

Obsah

	Úvod	11
1	Prvky a operace symetrie	13
1.1	Pojem symetrie	13
1.2	Symetrie v chemii	13
1.3	Definice základních pojmů	16
1.4	Identita, operace identity	18
1.5	Rotační osy a rotace	18
1.6	Roviny symetrie a operace zrcadlení	20
1.7	Střed symetrie a operace inverze	21
1.8	Rotačně-reflexní osy a rotačně-reflexní operace	22
1.9	Skládání operací symetrie	23
	Úlohy	25
	Literatura	25
2	Některé jednoduché aplikace molekulové symetrie	27
2.1	Ekvivalentní atomy	27
2.2	Symetrie a optická aktivita	28
2.3	Chiralita	30
2.4	Nukleární magnetická rezonance a ekvivalentní atomy	31
2.5	Dipólové momenty	34
	Úlohy	35
	Literatura	36
3	Matice, funkce a operátory.	37
3.1	Matice	37
3.2	Maticová algebra	38
3.3	Transponovaná a ortogonální matice	40
3.4	Blokové matice (matice rozdělené na pole).	41
3.5	Podobné matice. Stopa matice	42
3.6	Matice jako reprezentace operací symetrie.	44
3.7*	Funkce a funkční prostory	49
3.8*	Operátory	52
3.8.1*	Lineární operátory	52
3.8.2*	Algebra lineárních operátorů	52

3.8.3*	Maticová reprezentace operátorů. Charakteristický problém	53
3.8.4*	Hermitovské operátory	55
3.8.5*	Projekční operátory	55
	Úlohy	56
	Literatura	57
4	Grupy a některé jejich základní vlastnosti	58
4.1	Grupové postuláty	58
4.2	Příklady grup	59
4.3	Grupová tabulka	61
4.4	Cyklické grupy. Podgrupy	63
4.5	Třídy konjugovaných prvků grupy	63
4.6	Izomorfismus a homomorfismus grup	65
	Úlohy	68
	Literatura	69
5	Bodové grupy.	70
5.1	Přehled důležitějších bodových grup	70
5.1.1	Grupy rotací	71
5.1.2	Bodové grupy o vyšší symetrii	76
5.1.3	Grupy s operací symetrie C_{∞}	77
5.2	Určování bodové grupy molekuly	79
5.3	Příklady určování molekulové symetrie	80
	Úlohy	81
	Literatura	82
6	Maticové reprezentace grup	83
6.1	Definice reprezentace grupy	83
6.2	Báze reprezentace	85
6.2.1	Souřadnice jako báze reprezentace	85
6.2.2	Vektory jako báze reprezentace	86
6.2.3	Reprezentace Γ^{3N}	88
6.2.4	Atomové orbitály jako báze reprezentace	91
6.3*	Funkce jako báze reprezentace	92
	Úlohy	98
	Literatura	98
7	Reducibilní a ireducibilní reprezentace	99
7.1	Ekvivalentní a reducibilní reprezentace	99
7.2	Charakter reprezentace	104
7.3	Některé důležitější věty pro ireducibilní reprezentace	105

7.4	Analýza reducibilní reprezentace	108
7.5	Charakter reprezentace Γ^{3N}	110
7.6	Označení ireducibilních reprezentací bodových grup symetrie	112
	Úlohy	113
	Literatura	113
8	Teorie grup a kvantová chemie	114
8.1	Schrödingerova rovnice	114
8.2*	Molekulová symetrie a teorie grup	115
8.3*	Vlnové funkce jako báze ireducibilní reprezentace	116
8.4*	Maticová reprezentace operátorů symetrie	117
8.5*	Příklady reprezentací s bází tvořenou vlnovými funkcemi	119
8.6*	Symetricky adaptované funkce	120
8.7*	Direktivní součin reprezentací grupy	125
8.8*	Maticové elementy a výběrová pravidla	127
8.8.1*	Maticové elementy a symetrie	127
8.8.2*	Výběrová pravidla pro přechody mezi dvěma různými energetickými stavy	130
8.9	Teorie grup a kvantová chemie: stručný souhrn nejdůležitějších výsledků	131
	Úlohy	133
	Literatura	134
9	Atomové a hybridní orbitály	135
9.1	Atomové orbitály a jejich symetrie	135
9.2	Hybridní orbitály	139
9.2.1	Hybridní orbitály pro vazby σ	139
9.2.2	Hybridní orbitály pro vazby π	142
9.3*	Matematický tvar hybridních orbitalů	144
	Úlohy	149
	Literatura	149
10	Molekulové orbitály a symetrie	150
10.1	Sekulární problém	150
10.2	Homonukleární dvouatomové molekuly	153
10.2.1	Molekulové orbitály molekuly vodíku	153
10.2.2	Korelační diagramy	156
10.3	<i>cis-</i> a <i>trans</i> -Butadien	157
10.3.1	Orbitální energie a symetrie molekulových orbitalů butadienu	157
10.3.2*	Konstrukce symetricky adaptovaných orbitalů butadienu pomocí projekčních operátorů	162
10.4	Naftalen	163
10.5	Diboran	166
10.6*	Molekula vody	168

10.7	Symetrie elektronových stavů a výběrová pravidla pro elektronové přechody	171
10.7.1	Symetrie elektronových stavů molekul	171
10.7.2	Výběrová pravidla pro elektronové přechody	174
10.8	Elektronová struktura a tvary jednoduchých víceatomových molekul	175
	Úlohy	178
	Literatura	178
11	Symetrie a elektronová struktura komplexů přechodných kovů	180
11.1	Komplexy přechodných kovů	180
11.2	Teorie krystalového pole	181
11.3	Jahnův–Tellerův teorém	184
11.4	Molekulové orbitaly oktaedrických komplexů přechodných kovů	187
11.4.1	Reprezentace Γ^{AO} pro komplexy	187
11.4.2	Komplexy s vazbami σ	188
11.4.3	Komplexy s vazbami π	190
	Úlohy	193
	Literatura	193
12	Teorie grup a molekulové vibrace	194
12.1	Normální vibrace a normální souřadnice	194
12.2	Typy vibračních přechodů	198
12.3	Symetrie normálních vibrací	199
12.3.1*	Normální souřadnice a symetrie	199
12.3.2	Určení symetrie normálních vibrací	201
12.4	Výběrová pravidla pro fundamentální vibrační přechody	204
12.4.1	Výběrová pravidla pro infračervená spektra	204
12.4.2*	Symetrie vlnových funkcí fundamentálních stavů	205
12.4.3	Výběrová pravidla pro Ramanova spektra	206
12.4.4	Vylučovací pravidlo	208
12.4.5	Příklady stanovení výběrových pravidel pro fundamentální vibrační přechody	209
12.5	Charakteristické frekvence a klasifikace normálních vibrací	210
12.6	Fermiho rezonance	216
12.7	Normální souřadnice pro lineární molekuly	216
12.8*	Souřadnice symetrie	217
12.9*	Molekuly s velkými amplitudami vibrací	218
12.9.1*	Molekuly s vnitřní rotací	218
12.9.2*	Inverzní vibrace amoniaku	219
12.9.3*	Permutačně inverzní grupy	221
	Úlohy	224
	Literatura	225

13	Orbitální symetrie v reakční kinetice	226
13.1	Úvodní poznámky	226
13.2	Korelační pravidla pro chemické reakce	227
13.2.1	Zachování momentů hybnosti v chemické reakci	227
13.2.2*	Wignerova–Witmerova pravidla	229
13.2.3*	Pravidlo o nekřížení	231
13.3	Zachování orbitální symetrie při chemických reakcích	232
13.3.1	Korelační diagramy. Princip zachování orbitální symetrie	233
13.3.2	Elektrocyclické reakce	234
13.3.3	Cykloadiční reakce	237
13.4	Hraniční orbitály a výběrová pravidla pro chemické reakce	240
13.4.1	Interakce hraničních orbitalů při chemických reakcích	240
13.4.2	Výběrová pravidla pro chemické reakce	242
13.4.3	Příklady použití teorie hraničních orbitalů	244
13.4.4*	Odvození výběrových pravidel pro chemické reakce	247
13.5	Orbitální symetrie v katalýze	251
	Úlohy	254
	Literatura	255
	Dodatky	256
	Dodatek 1 Tab. D.1.1 Korelace Schönfliesových a Hermannových–Mau-	
	ginových symbolů pro prvky symetrie	256
	Dodatek 2 Důkaz několika vět o reprezentacích grup	256
D.2.1	Souvislost mezi maticovou reprezentací operací symetrie, gene-	
	rovanou kartézskými vektory $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ a maticovou reprezentací	
	odvozenou na základě působení operací symetrie na souřadnice	
	libovolného bodu v téže bázi	256
D.2.2	Důkaz, že množina operátorů \hat{O}_R tvoří grupu homomorfní	
	s grupou $\mathcal{G} = \{\mathbf{R}\}$	257
D.2.3	Důkaz, že matice $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ operátorů symetrie \hat{O}_R tvoří reprezentaci	
	bodové grupy $\mathcal{G} = \{\mathbf{R}\}$	258
	Dodatek 3 Tabulky charakterů pro některé důležitější bodové grupy	259
	Řešení úloh	267
	Seznam použitých zkratk a symbolů	282
	Rejstřík	284