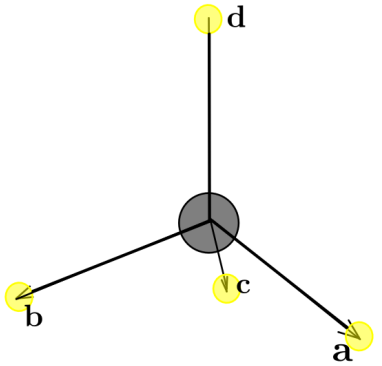
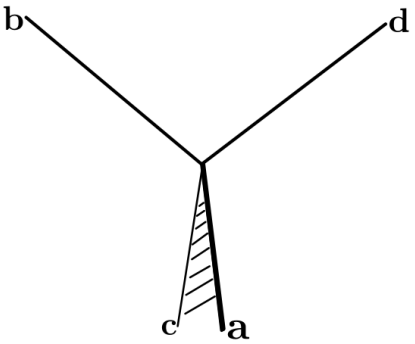
Zadanie 47

Oznaczmy atomy w cząsteczce metanu jako C, H_a, H_b, H_c i H_d . Rozważmy dwie operacje symetrii tej cząsteczki: obrót o 240° wokół wiązania C–H_d i odbicie zwierciadlane względem płaszczyzny zawierającej atomy H_c, C i H_a. Scharakteryzuj operację symetrii będącą rezultatem złożenia tych operacji, w którym najpierw wykonujemy obrót a następnie odbicie.

Rozwiązanie





Wprowadźmy układ współrzędnych oparty na wektorach **a**, **b** i **c** zgodnie z oznaczeniami atomów wodoru (rysunek po lewej stronie). W takim układzie obrót o 240° wokół wiązania C–H_d jest równoważny obrotowi o 120° wokół wektora [111], ponieważ wiązanie C–H_d układa się wzdłuż wektora $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$. Przy takim obrocie wektor **a** przechodzi w wektor **b**, wektor **b** w wektor **c**, a wektor **c** w wektor **a**. A zatem zapisując współrzędne przekształconych wektorów w postaci kolumn otrzymamy macierz tego obrotu:

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

Podobnie możemy skonstruować macierz dla odbicia zwierciadlanego względem płaszczyzny zawierającej atomy H_c, C i H_a (rysunek po prawej stronie). Będzie miała ona postać:

$$\begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{bmatrix}$$

Mnożąc powyższe macierze w zadanej kolejności otrzymamy:

$$\begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{1}$$

Ponieważ wyznacznik otrzymanej macierzy jest równy -1, to mnożymy tę macierz przez macierz inwersji,

$$\begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

aby otrzymać macierz obrotu właściwego. Otrzymana w ten sposób macierz ma postać:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix}$$

Dla wyznaczenia wartości kąta obrotu użyjemy śladu macierzy, który jest niezmiennikiem, tzn. przyjmuje tę samą wartość niezależnie od układu współrzędnych, w którym macierz jest wyrażona. Ślad powyższej macierzy jest równy 1. Jednocześnie wiadomo, że ślad macierzy obrotu musi być równy $2\cos\phi + 1$, gdzie ϕ jest kątem obrotu.
Zgodnie więc z równaniem $2\cos\phi + 1 = 1$ kąt obrotu ϕ musi być równy 90° lub 270°.
Pozostaje do określenia kierunek osi obrotu. Rozwiązanie równia własnego

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

pozwala nam wyznaczyć ten kierunek, gdyż wyznacza punkty, które nie zmieniają swojego położenia podczas obrotu. Wynikające z równania własnego zależności: $x - z = x$, $x = y$, $x - y = z$ prowadzą do rozwiązań, którymi są wszystkie punkty leżące na linii wzdłuż wektora [110].
Trzeba jeszcze rozstrzygnąć, z którym z obrotów mamy do czynienia: 90°, czy 270°? Analizując postać macierzy widzimy, że np. wektor **a** przechodzi w wektor [111], co oznacza obrót o 90° zgodnie z ruchem wskazówek zegara, który jest równoważny obrotowi o 270° przeciwnie do ruchu wskazówek zegara (zgodnie z przyjętą konwencją obrót w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara uważamy za dodatni). A zatem mamy do czynienia z obrotem o 270°wokół osi o kierunku [110].
Ostatecznie, wracając do macierzy powstałej ze złożenia i obliczonej w równaniu (1) możemy stwierdzić, że jest to obrót inwersyjny o 270° wokół osi o kierunku [110].

Wyjaśnienie sposobu konstrukcji macierzy przekształcenia symetrii

Sposób konstruowania macierzy operacji symetrii za pomocą przekształconych wektorów bazowych opiera się na bardzo prostej obserwacji. Zapiszmy po kolei macierz przekształcenia symetrii S działającą na wektor $\mathbf{a} = [100]$, $\mathbf{b} = [010]$ oraz $\mathbf{c} = [001]$:

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} \\ s_{21} \\ s_{31} \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{12} \\ s_{22} \\ s_{32} \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{13} \\ s_{23} \\ s_{33} \end{bmatrix}.$$

Widzimy, że współrzędne wektorów bazowych po wykonaniu na nich operacji symetrii stanowią odpowiednie kolumny macierzy symetrii, a zatem żeby otrzymać macierz operacji symetrii wystarczy określić współrzędne wektorów bazowych poddanych tej operacji i zapisać je w kolumnach.