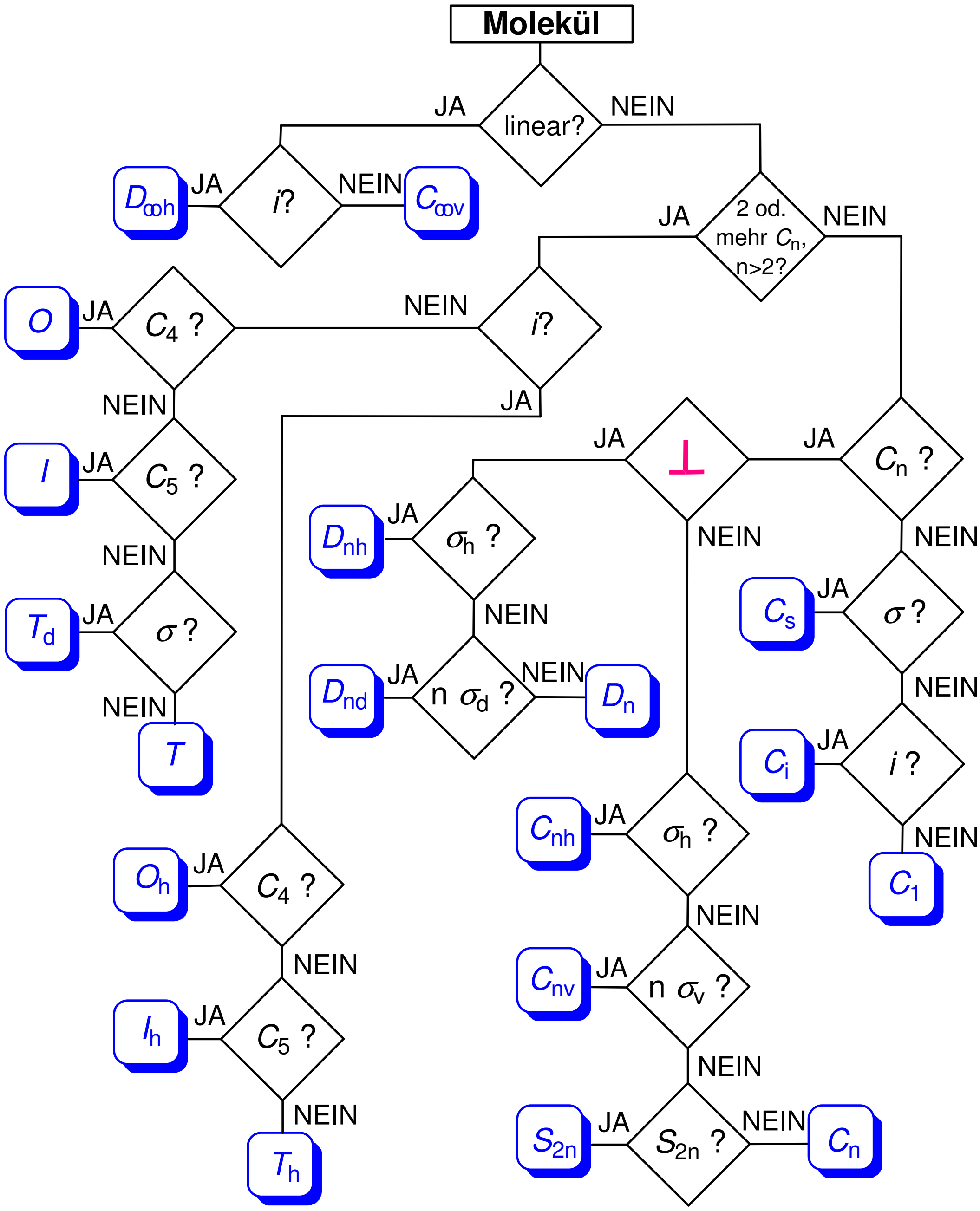
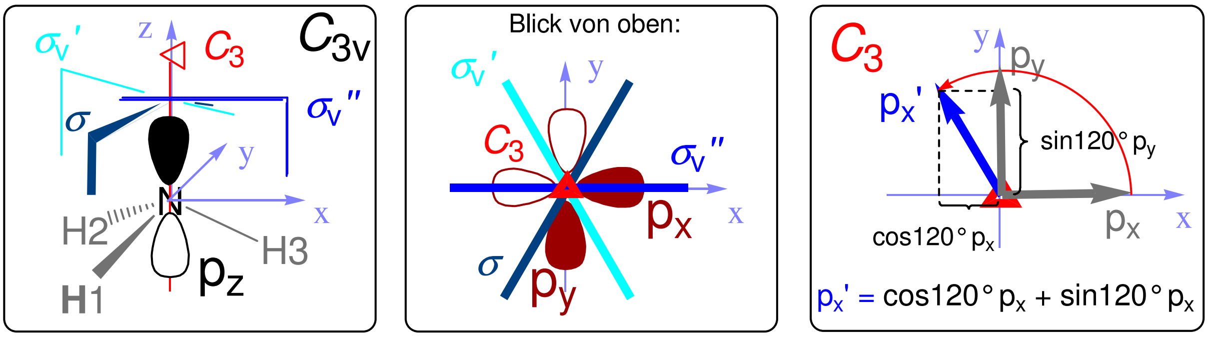
Flussdiagramm zur Bestimmung der Punktgruppe



Legende:
i - Inversionszentrum
C_2 - zweizählige Drehachse
C_n - n-zählige Drehachse
σ_h - horizontale (zur Hauptachse senkrechte) Spiegelebene
σ_v - vertikale (zur Hauptachse paralelle) Spiegelebene
σ_d - diedrische (diagonale) Spiegelebene
S_n - Drehspiegelachse

$\perp$
Man suche C_n mit größtem n. Gibt es C_2 senkrecht dazu?

Die p(N)-Orbitale in NH_3



Alle Symmetrieoperationen liefert bei Anwendung auf p_z genau dieses Orbital. Die Transformationsmatrizen entsprechen also [1], der Charakter ist jeweils 1. Das $2p_z$ Orbital am N in NH_3 gehört damit zur Darstellung A_1.

Folgende 2x2-Transformationsmatrizen beschreiben, wie sowohl $2p_x$ als auch $2p_y$ durch die Symmetrieoperationen in eine Kombination von $2p_x$ und $2p_y$ transformiert werden:

C_3 $$\begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos 120° & \sin 120° \\ -\sin 120° & \cos 120° \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix}$$

C_3^2 $$\begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos 240° & \sin 240° \\ -\sin 240° & \cos 240° \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix}$$

E $$\begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix}$$

σ_v'' $$\begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix}$$

σ_v $$\begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & +\frac{\sqrt{3}}{2} \\ +\frac{\sqrt{3}}{2} & +\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix}$$

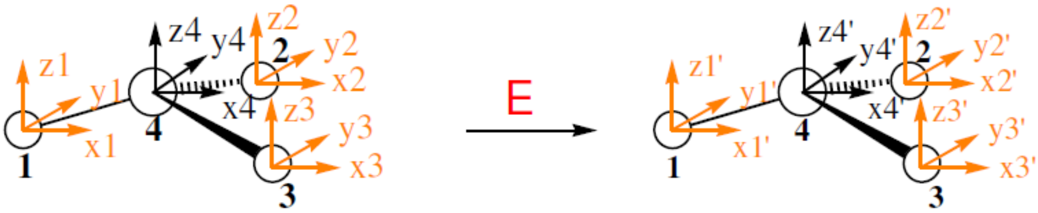
σ_v' $$\begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & +\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{bmatrix}$$

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
$\chi =$	2	-1	-1	0	0	0

Die Orbitale p_x und p_y transformieren also gemeinsam gemäß E.

Für die Charakter reichen die Diagonalelemente der Transformationsmatrizen aus. Der Charakter einer Symmetrieoperation S kann daher berechnet werden, indem man S auf jedes Orbital ϕ_i wirken lässt und dann das Ergebnis $S\,\phi_i$ auf ϕ_i projeziert, also $\int 2\phi_i * S\phi_i d\tau$ berechnet und diese Terme aufsummiert:

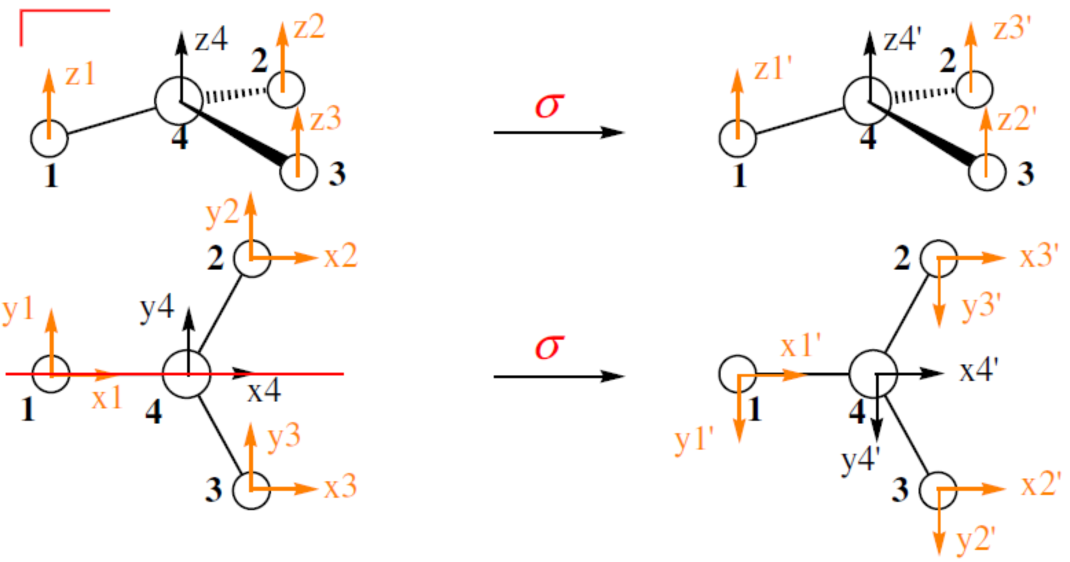
$$\chi(S) = \sum_i \int 2\phi_i * S\phi_i d\tau$$



Transformationsmatrix

	x1	y1	z1	x2	y2	z2	x3	y3	z3	x4	y4	z4
x1'	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y1'	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z1'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x2'	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
y2'	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
z2'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
x3'	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
y3'	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
z3'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
x4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
y4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
z4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

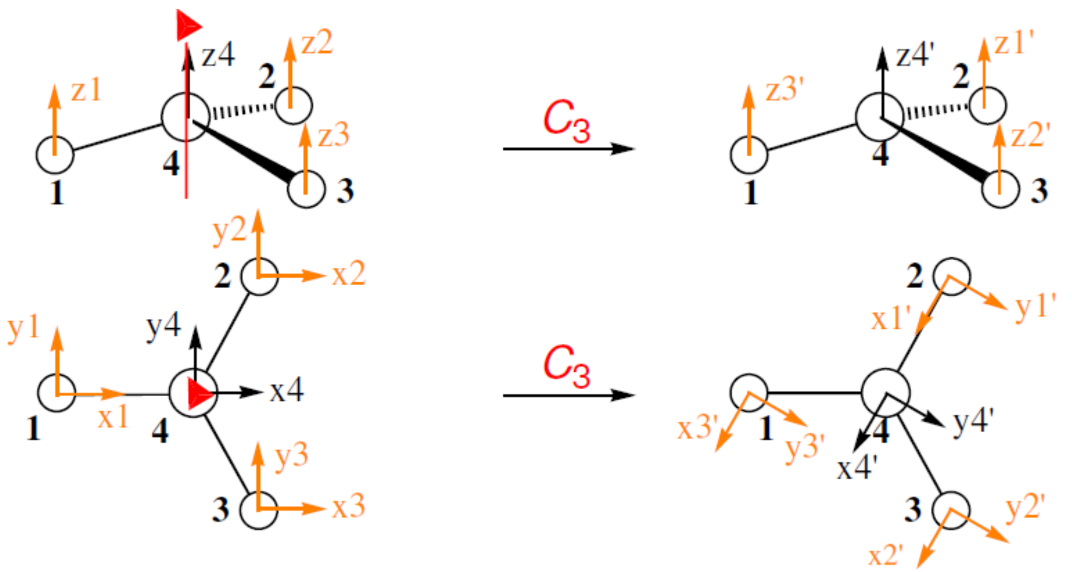
$\chi = 12$



Transformationsmatrix

	x1	y1	z1	x2	y2	z2	x3	y3	z3	x4	y4	z4
x1'	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y1'	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z1'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x2'	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
y2'	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0
z2'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
x3'	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
y3'	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0
z3'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
x4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
y4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
z4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

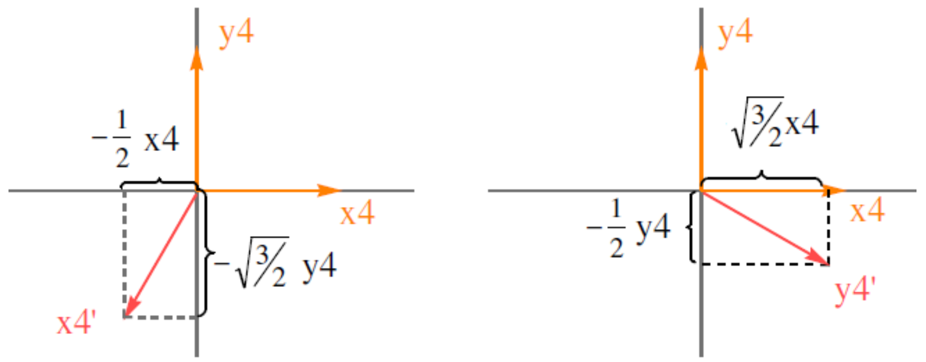
$\chi = 2$



Transformationsmatrix

	x1	y1	z1	x2	y2	z2	x3	y3	z3	x4	y4	z4
x1'	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{3/2}$	0	0	0	0	0	0	0
y1'	0	0	0	$\sqrt{3/2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
z1'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
x2'	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{3/2}$	0	0	0	0
y2'	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{3/2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0
z2'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
x3'	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{3/2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y3'	$\sqrt{3/2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z3'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{3/2}$	0
y4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{3/2}$	$-\frac{1}{2}$	0
z4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

$\chi = 0$



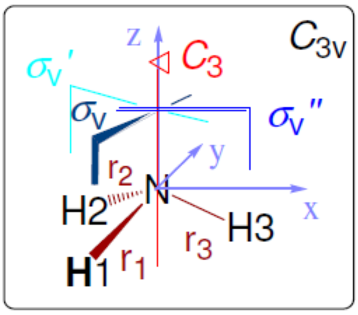
$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\sqrt{3/2} \\ \sqrt{3/2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x4 \\ y4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x4' \\ y4' \end{bmatrix}$$

Valenzschwingungsnormalmoden von NH_3

Überführen der 3 N-H Streckungen in symmetrie-adaptierte Linearkombinationen:

Charaktertafel:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	–1
E	2	–1	0



- Projektionsoperator P_{A1} auf d(N-H1) = r_1 anwenden:

$$P_{A1}\; r_1 = \overset{E}{1}\, r_1 + \overset{C_3}{1}\, r_3 + \overset{C_3^2}{1}\, r_2 + \overset{\sigma_v}{1}\, r_1 + \overset{\sigma_v'}{1}\, r_3 + \overset{\sigma_v''}{1}\, r_2 \;=\; 2\,(\mathbf{r_1} + \mathbf{r_2} + \mathbf{r_3}) = \boldsymbol{\nu}^{A1}$$

→ (nicht normierte) Mode mit A_1 Symmetrie, die sich auch ergibt, wenn P_{A1} auf r_2 oder r_3 angewendet wird. Es gibt also nur ein einzige ν^{A1}.

- Für die E-SALCs Diagonalelemente der Transformationsmatrizen verwenden:

$$\begin{array}{lcccccc}
 & E & C_3 & C_3^2 & \sigma_v & \sigma_v' & \sigma_v'' \\
\hline
 & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1/2 & 3/2 \\ -1/2 & -1/2 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1/2 & -3/2 \\ 1/2 & -1/2 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1/2 & -3/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -1/2 & 3/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \\
\chi = & 2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0
\end{array}$$

Zunächst P_E^{11}(verwendet die 11-Elemente) auf die verschiedenen r anwenden:

$P_E^{11}\; r_1 = 1\, r_1 - 1/2\, r_3 - 1/2\, r_2 + 1\, r_1 - 1/2\, r_3 + - 1/2\, r_2 = \mathbf{2\, r_1 - r_2 - r_3} = \boldsymbol{\nu_2}^{E}$

$P_E^{11}\; r_2 = 1\, r_2 - 1/2\, r_1 - 1/2\, r_3 + 1\, r_3 - 1/2\, r_2 + - 1/2\, r_1 = - r_1 + ½\, r_2 + ½\, r_3 = -½\nu_2^E$

$P_E^{11}\; r_3 = 1\, r_3 - 1/2\, r_2 - 1/2\, r_1 + 1\, r_2 - 1/2\, r_1 + - 1/2\, r_3 = - r_1 + ½\, r_2 + ½\, r_3 = -½\nu_2^E$

→ jeweils die gleiche SALC (bis auf einen Faktor, der bei Normierung hinfällig wird).

Dann P_E^{22} (mit den 22-Elementen) analog verwenden:

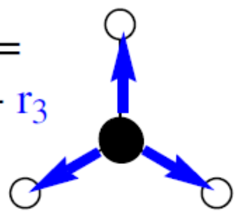
$P_E^{22}\; r_1 = 1\, r_1 - 1/2\, r_3 - 1/2\, r_2 - 1\, r_1 + 1/2\, r_3 + + 1/2\, r_2 = 0$

$P_E^{22}\; r_2 = 1\, r_2 - 1/2\, r_1 - 1/2\, r_3 - 1\, r_3 + 1/2\, r_2 + + 1/2\, r_1 = 3/2\; (\mathbf{r_2 - r_3}) = \boldsymbol{\nu_3}^{E}$

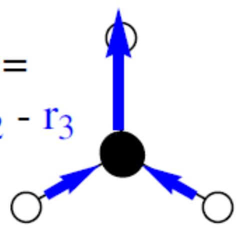
$P_E^{22}\; r_3 = 1\, r_3 - 1/2\, r_2 - 1/2\, r_1 - 1\, r_2 + 1/2\, r_1 + + 1/2\, r_3 = - 3/2\; r_2 + 3/2\, r_3 = - \nu_3^E$

Die 2. und 3. Lösung sind wieder (bis auf einen irrelevanten Fakor -1) identisch.
Im ersten Fall erhält man keine Funktion: man kann ν_3^E nicht durch Anwendung auf r_1 herausprojezieren, da r_1 gar nicht enthalten ist.

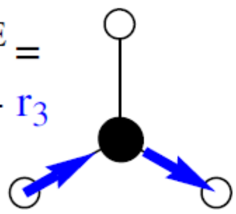
$\nu_1^{A1} =$
$r_1 + r_2 + r_3$



$\nu_2^{E} =$
$2r_1 - r_2 - r_3$

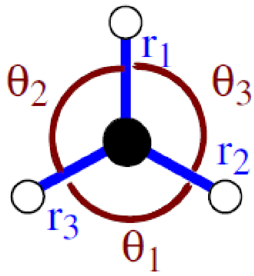


$\nu_3^{E} =$
$r_2 - r_3$

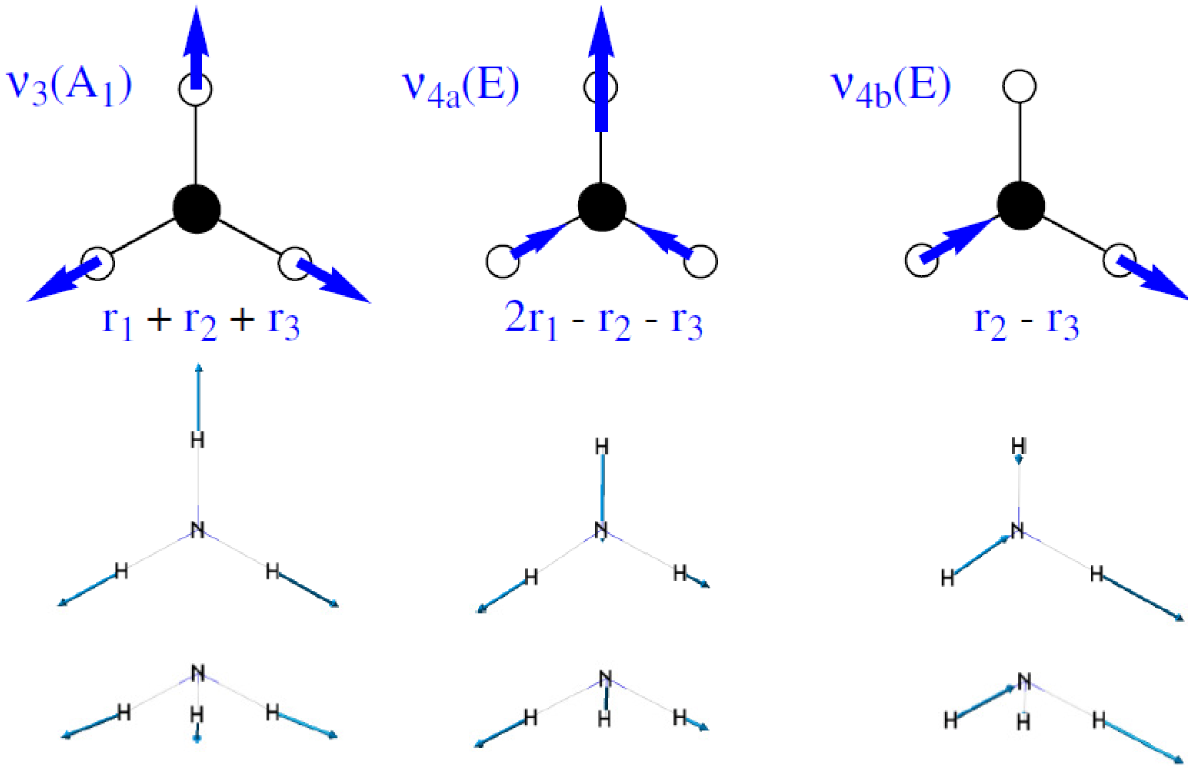


Normalmoden für pyramidale AB_3

C_{3v}



Streckschwingungen



Deformationschwingungen