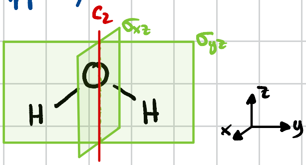
ÜS 4 – Symmetrie I

Sind alle Symmetrieelemente eines Moleküls bestimmt, so lässt sich die Punktgruppe bestimmen. Diese Operationen bilden eine mathematische Gruppe, wobei die Ordnung der Gruppe h, die Anzahl an Symmetrieelemente ist.



C_2 und $2\sigma_v \Rightarrow C_{2v}$

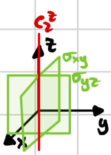
$G_{C_{2v}} = \{E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}\}$

$h = 4$

Mathematisch lassen sich Symmetrieoperation als Matrizen darstellen (lineare Algebra), denn Matrizen können genau diese Bewegungen im Raum beschreiben. Es lassen sich jedoch unendlich viele Matrizen für eine Symmetrieoperation aufstellen, da man auch unendlich viele Koordinatensysteme definieren kann. Die Spur einer Matrix (Summe der Diagonalelemente) hingegen ist koordinatentransformationsinvariant (bleibt in allen Koordinatensystemen gleich). Deswegen definieren wir den sog. Charakter χ einer Symmetrieoperation, als die Spur seiner Matrix.

$$C_2^z = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Wir betrachten jetzt allgemein die drei Koordinatenachsen x, y, z und wie sie unter den Symmetrieoperationen von C_{2v} transformieren. Es handelt sich um eindimensionale Funktionen, weswegen deren Matrix für C_{2v} eine 1x1 Matrix ist (ganz normales Skalar). In dem Fall ist schlicht der Vorfaktor mit dem die Symmetrieoperation die Funktion skaliert der Charakter χ.



x: $Ex = x$ $\quad C_2^z x = -x$ $\quad \sigma^{xz} x = x$ $\quad \sigma^{yz} x = -x$

y: $Ey = y$ $\quad C_2^z y = -y$ $\quad \sigma^{xz} y = -y$ $\quad \sigma^{yz} y = y$

z: $Ez = z$ $\quad C_2^z z = z$ $\quad \sigma^{xz} z = z$ $\quad \sigma^{yz} z = z$

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}
$\Gamma_{(z)}$	1	1	1	1
$\Gamma_{(x)}$	1	-1	1	-1
$\Gamma_{(y)}$	1	-1	-1	1

Nun betrachten wir die Funktionen x^2 und xy, welche ebenfalls eindimensional sind, da auch hier eine 1x1 Matrix ausreicht um sie zu beschreiben. (1d $\Leftrightarrow \chi = \pm 1$)

x^2: $Ex^2 = x^2$ $\quad C_2^z x^2 = x^2$ $\quad \sigma^{xz} x^2 = x^2$ $\quad \sigma^{yz} x^2 = x^2$

xy: $Exy = xy$ $\quad C_2^z xy = (-x)(-y) = xy$ $\quad \sigma^{xz} xy = -xy$ $\quad \sigma^{yz} xy = -xy$

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}
$\Gamma_{(x^2)}$	1	1	1	1
$\Gamma_{(xy)}$	1	1	-1	-1

Die Charaktere der Darstellung xy ergeben sich als direktes Produkt der Charaktere von x und y.

$$\Gamma_{(xy)} = \Gamma_{(x)} \otimes \Gamma_{(y)} = (1\ \ -1\ \ 1\ \ -1) \otimes (1\ \ -1\ \ -1\ \ 1) = (1\ \ 1\ \ -1\ \ -1)$$

Auch die Rotation R_z ist eine eindimensionale Funktion und beschreibt die Drehung um die z-Achse und ändert, dann ihr Vorzeichen, wenn die Drehrichtung unter der Symmetrieoperation umgekehrt wird.

R_z: $E R_z = R_z$ $\quad C_2^z R_z = R_z$ $\quad \sigma^{xz} R_z = -R_z$ $\quad \sigma^{yz} R_z = -R_z$

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}
$\Gamma_{(R_z)}$	1	1	-1	-1

Wählen wir jetzt eine zweidimensionale vektorielle Darstellung von x und y.

$\gamma = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$

E: $E\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ $\quad \chi_E = 2$

C_2^z: $C_2^z\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ $\quad \chi_{C_2^z} = -2$

σ^{xz}: $\sigma^{xz}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ $\quad \chi_{\sigma^{xz}} = 0$

σ^{yz}: $\sigma^{yz}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ $\quad \chi_{\sigma^{yz}} = 0$

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}
$\Gamma_{(R_z)}$	2	-2	0	0

Dies ist eine reduzierbare Darstellung, da sie sich als direkte Summe zweier Darstellungen, die wir vorher hergeleitet haben darstellen lässt.

$$\Gamma\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \Gamma_{(x)} \oplus \Gamma_{(y)}$$

In der Charaktertafel fassen wir nun alle irreduziblen Darstellungen zusammen (alle, die sich nicht durch andere darstellen lassen) zusammen.

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}	Koord.	Quadr.	Rot.
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	
A_2	1	1	-1	-1		xy	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x	xz	R_y
B_2	1	-1	-1	1	y	yz	R_x

Die irreduziblen Darstellungen werden über die Mulliken-Symbolik gekennzeichnet.

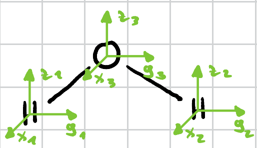
- Buchstaben A, B, E, T
  ↳ A (1d, symmetrisch unter C_n), B (1d, antisymmetrisch unter C_n), E (2d), T (3d)
- Indizes 1, 2   1 (symmetrisch unter σ_v / C_2), 2 (antisymmetrisch und σ_v / C_2)
- Striche ′, ″   ′ (symmetrisch unter σ_h), ″ (antisymmetrisch und σ_h)
- Parität g, u   g (gerade ⇒ symmetrisch unter i), u (antisymmetrisch und i)

Anwendungen der Gruppentheorie – Schwingungsspektroskopie

Die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls setzt sich aus translatorischen, rotatorischen und vibratorischen Beitrag zusammen. Ein Molekül mit N Atomen hat 3N Darstellungen bzw. Freiheitsgrade, wovon 3 translatorisch sind (x,y,z), 2 oder 3 rotatorisch (wenn linear nur 2) und der Rest vibratorisch.

$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{trans} \oplus \Gamma_{rot} \oplus \Gamma_{vib} \qquad N_{vib} = 3N-5 \text{ (linear)} \quad 3N-6 \text{ (n. linear)}$$

Um jetzt die Symmetrien der Schwingungen herzuleiten, wird jedem Atom im Molekül sein eigenes Koordinatensystem gegeben und betrachtet, wie jede Koordinatenrichtung jedes Atoms unter C_{2v} transformiert und daraus werden die Charaktere berechnet. Dabei müssen wir nur diejenigen Atome betrachten, die unter der Symmetrieoperation an Ort und Stelle bleiben.



$E \Rightarrow \chi_E = 9$ (alle Koordinaten bleiben gleich)

$C_2^z \Rightarrow \chi_{C_2^z} = -1$ (nur O: $x_3 \Rightarrow -x_3$ y_3, z_3 gleich)

$\sigma^{xy} \Rightarrow \chi_{\sigma^{xy}} = 3$

$\sigma^{xz} \Rightarrow \chi_{\sigma^{xz}} = 1$

Diese Darstellung muss jetzt mit der Reduktionsformel in ihre irreduziblen Darstellungen zerlegt werden.

C_{2v}	E	C_2^z	σ^{xz}	σ^{yz}	Koord.	Quadr.	Rot.
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	
A_2	1	1	-1	-1		xy	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x	xz	R_y
B_2	1	-1	-1	1	y	yz	R_x
Γ_g	9	-1	1	3			

$$\Gamma_{red} = \sum_k c_k^{red}\, \Gamma^{I(k)} \qquad c_k^{red} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{O}} \chi^{red}(\hat{O}) \times \chi^k(\hat{O})$$

$$c_{A_1} = \frac{1}{4}\left(1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 3\right) = 3$$

$$c_{A_2} = \frac{1}{4}\left(1 \cdot 9 + 1 \cdot (-1) + (-1) \cdot 1 + (-1) \cdot 3\right) = 1$$

$$c_{B_1} = \frac{1}{4}\left(1 \cdot 9 + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 3\right) = 2$$

$$c_{B_2} = \frac{1}{4}\left(1 \cdot 9 + (-1) \cdot (-1) + (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 3\right) = 3$$

$$\Gamma_g = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$$

Von diesen neun irreduziblen Darstellungen sind translatorische und vibratorische Beiträge abzuziehen (ablesbar aus der Charaktertafel).

$$\Gamma_{trans} = \Gamma_x \oplus \Gamma_y \oplus \Gamma_z = B_1 \oplus B_2 \oplus A_1$$

$$\Gamma_{rot} = \Gamma_{R_x} \oplus \Gamma_{R_y} \oplus \Gamma_{R_z} = B_2 \oplus B_1 \oplus A_2$$

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_g \ominus \Gamma_{trans} \ominus \Gamma_{rot} = 2A_1 \oplus B_2$$

Anhand der Symmetrie der Schwingung lässt sich sagen, ob sie IR oder Ramanaktiv ist

- IR: Enthält x, y oder z
- Raman: Enthält quadrat. Fkt.