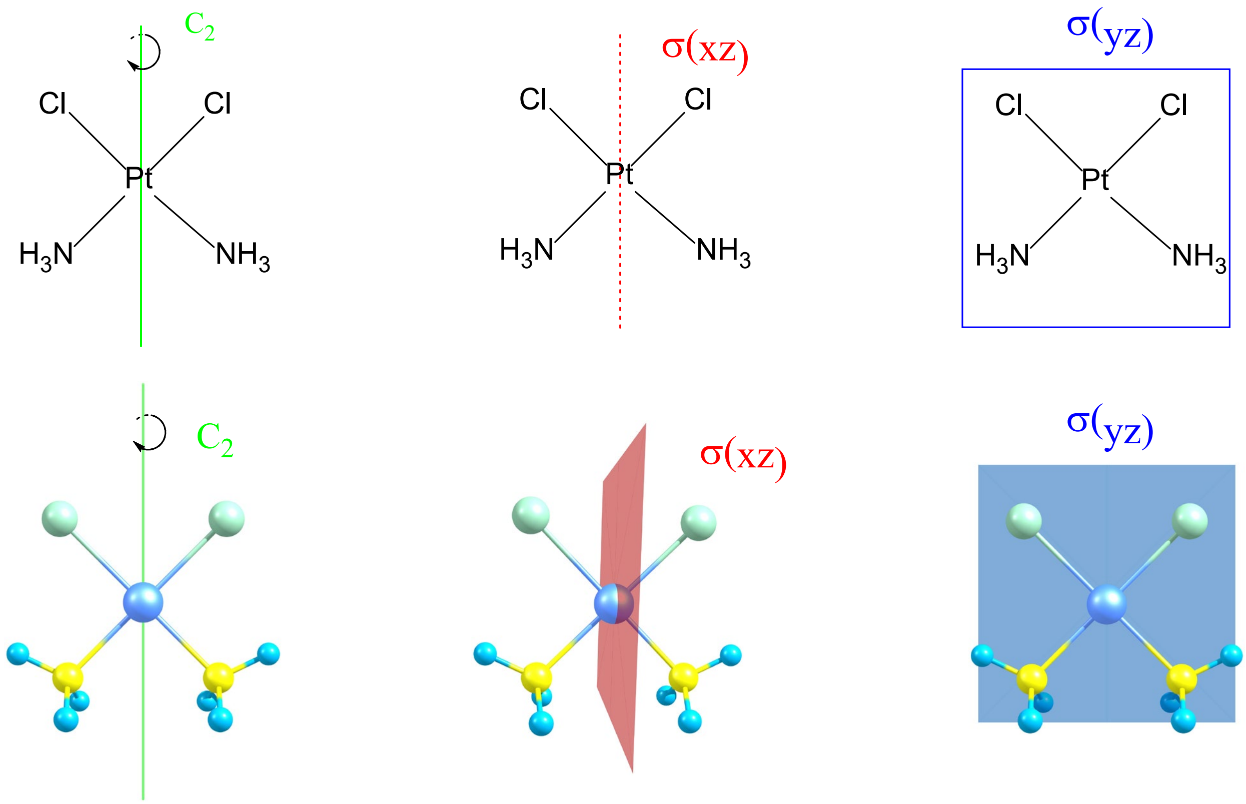
Prikazivanje operacija simetrije matricama, nesvodljivi prikazi

Primer: Odrediti grupu simetrije kojoj pripada jedan od najpoznatijih hemoterapijskih lekova, cisplatin, cis-$[PtCl_2(NH_3)_2]$.



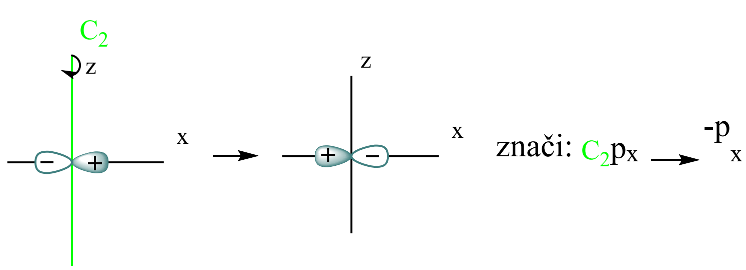


Elementi simetrije ovog molekula su šemacki i u 3D prikazani na slici ispod. U ostatku izlaganja, koristićemo samo šematski prikaz. Kao što smo već pomenuli, uzima se da je glavna osa(ovde je to jedina osa, C_2) uvek z osa.

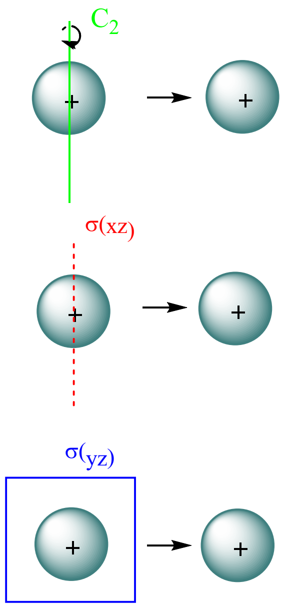


Primer: Pokazati kako se, po dejstvom operacija simetrije iz grupe C_{2v}, transformišu *s*, *p* i *d* orbitale platine.

Kao što smo pokazali, u grupi simetrije imamo, pored identičnosti, E , C_2 osu i dve ravni simetrije($\sigma_v(xz)$ i $\sigma_v(yz)$). Ove operacije simetrije mogu orbitale sa platine ostaviti nepromenjene ili im obrnuti znak. Kao primer ćemo navesti delovanje C_2 na p_x orbitalu:



Ostavljanje orbitale nepromenjenom je ekvivalentno množenju jedinicom a promena znaka množenju sa -1. U gornjem primeru se vidi da je $C_2 p_x \rightarrow -p_x$. Identičnost uvek ostavlja sve objekte nepromenjenim.

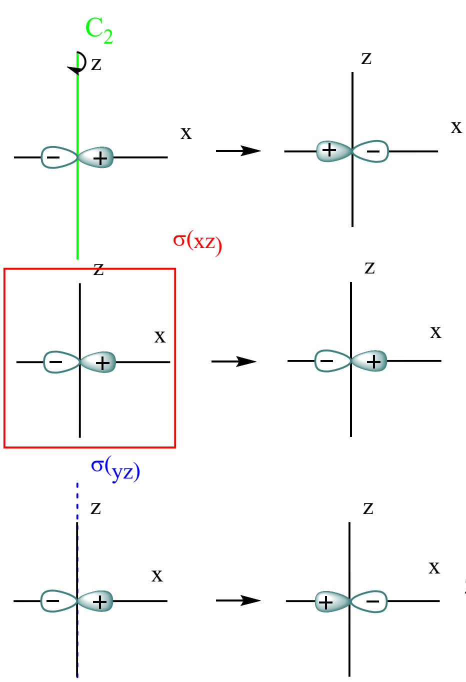


znači: $C_2 s \longrightarrow s$

znači: $\sigma_{(xz)} s \longrightarrow s$

znači: $\sigma_{(yz)} s \longrightarrow s$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na s orbitalu	1	1	1	1

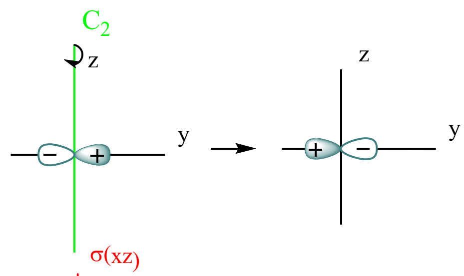


znači: $C_2 p_x \longrightarrow -p_x$

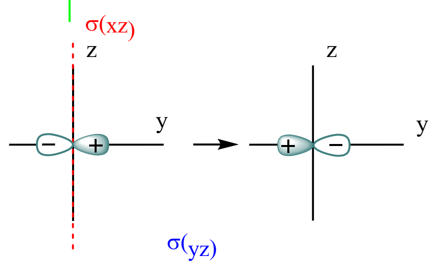
znači: $\sigma_{(xz)} p_x \longrightarrow p_x$

znači: $\sigma_{(yz)} p_x \longrightarrow -p_x$

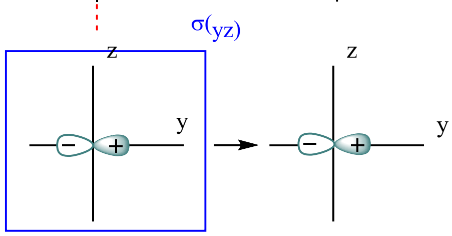
	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na p_x orbitalu	1	-1	1	-1



znači: $C_2 p_y \longrightarrow -p_y$

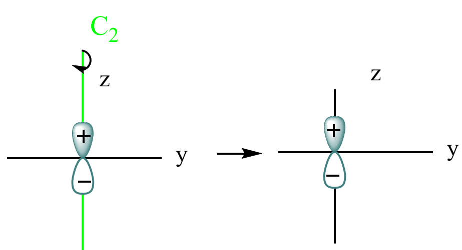


znači: $\sigma_{(xz)} p_y \longrightarrow -p_y$

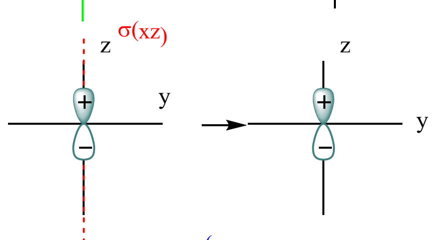


znači: $\sigma_{(yz)} p_y \longrightarrow p_y$

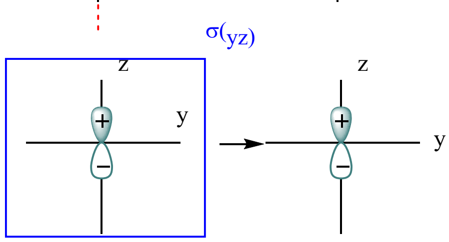
	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na p_y orbitalu	1	-1	-1	1



znači: $C_2 p_z \longrightarrow p_z$

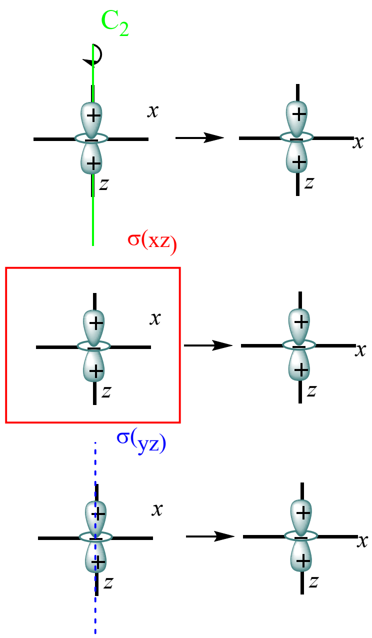


znači: $\sigma_{(xz)} p_z \longrightarrow p_z$



znači: $\sigma_{(yz)} p_z \longrightarrow p_z$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na p_z orbitalu	1	1	1	1

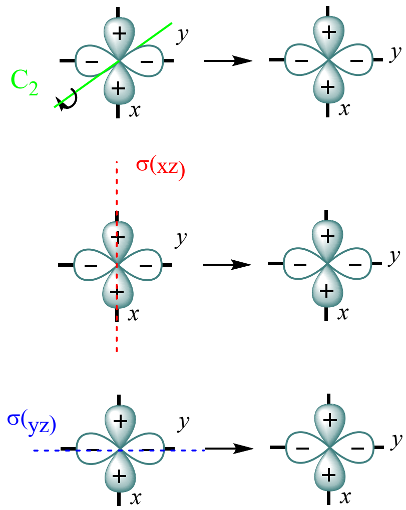


znači: $C_2 d_{z^2} \longrightarrow d_{z^2}$

znači: $\sigma_{(xz)} d_{z^2} \longrightarrow d_{z^2}$

znači: $\sigma_{(yz)} d_{z^2} \longrightarrow d_{z^2}$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na d_{z^2} orbitalu	1	1	1	1

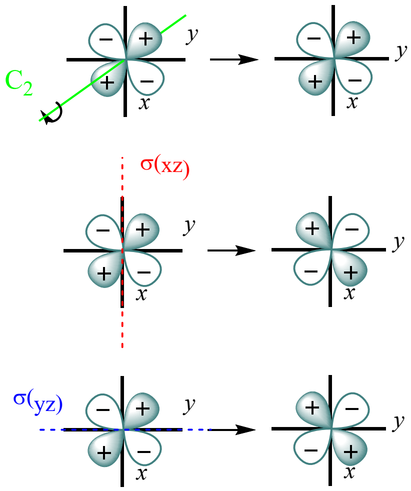


znači: $C_2 d_{x^2-y^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$

znači: $\sigma_{(xz)} d_{x^2-y^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$

znači: $\sigma_{(yz)} d_{x^2-y^2} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na $d_{x^2-y^2}$ orbitalu	1	1	1	1

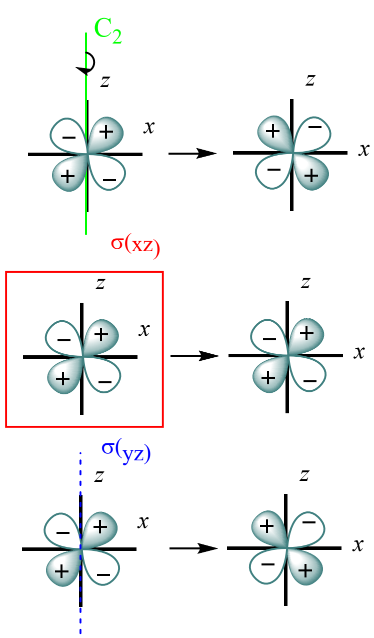


znači: $C_2 d_{xy} \longrightarrow d_{xy}$

znači: $\sigma(xz) d_{xy} \longrightarrow -d_{xy}$

znači: $\sigma(yz) d_{xy} \longrightarrow -d_{xy}$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na d_{xy} orbitalu	1	1	-1	-1

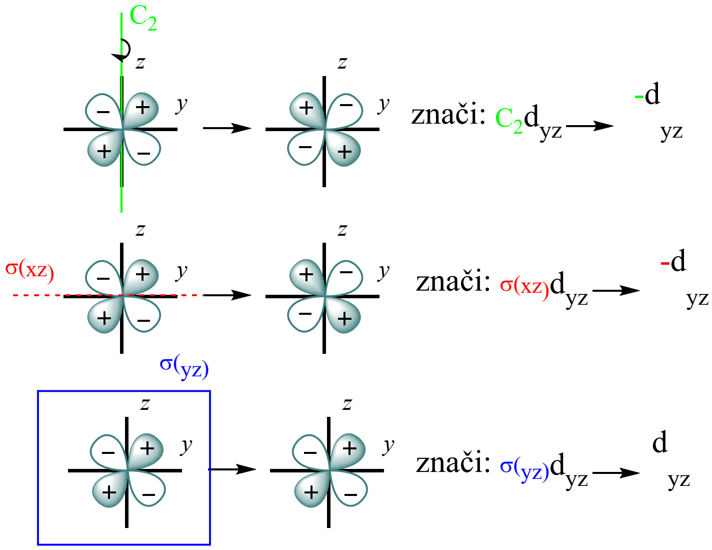


znači: $C_2 d_{xz} \longrightarrow -d_{xz}$

znači: $\sigma(xz) d_{xz} \longrightarrow d_{xz}$

znači: $\sigma(yz) d_{xz} \longrightarrow -d_{xz}$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na d_{xz} orbitalu	1	-1	1	-1



	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na d_{xz} orbitalu	1	-1	-1	1

Ako sumiramo rezultate u tabelu, imamo:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
dejstvo operacija simetrije na s, p_z, d_{z^2} i *$d_{x^2-y^2}$ orbitalu*	1	1	1	1
dejstvo operacija simetrije na d_{xy} orbitalu	1	1	-1	-1
dejstvo operacija simetrije na p_x i *d_{xz} orbitalu*	1	-1	1	-1
dejstvo operacija simetrije na p_y i *d_{yz} orbitalu*	1	-1	-1	1

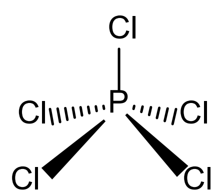
Vidimo da postoji samo 4 načina kako se orbitale mogu ponašati nakon primene operacija simetrije iz C_{2v} grupe simetrije. Da smo primenili operacije simetrije i na *f* orbitale, i one bi se ponašale na ova 4 načina. Ovi načini se nalaze u Tablici karaktera C_{2v} grupe simetrije, i obeleženi su kao A_1, A_2, B_1 i B_2. To su nesvodljive reprezentacije grupe C_{2v}(bilo koja reprezentacija se može izraziti pomoću 4). Nemojte se previše opterećivati tim oznakama, objašnjenje šta one predstavljaju možete naći u **Dodatku**. Ono što je bitno je da se jednosimenzione reprezentacije obeležavaju kao A i B, dvodimenzione kao E a trodimenzione kao T (sećate se da je sa T_{2g} označavan skup tri d orbitale a sa E_g dve).

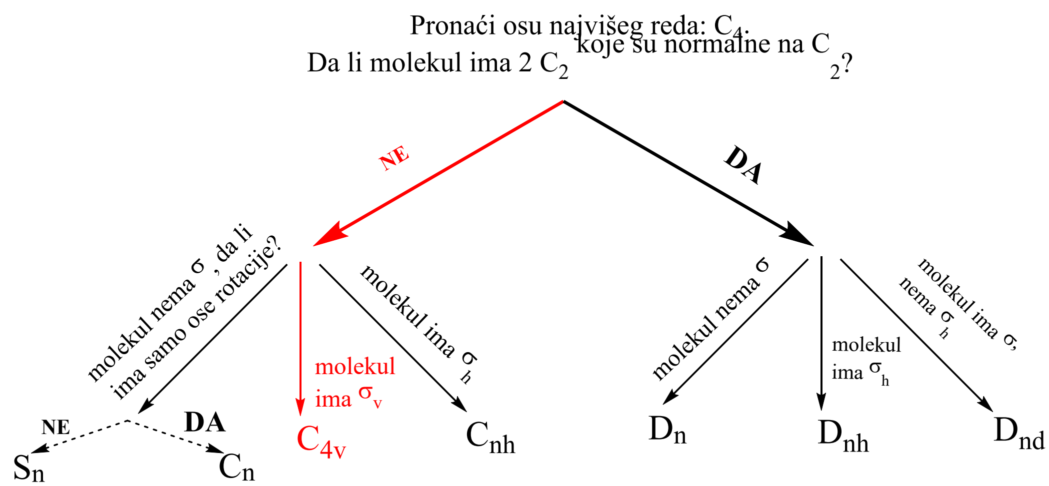
Tablica karaktera nesvodljivih reprezentacija grupe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	–1	–1	R_z	xy
B_1	1	–1	1	–1	x, R_y	xz
B_2	1	–1	–1	1	y, R_x	yz

Iz Tablice karaktera za C_{2v} grupu simetrije se odmah može primetiti da se p_x, p_y i p_z orbitala ponašaju kao reprezentacije B_1, B_2 i A_1. Takođe, lako se može videti da se npr. *s* orbitala(koja ima simetriju sfere $x^2+ y^2+z^2$) ponaša kao A_1 a d_{yz} orbitala kao B_2. Reprezentacija koja ima sve 1 se naziva totalno simetrična reprezentacija(u ovom slučaju, to je A_1), uvek stoji na prvom mestu i biće nam jako važna kada budemo razmatrali UV-vis spektre.

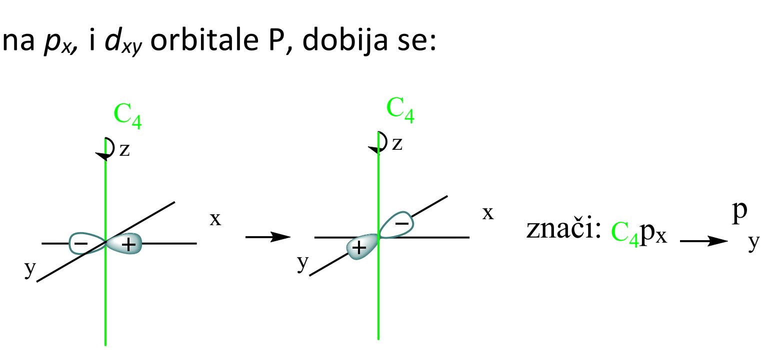
Primer: Kojoj grupi simetrije pripada molekul prikazan na slici ispod

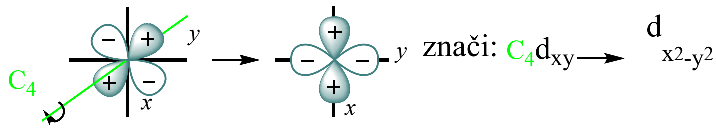




Primer: Kako operacija simetrije C_4, transformiše p_x, i d_{xy} orbitale P u PCl_5.

Dejstvom C_4 ose na p_x, i d_{xy} orbitale P, dobija se:

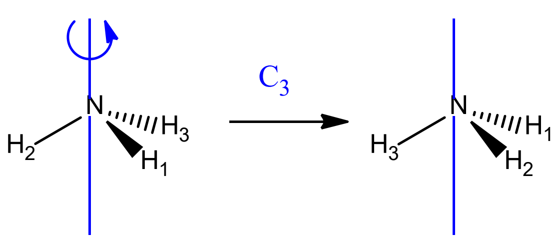




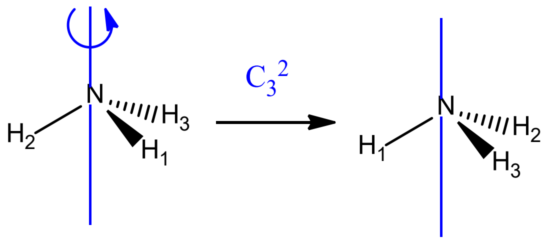
Vidimo da C_4 ose prevodi p_x u p_y orbitalu a d_{xy} u $d_{x2-\ y2}$. Operacije simetrije ne mogu da promene energiju molekula, jer ga prevode u stanje koje se ne razlikuje od prethodnog. Kako operacije simetrije ne mogu da promene energiju molekula, a prevode p_x u p_y orbitalu a d_{xy} u $d_{x2-\ y2}$, možemo da zaključimo da te orbitale imaju istu energiju(one su degenerisane).

Reprezentovanje operacija simetrije: U primeru sa orbitalama Pt smo, kada operacija simetrije promeni znak orbitale, to pisali kao množenje sa -1, a kada on ostane isti kao množenje sa 1. Kako opisati kada operacija simetrije prevodi dve orbitale jednu u drugu?

Kada god operacija simetrije prevodi određenu orbitalu u neku drugu, ili određeni atom u neki drugi, da bismo prikazali delovanje te operacije simetrije, moramo posmatrati zajedno sve objekte koji prelaze jedan u drugi. Npr, kako operacija simetrije C_3 kod NH_3 prevodi vodonike jedan u drugi, moramo posmatrati sva tri vodonika. Ukoliko želimo da opišemo delovanje C_6 ose benzena na vodonikove atome, moramo da koristimo svih 6 vodonika istovremeno, jer ih C_6 sve prevodi jedan u drugi. Konačno, ako želimo da opišemo delovanje C_4 ose u C_{4v} grupi simetrije na p_x orbitalu, moramo posmatrati p_x i p_y orbitalu zajedno jer ih ta operacija simetrije prevodi jednu u drugu. Kako se to praktično izvodi? Operacije simetrije je najlakše reprezentovati uz pomoć matrica:



$$\overbrace{\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}}^{C_3}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2 \\ H_3 \\ H_1 \end{bmatrix}$$

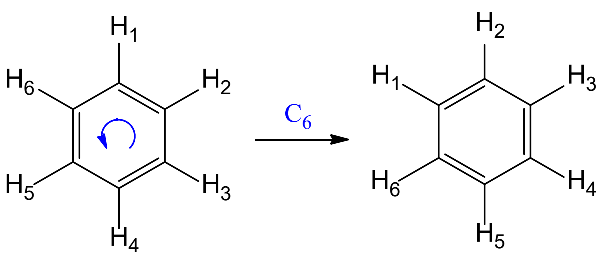


$$\overbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}}^{C_3^2} \begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_3 \\ H_1 \\ H_2 \end{bmatrix}$$

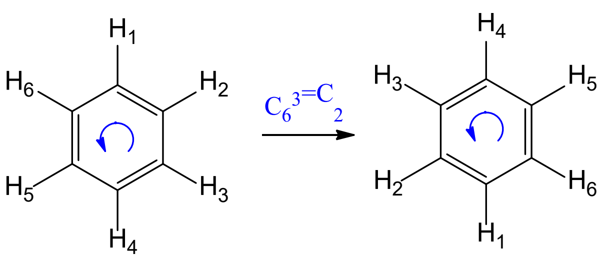
Kako C_3^2 predstavlja dve uzastopne C_3 rotacije, nije iznenađenje što se matrica koja reprezentuje C_3^2 može dobiti uzastopnom primenom (množenjem) matrica koje reprezentuju C_3.

$$C_3C_3 = C_3^2 \Rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Kod benzena ćemo, kao primer, predstaviti C_6 i C_6^3(odnosno C_2):



$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ H_4 \\ H_5 \\ H_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2 \\ H_3 \\ H_4 \\ H_5 \\ H_6 \\ H_1 \end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ H_4 \\ H_5 \\ H_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_4 \\ H_5 \\ H_6 \\ H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix}$$

Naravno, množenjem matrica se može potvrditi da je $C_6C_6C_6 = C_6^3$.

Matrice koje reprezentuju neku operaciju simetrije se lako konstruišu. Ako pogledamo kako takva matrica deluje na tri vodonika kod NH_3:

$$\begin{bmatrix} \square_1 & \square_2 & \square_3 \\ \square_1 & \square_2 & \square_3 \\ \square_1 & \square_2 & \square_3 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \xrightarrow{H_1\ prelazi\ u} \square_1 \cdot H_1 + \square_2 \cdot H_2 + \square_3 \cdot H_3 \\ \xrightarrow{H_2\ prelazi\ u} \square_1 \cdot H_1 + \square_2 \cdot H_2 + \square_3 \cdot H_3 \\ \xrightarrow{H_3\ prelazi\ u} \square_1 \cdot H_1 + \square_2 \cdot H_2 + \square_3 \cdot H_3 \end{array}$$

Ako želimo da H_1 pređe u H_2, stavićemo 1 u polje pored H_2, a 0 u preostala dva.

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \square_1 & \square_2 & \square_3 \\ \square_1 & \square_2 & \square_3 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \xrightarrow{H_1\ prelazi\ u} \\ \xrightarrow{H_2\ prelazi\ u} \\ \xrightarrow{H_3\ prelazi\ u} \end{array} \begin{bmatrix} 0 \cdot H_1 + 1 \cdot H_2 + 0 \cdot H_3 \\ \square_1 \cdot H_1 + \square_2 \cdot H_2 + \square_3 \cdot H_3 \\ \square_1 \cdot H_1 + \square_2 \cdot H_2 + \square_3 \cdot H_3 \end{bmatrix}$$

Ako želimo da H_3 pređe u H_1, stavićemo 1 u polje pored H_1, a 0 u preostala dva.

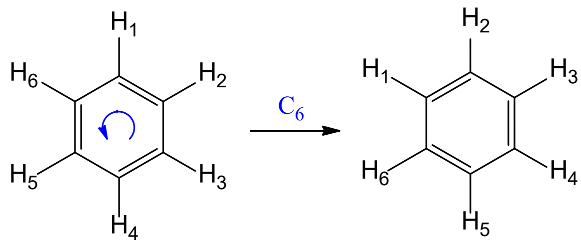
$$\begin{bmatrix} \square_1 & \square_2 & \square_3 \\ \square_1 & \square_2 & \square_3 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \xrightarrow{H_1\ prelazi\ u} \\ \xrightarrow{H_2\ prelazi\ u} \\ \xrightarrow{H_3\ prelazi\ u} \end{array} \begin{bmatrix} \square_1 \cdot H_1 + \square_2 \cdot H_2 + \square_3 \cdot H_3 \\ \square_1 \cdot H_1 + \square_2 \cdot H_2 + \square_3 \cdot H_3 \\ 1 \cdot H_1 + 0 \cdot H_2 + 0 \cdot H_3 \end{bmatrix}$$

Uzmimo kako primer C_3^2 rotaciju kod amonijaka: ona prevodi $H_1 \rightarrow H_3$, $H_2 \rightarrow H_1$ i $H_3 \rightarrow H_2$.

$$\overbrace{\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}}^{C_3^2}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \xrightarrow{H_1\ prelazi\ u} \\ \xrightarrow{H_2\ prelazi\ u} \\ \xrightarrow{H_3\ prelazi\ u} \end{array} \begin{bmatrix} 0 \cdot H_1 + 0 \cdot H_2 + 1 \cdot H_3 \\ 1 \cdot H_1 + 0 \cdot H_2 + 0 \cdot H_3 \\ 0 \cdot H_1 + 1 \cdot H_2 + 0 \cdot H_3 \end{bmatrix}$$

Možemo lako dobiti i matricu za C_6 rotaciju kod benzena[3]:

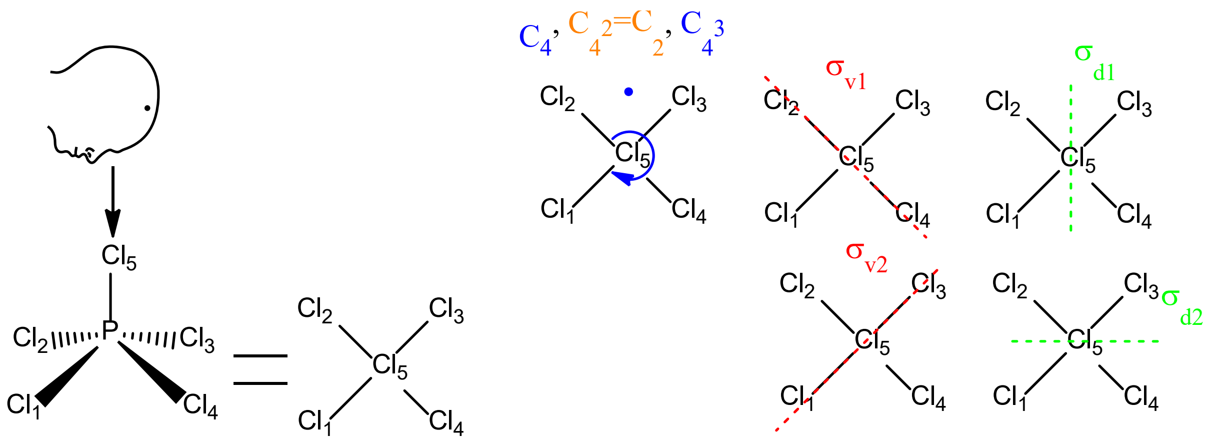
[3] poenta je u koji atom se prelazi, taj položaj će uvek biti 1 a sve ostalo će biti 0



$$\begin{array}{l} H_1\ prelazi\ u\ H_2 \\ H_2\ prelazi\ u\ H_3 \\ H_3\ prelazi\ u\ H_4 \\ H_4\ prelazi\ u\ H_5 \\ H_5\ prelazi\ u\ H_6 \\ H_6\ prelazi\ u\ H_1 \end{array} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ H_4 \\ H_5 \\ H_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2 \\ H_3 \\ H_4 \\ H_5 \\ H_6 \\ H_1 \end{bmatrix}$$

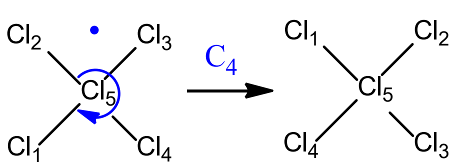
Primer: Napraviti matrične reprezentacije koje pokazuju kako se u grupi C_{4v}, transformišu ekvatorijalni atomi hlora u PCl_5.

U C_{4v}, osim identičnosti, postoje i dve ose četvrtog reda (C_4 i C_4^3), jedna osa drugog reda($C_4^2=C_2$), dve ravni koje prolaze kroz veze(σ_v) i dve ravni između veza(σ_d).

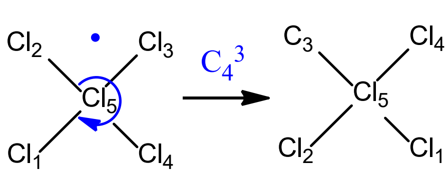


Sa slike se jasno vidi da, dejstvom operacija simetrije, ekvatorijalni atomi hlora prelaze jedni u druge pa se moraju posmatrati zajedno.

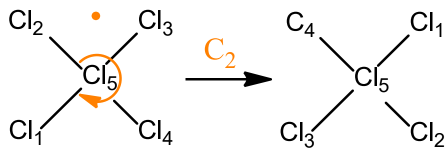
Dejstvo operacija simetrije na Cl_1-Cl_4 i odgovarajuće matrične reprezentacije su:



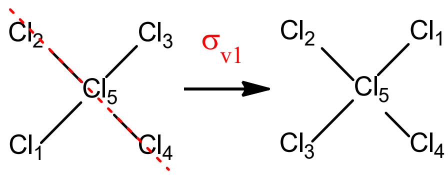
$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Cl_1 \\ Cl_2 \\ Cl_3 \\ Cl_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_4 \\ Cl_1 \\ Cl_2 \\ Cl_3 \end{bmatrix}$$



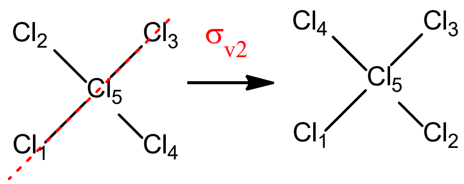
$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Cl_1 \\ Cl_2 \\ Cl_3 \\ Cl_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2 \\ Cl_3 \\ Cl_4 \\ Cl_1 \end{bmatrix}$$



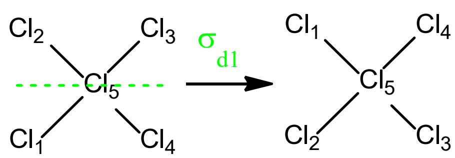
$$\begin{bmatrix}0&0&1&0\\0&0&0&1\\1&0&0&0\\0&1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}Cl_1\\Cl_2\\Cl_3\\Cl_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}Cl_3\\Cl_4\\Cl_1\\Cl_2\end{bmatrix}$$



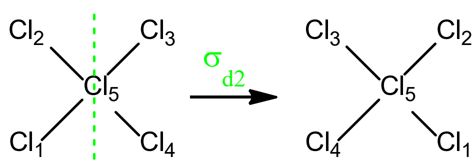
$$\begin{bmatrix}0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\\0&0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}Cl_1\\Cl_2\\Cl_3\\Cl_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}Cl_3\\Cl_2\\Cl_1\\Cl_4\end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix}1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}Cl_1\\Cl_2\\Cl_3\\Cl_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}Cl_1\\Cl_4\\Cl_3\\Cl_2\end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix}0&1&0&0\\1&0&0&0\\0&0&0&1\\0&0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}Cl_1\\Cl_2\\Cl_3\\Cl_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}Cl_2\\Cl_1\\Cl_4\\Cl_3\end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}Cl_1\\Cl_2\\Cl_3\\Cl_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}Cl_4\\Cl_3\\Cl_2\\Cl_1\end{bmatrix}$$

Identičnost se uveh reprezentuje jediničnom matricom, ona ništa ne menja:

$$\begin{bmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}Cl_1\\Cl_2\\Cl_3\\Cl_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}Cl_1\\Cl_2\\Cl_3\\Cl_4\end{bmatrix}$$

Sada ćemo napraviti tablicu koja pokazuje delovanje svih operacija simetrije na posmatrana 4 atoma Cl(samo ćemo dobijene matrice kolone staviti jednu pored druge):

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & E & C_4 & C_4^3 & C_2 & \sigma_{v1} & \sigma_{v2} & \sigma_{d1} & \sigma_{d2} \\
Cl_1 \rightarrow & Cl_1 & Cl_4 & Cl_2 & Cl_3 & Cl_3 & Cl_1 & Cl_2 & Cl_4 \\
Cl_2 \rightarrow & Cl_2 & Cl_1 & Cl_3 & Cl_4 & Cl_2 & Cl_4 & Cl_1 & Cl_3 \\
Cl_3 \rightarrow & Cl_3 & Cl_2 & Cl_4 & Cl_1 & Cl_1 & Cl_3 & Cl_4 & Cl_2 \\
Cl_4 \rightarrow & Cl_4 & Cl_3 & Cl_1 & Cl_2 & Cl_4 & Cl_2 & Cl_3 & Cl_1
\end{array}
$$

Koristićemo ovaj rezultat, za konstruisanje simetrijski prilagođenih kombinacija orbitala.

Primer: Pokazati da matrice iz prethodnog primera formiraju grupu. Napraviti tablicu množenja grupe(ovo je ilustativan primer, ne morate to zaista da radite).

$$C_4 \cdot \sigma_{v2} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \sigma_{d1} \quad C_4^3 \cdot C_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = C_4$$

$$\sigma_{v1} \cdot \sigma_{d2} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = C_4^3 \quad C_2 \cdot \sigma_{d1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \sigma_{d2}$$

$$\sigma_{d1} \cdot C_4^3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma_{v1} \quad \sigma_{v1} \cdot \sigma_{v2} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = C_2$$

	E	C_4	C_4^3	C_2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{d1}	σ_{d2}
E	E	C_4	C_4^3	C_2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{d1}	σ_{d2}
C_4	C_4	C_2	E	C_4^3	σ_{d2}	σ_{d1}	σ_{v1}	σ_{v2}
C_4^3	C_4^3	E	C_2	C_4	σ_{d1}	σ_{d2}	σ_{v2}	σ_{v1}
C_2	C_2	C_4^3	C_4	E	σ_{v2}	σ_{v1}	σ_{d2}	σ_{d1}
σ_{v1}	σ_{v1}	σ_{d1}	σ_{d2}	σ_{v2}	E	C_2	C_4	C_4^3
σ_{v2}	σ_{v2}	σ_{d2}	σ_{d1}	σ_{v1}	C_2	E	C_4^3	C_4
σ_{d1}	σ_{d1}	σ_{v2}	σ_{v1}	σ_{d2}	C_4^3	C_4	E	C_2
σ_{d2}	σ_{d2}	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{d1}	C_4	C_4^3	C_2	E

Lako se može proveriti da se elementi simetrije koji su dobijeni množenjem matrica dobijaju i uzastopnim izvođenjem operacija simetrije.

Jedinična matrica je jedinični element, a iz tablice množenja se lako može videti odgovarajuća inverzna operacija(ona čijim se množenjem dobija jedinična matrica), npr. C_4 je inverzna operacija od C_4^3, i obrnuto, ravni simetrije su same sebi inverzne operacije(logično, dva uzastopna preslikavanja u istoj ravni vraćaju molekul u početno stanje). C_2 je takođe sama sebi inverzna operacija.

Primer: Uz pomoć tablice množenja grupe naći sve transformacije sličnosti za C_4 i C_2.

Primena transformacije sličnosti na C_4 je množenje $X^{-1}C_4X$, gde kao X stavljamo, jedan po jedan svaki od elemenata grupe. Tom transformacijom se uvek dobija neki elemenat grupe.

Npr. $(C_4^3)^{-1}C_4C_4^3= C_4C_4C_4^3= C_4E=C_4$ jer je $(C_4^3)^{-1}= C_4$ i $C_4C_4^3=E$ (ovaj zadatak se radi korišćenjem tablice množenja grupe koja je izvedena u prethodnom primeru).

$E^{-1}C_4E= EC_4E= C_4$, $C_4^{-1}C_4C_4=C_4^3C_2=C_4$, $(C_4^3)^{-1}C_4C_4^3= C_4$, $C_2^{-1}C_4C_2= C_2C_4^3= C_4$

$\sigma_{v1}^{-1}C_4\sigma_{v1}= \sigma_{v1}\sigma_{d1}= C_4^3$, $\sigma_{v2}^{-1}C_4\sigma_{v2}= \sigma_{v2}\sigma_{d2}= C_4^3$, $\sigma_{d1}^{-1}C_4\sigma_{d1}= \sigma_{d1}\sigma_{v2}= C_4^3$

$\sigma_{d2}^{-1}C_4\sigma_{d2}= \sigma_{d2}\sigma_{v1}= C_4^3$

Kao što vidite, primenom operacije sličnosti sa svim elementima iz grupe na C_4, dobijene su operacije C_4 i C_4^3. <u>Kaže se da su ove operacije konjugovane i da pripadaju istoj klasi. Takođe, njihove reprezentacije se često nazivaju ekvivalentne reprezentacije.</u>

Primena transformacije sličnosti na C_2 daje:

$E^{-1}C_2E=C_2$, $C_4^{-1}C_2C_4=C_4^3C_4^3=C_2$, $(C_4^3)^{-1}C_2C_4^3=C_4C_4=C_2$, $C_2^{-1}C_2C_2= C_2E= C_2$

$\sigma_{v1}^{-1}C_2\sigma_{v1}= \sigma_{v1}\sigma_{v2}= C_2$, $\sigma_{v2}^{-1}C_2\sigma_{v2}= \sigma_{v2}\sigma_{v1}= C_2$, $\sigma_{d1}^{-1}C_2\sigma_{d1}= \sigma_{d1}\sigma_{d2}= C_2$

$\sigma_{d2}^{-1}C_2\sigma_{d2}= \sigma_{d2}\sigma_{d1}= C_2$

Primenom operacije sličnosti sa svim elementima iz grupe na C_2, dobija se samo operacija C_2. C_2 čini sama svoju klasu, i ne postoje druge operacije simetrije koje joj možemo pridružiti.

Na isti način se dokazuje da σ_{v1} i σ_{v2} čine klasu, kao i σ_{d1} i σ_{d2}.

Primer: Naći karakter dobijenih matričnih reprezentacija.

Karakter reprezentacije je zbir elemenata na dijagonali matrice. Za primer sa 4 ekvatorijalna atoma hlora iz PCl_5, karakter matrice koja reprezentuje identičnost je 4, onih koje reprezentuju rotacije je 0, kao i onih koje reprezentuju σ_d, dok je kod onih povezanih sa σ_v karakter 2.

Karakter reprezentacija nastalih dejstvom operacija simetrije na Cl_1-Cl_4	E	C_4	C_4^3	C_2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{d1}	σ_{d2}
	4	0	0	0	2	2	0	0

Komentar: Kako identičnost uvek reprezentuje jedinična matrica, a njen karakter je jednak dimanziji matrice[4], dimanzija svake reprezentacije se može videti po karakteru operacije identičnosti. Dimentija reprezentacije iz gornjeg primera je 4.

Korišćenje tablica karaktera. Svođenje reprezentacija na nesvodljive komponente (koje se nalaze u tablicama karaktera).

Ako pogledamo tablicu karaktera za grupu C_{4v}, vidimo da su rotacije oko C_4 ose, kao i vertikalne i horizontalne ravni grupisane u klase. U prethodnom primeru smo pokazali na formalan način šta su klase, njihova važnost je u tome što operacije simetrije iz iste klase uvek imaju isti karakter. Ako su nam potrebni karakteri neke reprezentacije (a to je najčešći slučaj), dovoljno je da pogledamo samo jednu operaciju iz neke klase, ostale će dati isti rezultat.

Zato tablicu karaktera za grupu C_{4v} ne zapisujemo sa svim operacijama pojedinačno:

$E \quad C_4 \quad C_4^3 \quad C_2 \quad \sigma_{v1} \quad \sigma_{v2} \quad \sigma_{d1} \quad \sigma_{d2}$

Već u jednostavnijoj formi:

$E \quad 2C_4 \quad C_2 \quad 2\sigma_v \quad 2\sigma$

Koje operacije možemo izvoditi sa nesvodljivim reprezentacijama u bilo kojoj tablici karaktera(konkretno, sada kao primer uzimamo C_{4v})?

[4] Jedinična matrica ima 1 po dijagonali i 0 na svim ostalim mestima. Kako je karakter zbir elemenata sa dijagonale, 2x2 matrica će imati karakter 2, 3x3 će imati karakter 3, 4x4 će imati 4, itd…

Možemo izvoditi npr. množenje[5], tako što množimo karaktere koji odgovaraju istoj reprezentaciji. Kao i operacije simetrije, i nesvodljive reprezentacije obrazuju grupu, pa će svaki proizvod biti neki član grupe.

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	–1	–1
B_1	1	–1	1	1	–1
B_2	1	–1	1	–1	1
E	2	0	–2	0	0
$A_2 \cdot B_1 = B_2$	$1\cdot1 = 1$	$1\cdot(-1) = -1$	$1\cdot1 = 1$	$-1\cdot1 = -1$	$-1\cdot(-1) = 1$
$B_2 \cdot E = E$	$1\cdot2 = 2$	$-1\cdot0 = 0$	$1\cdot(-2) = -2$	$-1\cdot0 = 0$	$1\cdot0 = 0$
$B_1 \cdot B_1 = A_1$	$1\cdot1 = 1$	$-1\cdot(-1) = 1$	$1\cdot1 = 1$	$1\cdot1 = 1$	$-1\cdot(-1) = 1$
$B_2 + E$	$1+2 = 3$	$-1+0 = -1$	$1+(-2) = -1$	$-1+0 = -1$	$1+0 = 1$

Prvoizvod svake jednodimenzione reprezentacije[6] sa samom sobom će dati totalno simetričnu reprezentaciju jer su karakteri 1 i -1, pa će proizvod sa samim sobom biti 1. Bilo koja reprezentacija se može napisati preko onih koje su date u tablici karaktera. Npr. vidimo da se reprezentacija (3, -1, -1, -1, 1) može dobiti preko B_2+E. Kako da bilo koju reprezentaciju napišemo preko onih najjednostavnijih, iz tablice karaktera?

Primer: Pokazati kojim nesvodljivim reprezentacijama iz Tablice karaktera grupe C_{4v} pripada reprezentacija iz prethodnog primera(ekvatorijalni atomi Cl iz PCl_5)?

U prethodnom primeru smo dobili da su karakteri naše reprezentacije, Γ:

E C_4 C_2 σ_v σ_d

[5] I generalno, računske operacije: sabiranje, oduzimanje...

[6] 1D reprezentacije se obeležavaju sa A i B

Γ	4	0	0	2	0

Na sledeći način dobijamo broj pojavljivanja neke reprezentacije iz tablice karaktera u našoj reprezentaciji:

$$\begin{pmatrix} broj\ pojavljivanja \\ nesvodljive\ reprezentacije \\ (iz\ tablice\ karaktera) \end{pmatrix} = \frac{1}{\begin{matrix} broj\ operacija\ simetrije \\ u\ grupi,\ tzv.\ red\ grupe \end{matrix}} \sum_{\substack{operacije \\ simetrije}} \left[\begin{pmatrix} broj\ operacija \\ u\ toj\ klasi \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} karakter.naše \\ reprezentacije \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} karakter \\ nesvodljive \\ reprezentacije \end{pmatrix} \right]$$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	–1	–1
B_1	1	–1	1	1	–1
B_2	1	–1	1	–1	1
E	2	0	–2	0	0

Primenićemo formula na Γ, da vidimo koje nesvodljive reprezentacije iz grupe C_{4v} sadrži:

$$n(A_1) = \frac{1}{\underbrace{8}_{\text{red grupe}}} \left(\underbrace{4}_{\substack{karakter \\ \Gamma}} \cdot 1 + 2 \cdot \underbrace{0}_{\substack{karakter \\ \Gamma}} \cdot 1 + \underbrace{0}_{\substack{karakter \\ \Gamma}} \cdot 1 + 2 \cdot \underbrace{2}_{\substack{karakter \\ \Gamma}} \cdot 1 + 2 \cdot \underbrace{0}_{\substack{karakter \\ \Gamma}} \cdot 1 \right) = \frac{1}{8} 8 = 1$$

A_1 se nalazi u našoj reprezentaciji!

$n(A_2) = \frac{1}{8}\left(4 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 2 \cdot 2 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot (-1)\right) = 0$ A_2 se ne nalazi u našoj reprezentaciji!

$n(B_1) = \frac{1}{8}\left(4 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 0 \cdot 1 + 2 \cdot 2 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot (-1)\right) = 1$ B_1 se nalazi u našoj reprezentaciji!

$n(B_2) = \frac{1}{8}\left(4 \cdot 1 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 0 \cdot 1 + 2 \cdot 2 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot 1\right) = 0$ B_2 se ne nalazi u našoj reprezentaciji!

$n(E) = \frac{1}{8}\left(4 \cdot 2 + 2 \cdot 0 \cdot 0 + 0 \cdot (-2) + 2 \cdot 2 \cdot 0 + 2 \cdot 0 \cdot 0\right) = 1$ E se nalazi u našoj reprezentaciji!

Naša četvorodimanziona reprezentacija, koju smo dobili posmatrajući 4 ekvatorijalna atoma Cl u PCl_5, se razlaže na 2 jednodimenzione A_1 i B_1 i jednu dvodimenzionu, E.

Konstruisanje simetrijski prilagođenih orbitala Cl_1-Cl_4:

Pošto smo atome posmatrali Cl kao sfere, rezultat koji smo dobili opisuje ponašanje s orbitala. Prvo nam je potrebna tablica delovanja svih operacija simetrije na Cl_1-Cl_4, koju smo izveli ranije:

$$\begin{array}{ccccccccc} & E & C_4 & C_4^3 & C_2 & \sigma_{v1} & \sigma_{v2} & \sigma_{d1} & \sigma_{d2} \\ Cl_1 \to & Cl_1 & Cl_4 & Cl_2 & Cl_3 & Cl_3 & Cl_1 & Cl_2 & Cl_4 \\ Cl_2 \to & Cl_2 & Cl_1 & Cl_3 & Cl_4 & Cl_2 & Cl_4 & Cl_1 & Cl_3 \\ Cl_3 \to & Cl_3 & Cl_2 & Cl_4 & Cl_1 & Cl_1 & Cl_3 & Cl_4 & Cl_2 \\ Cl_4 \to & Cl_4 & Cl_3 & Cl_1 & Cl_2 & Cl_4 & Cl_2 & Cl_3 & Cl_1 \end{array}$$

Pošto smo dobili da se s orbitale Cl_1-Cl_4 ponašaju kao A_1+B_1+E, pomoću tih reprezentacija pravimo simetrizovane orbitale, pa ćemo prikazati samo njih iz tablice:

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
B_1	1	–1	1	1	–1
E	2	0	–2	0	0

Simetrijski prilagođene kombinacije orbitala se dobijaju dejstvom projekcionih operatora, što se praktično svodi na proizvod karaktera nesvodljive reprezentacije i dejstva operacije simetrije, npr:

Za A_1: $\hat{P}_{A_1}\ Cl_1 = 1\cdot Cl_1 + 1\cdot Cl_4 + 1\cdot Cl_2 + 1\cdot Cl_3 + 1\cdot Cl_3 + 1\cdot Cl_1 + 1\cdot Cl_2 + 1\cdot Cl_4 = 2(Cl_1 + Cl_2 + Cl_3 + Cl_4)$

Isti rezultat bismo dobili i kada bi posmatrali delovanje $\hat{P}_{A_1}$ na ostale atome hlora.

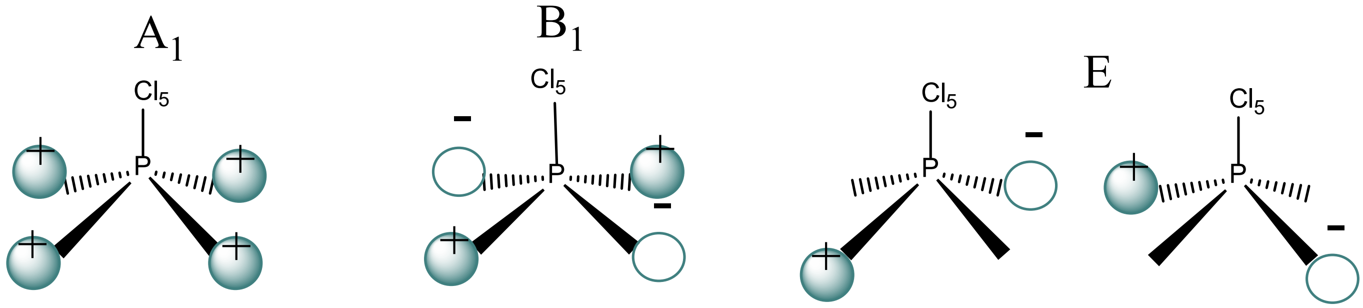
Za B_1: $\hat{P}_{B_1}\ Cl_1 = 1\cdot Cl_1 - 1\cdot Cl_4 - 1\cdot Cl_2 + 1\cdot Cl_3 + 1\cdot Cl_3 + 1\cdot Cl_1 - 1\cdot Cl_2 - 1\cdot Cl_4 = 2(Cl_1 + Cl_3 - Cl_2 - Cl_4)$

Isti rezultat bismo dobili i kada bi posmatrali delovanje $\hat{P}_{B_1}$ na ostale atome hlora.

Za E: $\hat{P}_E\ Cl_1 = 2\cdot Cl_1 + 0\cdot Cl_4 + 0\cdot Cl_2 - 2\cdot Cl_3 + 0\cdot Cl_3 + 0\cdot Cl_1 + 0\cdot Cl_2 + 0\cdot Cl_4 = 2(Cl_1 - Cl_3)$

$\hat{P}_E\ Cl_2 = 2\cdot Cl_2 + 0\cdot Cl_1 + 0\cdot Cl_3 - 2\cdot Cl_4 + 0\cdot Cl_2 + 0\cdot Cl_4 + 0\cdot Cl_1 + 0\cdot Cl_3 = 2(Cl_2 - Cl_4)$

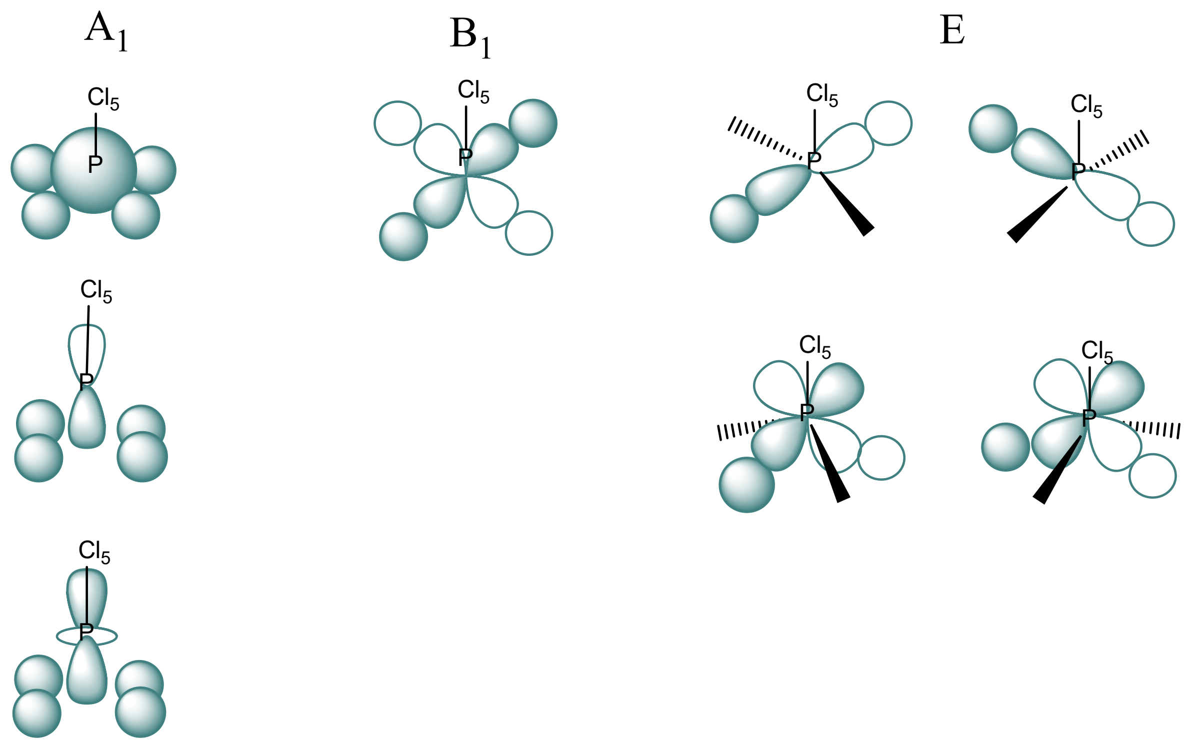
Posmatrali smo delovanje $\hat{P}_E$ na dva atoma hlora, jer je E dvodimenzionalna reprezentacija i potrebne su dve orbitale da bi je opisali. Orbitale moraju biti ortogonalne, što je i slučaj jer se ne mogu napisati jedna pomoću druge. Slikoviti prikaz datih orbitala je lako napraviti, samo se obrne znak kad god stoji minus ispred:



$Cl_1 + Cl_2 + Cl_3 + Cl_4$ $\quad$ $Cl_1 + Cl_3 - Cl_2 - Cl_4$ $\quad$ $Cl_1 - Cl_3$ $\quad$ $Cl_2 - Cl_4$

Inspekcijom tablice karaktera se može videti da kod atoma fosfora, s, p_z, i d_{z^2} orbitale imaju A_1 simetriju, $d_{x^2-y^2}$ ima B_1 simetriju a parovi (p_x, p_y) i (d_{xz} i d_{yz}) imaju E simetriju. Preklapanjem ovih orbitala sa orbitalama liganada nastaju molekulske orbitale (MO)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)



Komentar: Pri formiranju MO diagrama treba voditi računa o energijama AO.

Potencijalna energija valentnih orbitals u eV

Redni broj	Element	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p
1	H	-13.61						
2	He	-24.59						
3	Li		-5.39					
4	Be		-9.32					
5	B		-14.05	-8.30				
6	C		-19.43	-10.66				
7	N		-25.56	-13.18				
8	O		-32.38	-15.85				
9	F		-40.17	-18.65				
14	Si				-15.89	-7.78		
15	P				-18.84	-9.65		
16	S				-22.71	-11.62		
17	Cl				-25.23	-13.67		
35	Br						-24.37	-12.49

J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, *122*, 2780.

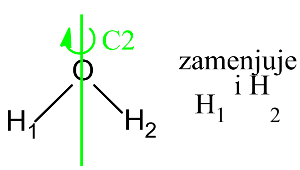
Iz ove tabele se mogu videti neki zanjimljivi odnosi: 2p orbitale N, O i F imaju približnu ili nižu energiju u odnosu na H_{1s}, pa će u njihovim jedinjanjuma veza sa H_{1s} biti formirana najviše uz pomoć 2p orbitale, dok će unutrašnje ljuske manje učestvovati.

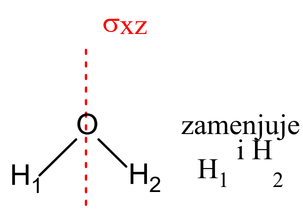
Primer: Konstruisati MO diagram vode.

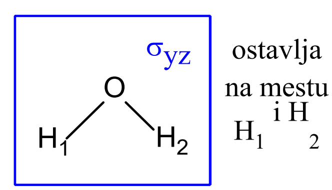
Iz tablice karaktera se može videti da će se s i p_z orbitale kiseonika ponašati kao A_1 reprezentacija, a p_x i p_y kao B_1 i B_2. Pošto dva vodonika prelaze jedan u drugi, moramo ih posmatrati zajedno. Napravićemo matrične reprezentacije i videti karaktere:

Tablica karaktera nesvodljivih reprezentacija grupe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz







$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2 \\ H_1 \end{bmatrix} \qquad \chi_{C_2}(karakter) = 0$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_2 \\ H_1 \end{bmatrix} \qquad \chi_{\sigma xz}(karakter) = 0$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_1 \\ H_2 \end{bmatrix} \qquad \chi_{\sigma yz}(karakter) = 2$$

Kako identičnost sve elemente ostavlja nepromenjenim, krakter naše reprezentacije, Γ je 2, 0, 0, 2. Tablicu koja pokazuje delovanje svih operacija simetrije na atome vodonika ćemo lako dobiti spajanjem dobijenih matrica kolona:

$$\begin{array}{ccccc} & E & C_2 & \sigma(xz) & \sigma(yz) \\ H_1 & H_1 & H_2 & H_2 & H_1 \\ H_2 & H_2 & H_1 & H_1 & H_2 \end{array}$$

Udeo nesvodljivih reprezentacija iz tablice karaktera unašoj reprezentaciji je:

$$n(A_1)=\frac{1}{4}(2\cdot1+0\cdot1+0\cdot1+2\cdot1)=1 \qquad n(A_2)=\frac{1}{4}\big(2\cdot1+0\cdot1+0\cdot(-1)+2\cdot(-1)\big)=0$$

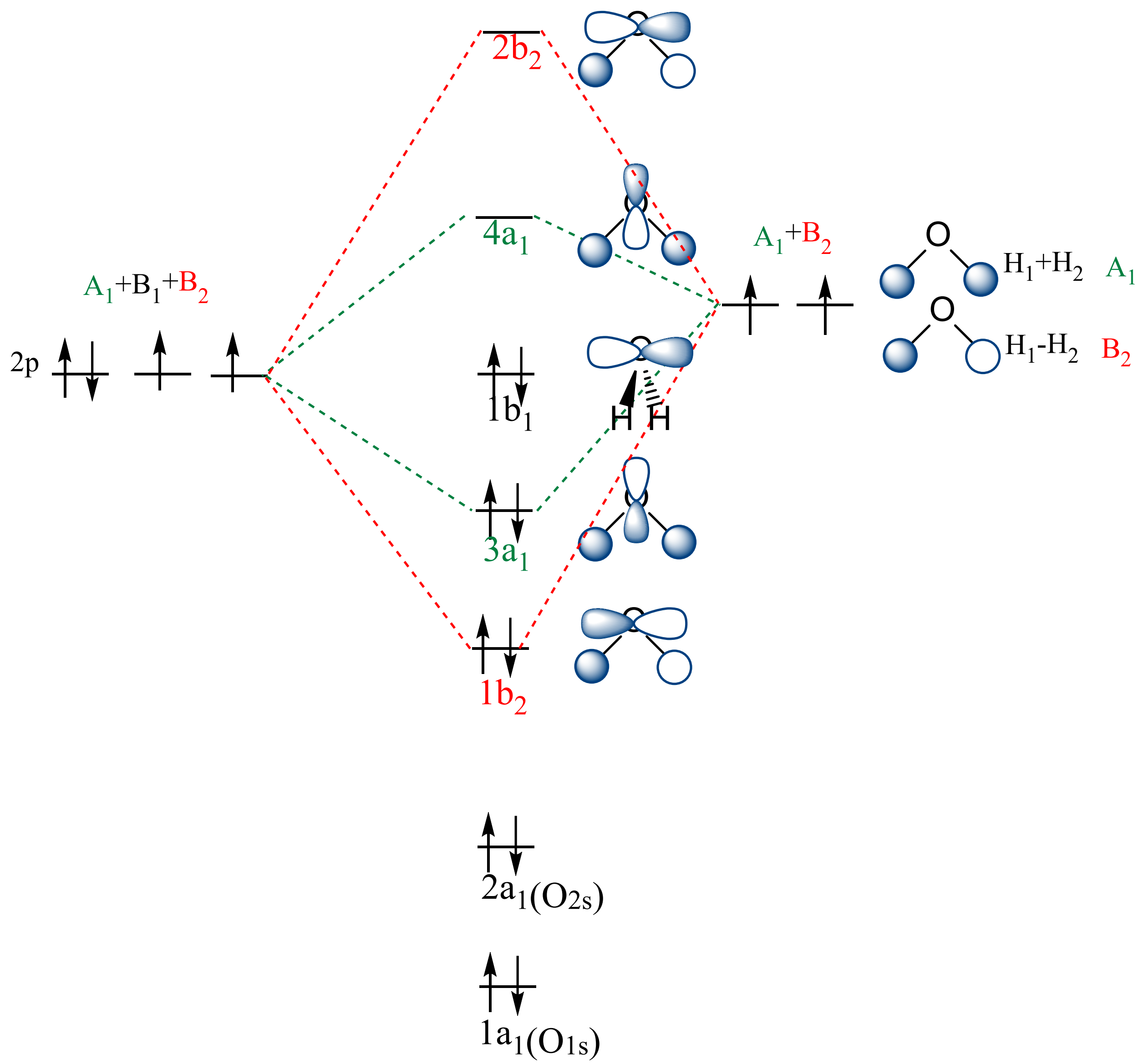
$$n(B_1)=\frac{1}{4}\big(2\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot1+2\cdot(-1)\big)=0 \qquad n(B_2)=\frac{1}{4}\big(2\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)+2\cdot1\big)=1$$

Odavde vidimo da dva vodonika iz vode obrazuju A_1 i B_2 reprezentaciju. Simetrijski prilagođene kombinacije orbitala su:

$$\hat{P}_{A_1}\ H_1=1\cdot H_1+1\cdot H_2+1\cdot H_2+1\cdot H_1=2(H_1+H_2)$$

$$\hat{P}_{B_2}\ H_1=1\cdot H_1-1\cdot H_2-1\cdot H_2+1\cdot H_1=2(H_1-H_2)$$

Identičan rezultat bi se dobio i da smo delovali na H_2. Unutrašnje ljuske se uglavnom ne mešaju sa orbitalama vodonika(jer imaju mnogo nižu energiju), preostaju nam p_x i p_y p_z orbitale kiseonika, koje se ponašaju kao B_1, B_2 i A_1. Kako se atomi vodonika ponašaju kao B_2 i A_1, vidi se da će B_1 orbitala kiseonika biti nevezivna(p_x).

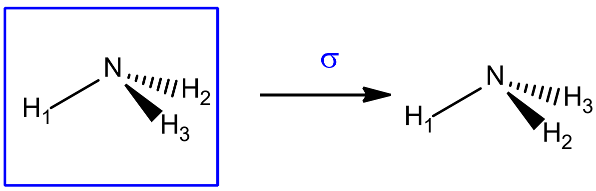


$1b_2$ I $3a_1$ orbitale su vezivne a $2b_2$ i $4a_1$ su antivezivne. Vezivne orbitale će imati veći udeo orbitala sa O, jer su im bliže. Antivezivne će imati veći udeo orbitala na H, jer su im bliže.

Primer: Konstruisati MO diagram amonijaka.

Iz tablice karaktera se može videti da će se s i p_z orbitale azota ponašati kao A_1, a p_x i p_y kao E(rotacija oko C_3 prevodi svaku od njih u linearnu kombinaciju). Pošto sva tri vodonika prelaze jedan u drugi, moramo ih posmatrati zajedno. Matričnu reprezentaciju za C3 smo već izveli i karakter joj je 0. Dovoljno je da pogledamo matričnu reprezentaciju za bilo koju ravan, pošto se nalaze u istoj klasi i imaće isti karakter:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, 2xy)(xz, yz)$



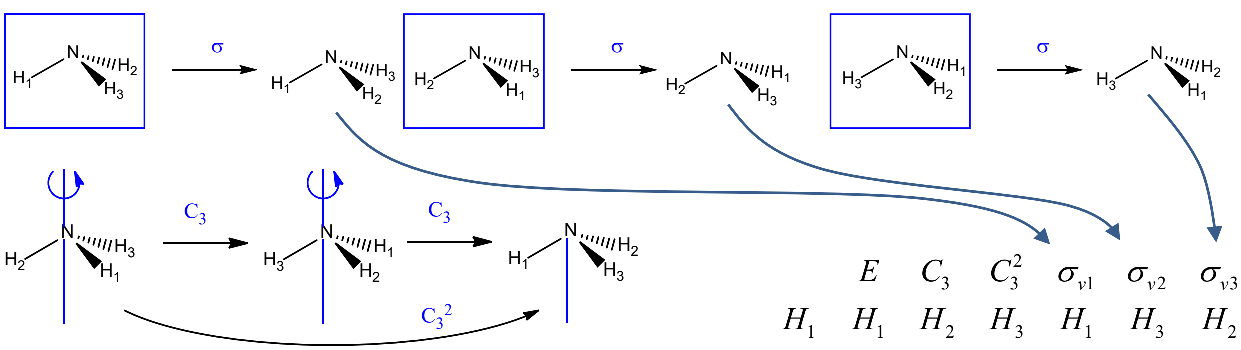
$$\begin{bmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix}\begin{bmatrix}H_1\\H_2\\H_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}H_1\\H_3\\H_2\end{bmatrix}\quad karakter\ \ \chi_{\sigma_v}=1$$

Karakter reprezentacije Γ, koju čine tri vodonika je 3, 0, 1 (E je jedinična matrica sa karakterom 3). Γ je sačinjena od sledećih nesvodljivih reprezentacija:

$$n(A_1)=\frac{1}{6}\left(3\cdot 1+2\cdot 0\cdot 1+3\cdot 1\cdot 1\right)=1 \qquad n(A_2)=\frac{1}{6}\left(3\cdot 1+2\cdot 0\cdot 1+3\cdot 1\cdot(-1)\right)=0$$

$$n(E)=\frac{1}{6}\left(3\cdot 2+2\cdot 0\cdot(-1)+3\cdot 1\cdot 0\right)=1$$

Odavde vidimo da vodonici iz amonijaka obrazuju A_1 i E reprezentaciju. Tablica koja pokazuje efekat operacija simetrije na naša tri vodonika je:



	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
H_1	H_1	H_2	H_3	H_1	H_3	H_2
H_2	H_2	H_3	H_1	H_3	H_2	H_1
H_3	H_3	H_1	H_2	H_2	H_1	H_3

Simetrijski prilagođene kombinacije orbitala su:

$$\hat{P}_{A_1}\ H_1=1\cdot H_1+1\cdot H_2+1\cdot H_3+1\cdot H_1+1\cdot H_3+1\cdot H_2=2\left(H_1+H_2+H_3\right)$$

$$\hat{P}_{E}\ H_1=2\cdot H_1-1\cdot H_2-1\cdot H_3+0\cdot H_1+0\cdot H_3+0\cdot H_2=\left(2H_1-H_2-H_3\right)$$

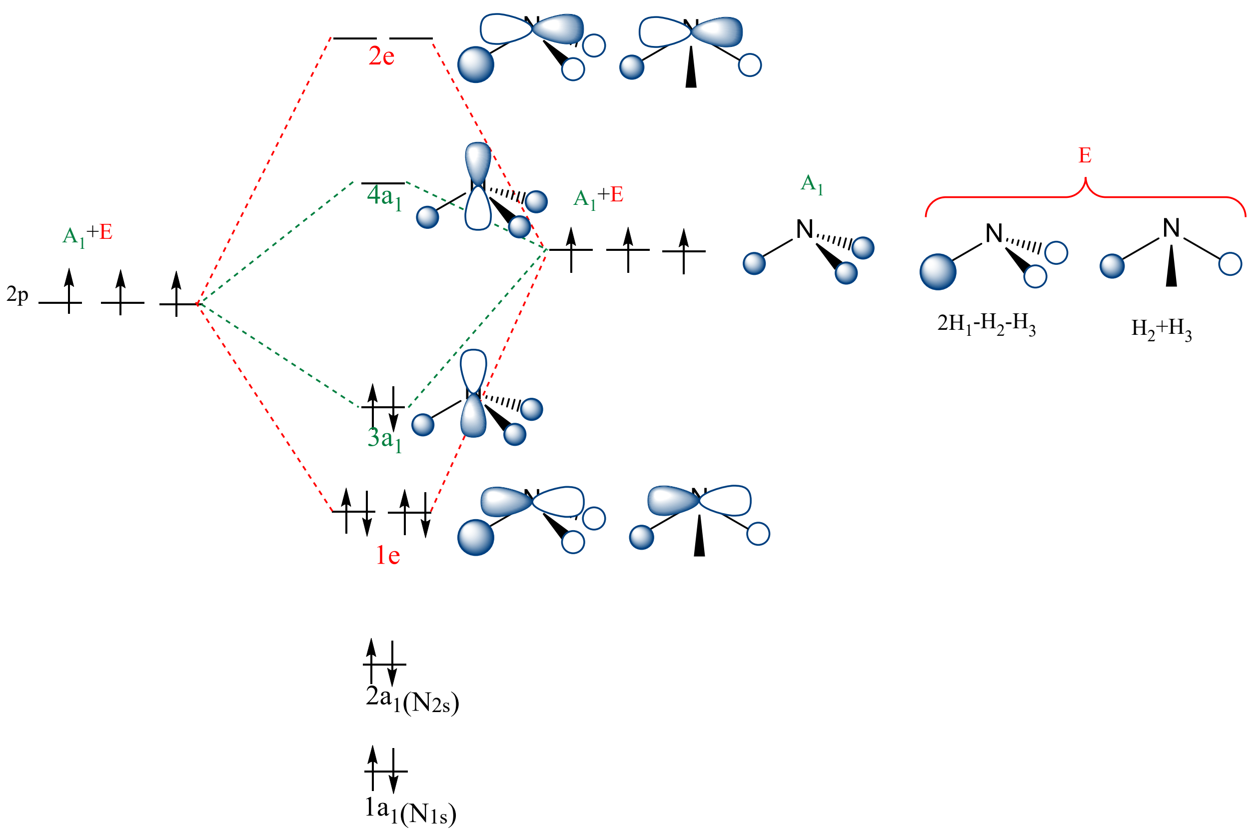
$$\hat{P}_{E}\ H_2=2\cdot H_2-1\cdot H_3-1\cdot H_1+0\cdot H_3+0\cdot H_2+0\cdot H_1=\left(2H_2-H_1-H_3\right)$$

$$P_E \; H_3 = 2 \cdot H_3 - 1 \cdot H_1 - 1 \cdot H_2 + 0 \cdot H_2 + 0 \cdot H_1 + 0 \cdot H_3 = (2H_3 - H_1 - H_2)$$

U ovakvim situacijama,kad se dobijaju kombinacije koje nisu iste, a ni linearno nezavisne, linearno nezavisna kombinacija se može dobiti tako se zadrži jedna kombinacija (bilo koja, mi ćemo uzeti prvu) i druge dve oduzmu:

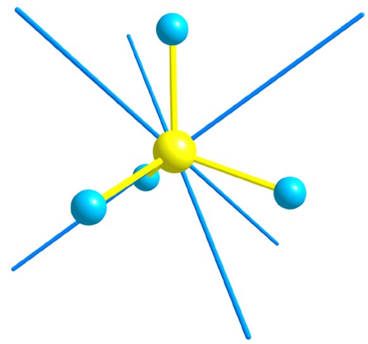
$$(2H_2 - H_1 - H_3) - (2H_3 - H_1 - H_2) = 3(H_2 + H_3)$$

H će se najizraženije kombinovati sa p_x i p_y p_z orbitalama azota, koje se ponašaju kao A_1 i E. Identično kao i tri atoma vodonika, pa neće biti nevezivnih p orbitala.



U stvarnosti, usled toga što je energija N_{2s} bliža H_{1s} nego O_{2s}, biće izvesnog preklapanja, pa orbitale $3a_1$ I $4a_1$ sadrže donekle I udeo N_{2s}.

Primer: MO diagram CH_4(grupa simetrije T_d). Koordinatne ose metana prolaze izmedju veza, tako da su pozitivna i negativna strana svake ose okružene sa po dva vodonika.



Kako nama trebaju karakteri matrica koje reprezentuju operacije simetrije, nije neophodno konstruisati cele matrice. Karakter je zbir elemenata po dijagonali, a element će se naći na dijagonali samo ako je ostao na istom mestu nakon dejstva operacije simetrije. Možemo samo obratiti pažnju na to koliko atoma nakon primene operacija simetrije ostaje na istom mestu. E ostavlja sva 4 atoma na istom mestu, C_3 samo jedan(onaj kroz koji prolazi), C_2 i S_4 ni jedan, a s_d 2 atoma vodonika.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	–1	–1		
E	2	–1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ 3\ (x^2-y^2))$
T_1	3	0	–1	1	–1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	–1	–1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)
4 vodonika	4	1	0	0	2		

Razlaganje ove reprezentacije u T_d grupi simetrije daje:

$$n(A_1)=\frac{1}{24}(4\cdot1+8\cdot1\cdot1+3\cdot0\cdot1+6\cdot0\cdot1+6\cdot2\cdot1)=1$$

$$n(A_2)=\frac{1}{24}\big(4\cdot1+8\cdot1\cdot1+3\cdot0\cdot1+6\cdot0\cdot(-1)+6\cdot2\cdot(-1)\big)=0$$

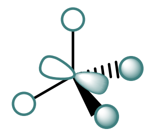
$$n(E)=\frac{1}{24}\big(4\cdot2+8\cdot1\cdot(-1)+3\cdot0\cdot2+6\cdot0\cdot0+6\cdot2\cdot0\big)=0$$

$$n(T_1)=\frac{1}{24}\big(4\cdot3+8\cdot1\cdot0+3\cdot0\cdot(-1)+6\cdot0\cdot1+6\cdot2\cdot(-1)\big)=0$$

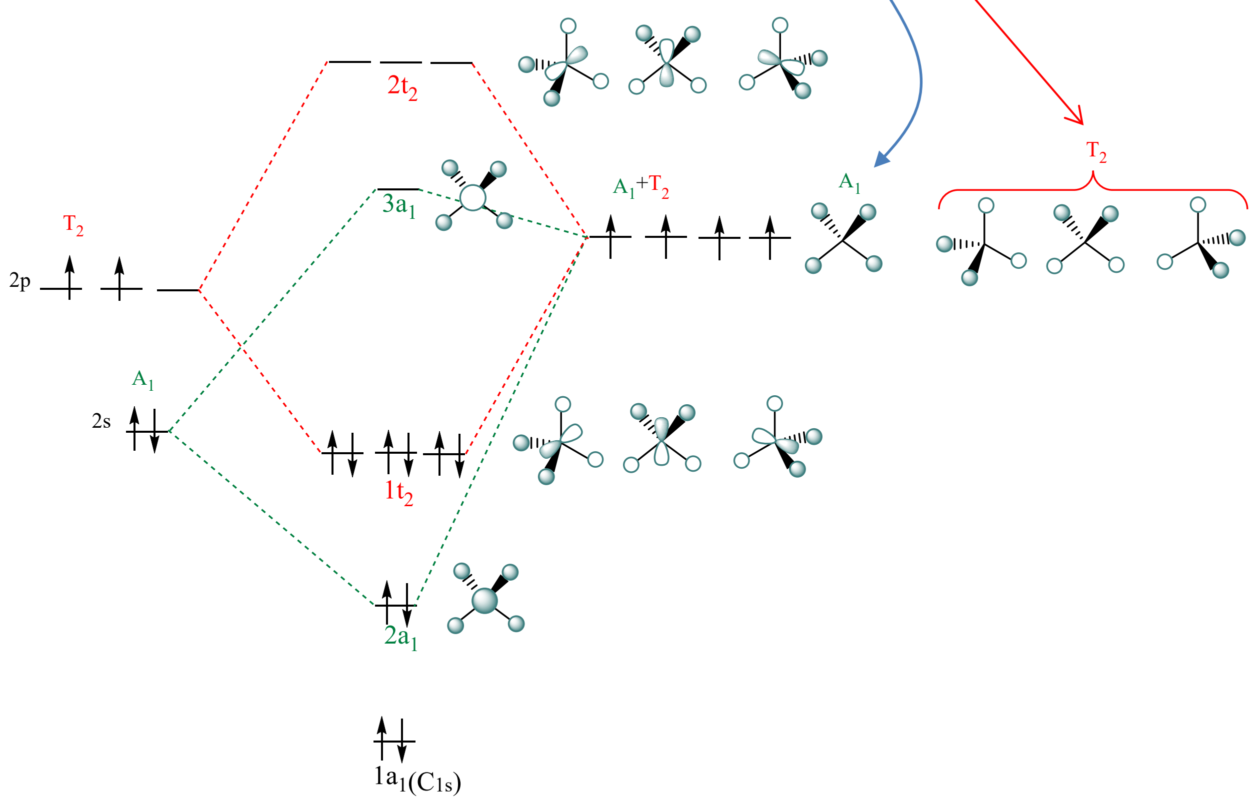
$$n(T_2)=\frac{1}{24}\big(4\cdot3+8\cdot1\cdot0+3\cdot0\cdot(-1)+6\cdot0\cdot(-1)+6\cdot2\cdot1\big)=1$$

Znači, 4 vodonikova atoma će se ponašati kao A_1 i T_2. A_1 će se preklapati sa s orbitalom i dati vezivnu i antivezivnu orbitalu A_1 simetrije, a T_2 će se preklapati sa x, y i z

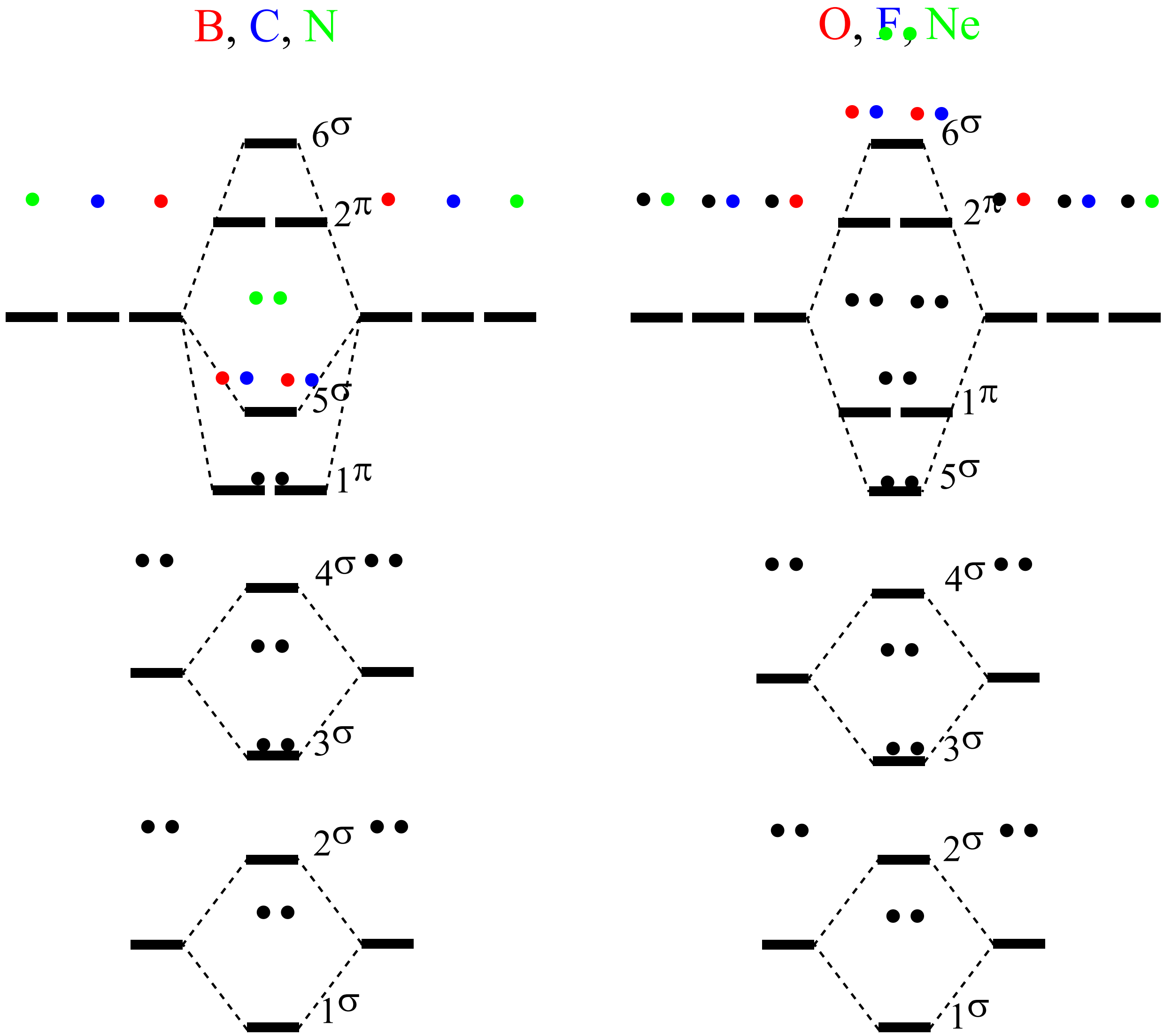
orbitalama i dati vezivnu i antivezivnu orbitalu T_2 simetrije. Kako sve tri ose simetrije (sve tri p orbitale) imaju po 2 vodonika u pozitivnom i negativnom delu, simetrijski prilagođene kombinacije su preklapanje sa s orbitalama na odgovarajući način.

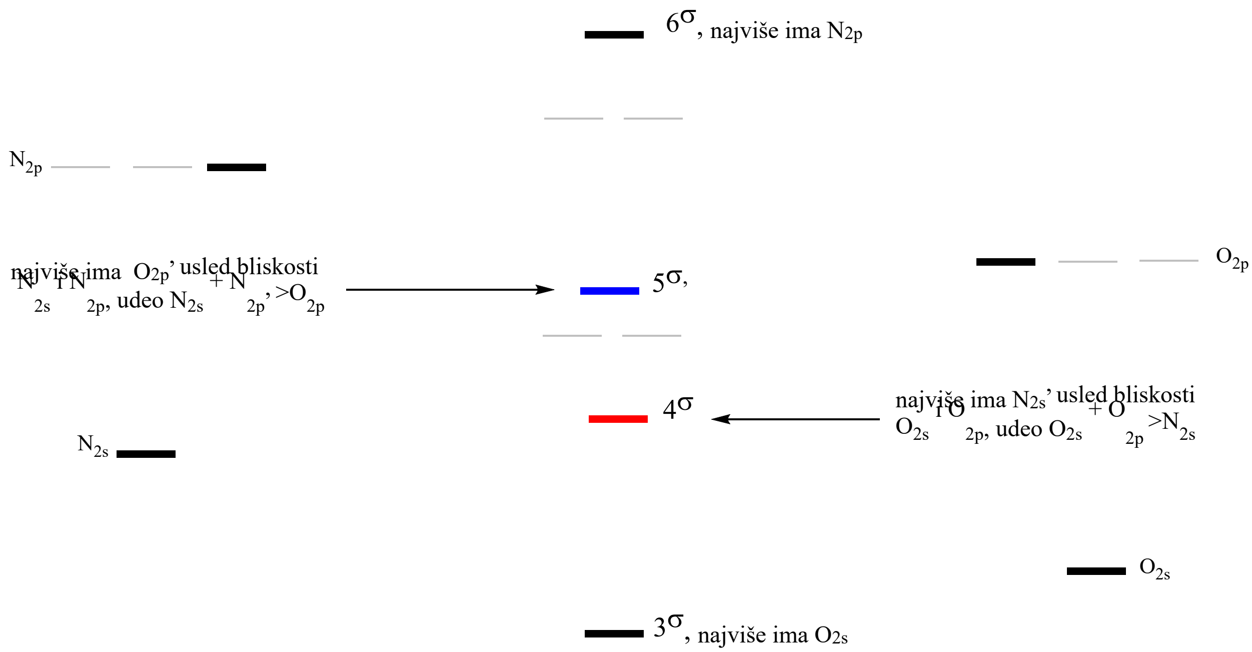
Primer: 

Kako ima 3 p orbitale, ima i tri kombinacije sa po dva vodonika koji imaju različiti znak talasne funkcije. Oni pripadaju T_2 reprezentaciji, kombinacija koja prirapa A_1 reprezentaciji ima sva 4 vodonika sa istim znakom.

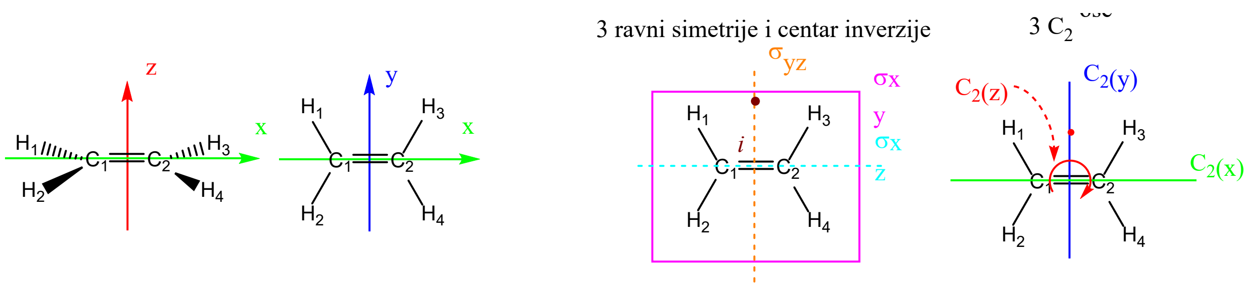


Primer: Homonuklearni diatomski molekuli.




6σ, najviše ima N2p
N2p
O2p
najviše ima O2p, usled bliskosti
N2s + N2p, udeo N2s + N2p, >O2p
5σ,
4σ
najviše ima N2s, usled bliskosti
O2s + O2p, udeo O2s + O2p >N2s
N2s
O2s
3σ, najviše ima O2s

Primer: MO diagram etena. U ovom slučaju nemamo centralni atom koji se ne pomera pod dejstvom operacija simetrije, već one prevode atome ugljenika jedan u drugi, a takođe i atome vodonika jedne u druge(pa ćemo ih posmatrati odvojeno). Na C ćemo posmatrati s i p orbitale(označavaćemo ih kao C_s i C_p) a na H samo s(H_s). C_s orbitala može, nakon delovanja operacije simetrije, ostati na istom ugljeniku ili preći na susedni, C_{px} orbitala može ostati na istom ugljeniku ili preći na susedni, a u oba slučaja može i promeniti znak, H_s orbitala može ostati na istom vodoniku ili preći na neki od preostala tri... Slika koja pokazuje elemente simetrije i orjentacije osa je data ispod, sa nje se (uz malo mašte ☺) može zaključiti kako operacije simetrije deluju na C_s, C_p i H_s.



Tablica koja pokazuje efekat primene operacija simetrije na C_s, C_p i H_s je data ispod. Koristićemo je za konstrukciju simetrijski prilagođenih kombinacija orbitala. Da bismo videli kako se u D_{2h} označavaju orbitale sa C i H, dovoljno je da posmatremo koliko orbitala ostaje na istom mestu nakom primene operacije simetrije. Kada god orbitala ostane na istom mestu, obojili smo je radi lakšeg raspoznavanja. Takođe, kako imamo dva ugljenika a četiri vodonika, množimo rezultat za C sa 2 a za H sa 4.

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σxy	σxz	σyz
$C_1(s)$	$C_1(s)$	$C_2(s)$	$C_2(s)$	$C_1(s)$	$C_2(s)$	$C_1(s)$	$C_1(s)$	$C_2(s)$
$C_1(p_x)$	$C_1(p_x)$	$-C_2(p_x)$	$-C_2(p_x)$	$C_1(p_x)$	$-C_2(p_x)$	$C_1(p_x)$	$C_1(p_x)$	$-C_2(p_x)$
$C_1(p_y)$	$C_1(p_y)$	$-C_2(p_y)$	$C_2(p_y)$	$-C_1(p_y)$	$-C_2(p_y)$	$C_1(p_y)$	$-C_1(p_y)$	$C_2(p_y)$
$C_1(p_z)$	$C_1(p_z)$	$C_2(p_z)$	$-C_2(p_z)$	$-C_1(p_z)$	$-C_2(p_z)$	$-C_1(p_z)$	$C_1(p_z)$	$C_2(p_z)$
H_1	H_1	H_4	H_3	H_2	H_4	H_1	H_2	H_3

D_{2h} (*mmm*)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	–1	–1	1	1	–1	–1	R_z	xy
B_{2g}	1	–1	1	–1	1	–1	1	–1	R_y	xz
B_{3g}	1	–1	–1	1	1	–1	–1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1		
B_{1u}	1	1	–1	–1	–1	–1	1	1	z	
B_{2u}	1	–1	1	–1	–1	1	–1	1	y	
B_{3u}	1	–1	–1	1	–1	1	1	–1	x	
$\Gamma(C_s)$	2	0	0	2	0	2	2	0		
$\Gamma(C_{px})$	2	0	0	2	0	2	2	0		
$\Gamma(C_{py})$	2	0	0	-2	0	2	-2	0		
$\Gamma(C_{py})$	2	0	0	-2	0	-2	2	0		
$\Gamma(H_s)$	4	0	0	0	0	4	0	0		

Razlaganjem $\Gamma(H_s)$ na reprezentacije iz tablice karaktera se dobija:

$$n(A_g) = \frac{1}{8}(4\cdot1+0\cdot1+0\cdot1+0\cdot1+0\cdot1+4\cdot1+0\cdot1+0\cdot1) = 1$$

$$n(B_{1g}) = \frac{1}{8}(4\cdot1+0\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)+0\cdot1+4\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)) = 1$$

$$n(B_{2g}) = \frac{1}{8}(4\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot1+4\cdot(-1)+0\cdot1+0\cdot(-1)) = 0$$

$$n(B_{3g}) = \frac{1}{8}(4\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)+0\cdot1+0\cdot1+4\cdot(-1)+0\cdot(-1)+0\cdot1) = 0$$

$$n(A_u) = \frac{1}{8}(4\cdot1+0\cdot1+0\cdot1+0\cdot1+0\cdot(-1)+4\cdot(-1)+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)) = 0$$

$$n(B_{1u}) = \frac{1}{8}(4\cdot1+0\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)+4\cdot(-1)+0\cdot1+0\cdot1) = 0$$

$$n(B_{2u}) = \frac{1}{8}(4\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)+4\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot1) = 1$$

$$n(B_{3u}) = \frac{1}{8}(4\cdot1+0\cdot(-1)+0\cdot(-1)+0\cdot1+0\cdot(-1)+4\cdot1+0\cdot1+0\cdot(-1)) = 1$$

Ovo se može lakše izvesti ako se primeti da su u našoj reprezentaciji samo karakter od E i od σ(*xy*) različiti od nule, pa će sve reprezentacije koje tu imaju jedinice postojati u $\Gamma(H_s)$ a sve koje imaju 1 i -1 biti jednake nuli. Na analogni način se dobija:

$\Gamma(C_s)$= A_g + B_{3u}, $\Gamma(C_{px})$= A_g + B_{3u}, $\Gamma(C_{py})$= B_{1g} + B_{2u}, $\Gamma(C_{pz})$= B_{2g} + B_{1u}

$\Gamma(H_s)$= $A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$

Sada ćemo dobiti simetrijski prilagođene kombinacije orbitala, koristićemo tabelu koju smo već izveli:

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σxy	σxz	σyz
$C_1(\mathrm{s})$	$C_1(\mathrm{s})$	$C_2(\mathrm{s})$	$C_2(\mathrm{s})$	$C_1(\mathrm{s})$	$C_2(\mathrm{s})$	$C_1(\mathrm{s})$	$C_1(\mathrm{s})$	$C_2(\mathrm{s})$
$C_1(p_x)$	$C_1(p_x)$	$-C_2(p_x)$	$-C_2(p_x)$	$C_1(p_x)$	$-C_2(p_x)$	$C_1(p_x)$	$C_1(p_x)$	$-C_2(p_x)$
$C_1(p_y)$	$C_1(p_y)$	$-C_2(p_y)$	$C_2(p_y)$	$-C_1(p_y)$	$-C_2(p_y)$	$C_1(p_y)$	$-C_1(p_y)$	$C_2(p_y)$
$C_1(p_z)$	$C_1(p_z)$	$C_2(p_z)$	$-C_2(p_z)$	$-C_1(p_z)$	$-C_2(p_z)$	$-C_1(p_z)$	$C_1(p_z)$	$C_2(p_z)$
H_1	H_1	H_4	H_3	H_2	H_4	H_1	H_2	H_3

$$P_{A_g}C_1(s)=1\cdot C_1(s)+1\cdot C_2(s)+1\cdot C_2(s)+1\cdot C_1(s)+1\cdot C_2(s)+1\cdot C_1(s)+1\cdot C_1(s)+1\cdot C_2(s)=4\big(C_1(s)+C_2(s)\big)$$

$$P_{B_{3u}}C_1(s)=1\cdot C_1(s)+(-1)\cdot C_2(s)+(-1)\cdot C_2(s)+1\cdot C_1(s)+(-1)\cdot C_2(s)+(-1)\cdot C_1(s)+(-1)\cdot C_1(s)+1\cdot C_2(s)=4\big(C_1(s)-C_2(s)\big)$$

$$P_{A_g}C_1(p_x)=1\cdot C_1(p_x)-1\cdot C_2(p_x)-1\cdot C_2(p_x)+1\cdot C_1(p_x)-1\cdot C_2(p_x)+1\cdot C_1(p_x)+1\cdot C_1(p_x)-1\cdot C_2(p_x)=4\big(C_1(p_x)-C_2(p_x)\big)$$

$$P_{B_{3u}}C_1(p_x)=1\cdot C_1(p_x)-(-1)\cdot C_2(p_x)-(-1)\cdot C_2(p_x)+1\cdot C_1(p_x)-(-1)\cdot C_2(p_x)+1\cdot C_1(p_x)+1\cdot C_1(p_x)-(-1)\cdot C_2(p_x)=4\big(C_1(p_x)+C_2(p_x)\big)$$

$$P_{B_{1g}}C_1(p_y)=1\cdot C_1(p_y)-1\cdot C_2(p_y)+(-1)\cdot C_2(p_y)-(-1)\cdot C_1(p_y)-1\cdot C_2(p_y)+1\cdot C_1(p_y)-(-1)\cdot C_1(p_y)+(-1)\cdot C_2(p_y)=4\big(C_1(p_y)-C_2(p_y)\big)$$

$$P_{B_{2u}}C_1(p_y)=1\cdot C_1(p_y)-(-1)\cdot C_2(p_y)+1\cdot C_2(p_y)-(-1)\cdot C_1(p_y)-(-1)\cdot C_2(p_y)+1\cdot C_1(p_y)-(-1)\cdot C_1(p_y)+1\cdot C_2(p_y)=4\big(C_1(p_y)+C_2(p_y)\big)$$

$P_{B_{2g}}C_1(p_z)=4\big(C_1(p_z)-C_2(p_z)\big)$ $P_{B_{1u}}C_1(p_z)=4\big(C_1(p_z)+C_2(p_z)\big)$ $P_{A_g}H_1(s)=2\big(H_1(s)+H_2(s)+H_3(s)+H_4(s)\big)$

$P_{B_{1g}}H_1(s)=2\big(H_1(s)-H_2(s)-H_3(s)+H_4(s)\big)$ $P_{B_{2u}}H_1(s)=2\big(H_1(s)-H_2(s)+H_3(s)-H_4(s)\big)$

$P_{B_{1g}}H_1(s)=2\big(H_1(s)+H_2(s)-H_3(s)-H_4(s)\big)$