PC III 30.04.

Charaktertafel

Bsp.: SO_2

→ Matrixdarstellung beschreibt SO, $\Gamma^{(3)}$

Charakter χ einer SO: Summe der Diagonalelemente d. Matrix

	$D(E)$	$D(C_2)$	$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v')$
χ	3	-1	-3	1

$$\Gamma^{(3)} = 2\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(1)'}$$

$\Gamma^{(1)}$	χ	1	-1	-1	1
		1	-1	-1	1
$\Gamma^{(1)'}$	χ	1	1	-1	-1
		3	-1	-3	1

⇒ Charaktere beschreiben Symmetrieeigenschaften

Basis: p_S, p_1, p_2

→ zwei verschiedene irreduzible Darstellungen: $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(1)'}$

$\Gamma^{(1)'} \longrightarrow A$ $D(C_2) = 1$

$\Gamma^{(1)} \longrightarrow B$ $D(C_2) = -1$

mehrere Möglichkeiten: $A_1, A_2, \ldots$

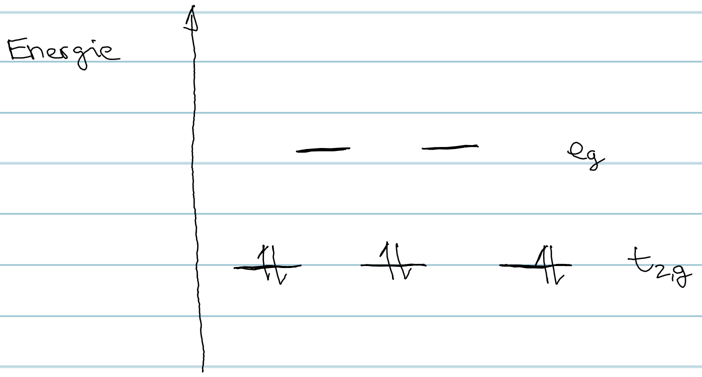
A, B : eindimensional

E : 2-dimensional, Entartung: 2

T : 3-dimensional, Entartung: 3

aber: zugehörige Orbitale : a, b, a_1, a_2, e, t
(kleine Buchstaben)

Bsp. : d-Orbitale eines Übergangsmetalles, oktaedr. Komplex
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$



Index g:
Inversionszentrum
vorhanden

Charaktertafel

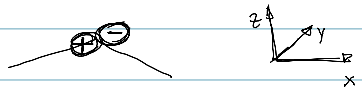
SO

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	h=4
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	

irreduzible Darstellung
= Symmetrierassen

Ordnung h : Summe aller SO
Klasse : Operationen des selben Typs
C_{2v} : 4 Klassen

Bsp. 1 : H_2O O_{2p_y}



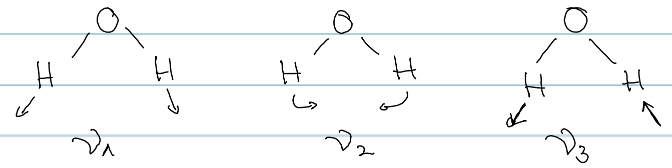
$D(C_2) \rightarrow B_1$ oder B_2 (weil $C_2 = -1$)
$D(\sigma_v') \rightarrow B_2$ (weil keine Änderung durch SO, $\sigma_v' = 1$)

Bsp. 2 : oktaedr. Komplex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Punktgr. = ? aus Schema : Punktgr. O_h

2.3 Symmetrie in der Spektroskopie

Symmetrie von Schwingungen

z.B. H_2O → nicht linear $3N-6=3$ voneinander unabhängige Schwingungen (Normalschwingungen)



Charaktertafel

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	
B_1	1	−1	1	−1	x
B_2	1	−1	−1	1	y

ν_1: $E \to 1$ $C_2 \to 1$ $\sigma_v \to 1$ $\sigma_v' \to 1$
$\Rightarrow A_1$

ν_2: $E \to 1$ $C_2 \to 1$ $\sigma_v \to 1$ $\sigma_v' \to 1$
$\Rightarrow A_1$

ν_3: $E \to 1$ $C_2 \to -1$ $\sigma_v \to 1$ $\sigma_v' \to -1$
$\Rightarrow B_1$

IR-Aktivität

$$\text{Int} \sim |R|^2 \quad \text{mit} \quad R = \int \psi^{*'} \vec{\mu} \, \psi'' \, d\tau \neq 0$$

1-dim. $$R_x = -e \int \underset{\downarrow\; B_1}{\psi_1^*} \; \underset{\downarrow\; B_1}{x} \; \underset{\downarrow\; A_1}{\psi_0} \, dx \neq 0$$

$$\underbrace{B_1 \cdot B_1}_{A_1} \cdot A_1 = A_1 \neq 0$$

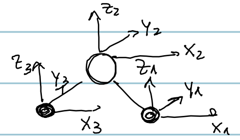
$$R_z = -e\int \underset{\substack{\downarrow\\ A_1}}{\psi_1^*} \; \underset{\substack{\downarrow\\ A_1}}{z} \; \underset{\substack{\downarrow\\ A_1}}{\psi_0} \, dz \neq 0$$

$$A_1 \cdot A_1 \cdot A_1 \neq 0$$

⇒ alle Schwingungen von H_2O sind IR-aktiv

Matrixdarstellung von Schwingungen

z.B. H_2O



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x
Γ^{3N}	9	−1	3	1	

$$D(E): \begin{pmatrix} x_1\\ y_1\\ z_1\\ x_2\\ y_2\\ z_2\\ x_3\\ y_3\\ z_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1&0&0&0&0&0&0&0&0\\ 0&1&0&0&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&1&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&1&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&1&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&0&1&0&0\\ 0&0&0&0&0&0&0&1&0\\ 0&0&0&0&0&0&0&0&1 \end{pmatrix}$$

$$D(C_2) \begin{pmatrix} x_1\\ y_1\\ z_1\\ x_2\\ y_2\\ z_2\\ x_3\\ y_3\\ z_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0&0&0&0&0&0&-1&0&0\\ 0&0&0&0&0&0&0&-1&0\\ 0&0&0&0&0&0&0&0&1\\ 0&0&0&-1&0&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&-1&0&0&0&0\\ 0&0&0&0&0&1&0&0&0\\ -1&0&0&0&0&0&0&0&0\\ 0&-1&0&0&0&0&0&0&0\\ 0&0&1&0&0&0&0&0&0 \end{pmatrix}$$

Aus welchen $\Gamma^{irred.}$ ist Γ^{3N} aufgebaut ?

1.) probieren

2) systematisch

Reduktionsformel

$$a = \frac{1}{h} \sum_R C(R)\, \chi(R)\, \chi^{irred.}(R)$$

$$a\,\Gamma^{(A_1)} = \frac{1}{4}\left[1 \cdot 1 \cdot 9 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1\right]$$

$$= 3$$

$$a\,\Gamma^{(A_2)} = 1$$

$$a\,\Gamma^{(B_1)} = 3$$

$$a\,\Gamma^{(B_2)} = 2$$

$$\rightarrow \Gamma^{3N} = 3\Gamma^{A_1} \oplus \Gamma^{A_2} \oplus 3\Gamma^{B_1} \oplus 2\Gamma^{B_2}$$

$$\Gamma^{Vib} = \Gamma^{3N} - \underbrace{\Gamma^{trans} - \Gamma^{rot}}_{\text{aus Charaktertafel}}$$

$$\Gamma^{trans} = \Gamma^{A_1} \oplus \Gamma^{B_1} \oplus \Gamma^{B_2}$$

$$\Gamma^{rot} = \Gamma^{A_2} \oplus \Gamma^{B_1} \oplus \Gamma^{B_2}$$

$$\Rightarrow \Gamma^{Vib} = 2\Gamma^{A_1} \oplus \Gamma^{B_1}$$