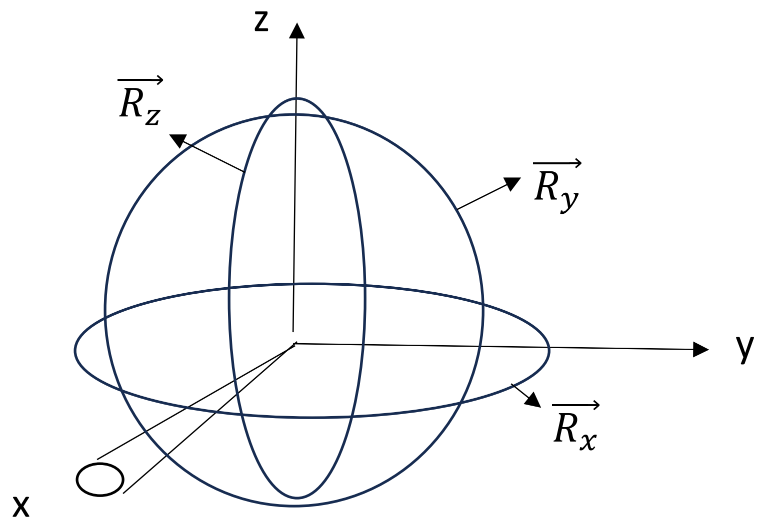
MÉS APUNTS SOBRE TEORIA DE GRUPS DE SIMETRIA:

Definició de caràcter: (χ)=$\sum_{i=1}^{n} a_{ii}$ és a dir suma de valors pròpis de les matrius B_i o Γ_{3N}



3 eixos, sabent que la χ d'un bloc:

$B_1, B_2, \dots, B_n$ → respecte al 1er eix de simetria

$B'_1, B'_2, \dots, B'_n$ → respecte al 2on eix de simetria

$B''_1, B''_2, \dots, B''_n$ → respecte al 3er eix de simetria

on també pot ser que els eixos estiguin acoblats

Γ_{3N} és la representació global de la molècula suma de les representacions irreduïbles de translació, rotació i vibració respectivament no mesclades (sempre aplicat a un àtom).

3N= 3trans+ e rot+ 3N-6 vibració.

Tot sota la operació d'un element de simetria: per exemple, el grup C_{2v} (al que correspòn la molècula SO_2) se li atribueixen els següents elements: $C_{2z}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ a més del fixe "E" o element identitat.

Cal saber que χ per un àtom se multiplica pel nº àtoms que no es desplaçen i així obtenir Γ_{3N}.

El caràcter de cada Bloc és χ (el contingut del qual és una $\sum$ de caràcters de representacions irreduïbles) provinents de l'aplicació de bases de representació a un àtom. χ= suma de diagonals o vectors propis del Bloc irreduïble.

Exemple de bases de representació: $\overrightarrow{R_x}, \overrightarrow{T_y}$ ...

Operar elements de simetria entre elles dóna com a resultat altres operacions de simetria que pertanyen al mateix "grup"!!.

Quan a "g", g= $\sum_R [\chi_i(R)]^2$ diré que s'eleva al quadrat per a eliminar el signe negatiu; les bases de representació $\overrightarrow{R_x}, \overrightarrow{T_y}$ ... de les que obtenim matrius de transformació per a cada operació de simetria sobre 1 àtom, poden actuar monodimensionalment i bidimensionalment.

De qualsevol carácter χ_i , "i" és la base de representació.

Tornant a "g", cada base de representació "singular"(no bidimensional) tenen com a màxim $[\chi_i(R)]^2$= 1. En canvi, si per exemple "i"= $\overrightarrow{T_x}, \overrightarrow{T_y}$ (bidimensional) podem trobar-nos amb $[\chi_i(R)]^2$=2.

Talment com en espais vectorials, tenim la propietat de la ortogonalitat: $\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0 \quad si\ i \neq j$

També pot ser que en g= $[\chi_i(R)]^2$, el quadrat impliqui la combinació de 2 elements de simetria, lo que faria que la suma dels caràcters de les representacions irreduïbles de "i" aplicades a 1 àtom no dóni mai zero; però atenció! sabent que només podem combinar 2 vegades el mateix R...

La fórmula, en el cas de C_{2v}:

g= $[\chi_{\overrightarrow{T_x}}(E)]^2 + [\chi_{\overrightarrow{T_x}}(C_{2z})]^2 + [\chi_{\overrightarrow{T_x}}(\sigma_{xz})]^2 + [\chi_{\overrightarrow{T_x}}(\sigma_{yz})]^2$

g= nº elements del grup puntual multiplicats cada un per el seu caràcter en canvi, en la molécula NH_3, que pertany al grup C_{3v}, tenim els següents elements de simetria: E, $C_3^1, C_3^2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$.

aleshores, “i”, valorat només en translació són: $\overrightarrow{T_z}, \overrightarrow{T_x + T_y}$ on $\overrightarrow{T_z}$ és monodimensional i la combinació “$\overrightarrow{T_x + T_y}$” és bidimensional.

g= $[\chi_{\overrightarrow{T_x+T_y}}(E)]^2 + [\chi_{\overrightarrow{T_x+T_y}}(C_3^1)]^2 + [\chi_{\overrightarrow{T_x+T_y}}(C_3^2)]^2 + [\chi_{\overrightarrow{T_x+T_y}}(\sigma_1)]^2 + [\chi_{\overrightarrow{T_x+T_y}}(\sigma_2)]^2 + [\chi_{\overrightarrow{T_x+T_y}}(\sigma_3)]^2$

g= $\sum_R [\chi_{\overrightarrow{T_z}}(R)]^2$

on R≡ elements de simetria aplicats.

g= $\sum_R [\chi_{\overrightarrow{R_z}}(R)]^2$

g= $\sum_R [\chi_{\overrightarrow{R_x+R_y}}(R)]^2$

a més dels 3N-6 modus vibracionals

vegeu també que les rotacions $\overrightarrow{R_x}\ i\ \overrightarrow{R_y}$ van lligades també; aleshores també són bidimensionals.