

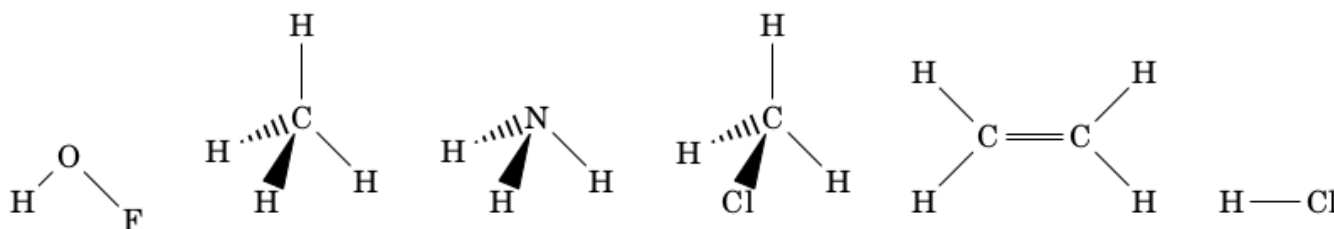
Øving 7

1)

a) Hva er en symmetrioperasjon?

En symmetrioperasjon er en operasjon som utføres på et molekyl(eller objekt), og som fører det over i en identisk situasjon.

b) Bestem punktgruppen til følgende molekyler:



(Hint: for å bestemme punktgruppen trenger man ikke bestemme alle symmetrioperasjonene—se Figur 11A.7, s. 450 i læreboken.)

HOF: E. Ikke lineært. Har ingen rotasjonsakser med $n > 2$, og har ett speilplan i papiplanet. $\Rightarrow C_s$

CH₄: E. Ikke lineært. Har 4 rotasjonsakser med $n=3$, har ikke inversjonssenter. $\Rightarrow T_d$

NH₃: Har blitt gjort i timen, så vet at gruppen er C_{3v}

CH₃Cl: E. Er ikke lineært. Det har en rotasjonsakse med $n=3$. Det har ikke 3 C_2 akser vinkelrett på C_3 -aksen. Har 3 speilplan. $\Rightarrow C_{3v}$

C₂H₄: E. Er ikke lineært. Det har 3 rotasjonsakser med $n=2$. Det har 2 rotasjonsakser med $n=2$ vinkelrett på hovedrotasjonsaksen (uansett hvilken hovedakse som velges). Det har et speilplan vinkelrett på hovedaksen (uansett hvilken hovedakse som velges). $\Rightarrow D_{2h}$

HCl: E. Er lineært molekyl. Har ikke et inversjonssenter. $\Rightarrow C_{\infty v}$

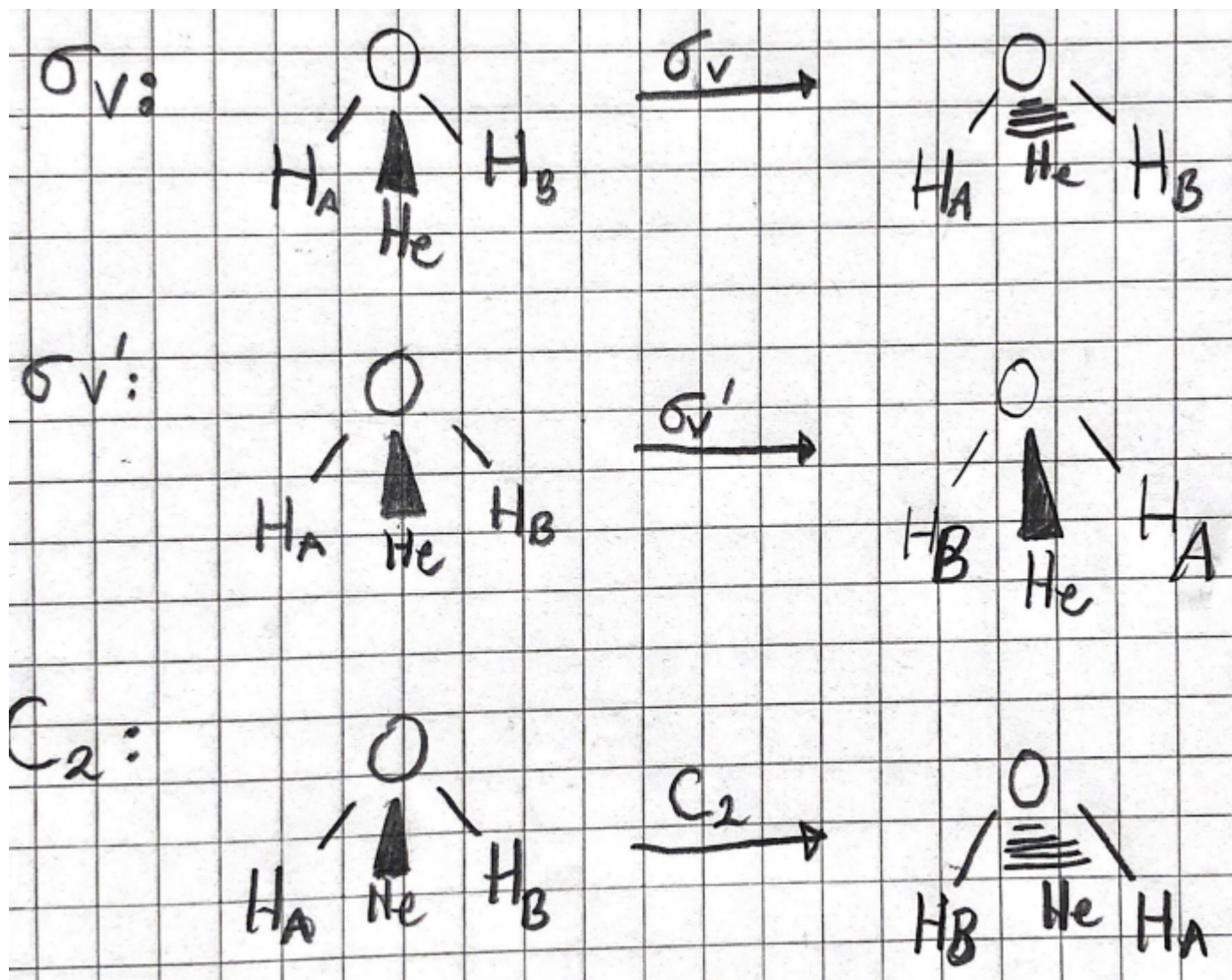
c) Anta at vi har et vannmolekyl i yz -planet, der C_2 -aksen definerer z -aksen og vi kaller de to vertikale speilplan for $\sigma_v = \sigma_{yz}$ og $\sigma'_v = \sigma_{xz}$. Vi ønsker å utlede deler av gruppemultiplikasjonstabellen til vannets punktgruppe, C_{2v} . Sett merkelapper på hydrogenatomene, og plasser et He-atom et stykke ut på x -aksen, for å vise at $\sigma_v \sigma'_v = C_2$ og $C_2 \sigma_v = \sigma'_v$.

Sier at positiv x -retning er ut av papiplanet. Setter He-atomet "hos leseren" med en tenkt binding. Bruker merkelappene A og B på hydrogenatomene. Utfører så σ_v og σ'_v på molekylet. Deretter utføres C_2 til sammenlikning.

Observerer at σ_v speiler det tenkte Heliumatomet 180 grader. σ'_v Speiler hydrogenatomene så de bytter plass.

Hvis disse gjøres etter hverandre, vil heliumet snus, og hydrogenene bytte plass. Det er det samme som C_2 . Altså vil $\sigma_v \sigma'_v = C_2$

Hvis C_2 gjøres først og deretter σ_v , vil H_A og H_B , bytte plass, og Heliumatomet snus bakover. Ved å utføre σ_v etterpå vil heliumatomet flytte seg fremover. Samlet bytter hydrogenatomene plass. Altså vil $C_2 \sigma_v = \sigma'_v$



d) Hvilket krav må et samling av matriser $\{D(A), D(B), D(C), \dots\}$ tilfredstille for å kalles en matriserepresentasjon av gruppen $\{A, B, C, \dots\}$?

Hvis A, B og C er symmetrioperasjoner i gruppen, og en av symmetrioperasjonene kan uttrykkes som en kombinasjon av de andre, f.eks: $AB = C$, må dette også stemme for matrisene, altså $D(A)D(B) = D(C)$.

Et praktisk eksempel er gruppene fra c)

For at en matriserepresentasjon skal gjelde, må $D(\sigma_v)D(\sigma'_v) = D(C_2)$

e) Gi en forklaring på hva som skiller en redusibel fra en irreduibel representasjon av en punktgruppe. Hvilke bokstaver brukes til å angi henholdsvis en-, to-, og tre-dimensjonale irreducible representasjoner?

En redusibel representasjon kan skrives på blokkdiagonal form, og dermed reduseres til flere mindre irreducible representasjoner. En irreduibel representasjon kan ikke reduseres ytterligere.

A og B brukes på en dimensjonale irreducible representasjoner, E brukes på todimensjonale og T brukes på tredimensjonale.

2) Atomorbitalene i et molekyl gir opphav til matriserepresentasjoner av molekylets punktgruppe. For eksempel, ved å se på effekten av symmetrioperasjoner på hydrogenatomenes $1s$ -orbitaler i H_2O , $1s_A$ og $1s_B$, finner vi

$$C_2 \begin{pmatrix} 1s_A \\ 1s_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1s_B \\ 1s_A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_A \\ 1s_B \end{pmatrix} = D(C_2) \begin{pmatrix} 1s_A \\ 1s_B \end{pmatrix}$$

a) Finn matriserepresentasjonen $\{D(E), D(C_2), D(\sigma_v), D(\sigma'_v)\}$ som $1s_A$ og $1s_B$ gir opphav til. Bekreft at $\sigma_v\sigma'_v = C_2$ og $C_2\sigma_v = \sigma'_v$ er oppfylt av representasjonen:

$$D(\sigma_v)D(\sigma'_v) = D(C_2), \quad D(C_2)D(\sigma_v) = D(\sigma'_v).$$

Matriserepresentasjonene er:

$$\begin{aligned} D(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ D(C_2) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ D(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ D(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Videre er:

$$\begin{aligned} D(\sigma_v)D(\sigma'_v) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = D(C_2) \\ D(C_2)D(\sigma_v) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = D(C_2) \end{aligned}$$

b) Bestem karakterene $\{\chi(E), \chi(C_2), \chi(\sigma_v), \chi(\sigma'_v)\}$ til representasjonen. Bruk karaktertabellen for C_{2v} til å avgjøre hvilke irreducible representasjoner av gruppen $\{1s_A, 1s_B\}$ utspenner.

Karakterene er summen av diagonalelementene i matrisene. Da blir karakterene $\{2, 0, 2, 0\}$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1
Γ	2	0	2	0

Kan se fra tabellen at $\{1s_A, 1s_B\}$ spenner $A_1 \oplus B_1$

c) $1s$ -orbitalene i H_2O kan kombineres til å gi symmetriadapterte lineærkombinasjoner. Vi definerer følgende:

$$\psi_1 = 1s_A + 1s_B, \quad \psi_2 = 1s_A - 1s_B$$

Finn hvilken irreduibel representasjon ψ_1 utspenner samt hvilken representasjon ψ_2 utspenner. Er dette i samsvar med resultatet fra b)?

For ψ_1 : $\chi(E) = 1, \chi(C_2) = 1, \chi(\sigma_v) = 1, \chi(\sigma'_v) = 1$

$$\Gamma = A_1$$

For ψ_2 : $\chi(E) = 1, \chi(C_2) = -1, \chi(\sigma_v) = 1, \chi(\sigma'_v) = -1$

$$\Gamma = B_1$$

Dette stemmer med b). $1s_A$ og $1s_B$ er bølgefunksjoner som kan lineærkommineres. I b) fant vi ut at lineærkombinasjonene skal spenne A_1 og B_1 hvilket både ψ_1 og ψ_2 gjør.

d) Finn matriserepresentasjonen $\{D(E), D(C_3^+), D(C_3^-), D(\sigma_v), D(\sigma'_v), D(\sigma''_v)\}$ utspent av $1s$ -orbitalene i NH_3 , $\{1s_A, 1s_B, 1s_C\}$. Hvilke irreducible representasjoner består denne representasjonen av?

E operasjonen gjør ingenting, matrisen blir da:

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

C_3^+ roterer orbitalene mot klokka, det gir matrisen:

$$D(C_3^+) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

C_3^- roterer orbitalene med klokka, det gir matrisen:

$$D(C_3^-) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Lar σ_v være speilplanet gjennom "hydrogen A":

$$D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Lar σ'_v være speilplanet gjennom "hydrogen B":

$$D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Lar σ''_v være speilplanet gjennom "hydrogen C":

$$D(\sigma''_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Rotasjons og speilsymmetrioperasjonene er av lik art, og får samme karakter.

$$\Gamma = \{\chi(E), \chi(2C_3), \chi(3\sigma)\} = \{3, 0, 1\}$$

Fra 1 b) vet vi at NH_3 har C_{3v} -symmetri. Henter da karaktertabellen:

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

Ser fra tabellen at $\{1s_A, 1s_B, 1s_C\}$ spenner ut $A_1 \oplus E$