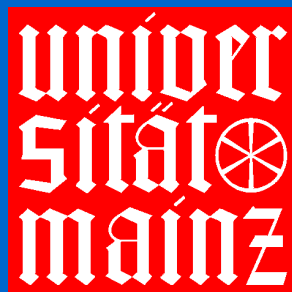


Gruppentheorie mit Anwendungen in Chemie und Molekülphysik

Philipp Gütlich



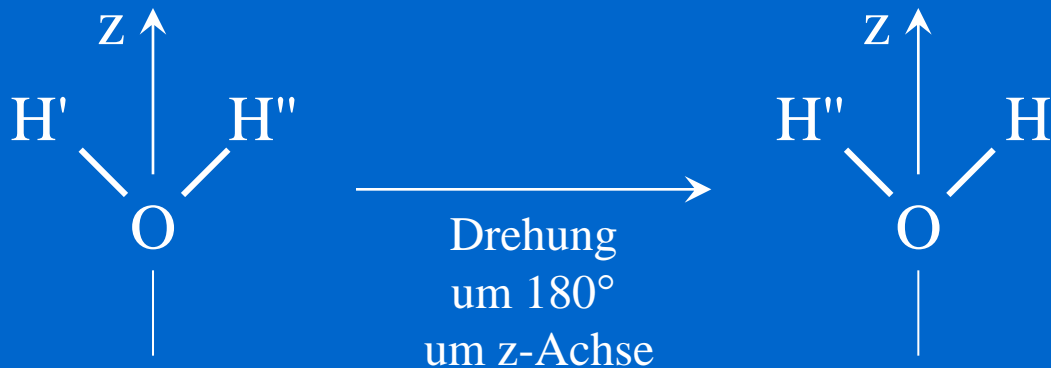
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Universität Mainz

Allgemeine Bemerkungen

„Gruppentheorie in Chemie und Molekülphysik“

- a) Symmetrie von Molekülen (isoliert);
- b) Anwendung gruppentheoretischer Hilfsmittel bei quantenchemischen Rechnungen und Interpretation von UV- und Schwingungsspektren

„Symmetrie“: Ein Molekül besitzt Symmetrie, wenn es mindestens zwei nichtunterscheidbare Orientierungen im Raum gibt. Beispiel: H₂O-Molekül



Nicht unterscheidbare äquivalente Orientierungen
(nicht identische Orientierungen!)

Drehung um 180° = „Symmetrieoperation“
z-Achse = „Symmetrieelement“



alle möglichen
Symmetrieoperationen
eines betrachteten Moleküls



Gruppe im
mathematischen
Sinne

Warum Beschäftigung mit Symmetrielehre (Gruppentheorie) in
der Chemie und Molekülphysik?

- Aussage über Anzahl der energetisch verschiedenen Molekülzustände;
- „Verbotene“ und „erlaubte“ Übergänge (z.B. elektrische Dipol (El)-Übergänge);
- Deutung von UV/vis-Spektren (Farbe);
- Deutung magnetischer Eigenschaften;
- Deutung von Schwingungsspektren;
- Chemische Bindung: Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) geeigneter Symmetrie zu Molekülorbitalen.

Mit Hilfe der Gruppentheorie kann beantwortet werden, ob Molekülzustände gleiche Energie haben oder nicht; eine quantitative Aussage über die relativen Energielagen ist aber nur mit Hilfe einer Rechnung (Störungsrechnung) möglich.

Allein die Kenntnis der Symmetrie von Komplexionen genügt, um zahlreiche physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen qualitativ verstehen zu können.

2. Definitionen und Theoreme

2.1 Eigenschaften einer Gruppe

Eine Menge von Gruppenelementen (z.B. Symmetrieoperationen, nicht Symmetrieelementen!) bildet eine Gruppe, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- I. Das „Produkt“ (einer Verknüpfung) („Multiplikation“) zweier Elemente einer Gruppe muss ein Element der Gruppe sein:
Im allgemeinen sind die Verknüpfungen nicht kommutativ

$$AB \neq BA$$

Aber: Falls $AB = BA \rightarrow$ „Abelsche Gruppen“

- II. Die Menge enthält das Einheitselement E , das die Beziehung erfüllt: $EX = XE = X$

wobei X jedes Element der Gruppe sein kann.

III. Für alle Elemente der Menge gilt das assoziative Gesetz:

$$A(BC) = (AB)C$$

$$\text{Allgemein: } (AB)(CD)(EF)\dots = A(BC)(DE)(FG)\dots = \\ = (AB)C(DE)(FG)$$

IV. Zu jedem Element P der Menge existiert ein reziprokes Element Q, das ebenfalls ein Element der Gruppe ist.

Falls $PQ = E$,

dann ist $Q = P^{-1}$ das zu P reziproke Element.

Theorem:

Das Reziproke eines Produkts von zwei oder mehr Elementen einer Gruppe ist gleich dem Produkt der reziproken Elemente in umgekehrter Reihenfolge:

$$(ABC\dots XY)^{-1} = Y^{-1}X^{-1}\dots C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

Beweis (für ternäres Produkt):

$$ABC = D, D \text{ gehört zur Gruppe}$$

Multiplikation von rechts mit $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$:

$$AB \underbrace{CC^{-1}}_E B^{-1} A^{-1} = DC^{-1} B^{-1} A^{-1}$$

E

$$ABEB^{-1} A^{-1} = DC^{-1} B^{-1} A^{-1}$$

·

·

·

E

$$= DC^{-1} \underbrace{B^{-1} A^{-1}}_{D^{-1}}$$

Somit $D^{-1} = (ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ (q.e.d.)

Ordnung (h) der Gruppe:

= Anzahl der Elemente, die eine Gruppe bilden.

2.2 Beispiele für Gruppen; Multiplikationstafel

- a) Natürliche Zahlenreihe (positive und negative ganze Zahlen und Null): $\dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \dots$

Gruppeneigenschaften:

Ordnung: $h = \infty$

Verknüpfung: z. B. für Addition \rightarrow Ergebnis ist immer Element der Gruppe

Kommutativität: Ja \rightarrow Abelsche Gruppe, denn $3 + 4 = 4 + 3$

Einheitselement: 0 ; $0 + n = n + 0 = n$

Assoziatives Gesetz: gültig, denn $(3 + 4) + (-2) = 3 + [4 + (-2)]$

Reziprokes Element zu n : $-n$, denn $(+n) + (-n) = 0$

- b) Gruppe der Ordnung $h = 1$: enthält nur 1 Element: E

c) Gruppe der Ordnung $h = 2$:

G_2 : E, A

„Multiplikationstafel“

	G_2	E	A	rechter „Faktor“ (erste Operation)
linker „Faktor“ (zweite Operation)	E	E	A	(Binäre Operationen) z.B. $EA = A$ $AA = E$ ($A = A^{-1}$)
	A	A	E	

Theorem:

Jede Zeile und jede Spalte enthält jedes Gruppenelement nur einmal.
Identität zwischen Zeilen oder Spalten ist ausgeschlossen
(„Rearrangement-Theorem“)

d) Gruppe der Ordnung $h = 3$

G_3 : E, A, B

Multiplikationstafel:

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	?	
B	B		

Ausfüllen der Tafel
soweit kein Problem!

Zur Vervollständigung:

Annahme ①: $AA = E$, somit auch $AB = B$

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	B
B	B	B	E

Wiederholung von B in
Spalte 3 und Zeile 3



① nicht möglich

Aber Annahme ②: $AA = B$ führt automatisch zur richtigen Tafel

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

e) Zyklische Gruppen

G_3 ist die einfachste nicht triviale zyklische Gruppe. Denn:

$$AA = B (=A^2)$$

$$AB = AAA = E (=A^3)$$

Also: Alle Gruppenelemente (E, A, B) können durch Potenzen von A erzeugt werden.

Zyklische Gruppe allgemein:

$X, X^2, \dots, X^h = E$ (Element E) $h =$ Ordnung der Gruppe

Für zyklische Gruppen gilt Kommutativität (Abelsche Gruppen)

Beispiel:

Zyklische Gruppe der Ordnung $h = 4$

$X = A, X^2 = B, X^3 = C, X^4 (= A^4) = E$

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

$$AB = A(AA) = C$$

$$BA = (AA)A = C \text{ (Abel!)}$$

$$BB = (AA)(AA) = A^4 = E$$

$$CA = (AAA)A = A^4 = E$$

$$CB = A^3A^2 = EA = A$$

Zu $G_4^{(1)}$ ist nur Element B sein eigenes Reziprokes: $BB = E$.
 Mit der Annahme, daß auch $AA = E$ folgt $CC = E$ und damit
 folgende zweite Tafel für eine Gruppe mit $h = 4$:

$G_4^{(2)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

Ausfüllen der restlichen Plätze
 unter Beachtung des obigen
 Theorems
 („Rearrangement-Theorem“)

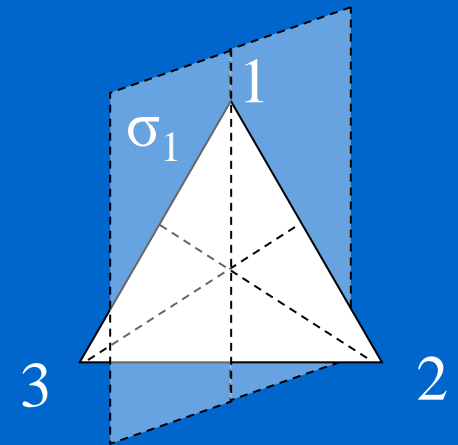
f) Symmetriegruppe für gleichseitiges Dreieck

(z.B. BF_3 -Molekül)

Symmetrieelemente:

3 Spiegelebenen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$,

1 C_3 -Achse (= Schnittlinie der 3 Spiegelebenen)



Diese Symmetrieelemente induzieren die

Symmetrieeoperationen (Deckoperationen):

$\hat{E}, \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2$: Bilden die Gruppe C_{3v}

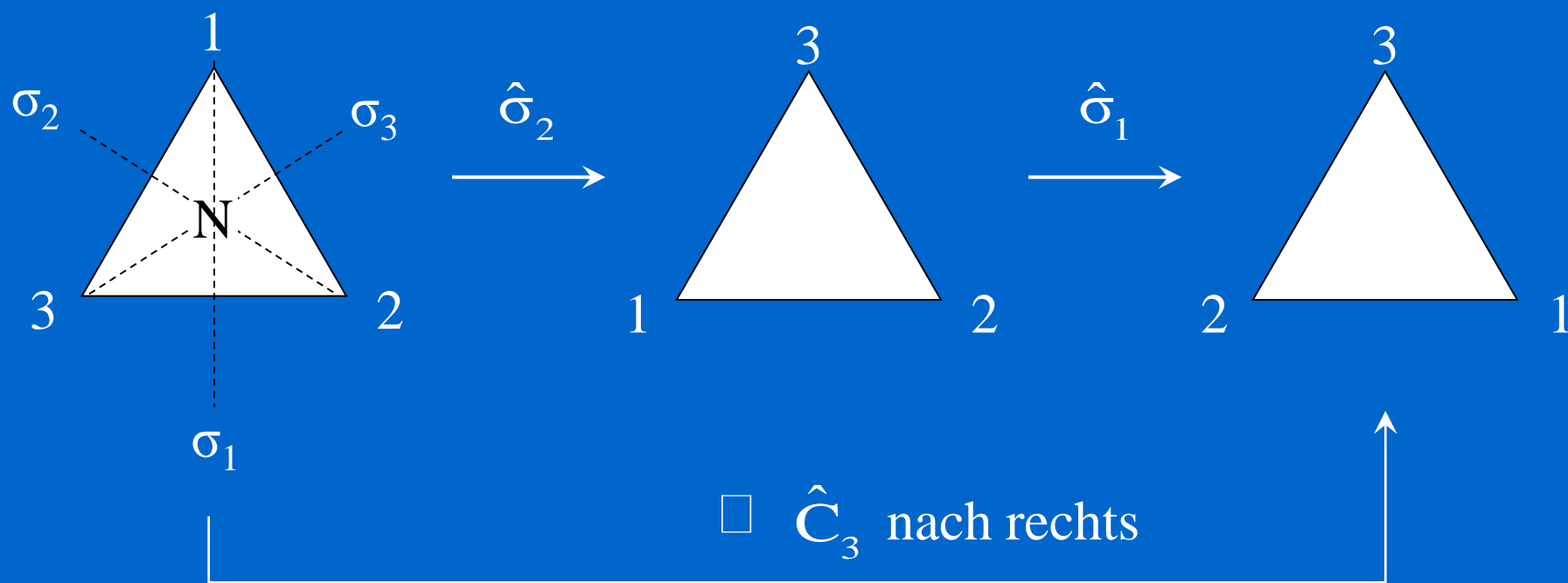
Identitätsoperation Spiegelungen Drehungen
um 120° bzw. 240°

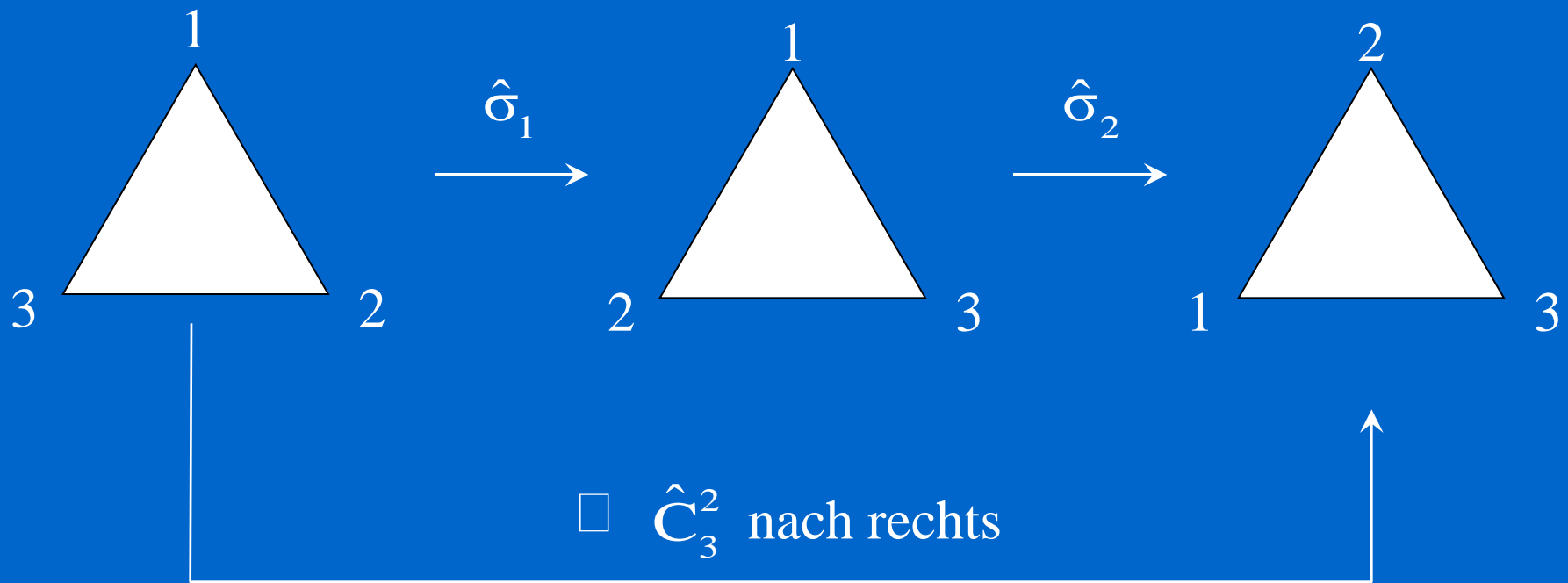
Die Symmetrie eines Gebildes ist durch die Gesamtheit seiner möglichen Symmetrieeoperationen festgelegt.

Multiplikationstafel (Übungsaufgabe!)

		rechter „Faktor“ (1. Operation)					
		C_{3v}	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3
linker „Faktor“ (2. Operation)	E	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_3	C_3^2
	σ_1	σ_1	E	C_3	C_3^2	σ_2	σ_3
	σ_2	σ_2	C_3^2	E	C_3	σ_3	σ_1
	σ_3	σ_3	C_3	C_3^2	E	σ_1	σ_2
	C_3	C_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3^2	E
	C_3^2	C_3^2	σ_2	σ_3	σ_1	E	C_3

Beispiel:





Also: $\hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2 = \hat{C}_3$, $\hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_1 = \hat{C}_3^2$ nicht kommutativ

Merke: Symmetrieelemente werden in Ausgangsorientierung **festgelegt** und bleiben liegen; nur die Eckpunkte des Dreiecks wandern unter den Symmetrieoperationen.

2.3 Untergruppen

Eine Untergruppe (zur Hauptgruppe) liegt dann vor, wenn ein Teil der Elemente einer (Haupt)gruppe für sich genommen bereits alle Eigenschaften einer Gruppe (s. Abschn. 2.1) besitzt.

Eine Gruppe kann mehrere Untergruppen besitzen, wobei die Ordnung g_i der Untergruppe i ein Teiler der Ordnung h der (Haupt)gruppe ist.

Beispiel: Gleichseitiges Dreieck (C_{3v})

Die Gruppe C_{3v} besitzt folgende 4 Untergruppen:

$$E, \sigma_1; E, \sigma_2; E, \sigma_3; E, C_3, C_3^2$$

mit den zugehörigen Multiplikationstabellen

Untergruppen der Symmetriegruppe C_{3v}

$E, \sigma_1:$

	E	σ_1
E	E	σ_1
σ_1	σ_1	E

$E, \sigma_2:$

	E	σ_2
E	E	σ_2
σ_2	σ_2	E

$E, \sigma_3:$

	E	σ_3
E	E	σ_3
σ_3	σ_3	E

$E, C_3, C_3^2:$

	E	C_3	C_3^2
E	E	C_3	C_3^2
C_3	C_3	C_3^2	E
C_3^2	C_3^2	E	C_3

2.4 Klassen

Zwei Elemente Q und R einer Gruppe gehören zur gleichen Klasse, wenn sie die Beziehung erfüllen:

$$P^{-1}QP = R$$

„Ähnlichkeits-
Transformation“

wobei P ein Element der Gruppe und P^{-1} sein Inverses (Reziprokes) ist. Eine Gruppe besitzt meist mehrere Klassen; ein Element kann nur einer Klasse angehören.

E bildet für sich eine Klasse.

Man sagt:

- R geht durch Ähnlichkeitstransformation aus Q hervor;
- R und Q sind einander konjugiert.

Beispiel: Gruppe C_{3v} (gleichseitiges Dreieck)

$EEE = E$	$E\sigma_1E = \sigma_1$	$E\sigma_2E = \sigma_2$	$E\sigma_3E = \sigma_3$	$EC_3E = C_3$	$EC_3^2E = C_3^2$
$\sigma_1E\sigma_1 = E$	$\sigma_1\sigma_1\sigma_1 = \sigma_1$	$\sigma_1\sigma_2\sigma_1 = \sigma_3$	$\sigma_1\sigma_3\sigma_1 = \sigma_2$	$\sigma_1C_3\sigma_1 = C_3^2$	$\sigma_1C_3^2\sigma_1 = C_3$
$\sigma_2E\sigma_2 = E$	$\sigma_2\sigma_1\sigma_2 = \sigma_3$	$\sigma_2\sigma_2\sigma_2 = \sigma_2$	$\sigma_2\sigma_3\sigma_2 = \sigma_1$	$\sigma_2C_3\sigma_2 = C_3^2$	$\sigma_2C_3^2\sigma_2 = C_3$
$\sigma_3E\sigma_3 = E$	$\sigma_3\sigma_1\sigma_3 = \sigma_2$	$\sigma_3\sigma_2\sigma_3 = \sigma_1$	$\sigma_3\sigma_3\sigma_3 = \sigma_3$	$\sigma_3C_3\sigma_3 = C_3^2$	$\sigma_3C_3^2\sigma_3 = C_3$
$C_3^2EC_3 = E$	$C_3^2\sigma_1C_3 = \sigma_3$	$C_3^2\sigma_2C_3 = \sigma_1$	$C_3^2\sigma_3C_3 = \sigma_2$	$C_3^2C_3C_3 = C_3$	$C_3^2C_3^2C_3 = C_3^2$
$C_3EC_3^2 = E$	$C_3\sigma_1C_3^2 = \sigma_2$	$C_3\sigma_2C_3^2 = \sigma_3$	$C_3\sigma_3C_3^2 = \sigma_1$	$C_3C_3C_3^2 = C_3$	$C_3C_3^2C_3^2 = C_3^2$

z.B. $\sigma_1 \underbrace{C_3^2 \sigma_1}_{\sigma_2} = \sigma_1 \sigma_2 = C_3$

Also: Die Drehungen C_3 und C_3^2 sind einander konjugiert und bilden eine Klasse.

Die Spiegelungen $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sind einander konjugiert und bilden eine Klasse.

E ist mit sich selbst konjugiert und bildet für sich eine Klasse.

Somit: C_{3v} -Gruppe: 3 Klassen

$$E; \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3; C_3, C_3^2$$

3. Molekülsymmetrie und Symmetriegruppen

3.1 Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen

4 Arten von **Symmetrieelementen** sind erforderlich zur Beschreibung der Molekülsymmetrie

- Symmetrieebenen (σ)
- Symmetriezentrum (i)
- Drehachsen (C_n , n = Zähligkeit der Drehachse)
- Drehspiegelungsachsen (S_n , n = Zähligkeit der Drehachse)

Symmetrieoperationen

\hat{E} Identische Operation, belässt Molekül in ursprünglicher Lage;

\hat{C}_n Drehung um Winkel $\frac{2\pi}{n}$ um Drehachse C_n ;
Drehachse mit größtmöglicher Zähligkeit $n =$

Hauptsymmetrieachse: $C_{n \max}$

Beispiel:

$C_3 = 3$ -zählige Drehachse, erzeugt die Operationen

$$\hat{C}_3 : \text{Drehung um } \frac{2\pi}{3} = 120^\circ$$

$$\hat{C}_3^2 = \hat{C}_3 \hat{C}_3 : \text{Drehung um } 2 \times \frac{2\pi}{3} = 240^\circ$$

$$\hat{C}_3^3 = \hat{E}$$

Allgemein:

Eine C_n -Achse erzeugt n Operationen: $\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^n = E$

$$(\hat{C}_n^{n+i} = \hat{C}_n^i !)$$

$\hat{\sigma}$: Spiegelung an einer Symmetrieebene

3 Fälle:



3 Fälle:

σ_h : Symmetrieebene $\perp C_{n \max}$

σ_v : Symmetrieebene enthält $C_{n \max}$

σ_d : Symmetrieebene enthält $C_{n \max}$ und halbiert den Winkel
zwischen zwei C_2 -Achsen $\perp C_{n \max}$

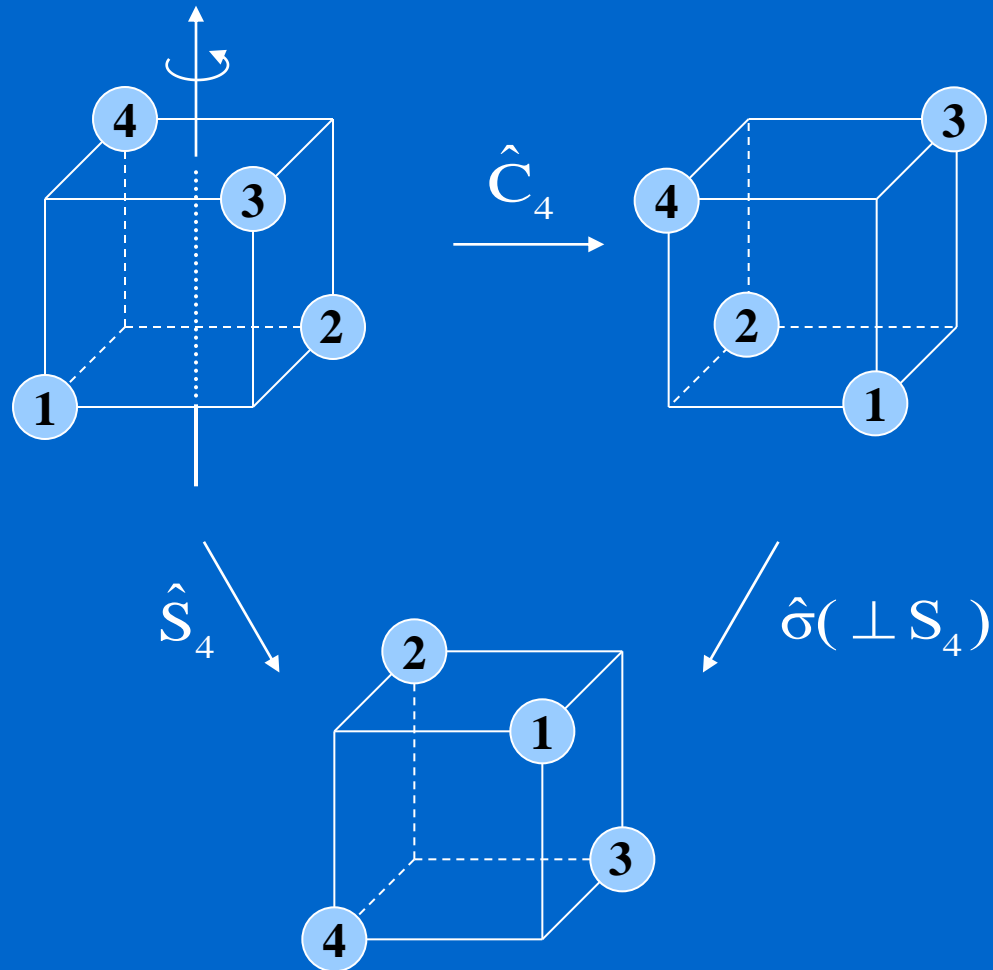
Es gilt:

$$\hat{\sigma}^n \begin{cases} = \hat{E} \text{ für } n \text{ gerade} \\ = \hat{\sigma} \text{ für } n \text{ ungerade} \end{cases}$$

\hat{S}_n : **Drehspiegelung**

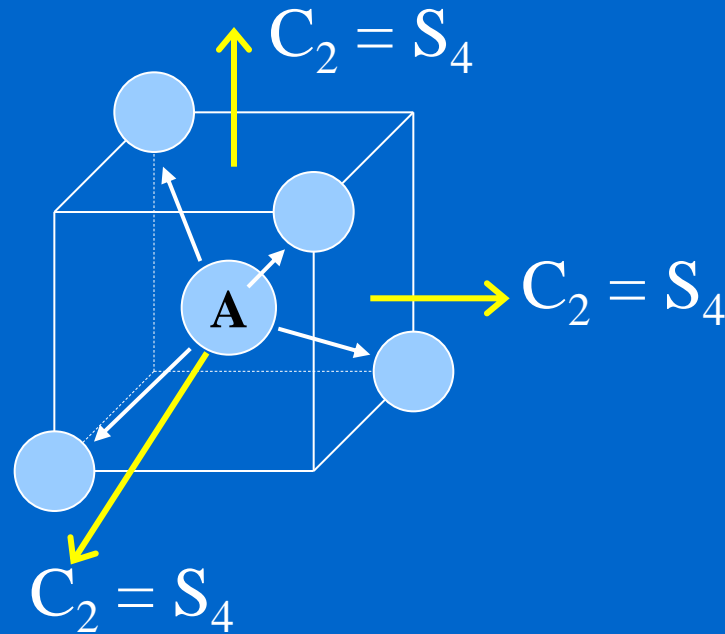
= Drehung um Winkel $\frac{2\pi}{n}$ um eine Achse, anschließend Spiegelung an Ebene $\perp \hat{S}_n$ (Reihenfolge der Ausführung unbedeutend)

Beispiel: Reguläres Tetraeder



Also: $\hat{\sigma}\hat{C}_4 = \hat{S}_4$

Merke: ► Im regulären Tetraeder sind die drei C_2 -Achsen gleichzeitig S_4 -Achsen!



► S_n -Achse mit $n = \text{gerade}$ erzeugt n Operationen

$$\hat{S}_n, \hat{S}_n^2, \dots, \hat{S}_n^n$$

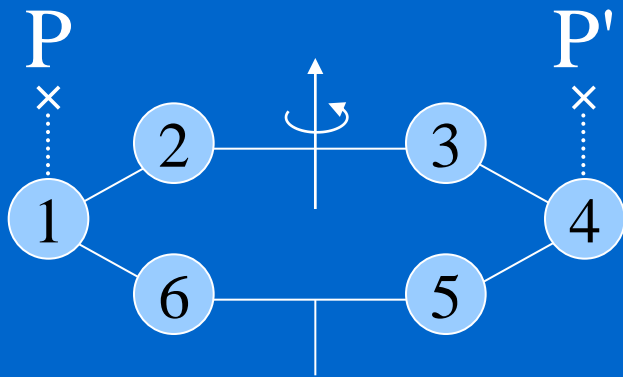
$$\hat{S}_n^n = \hat{C}_n, \hat{\sigma}, \hat{C}_n, \hat{\sigma} \dots n \text{ mal}$$

$$\text{Mit } n = \text{gerade} \rightarrow \hat{\sigma}^n = \hat{E}$$

$$\text{damit } \hat{S}_n^n = \hat{C}_n^n$$

$$\text{da } \hat{C}_n^n = \hat{E} \text{ folgt } \hat{S}_n^n = \hat{E}$$

$$\text{Ebenso ist } \hat{S}_n^m = \hat{C}_n^m \text{ f\u00fcr } m \text{ gerade}$$



$$\hat{S}_6^3 = \hat{i}$$

Beispiel: $n = 6$ erzeugt den Satz

$$\hat{S}_6 = \hat{\sigma} \hat{C}_6 \qquad \hat{S}_6^4 = \hat{C}_6^4 = \hat{C}_3^2$$

$$\hat{S}_6^2 = \hat{\sigma}^2 \hat{C}_6^2 = \hat{C}_3 \qquad \hat{S}_6^5 = \hat{\sigma} \hat{C}_6^5$$

$$\hat{S}_6^3 = \hat{\sigma}^1 \hat{C}_6^3 = \hat{\sigma} \hat{C}_2 = i \qquad \hat{S}_6^6 = \hat{C}_6^6 = \hat{E}$$

Allg.: Eine S_n -Achse mit $n = \text{gerade}$ erfordert die Existenz einer $C_{n/2}$ -Achse

► S_n -Achse mit n /ungerade erzeugt $2n$ Operationen

Beispiel $n = 5$:

$$\hat{S}_5 = \hat{\sigma}\hat{C}_5 (= \hat{C}_5\hat{\sigma})$$

$$\hat{S}_5^2 = \hat{\sigma}^2\hat{C}_5^2 = \hat{C}_5^2$$

$$\hat{S}_5^3 = \hat{\sigma}\hat{C}_5^3$$

$$\hat{S}_5^4 = \hat{C}_5^4$$

$$\hat{S}_5^5 = \hat{\sigma}\hat{C}_5^5 = \hat{\sigma}$$

$$\hat{S}_5^6 = \hat{C}_5^6 = \hat{C}_5$$

$$\hat{S}_5^7 = \hat{\sigma}\hat{C}_5^2$$

$$\hat{S}_5^8 = \hat{C}_5^3$$

$$\hat{S}_5^9 = \hat{\sigma}\hat{C}_5^4$$

$$\hat{S}_5^{10} = \hat{C}_5^5 = \mathbf{E}$$

$$\hat{S}_5^{11} = \hat{\sigma}\hat{C}_5 = \hat{S}_5$$

d.h. beide existieren unabhängig voreinander (nicht der Fall bei $n = \text{gerade}$)

Wiederholung der Sequenz

Inversion \hat{i} : Punktspiegelung an Inversion-Zentrum i

$$\hat{i}^n = \hat{E} \quad n \text{ gerade}$$

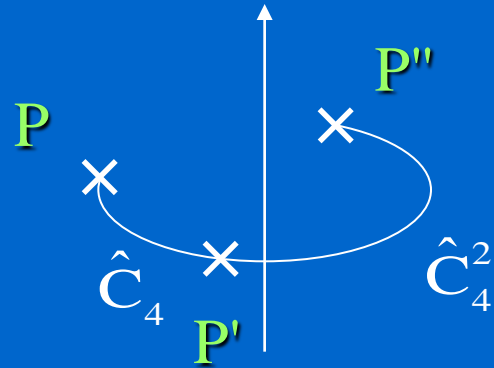
$$\hat{i}^m = \hat{i} \quad m \text{ ungerade}$$

Kommutierende Symmetrieoperationen

Folgende Paare von Symmetrieoperationen kommutieren immer:

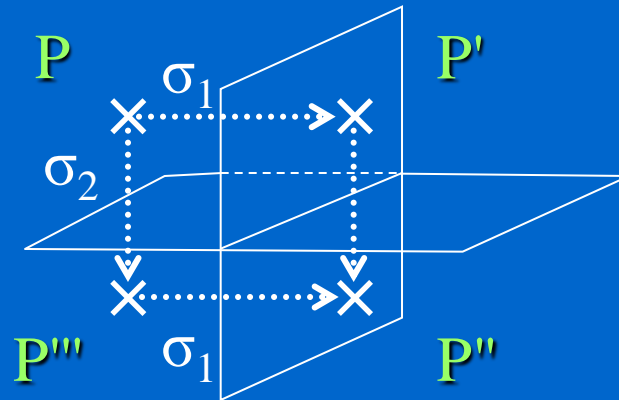
1. Zwei Drehungen um dieselbe Achse
2. Spiegelungen an zwei Ebenen \perp
3. Inversion und eine beliebige Spiegelung oder Drehung
4. Zwei \hat{C}_2 -Drehungen um zwei C_2 -Achsen \perp
5. Drehung und Spiegelung an Ebene \perp zur Drehachse.

Zu 1:



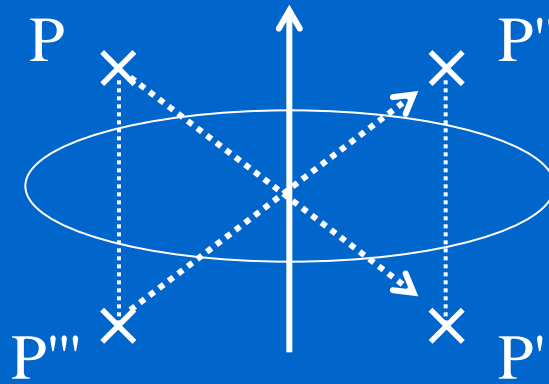
$$\hat{C}_4^2 \hat{C}_4 = \hat{C}_4 \hat{C}_4^2 = \hat{C}_4^3$$

Zu 2:



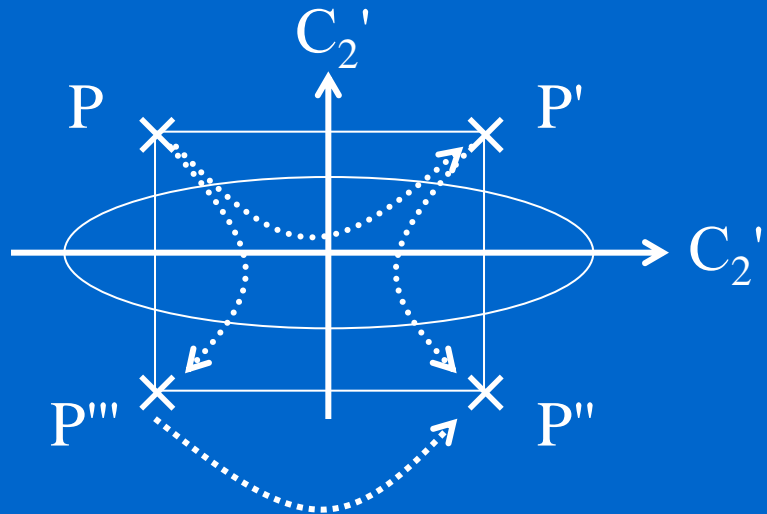
$$\hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_1 = \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2$$

Zu 3:



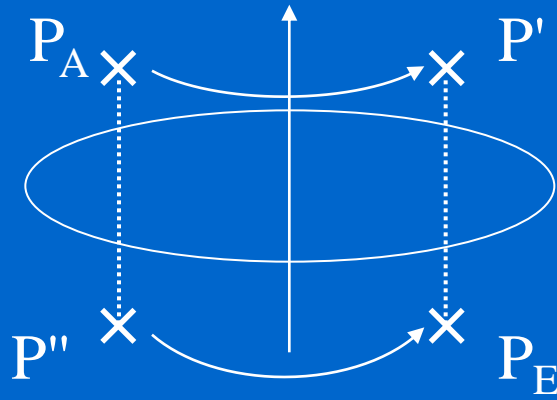
$$\hat{\sigma}_i \hat{i} = \hat{i} \hat{\sigma}$$

Zu 4:



$$C_2'' C_2' = C_2' C_2'' = \hat{i}$$

Zu 5:



$$\hat{\sigma} \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{\sigma} = \hat{i}$$

3.2 Symmetriegruppen (Punktgruppen)

Unterscheidung: Punktgruppe – Raumgruppe

Punktgruppe: Alle Symmetrieelemente eines Molekül schneiden sich in einem gemeinsamen Punkt, der durch keine Symmetrieoperationen verlagert wird.

Raumgruppe: enthalten Symmetrieoperationen, die Translation bewirken.

Nomenklatur: von A. M. Schönflies (C_n , D_n , C_{nh} , ...)

3.2.1 Die Kugeldrehspiegelungsgruppe, R_{3i}

= Symmetriegruppe einer Kugel,

hat ∞ viele C_n -Achsen (durch Mittelpunkt)

∞ viele S_n -Achsen (durch Mittelpunkt)

∞ viele Spiegelebenen (durch Mittelpunkt)

Inversionszentrum i

Demnach: Ordnung $h = \infty$

Die in der LFT auftretenden Symmetriegruppen sind Untergruppen von R_{3i}

3.2.2 Reguläre Polyeder

Es gibt insgesamt 5 reguläre Polyeder (= Platonische Körper)

Tetraeder: 4 gleichseitige Dreiecke, 4 Ecken, 6 Kanten

Würfel: 6 Quadrate, 8 Ecken, 12 Kanten

Oktaeder: 8 gleichseitige Dreiecke, 6 Ecken, 12 Kanten

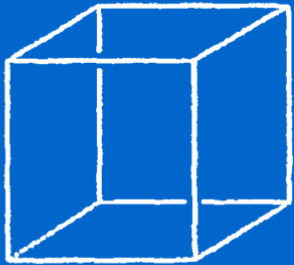
Dodekaeder: 12 gleichseitige Fünfecke, 12 Ecken, 30 Kanten

Ikosaeder: 20 gleichseitige Dreiecke, 12 Ecken, 30 Kanten



Tetrahedron

Faces: 4 equilateral triangles
Vertices: 4
Edges: 6



Cube

Faces: 6 squares
Vertices: 8
Edges: 12



Octahedron

Faces: 8 equilateral triangles
Vertices: 6
Edges: 12



Dodecahedron

Faces: 12 regular pentagons
Vertices: 20
Edges: 30



Icosahedron

Faces: 20 equilateral triangles
Vertices: 12
Edges: 30

Aufbau:

n gleichseitige Flächen müssen gemeinsamen Eckpunkt besitzen und nichtplanares (pyramidales) Gebilde aufbauen.

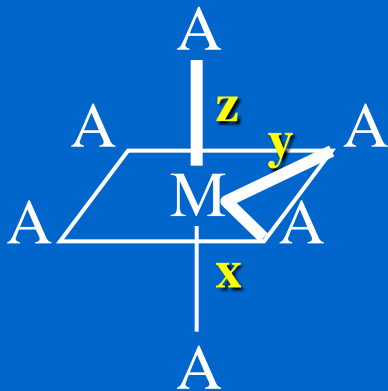
Beispiele:

- 3 gleichs. Dreiecke mit gemeins. Eckpunkt → Tetraeder
- 4 → Oktaeder
- 5 → Ikosaeder
- 3 Quadrate mit gemeinsam Eckpunkt → Würfel
- 3 gleichseitige 5-Ecke mit gemeinsame Eckpunkt → Dodekaeder

Keine weiteren Möglichkeiten!

3.2.3 Die wichtigsten Symmetriegruppen von Komplexionen

a) $[MA_6]$ -Komplex, reguläres Oktaeder



$$\mathbf{x} = \mathbf{y} = \mathbf{z}$$

$$\angle \text{AMA} = 90^\circ$$

Punktgruppe: O_h

Symmetrieelemente: $\overbrace{S_6}^{C_3}$

$$3(C_4 + \sigma) + 6(C_2 + \sigma) + 4S_6 + i$$

() bedeutet: $C_2 \perp \sigma$

Mit Symbolen aus Kristallographie:

$$3(\blacksquare + SE) + 6(\bullet + SE) + 4\blacktriangle + Z$$

Symmetrieelemente:

$$\hat{E}; 8\hat{C}_3; 3\hat{C}_2; 6\hat{C}'_2; 6\hat{C}_4 : \text{Reine Drehungen}$$

Da ein Inversionszentrum vorhanden ist, kommen hinzu:

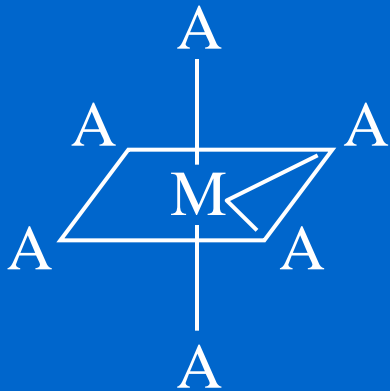
$$\hat{i}\hat{E} = \hat{i}; 8\hat{i}\hat{C}_3; 3\hat{i}\hat{C}_2; 6\hat{i}\hat{C}'_2; 6\hat{i}\hat{C}_4: \Rightarrow h = 48$$

Beispiele: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Jahn-Teller-aktiv), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$,
 $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

b) Komplexionen der Symmetriegruppe D_{4h}

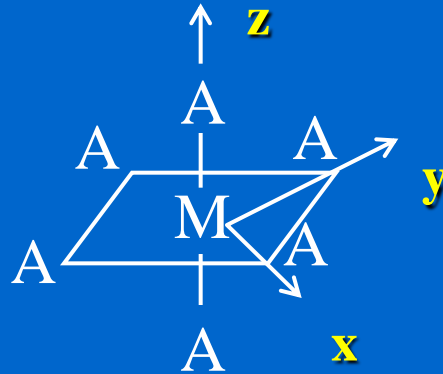
Dazu gehören 4 Fälle: 

①



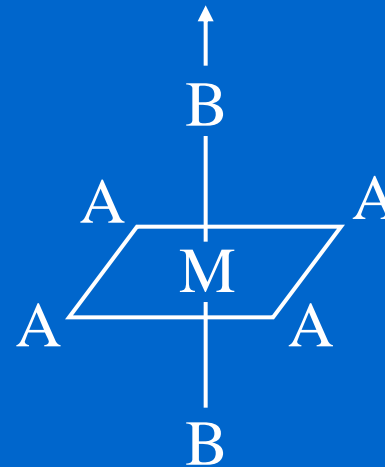
[MA₆]
Oktaeder
gestreckt

②



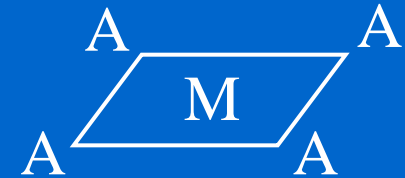
[MA₆]
Oktaeder
gestaucht

③



[MA₄B₂]
„trans“
z.B.
[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺
trans

④



[MA₄]
quadrat.
planar
z.B.
[PdCl₄]²⁺
[Ni(CN)₄]²⁻

z.B. Jahn-Teller-
Verzerrung von O_h

$$x = y \neq z$$

$$\sphericalangle \text{AMA} = 90^\circ$$

Symmetrieelemente für D_{4h}

$$1(C_4 + \sigma) + 2(C_2 + \sigma) + 2(C_2' + \sigma) + i$$

Symmetrieoperationen

$$\hat{E}; \underbrace{2\hat{C}_4; 1\hat{C}_2; 2\hat{C}'_2; 2\hat{C}''_2}_{\substack{\text{um z-Achse} \\ \text{um x(y)-Achse} \\ \text{Winkelhalbierende} \\ \text{zwischen x-, y-Achse}}}$$

um z-Achse um x(y)-Achse Winkelhalbierende zwischen x-, y-Achse

Da i vorhanden ist, kommen hinzu:

$$\hat{i}\hat{E} = \hat{i}; 2\hat{i}\hat{C}_4 = 2\hat{S}_4; \hat{i}\hat{C}_2 = \hat{\sigma}_h; 2\hat{i}\hat{C}'_2 = 2\hat{\sigma}_v; 2\hat{i}\hat{C}''_2 = 2\hat{\sigma}_d$$

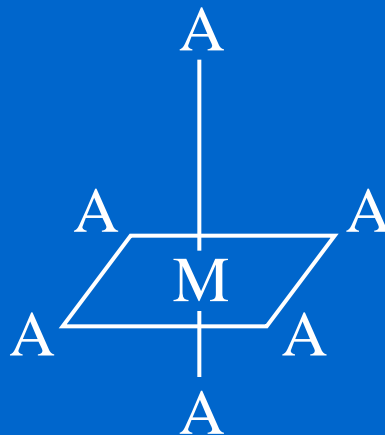
→ Insgesamt 16 Symmetrieoperationen $h = \mathbf{16}$ für D_{4h} -Gruppe

Merke: Übergang vom regulären Oktaeder (O_h) zum gestreckten (gestauchten) Oktaeder (D_{4h}) = Symmetrierniedrigung (Symmetrioperationen gehen verloren!)

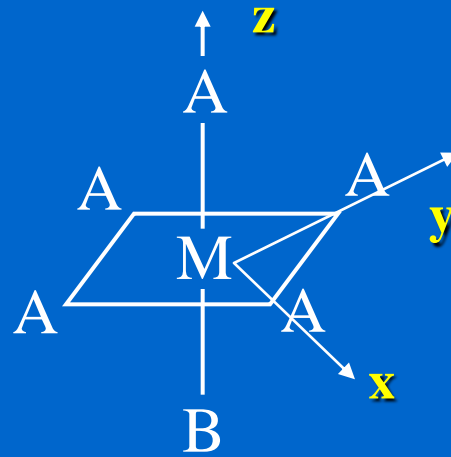
c) Komplexionen der Symmetriegruppe C_{4v}

Zwei Fälle mit KZ 6

1. $[MA_6]$ -Komplex, ungleich gestrecktes bzw. gestauchtes Oktaeder



2. [MA₅B]-Komplex



gegenüber D_{4h} **weitere Symmetrierniedrigung**
(weitere Symmetrieoperationen gehen verloren)

Symmetrieelemente:

$$1C_4 + 2\sigma_v + 2\sigma_d$$

Symmetrieoperationen:

$$\left. \begin{array}{l} \hat{E}; 2\hat{C}_4(\text{um } z); \hat{C}_2(z); 2\hat{\sigma}_v(xz, yz); 2\hat{\sigma}_d(\sigma \in z, \text{WH}(x,y)) \\ (\hat{C}_4, \hat{C}_4^3 \square C_4^-) \end{array} \right\} h = 8$$

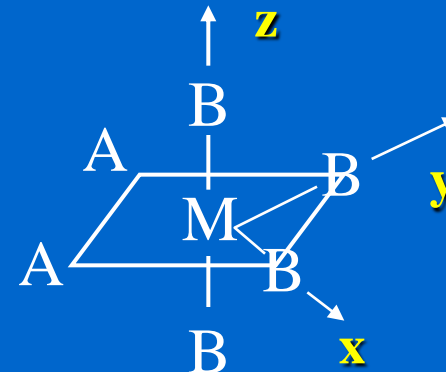
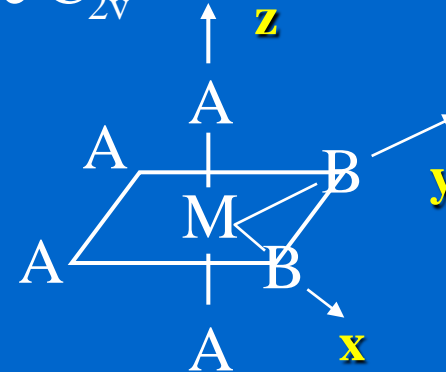
Die Gruppe C_{4v} ist Untergruppe von R_{3i} , O_h und D_{4h}

Beispiele:



d) Komplexionen der Symmetriegruppe C_{2v}

Zwei Fälle



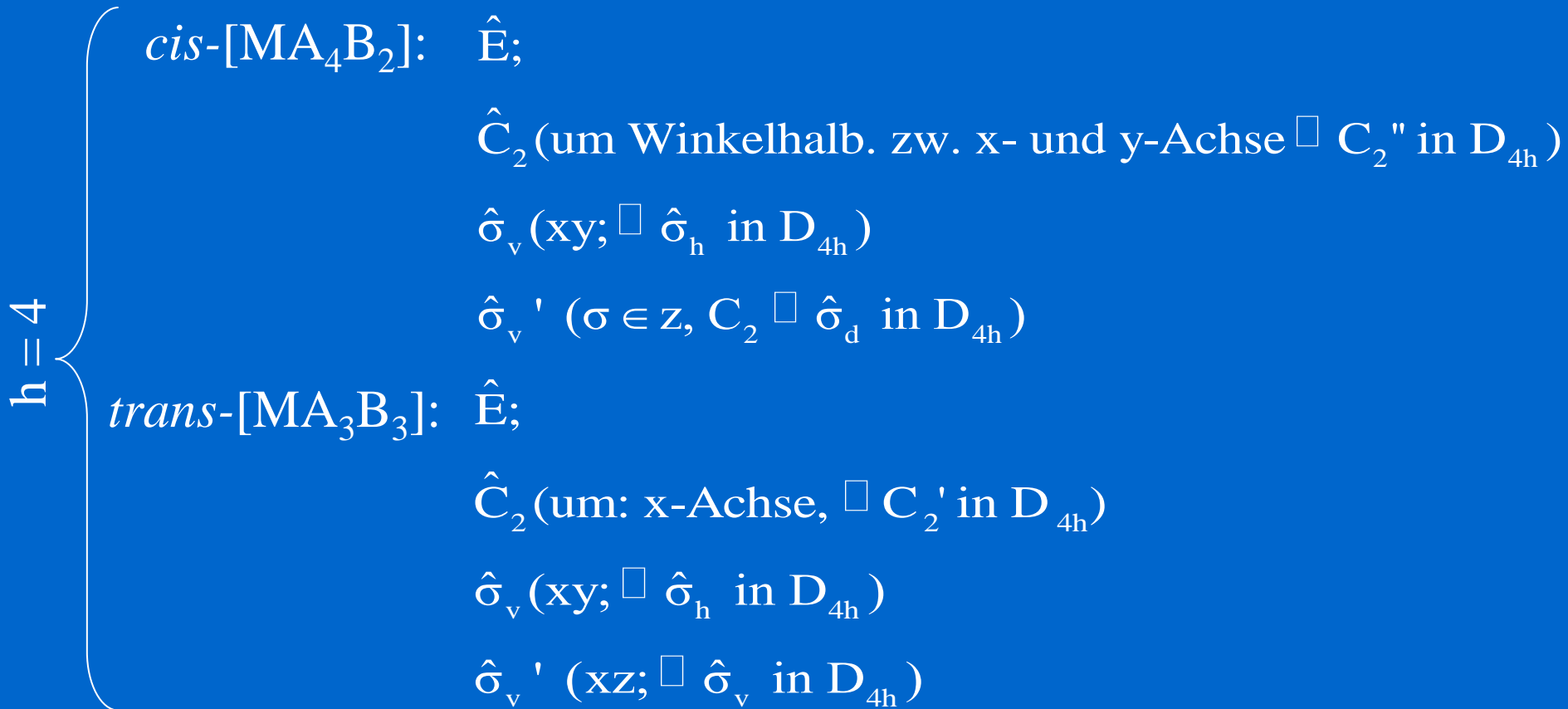
gegenüber C_{4v} weitere Symmetrie-

Erniedrigung (gehen weitere Symmetrieoperationen verloren)

Symmetrieelemente:

$$1C_2 + 1\sigma_v + 1\sigma_v'$$

Symmetrieoperationen:

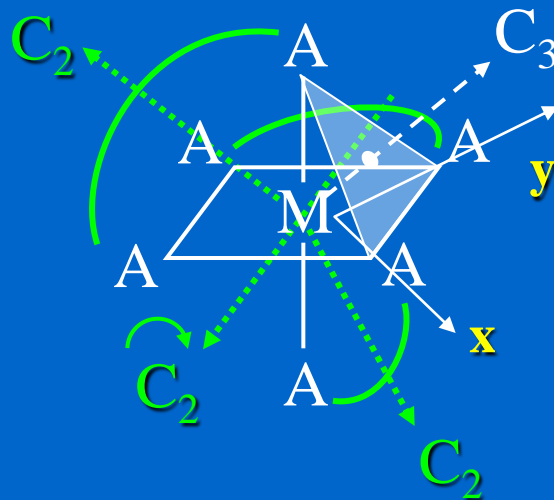


Alle Operationen in C_{2v} (für beide Fälle) kommen auch in D_{4h} vor, **somit:** C_{2v} ist Untergruppe von D_{4h} , somit auch Untergruppe von O_h und R_{3i} .

e) Komplexionen (KZ 6) der Symmetriegruppe D_3



z.B.



Symmetrieelemente:

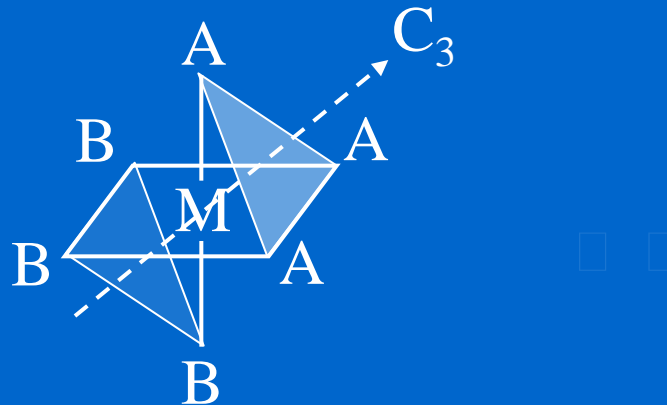
$1C_3 + 3\overset{\curvearrowright}{C}_2$ (polare 2-zählige Drehachsen)

Symmetrieoperationen: $\hat{E}; 2\hat{C}_3; 3\hat{C}_2 \Rightarrow h = 6$

Die in D_3 enthaltenen Operationen kommen auch in O_h vor. Somit: D_3 ist Untergruppe von O_h , somit auch von R_{3i} .

f) Komplexe (KZ 6) der Symmetriegruppe C_{3v}

cis-[MA₃B₃]



Symmetrieelemente:

$1\hat{C}_3(\text{polar}) + 3\sigma$

Symmetrieelemente:

$\hat{E}; 2\hat{C}_3; 3\hat{\sigma}_v \Rightarrow h = 6$

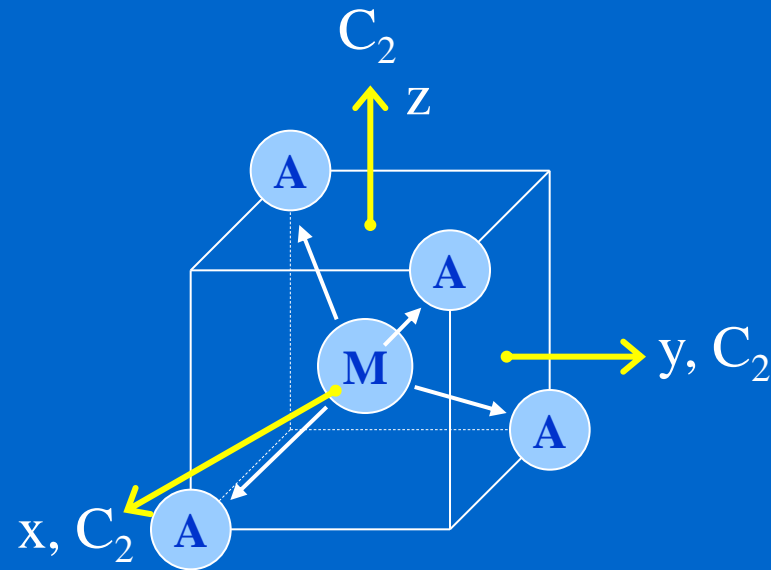
g) Reguläres Tetraeder, T_d

[MA_4]-Komplexe

z.B. $[CoCl_4]^{2-}$

$[Cu(CN)_4]^{2-}$

$[CuCl_4]^{2-}$



Symmetrieelemente:

$$3S_4 + 6\sigma + 4\hat{C}_3$$

Symmetrieelemente:

$$\hat{E}; 8\hat{C}_3; 3\hat{C}_2 (x,y,z); 6\hat{S}_4 = 6(\sigma_h C_4(x,y,z));$$

$6\sigma_d = 6\hat{i}\hat{C}_2$, (Verbindungsline zweier gegenüber liegender Würfelkantenmitten)

$$\Rightarrow h = 24$$

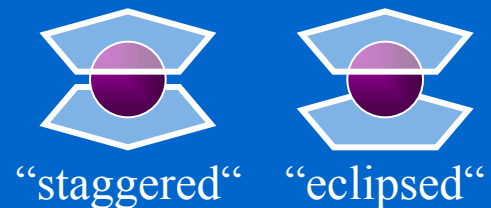
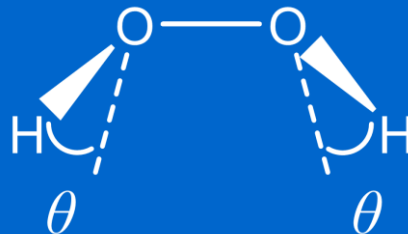
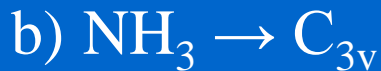
T_d ist Untergruppe von O_h , und damit auch von R_{3i} .

Unterschied zwischen O_h und T_d : T_d hat kein Inversionszentrum.

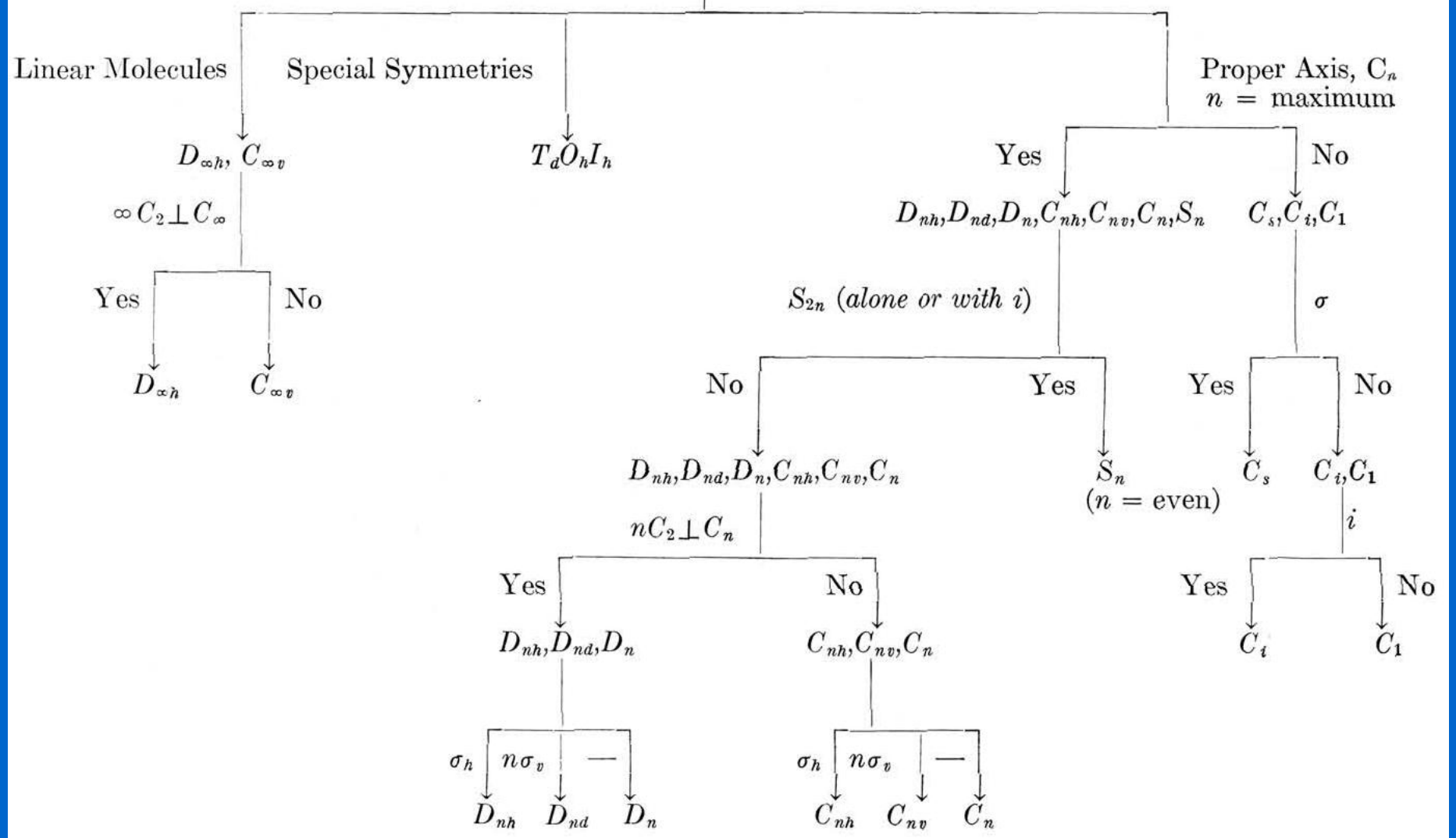
3.2.4 Schema zur Ermittlung der Symmetriegruppe (Punktgruppe) von Molekülen

(J. Chem. Educ. 43, 19, 1966)

Übungsbeispiele:



$C_{\infty h}, D_{\infty h}, T_d, O_h, I_h, C_i, C_1, C_s, D_{nd}, D_{nh}, D_n, C_{nh}, C_{nv}, C_n, S_n$



4. Darstellungen von Gruppen

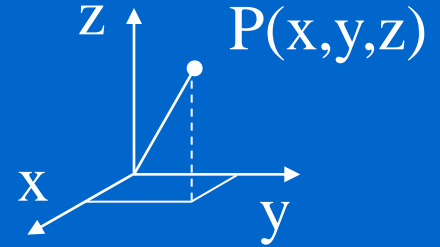
4.1 Matrixschreibweise für geometrische Transformationen

Die 5 Typen von Symmetrieoperationen

$$\hat{E}; \hat{\sigma}, \hat{i}, \hat{C}_n, \hat{S}_n$$

lassen sich in Matrixschreibweise ausdrücken.

Beispiel: Punkt $P(x,y,z)$ im kartesischen Koordinatensystem



Identitätsoperation: $\hat{E} P(x,y,z) = P(x,y,z)$

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix};$$

$\Gamma(\hat{E}) =$ „Einheitsmatrix“ = Transformationsmatrix

Matrizen-Multiplikation!

Spiegelungen:

$$\hat{\sigma}(\mathbf{xy}): \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix}; \quad \chi(\hat{\sigma}) = 1$$

$\mathbb{I}(\hat{\sigma}(\mathbf{xy})) = \text{Transformationsmatrix}$

$$\hat{\sigma}(\mathbf{xz}): \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \\ z \end{pmatrix}; \quad \chi(\hat{\sigma}) = 1$$

$\mathbb{I}(\hat{\sigma}(\mathbf{xz}))$

$$\hat{\sigma}(\mathbf{yz}): \underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}; \quad \chi(\hat{\sigma}) = 1$$

$\mathbb{I}(\hat{\sigma}(\mathbf{yz}))$

D.h.: Vorzeichenwechsel für die Koordinate $\perp \sigma$

Inversion:

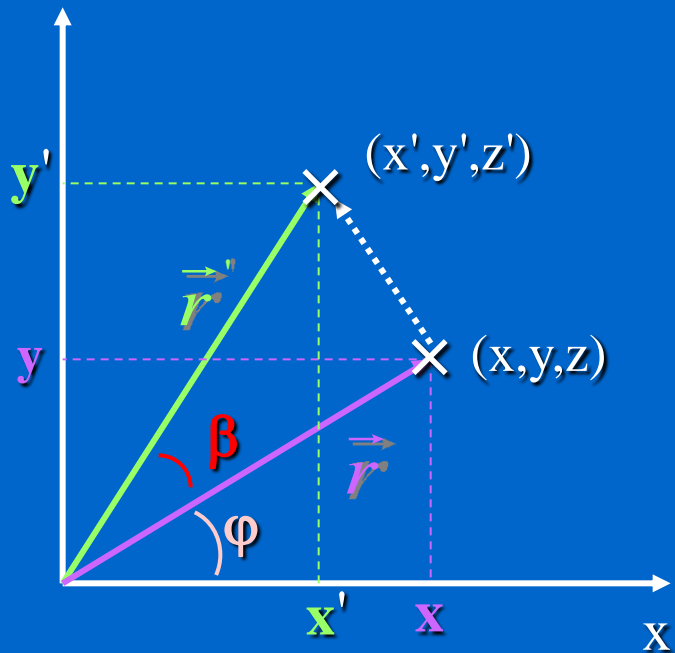
$$\underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\mathbb{I}(\hat{\mathbf{i}})} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{pmatrix};$$

Drehungen:

z.B. um z-Achse: \rightarrow z-Koordinate bleibt unverändert

d.h. $\mathbb{I}(C_\beta)$ vom Typ $\begin{pmatrix} & & 0 \\ & & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Zur Auffindung der übrigen Matrixelemente in der xy-Ebene:



$$x = r \cos \varphi$$

$$y = r \sin \varphi$$

$$x' = r \cos(\varphi + \beta)$$

$$y' = r \sin(\varphi + \beta)$$

Mit Additionstheoremen

$$\cos(\varphi + \beta) = \cos \varphi \cos \beta - \sin \varphi \sin \beta$$

$$\sin(\varphi + \beta) = \sin \varphi \cos \beta + \cos \varphi \sin \beta$$

Erhält man:

$$x' = \underbrace{r \cdot \cos \varphi}_{x} \cos \beta - \underbrace{r \cdot \sin \varphi}_{y} \sin \beta$$

$$= x \cdot \cos \beta - y \cdot \sin \beta$$

$$y' = \underbrace{r \cdot \sin \varphi}_{y} \cos \beta + \underbrace{r \cdot \cos \varphi}_{x} \sin \beta$$

$$= x \cdot \sin \beta + y \cdot \cos \beta$$

$$z' = z$$

bzw. in Matrixschreibweise für eine Drehung des Vektors \vec{r} um den Winkel β um die z-Achse:

$$\hat{C}_\beta \vec{r}(x,y,z) = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos\beta & -\sin\beta & 0 \\ \sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{Transformation}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \vec{r}'(x', y', z')$$

$$\mathbb{I}(\hat{C}_\beta) \text{ mit } \chi(\hat{C}_\beta) = 2 \cdot \cos\beta + 1$$

Transformationsmatrix für Drehung um den Winkel β um die z-Achse (im Gegenzeigersinn)


Da $\cos\beta = \cos(-\beta)$ und
 $\sin\beta = -\sin(-\beta)$

gilt für entsprechende Drehung
im Uhrzeitsinn:

$$\mathbb{I}(\hat{C}_{-\beta}) = \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta & 0 \\ -\sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Drehspiegelung:


um z-Achse:

$$\hat{S}_n = \hat{\sigma} \hat{C}_n$$


Bewirkt Vorzeichenwechsel von z
zusätzlich zu \hat{C}_n -Wirkung

$$\mathbb{I}(\hat{S}_n) = \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta & 0 \\ -\sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{Drehung im Uhrzeiger})$$

Die binäre Operation $\hat{S}_n = \hat{\sigma} \hat{C}_n$ in Matrixschreibweise:

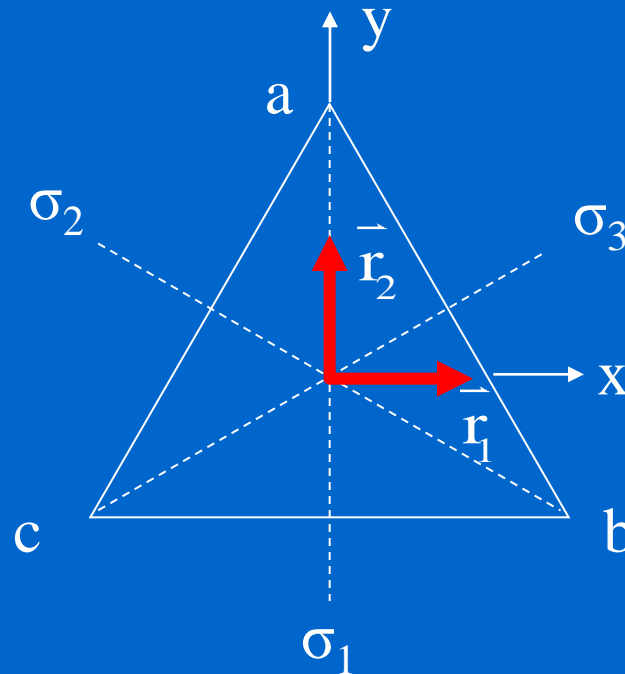
$$\mathbb{I}[\hat{\sigma}(xy)] \mathbb{I}(\hat{C}_n) = \mathbb{I}(\hat{S}_n)$$


$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta & 0 \\ -\sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta & 0 \\ -\sin\beta & \cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

4.2 Definition der Darstellung einer Gruppe

Beispiel I: Gruppe C_{3v} (gleichseitiges Dreieck) mit Vektorpaar (\vec{r}_1, \vec{r}_2) gemäß:

= Basis



Aufgabe: die betragsgleichen Vektoren \vec{r}_1 und \vec{r}_2 sollen den Symmetrieoperationen der Gruppe C_{3v} ($\hat{E}; \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3; \hat{C}_3, \hat{C}_3^2$) unterworfen werden.

Wie lauten die **Transformationsgleichungen** und **zugehörigen Transformationsmatrizen**?

Die neuen Vektoren, die unter der Wirkung einer Symmetrieoperationen $\hat{\mathbf{R}}$ aus (\vec{r}_1, \vec{r}_2) hervorgehen, lassen sich als Linearkombinationen aus \vec{r}_1 und \vec{r}_2 schreiben:

→ Transformationsgleichungen

$$\hat{\mathbf{R}}\vec{r}_1 = \vec{r}_1' = \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,1}\vec{r}_1 + \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,2}\vec{r}_2$$

1. Index: Zeile

$$\hat{\mathbf{R}}\vec{r}_2 = \vec{r}_2' = \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,1}\vec{r}_1 + \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,2}\vec{r}_2$$

2. Index: Spalte

Allgemein:

$$\hat{\mathbf{R}}\vec{r}_i = \vec{r}_i' = \sum_{j=1}^2 \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{i,j}\vec{r}_j; \quad i = 1,2$$

$\Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{i,j}$: Zahlen, die von der jeweiligen Symmetrieoperation $\hat{\mathbf{R}}$ abhängen. In Matrixschema zusammengefasst:

$$\mathbb{T}(\hat{\mathbf{R}}) = \begin{pmatrix} \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,1} & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,2} \\ \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,1} & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,2} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Wirkung von } \hat{\mathbf{R}} \text{ auf} \\ \text{Vektor } \vec{\mathbf{r}}_1 \quad (1. \text{ Spalte}) \\ \text{Vektor } \vec{\mathbf{r}}_2 \quad (2. \text{ Spalte}) \end{array}$$

Damit lauten die Transformationsgleichungen in Matrixschreibweise:

$$\begin{pmatrix} \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,1} & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{1,2} \\ \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,1} & \Gamma(\hat{\mathbf{R}})_{2,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\mathbf{r}}_1 \\ \vec{\mathbf{r}}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{\mathbf{r}}_1' \\ \vec{\mathbf{r}}_2' \end{pmatrix}$$

Transformationsgleichungen und Γ -Matrizen für obiges Beispiel (C_{3v}):

$$\left. \begin{array}{l} \hat{E}\vec{r}_1 = \vec{r}_1 \\ \hat{E}\vec{r}_2 = \vec{r}_2 \end{array} \right\} \Gamma(\hat{E}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{\sigma}_1\vec{r}_1 = -\vec{r}_1 \\ \hat{\sigma}_1\vec{r}_2 = \vec{r}_2 \end{array} \right\} \Gamma(\hat{\sigma}_1) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Übung

$$\left. \begin{array}{l} \hat{\sigma}_2\vec{r}_1 = \frac{1}{2}\vec{r}_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{r}_2 \\ \hat{\sigma}_2\vec{r}_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{r}_1 - \frac{1}{2}\vec{r}_2 \end{array} \right\} \Gamma(\hat{\sigma}_2) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

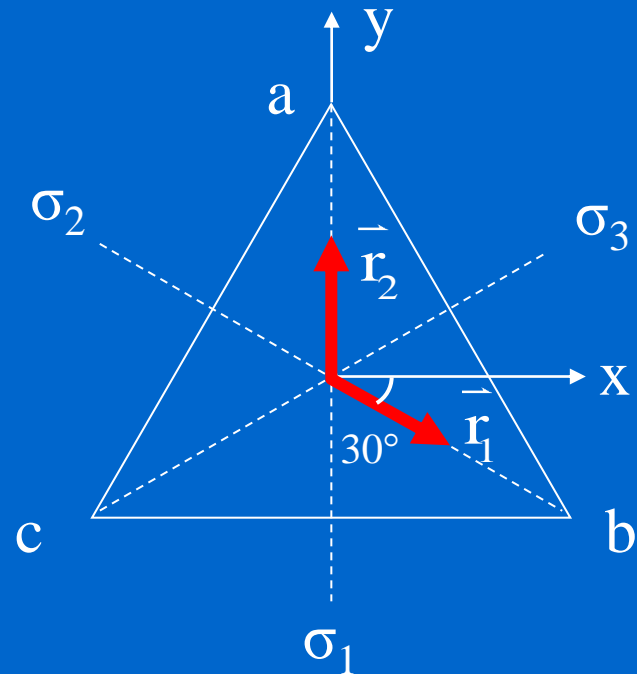
$$\left. \begin{array}{l} \hat{\sigma}_3\vec{r}_1 = \frac{1}{2}\vec{r}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{r}_2 \\ \hat{\sigma}_3\vec{r}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{r}_1 - \frac{1}{2}\vec{r}_2 \end{array} \right\} \Gamma(\hat{\sigma}_3) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

(Drehung der Vektoren im Uhrzeigersinn!)

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mathbf{C}}_3 \vec{\mathbf{r}}_1 &= -\frac{1}{2} \vec{\mathbf{r}}_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{\mathbf{r}}_2 \\ \hat{\mathbf{C}}_3 \vec{\mathbf{r}}_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{\mathbf{r}}_1 - \frac{1}{2} \vec{\mathbf{r}}_2 \end{aligned} \right\} \mathbb{I}(\hat{\mathbf{C}}_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mathbf{C}}_3^2 \vec{\mathbf{r}}_1 &= -\frac{1}{2} \vec{\mathbf{r}}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{\mathbf{r}}_2 \\ \hat{\mathbf{C}}_3^2 \vec{\mathbf{r}}_2 &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{\mathbf{r}}_1 - \frac{1}{2} \vec{\mathbf{r}}_2 \end{aligned} \right\} \mathbb{I}(\hat{\mathbf{C}}_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Beispiel II: Vektorpaar (\vec{r}_1', \vec{r}_2') im gleichseitigen Dreieck (C_{3v}) gemäß:



Transformationsgleichung und Γ' -Matrizen für die Symmetrieoperationen von C_{3v} auf (\vec{r}_1', \vec{r}_2') :

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mathbf{E}}\vec{r}'_1 &= \vec{r}'_1 \\ \hat{\mathbf{E}}\vec{r}'_2 &= \vec{r}'_2 \end{aligned} \right\}$$

$$\mathbb{I}'(\hat{\mathbf{E}}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{\sigma}_1\vec{r}'_1 &= -\vec{r}'_1 - \vec{r}'_2 \\ \hat{\sigma}_1\vec{r}'_2 &= \vec{r}'_2 \end{aligned} \right\}$$

$$\mathbb{I}'(\hat{\sigma}_1) = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{\sigma}_2\vec{r}'_1 &= \vec{r}'_1 \\ \hat{\sigma}_2\vec{r}'_2 &= -\vec{r}'_1 - \vec{r}'_2 \end{aligned} \right\}$$

$$\mathbb{I}'(\hat{\sigma}_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{\sigma}_3\vec{r}'_1 &= \vec{r}'_2 \\ \hat{\sigma}_3\vec{r}'_2 &= \vec{r}'_1 \end{aligned} \right\}$$

$$\mathbb{I}'(\hat{\sigma}_3) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Vektoren
 \vec{r}'_1, \vec{r}'_2

im

Uhrzeiger drehen

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{\mathbf{C}}_3\vec{r}'_1 &= -\vec{r}'_1 - \vec{r}'_2 \\ \hat{\mathbf{C}}_3\vec{r}'_2 &= \vec{r}'_1 \end{aligned} \right\}$$

$$\mathbb{I}'(\hat{\mathbf{C}}_3) = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mathbf{C}}_3^2\vec{r}'_1 &= \vec{r}'_2 \\ \hat{\mathbf{C}}_3^2\vec{r}'_2 &= -\vec{r}'_1 - \vec{r}'_2 \end{aligned} \right\}$$

$$\mathbb{I}'(\hat{\mathbf{C}}_3^2) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$$

Die Vektorpaare (\vec{r}_1, \vec{r}_2) und (\vec{r}'_1, \vec{r}'_2) sind nicht unabhängig voneinander, da (\vec{r}_1, \vec{r}_2) sich durch (\vec{r}'_1, \vec{r}'_2) und umgekehrt (\vec{r}'_1, \vec{r}'_2) sich durch (\vec{r}_1, \vec{r}_2) ausdrücken lassen, durch die Transformationsgleichung:

$$\vec{r}'_i = \sum_{j=1}^2 S_{i,j} \vec{r}_j; \quad i = 1, 2$$

bzw.

$$\vec{r}_i = \sum_{j=1}^2 S_{i,j}^{-1} \vec{r}'_j; \quad i = 1, 2$$

$S_{i,j}$ und $S_{i,j}^{-1}$ sind Zahlen, in Matrixform:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{1,1} & S_{1,2} \\ S_{2,1} & S_{2,2} \end{pmatrix} \quad \mathbf{S}^{-1} = \begin{pmatrix} S_{1,1}^{-1} & S_{1,2}^{-1} \\ S_{2,1}^{-1} & S_{2,2}^{-1} \end{pmatrix}$$

$S_{i,j}^{-1}$ ist die „Umkehrung“ der Transformation zu $S_{i,j}$, aber nicht notwendigerweise das Reziproke von $S_{i,j}$.

Vergleich von (\vec{r}_1, \vec{r}_2) mit (\vec{r}_1', \vec{r}_2') :

$$\left. \begin{aligned} \vec{r}_1' &= \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{r}_1 - \frac{1}{2} \vec{r}_2 \\ \vec{r}_2' &= 0 \cdot \vec{r}_1 + 1 \cdot \vec{r}_2 \end{aligned} \right\} \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{r}_1 &= \frac{2}{\sqrt{3}} \vec{r}_1' + \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{r}_2' \\ \vec{r}_2 &= 0 \cdot \vec{r}_1' + 1 \cdot \vec{r}_2' \end{aligned} \right\} \mathbf{S}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Es ist nun

$$\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbb{I}(\hat{\mathbf{E}})$$

Es gilt die wichtige Beziehung:

$$\boxed{\mathbb{I}'(\hat{\mathbf{R}}) = \mathbf{S}\mathbb{I}(\hat{\mathbf{R}})\mathbf{S}^{-1}} \text{ für alle } \hat{\mathbf{R}}$$

(„Ähnlichkeitstransformation“)

Beispiel:

$$\mathbf{s} \mathbb{I}(\hat{\mathbf{C}}_3) \mathbf{s}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ \mathbf{0} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \mathbf{0} & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \mathbb{I}(\hat{\mathbf{C}}_3)$$

Zusammenfassung:

Wir haben gefunden, dass den Symmetrieoperationen $\hat{\mathbf{R}}$ einer Gruppe Transformationsmatrizen $\mathbb{I}(\hat{\mathbf{R}})$ zugeordnet werden können:

$$\hat{\mathbf{R}} \rightarrow \mathbb{I}(\hat{\mathbf{R}})$$

Damit muss durch die **Multiplikationstafel** für die Trafo-Matrizen $\mathbb{I}(\hat{\mathbf{R}})$ gleich derjenigen der Symmetrieoperationen $\hat{\mathbf{R}}$ sein.

Somit muss auch gelten:

$$\hat{\mathbf{P}}\hat{\mathbf{Q}} = \hat{\mathbf{R}} \rightarrow \mathbb{I}(\hat{\mathbf{P}})\mathbb{I}(\hat{\mathbf{Q}}) = \mathbb{I}(\hat{\mathbf{R}})$$

(Verknüpfung ist Nacheinander-
ausführen der Operationen)

(Verknüpfung ist
Matrizenmultiplikation)

Beispiel: $\hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2 = C_3^2$ bei Drehung des Vektors im Uhrzeigersinn!

$$\mathbb{I}(\hat{\sigma}_1) \mathbb{I}(\hat{\sigma}_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \mathbb{I}(\hat{C}_3^2) \quad (\text{q.e.d.})$$

Sätze über Darstellungen

I) Eine Menge (quadratischer) Matrizen $\mathbb{I}(P), \mathbb{I}(R), \mathbb{I}(Q), \dots$, die sich den Elementen P, Q, R, \dots einer Gruppe so zuordnen lassen, dass jedem Produkt zweier Gruppenelemente das Produkt der zugeordneten Matrizen entspricht,

$$PQ = R \implies \mathbb{I}(P)\mathbb{I}(R) = \mathbb{I}(Q)$$

nennt man eine **Darstellung** \mathbb{I} der Gruppe.

II) Eine Darstellung hat die **Dimension** n , wenn die zugehörigen Matrizen n Zeilen und n Spalten (= Dimension des Basissatzes) besitzen.

III) Die Dimension einer Darstellung von Transformationsmatrizen wird durch die Anzahl der zu transformierenden Basisvektoren bestimmt.

IV) Alle (quadratischen) Matrizen einer Darstellung haben die gleiche Dimension (ansonsten wäre eine Matrixmultiplikation nicht möglich).

V) Eindimensionale Darstellungen, deren Matrizen alle gleich 1 sind, heißen „identische“ Darstellungen (oder total-symmetrische Darstellungen).

VI) Zwei Darstellungen \mathbb{I} und \mathbb{I}' zwischen deren Matrizen $\mathbb{I}(R)$ und $\mathbb{I}'(R)$ eine Beziehung

$$\mathbb{I}'(\hat{R}) = S \mathbb{I}(\hat{R}) S^{-1} \text{ für alle } R$$

„Ähnlichkeitstransformation“

besteht, heißen äquivalente Darstellungen.

4.3 Charaktere

Die Summe der Diagonalelemente einer Darstellungsmatrix

$$\mathbb{I}(\hat{\mathbf{R}}) = \begin{pmatrix} \Gamma(\mathbf{R})_{1,1} & \Gamma(\mathbf{R})_{1,2} & \cdots & \Gamma(\mathbf{R})_{1,l} \\ \Gamma(\mathbf{R})_{2,1} & \Gamma(\mathbf{R})_{2,2} & \cdots & \Gamma(\mathbf{R})_{2,l} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Gamma(\mathbf{R})_{l,1} & \Gamma(\mathbf{R})_{l,2} & \cdots & \Gamma(\mathbf{R})_{l,l} \end{pmatrix}$$

nennt man den Charakter

$$\chi(\mathbb{I}(\mathbf{R})) = \Gamma(\mathbf{R})_{1,1} + \Gamma(\mathbf{R})_{2,2} + \cdots + \Gamma(\mathbf{R})_{l,l}$$

Die Gesamtheit der zu einer Darstellung \mathbb{I}_Γ gehörenden Charaktere $\chi(\mathbb{I}(\mathbf{R})), \chi(\mathbb{I}(\mathbf{P})), \dots$ heißt „**Charakterensystem**“ dieser Darstellung.

Beispiel: Darstellung Γ und Γ' der Gruppe C_{3v} aus Abschnitt 4.2

Operation \hat{R}	Für Basis Charakter	$(\bar{r}_1, \bar{r}_2) :$ $\chi(\mathbb{I}(\hat{R}))$	Für Basis (\bar{r}_1', \bar{r}_2') : Charakter $\chi(\mathbb{I}'(\hat{R}))$
\hat{E}	$1 + 1 = 2$		$1 + 1 = 2$
$\hat{\sigma}_1$	$-1 + 1 = 0$		$-1 + 1 = 0$
$\hat{\sigma}_2$	$1/2 - 1/2 = 0$		$1 - 1 = 0$
$\hat{\sigma}_3$	$1/2 - 1/2 = 0$		$0 - 0 = 0$
\hat{C}_3	$-1/2 - 1/2 = -1$		$-1 + 0 = -1$
\hat{C}_3^2	$-1/2 - 1/2 = -1$		$0 - 1 = -1$

} Klasse 1

} Klasse 2

} Klasse 3

Äquivalente Darstellungen
 $\rightarrow \chi(R)$ gleich

Wir stellen fest:

1) **Äquivalente Darstellungen** haben gleiche Charakterensysteme

Umgekehrt gilt:

Haben zwei Darstellungen gleiche Charakterensysteme, so sind sie äquivalent (unterscheiden sich höchstens durch eine Ähnlichkeitstransformation).

2) Charaktere, die zu Elementen der gleichen Klasse gehören, sind gleich. Der Charakter ist eine Klassenfunktion.

4.4 Reduktion von Darstellungen

Eine Darstellung \mathbb{I} ist reduzibel, wenn es eine Ähnlichkeitstransformation gibt, durch die alle Matrizen dieser Darstellung in folgende gleiche Form gebracht werden:

$$\mathbb{I}(P) = \begin{pmatrix} \boxed{\mathbb{I}_1(P)} & & 0 \\ & \boxed{\mathbb{I}_2(P)} & \\ 0 & & \boxed{\mathbb{I}_1(P)} \end{pmatrix}, \quad \mathbb{I}(Q) = \begin{pmatrix} \boxed{\mathbb{I}_1(Q)} & & 0 \\ & \boxed{\mathbb{I}_2(Q)} & \\ 0 & & \boxed{\mathbb{I}_1(Q)} \end{pmatrix},$$

quadratische Untermatrizen längs der Diagonalen

Die Darstellung \mathbb{I} zerfällt dann in die Darstellungen \mathbb{I}_1 , \mathbb{I}_2 , \mathbb{I}_3 ,
... mit niedrigeren Dimensionen.

$$\mathbb{I} = \mathbb{I}_1 + \mathbb{I}_2 + \mathbb{I}_3 \dots$$

wobei \mathbb{I}_i : $\mathbb{I}_i(P)$, $\mathbb{I}_i(Q)$, ...

Eine Darstellung heißt irreduzibel, wenn keine Ähnlichkeitstransformation existiert, die die Darstellung zum Zerfallen in Darstellungen niedrigerer Dimensionen bringt.

Eine Reduzible Darstellung $\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}$ kann stets nur durch genau eine Ähnlichkeitstransformation in ihre irreduziblen Bestandteile $\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_1, \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_2, \dots, \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_k$ zerlegt werden:

$$\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I} = n_1 \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_1 + n_2 \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_2 + n_3 \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_3 = \sum_i n_i \mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_i$$

n_i gibt an, wie oft $\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}_i$ in der reduziblen Darstellung $\mathbb{I}\mathbb{I}\mathbb{I}$ enthalten ist.

4.5 Charakterentafel; Sätze über irreduzible Darstellungen

Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen einer Gruppe werden in einem quadratischen Schema = Charakterentafel zusammengefasst:

z.B. für die Gruppe C_{3v} (NH_3 , BF_3)

		Klassen					
		E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
Punktgruppensymbol		C_{3v}					
Irreduzible Darstellungen (Mulliken)	A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$	
	A_2	1	1	-1	R_z		
	E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$	
		II	I		III	IV	
		Charaktere					

Dazu folgende Regeln:

Bezeichnungen nach Mulliken:

A: eindimensionale irreduzible Darstellung mit $\chi(\hat{C}_n) = 1$, d.h. symmetrisch bezüglich Drehung um $2\pi/n$ um C_n (Hauptachse)

B: eindimensionale irreduzible Darstellung mit $\chi(\hat{C}_n) = -1$, d.h. antisymmetrisch bezüglich Drehung um $2\pi/n$

E: zweidimensionale irreduzible Darstellung

T (F): dreidimensionale irreduzible Darstellung

Indizes 1,2: Unterscheidung von irreduziblen Darstellungen gleicher Dimension

Index 1: symmetrisch bezüglich $C_2 \perp C_{n_{\max}}$, bzw. bezüglich $\sigma_v \perp C_{n_{\max}}$
(falls C_2 fehlt)

Index 2: antisymmetrisch bezüglich $C_2 \perp C_{n_{\max}}$, bzw. bezüglich $\sigma_v \perp C_{n_{\max}}$

Beistriche ', ": Unterscheidung bezüglich σ_h :

'	falls \prod_{irred} symmetrisch	} bezüglich σ_h :
"	falls \prod_{irred} antisymmetrisch	

Indizes g, u: Unterscheidung bezüglich Inversion \hat{i} . Falls i vorhanden,

erscheint jede \prod_{irred} zweimal, mit

g: gerade, falls \prod_{irred} symmetrisch bezüglich Inversionszentrum i

u: ungerade, falls \prod_{irred} antisymmetrisch bezüglich Inversionszentrum i

Feld III (Charakterentafel):


enthält Koordinaten x, y, z

(infinitesimale) Drehungen um diese Achsen R_x, R_y, R_z

Unter den Operationen von C_{3v} verhalten sich $x, y, z; R_x, R_y, R_z$ unterschiedlich.

An Hand der Trafo-Matrizen:

$$\hat{E}: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{C}_3: \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_{v_1}: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\rightarrow \triangle$ mit Basis 

sieht man:

1) $\vec{z}' = \mathbb{T}(\hat{R})\vec{z}$ ist eine Funktion von z allein; enthält keine Anteile von x und y !

➔ D.h. z bildet für sich eine Basis zur Darstellung: $\mathbb{T}_z = A_1$
(total symmetrisch unter allen \hat{R})

2) \vec{x} und \vec{y} mischen in allen Trafo-Gleichungen

$$\hat{R}\vec{x} = \vec{x}' = \Gamma(\hat{R})_{1,1}\vec{x} + \Gamma(\hat{R})_{1,2}\vec{y}$$

$$\hat{R}\vec{y} = \vec{y}' = \Gamma(\hat{R})_{2,1}\vec{x} + \Gamma(\hat{R})_{2,2}\vec{y}$$

} keine Anteile von z !

(\vec{x}, \vec{y}) gehören zusammen und bilden Basis für eine

(irred.) Darstellung für sich: $\mathbb{T}_{x,y} = E$

" \vec{x}, \vec{y} transformieren unter C_{3v} nach der

irreduziblen Darstellung E "

D.h.

Die 3D Trafo-Matrizen sind unter C_{3v} „blockdiagonalisiert“, d.h. zerfallen in Untermatrizen

	<u>E</u>	<u>C_3</u>	<u>σ_{v_1}</u>
$\Gamma_{x,y}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & -\sin \frac{2\pi}{3} \\ \sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
Γ_z	(1)	(1)	(1)

Rotation R_x, R_y, R_z :

R_z :



$$\hat{E}R_z = R_z$$

$$\hat{C}_3R_z = R_z$$

$$\sigma_v R_z = (-1)R_z$$

Darstellung ist

$$\left. \begin{array}{l} \hat{E}R_z = R_z \\ \hat{C}_3R_z = R_z \\ \sigma_v R_z = (-1)R_z \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \quad 1 \quad -1 \end{array} \rightarrow \Gamma_{R_z} = A_2$$

R_x, R_y : transformieren wie E (analog x, y)

4.6 Sätze über irreduzible Darstellungen

- 1) Zu jeder Gruppe gibt es genau so viele (nicht äquivalente) irreduzible Darstellungen, wie die Gruppe Klassen hat.

Beispiel:

T_d : 5 Klassen (E, $8C_3$, $3C_2$, $6S_4$, $6\sigma_d$)

5 irreduzible Darstellungen (A_1 , A_2 , E, T_1 , T_2)

O_h : 10 Klassen

10 irreduzible Darstellungen

- 2) Die Quadratsumme der Dimensionen l_1, l_2, \dots, l_r der nicht äquivalenten irreduziblen Darstellungen $\mathbb{I}_1, \mathbb{I}_2, \dots, \mathbb{I}_r$ einer Gruppe ist gleich der Ordnung h der Gruppe:

$$\sum_{i=1}^r l_i^2 = h$$

Beispiel: C_{3v}

C_{3v} mit $h = 6$ und 3 irreduziblen Darstellungen:

$1_1^2 + 1_2^2 + 1_3^2 = 6$, nur möglich mit

$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$, d. h.

2 eindimensionale (A_1, A_2) und 1 zweidimensionale (E)
irreduzible Darstellungen

Die Gruppe O_h mit $h = 48$ und 10 irreduzible Darstellungen:

$$\Leftrightarrow 4 \times 1^2 + 2 \times 2^2 + 4 \times 3^2 = 48$$

3) Die Summe der quadrierten Charaktere einer jeden irreduziblen Darstellung für alle Symmetrieoperationen ist gleich der Ordnung h der Gruppe.

$$\sum_{\hat{R}} \left[\chi_{\text{III}_i}(\hat{R})^2 \right] = h$$

Beispiel C_{3v} :

$$A_1: 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot 1^2 = 6$$

$$A_2: 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot (-1)^2 = 6$$

$$E: 1 \cdot 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot (0)^2 = 6$$

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

4) Die „Vektoren“, deren Komponenten die Charaktere zweier verschiedener irreduzibler Darstellungen sind, sind orthogonal:

$$\sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}) \chi_{\Gamma_j}(\hat{R}) = 0 \quad \text{für } i \neq j$$

Beispiel C_{3v} :

$$A_1 \perp A_2: 1 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) = 0$$

$$A_1 \perp E: 1 \cdot 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (0) = 0$$

4.7 Symmetrieeigenschaften von Atomorbitalen in Molekülen beliebiger Punktsymmetrie

Benutzen Charakterentafel Felder III + IV

Beispiel 1: Orbitale des P in PCl_3 (C_{3v})

A_1 : s, p_z , d_{z^2}

Jedes AO für sich bildet eine (eindimensionale) Basis zur irreduziblen Darstellung A_1 (das s-Orbital besitzt keine Winkelabhängigkeit, transformiert deshalb immer nach der totalsymmetrischen Darstellung A_1)

A_2 : keine Atomorbitale besitzen A_2 -Symmetrie

E: (p_x , p_y), ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}), (d_{xz} , d_{yz}). Jede dieser 3 zweidimensionalen Basen transformiert nach der irreduziblen Darstellung E.

Beispiel: Tetraedrische Moleküle

Charakterentafel für T_d -Symmetrie

T_d	E	$8C_3$	$3\sigma_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(z^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

a) CH_4 nur s- und p-Orbitale am zentralen C-Atom

A_1 : s

Das s-Orbital ist total symmetrisch und bildet eine eindimensionale Basis zur irreduziblen

Darstellung A_1

T_2 : (p_x, p_y, p_z) Die drei p-Orbitale des C-Atoms bilden eine dreidimensionale Basis zur irreduziblen Darstellung T_2

b) Tetraedrische ÜM-Komplexe

s-, p- und d- Orbitale am Zentralion sind an σ -Molekülorbitalen beteiligt

A_1 : s

E: (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)

T_2 : (p_x , p_y , p_z), (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})

gehen in σ -MO-Diagramm für tetraedr. Moleküle/Komplexe ein

Durch Symmetrieklassifizierung mit Anwendung der Reduktionsformel findet man, dass die Orbitale mit E- und T_2 -Symmetrie auch für π -Bindungen zur Verfügung stehen.

4.8 Reduktionsformel

Häufig vorkommendes Problem:

Gegeben ist eine (reduzible) Darstellung \mathbb{I} einer Gruppe.

Frage: in welche irreduzible Darstellungen zerfällt diese (z.B. bei Symmetrierniedrigung)?

„Ausreduzieren“ der reduziblen Darstellungen \mathbb{I} mit Hilfe der **Reduktionsformel**

$$n_{\mathbb{I}_i} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\mathbb{I}_i}(\hat{R}) \chi_{\mathbb{I}_r}(\hat{R})$$

Reduktionsformel

$$n_{\text{III}_i} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\text{III}_i}(\hat{R}) \chi_{\text{III}_r}(\hat{R})$$

n_{III_i} gibt an, wie oft die irreduzible Darstellung III_i in der auszureduzierenden Darstellung III_r enthalten ist;

h Ordnung der Gruppe;

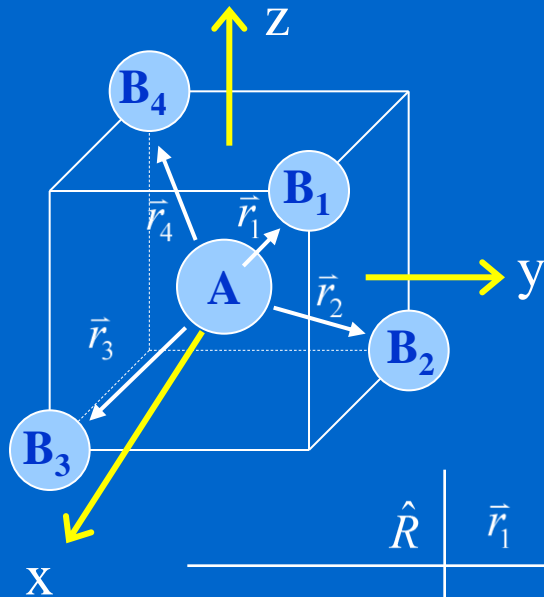
$\chi_{\text{III}_i}(\hat{R})$ Charakter der Symmetrieoperation \hat{R} in der **irreduziblen** Darstellung III_i ;

$\chi_{\text{III}_r}(\hat{R})$ Charakter der Symmetrieoperation \hat{R} in der **auszureduzierenden** Darstellung III_r ;

$\sum_{\hat{R}}$ Summe über alle Symmetrieoperationen \hat{R}

4.9 Anwendungen der Reduktionsformel

4.9.1 Molekülorbitale und MO-Diagramm für Tetraedrische Moleküle/Komplexe



Nur σ -Bindung (z.B. CH_4)

Insgesamt 4 σ -Bindungen: $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4$

Aufsuchen der reduziblen Darstellung, für die der Satz $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$ eine Basis bildet. Mit der Transformationstafel:

	\hat{R}	\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_3	\vec{r}_4	$\chi(\hat{R})$
\hat{E}		\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_3	\vec{r}_4	4
$\hat{C}_3(AB_1)$		\vec{r}_1	\vec{r}_4	\vec{r}_2	\vec{r}_3	1
$\hat{C}_2(x)$		\vec{r}_3	\vec{r}_4	\vec{r}_1	\vec{r}_2	0
$\hat{S}_4(x)$		\vec{r}_4	\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_3	0
$\sigma_d(B_1AB_2)$		\vec{r}_1	\vec{r}_2	\vec{r}_4	\vec{r}_3	2

In Pfeilrichtung blickend rechts drehen!

Wir finden als (reduzible) Darstellung:

	\hat{E}	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{tetraedr}	4	1	0	0	2

In welche irreduziblen Darstellungen zerfällt Γ_{tetraedr} unter T_d Symmetrie?

Wir benötigen dafür die Charakterentafel für T_d :

T_d	\hat{E}	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{\sigma}_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

Mit der Reduktionsformel:

$$n_{\Gamma_{\text{irr.}}^i} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\text{red}}(\hat{R}) \chi_{\text{irr.}}^i(\hat{R})$$

$$n_{A_1} = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1) = 24/24 = 1$$

$$n_{A_2} = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot (-1)) = 0$$

$$n_E = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 2 + 8 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 0 \cdot 2 + 6 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot 2 \cdot 0) = 0$$

$$n_{T_1} = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 3 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)) = 0$$

$$n_{T_2} = 1/24 (1 \cdot 4 \cdot 3 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot 1) = 24/24 = 1$$

Also: $\Gamma_{\text{tetraedr}} = A_1 + T_2$

d.h. die 4 MO'e $\square (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$

für die 4 σ -Bindungen müssen gebildet werden aus

1 Orbital von A_1 -Symmetrie: s

3 Orbitalen von T_2 -Symmetrie:

* $\left\{ \begin{array}{l} (p_x, p_y, p_z) \\ \text{oder} \\ (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \\ \text{oder beide Basen} \end{array} \right.$

* Es hängt vom Zentralatom ab, ob p-Orbitale oder d-Orbitale im Tetraeder (oder beide Basen) beteiligt sind.

z.B. p-Orbitale in: $\text{CH}_4, \text{SiF}_4, \text{AlCl}_4^-, \text{ZnCl}_4^-$

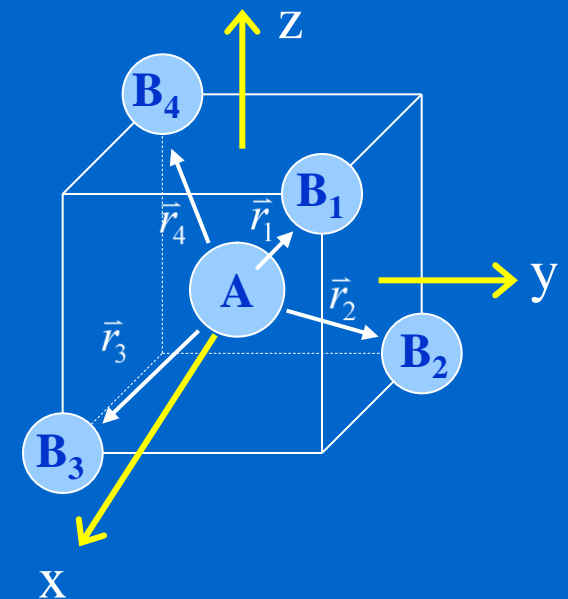
Aus diesen können nach Pauling (VB-Theorie) 4 Hybridfunktionen gebildet werden, z.B.

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} |s\rangle + \frac{1}{2} |p_x\rangle + \frac{1}{2} |p_y\rangle + \frac{1}{2} |p_z\rangle$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} |s\rangle - \frac{1}{2} |p_x\rangle + \frac{1}{2} |p_y\rangle - \frac{1}{2} |p_z\rangle$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} |s\rangle + \frac{1}{2} |p_x\rangle - \frac{1}{2} |p_y\rangle - \frac{1}{2} |p_z\rangle$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} |s\rangle - \frac{1}{2} |p_x\rangle - \frac{1}{2} |p_y\rangle + \frac{1}{2} |p_z\rangle$$



Symmetrieadaptierte Ligandengruppenorbitale (SALC = Symmetry-Adapted Linear Combinations) zur Erstellung des MO-Diagramms werden entweder „per inspectionem“ oder mit Hilfe von Projektionsoperatoren gefunden.

Per inspectionem:

A_1 -SALC: muß ebenfalls A_1 -Symmetrie haben, d.h.

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

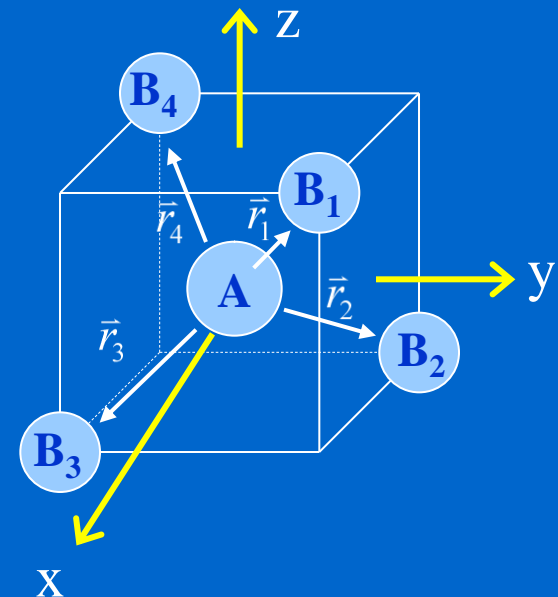
Daraus die MO'e vom A_1 -Typ gemäß:

$$\Phi_b^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s + \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \right]$$

„Bindend“

$$\Phi_a^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[s - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \right]$$

„Antibindend“

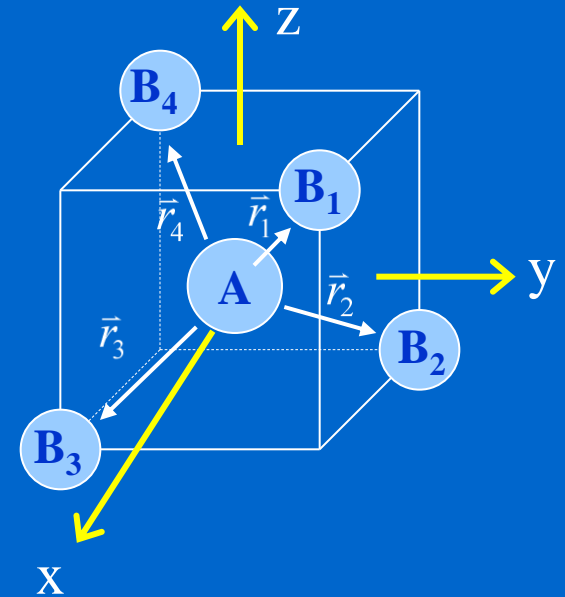


T_2 -SALC:

Für MO mit p_z : $\Phi_2 = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$

p_x : $\Phi_3 = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$

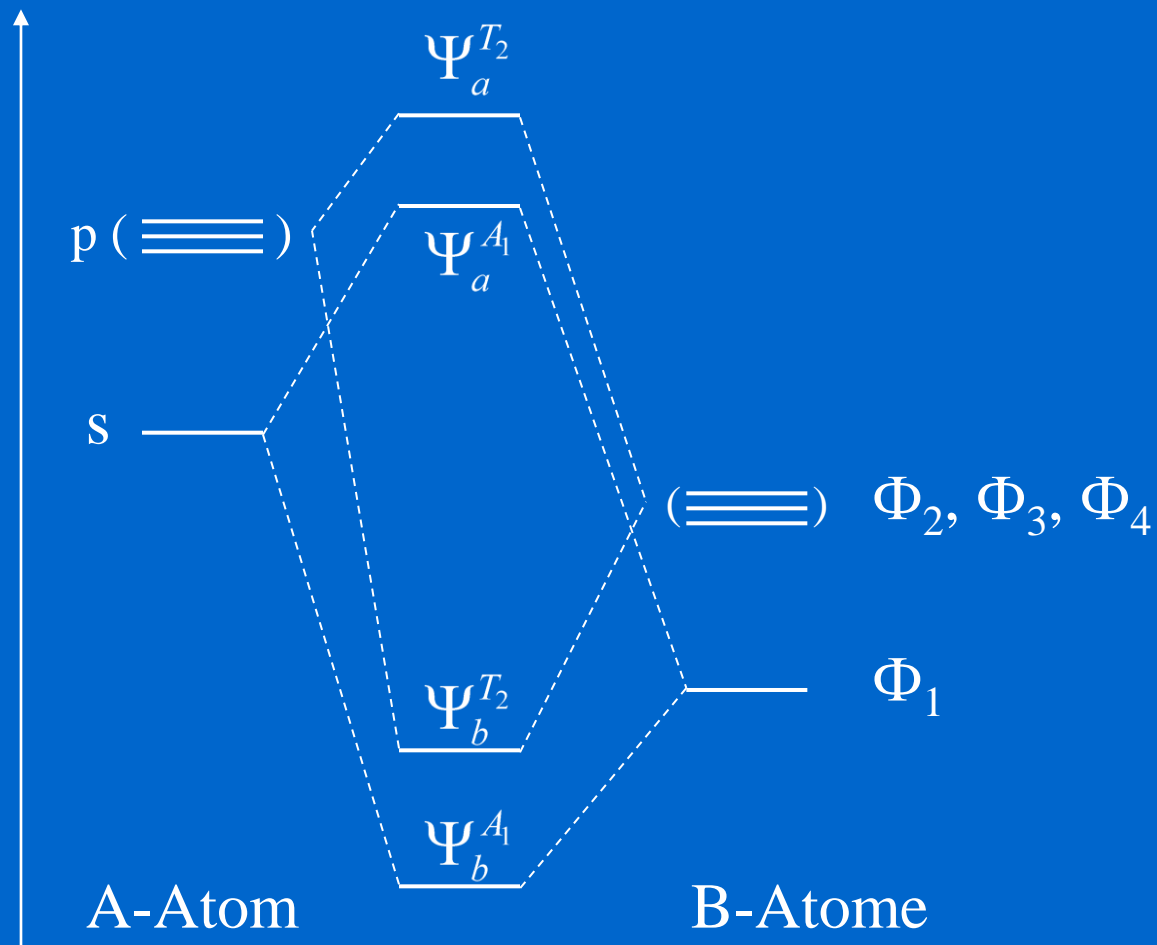
p_y : $\Phi_4 = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$



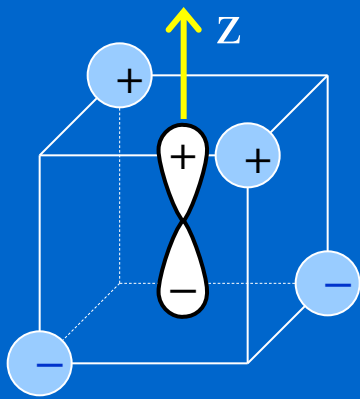
Für d-Orbitale analoges Vorgehen.

Die SALC-Funktionen können auch mit Hilfe von Projektionsoperatoren gefunden werden (später).

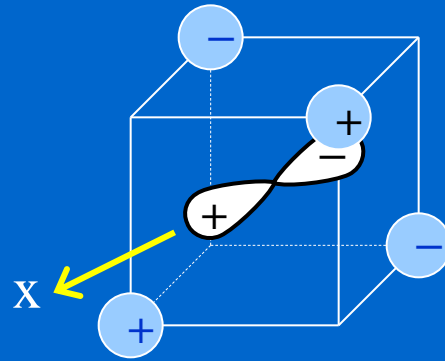
MO-Diagramm für tetraedrische AB_4 -Moleküle (nur σ -Bindung!)



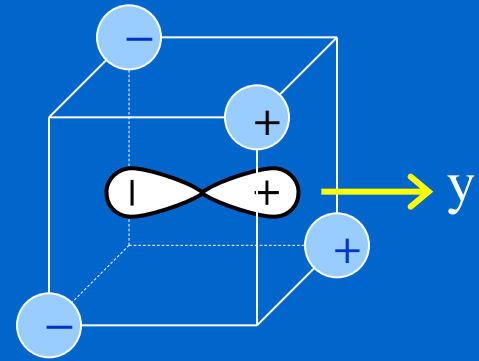
Die 3 T_2 - σ -Wechselwirkungen



$$p_z \rightarrow \Phi_2$$



$$p_x \rightarrow \Phi_3$$



$$p_y \rightarrow \Phi_4$$

b) π -Bindung

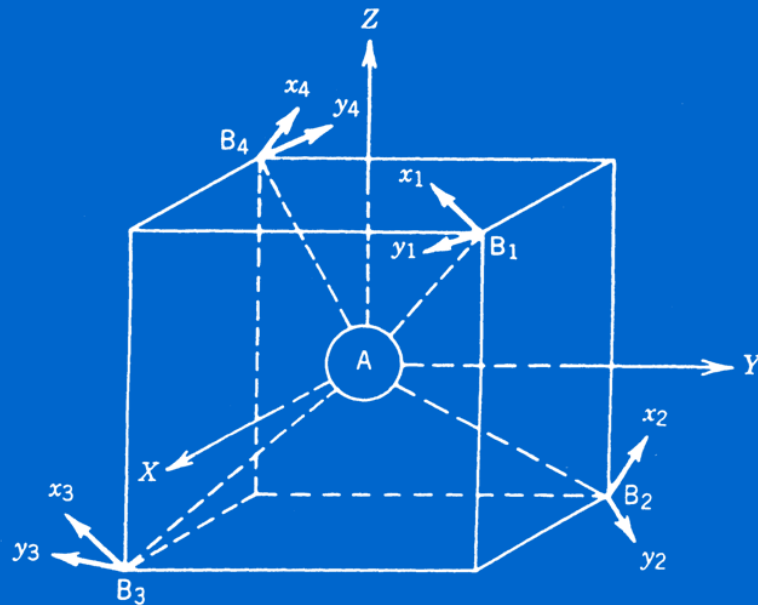


Figure 8.10 A set of vectors representing the π -type p orbitals on the four B atoms of a tetrahedral AB_4 molecule.

p -Orbitale der B_i -Atome repräsentiert durch $x_i, y_i \perp \sigma_i (= z_i)$
 Orientierung der Vektorpaare x_i, y_i so, daß $y_i \parallel XY$ -Ebene

Für die 8 Vektoren x_i, y_i ($i = 1, \dots, 4$) erhält man mit den Symmetrioperationen $\hat{R}(T_d)$ folgende Darstellung:

T_d	\hat{E}	$8\hat{C}_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\text{III } \pi_{\text{tetr.}}$	8	-1	0	0	0

Zur Erinnerung:

$$\text{Drehmatrix } \Gamma(\hat{C}_\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta \\ -\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}$$

(Gegenzeiger!)

$$\Gamma(\hat{C}_3) = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{3} & \sin \frac{2\pi}{3} \\ -\sin \frac{2\pi}{3} & \cos \frac{2\pi}{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

\hat{C}_3 -Drehung um z_i -Achse mischt
die p_{x_i}, p_{y_i} -Orbitale an den B_i -Atomen.


$$\chi(\hat{C}_3) = -1$$

Ausreduzieren mit Reduktionsformel und χ -Tafel für T_d -Symmetrie liefert:

$$\mathbb{I} \pi_{\text{tetr.}} = E + T_1 + T_2$$

D.h. in Tetraheder transformieren die p_x und p_y -Orbitale der B-Atome wie E, T_1 , und T_2 .

Die χ -Tafel für T_d zeigt, daß am A-Atom zur π -Wechselwirkung zur Verfügung stehen:

E: d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$

T_1 : keine

T_2 : (p_x , p_y , p_z), (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy})

SALC von T_1 -Symmetrie der B-Atome \rightarrow nichtbindende MO'e

Qualitative MO-Diagramme für AB_4 -Tetraeder:



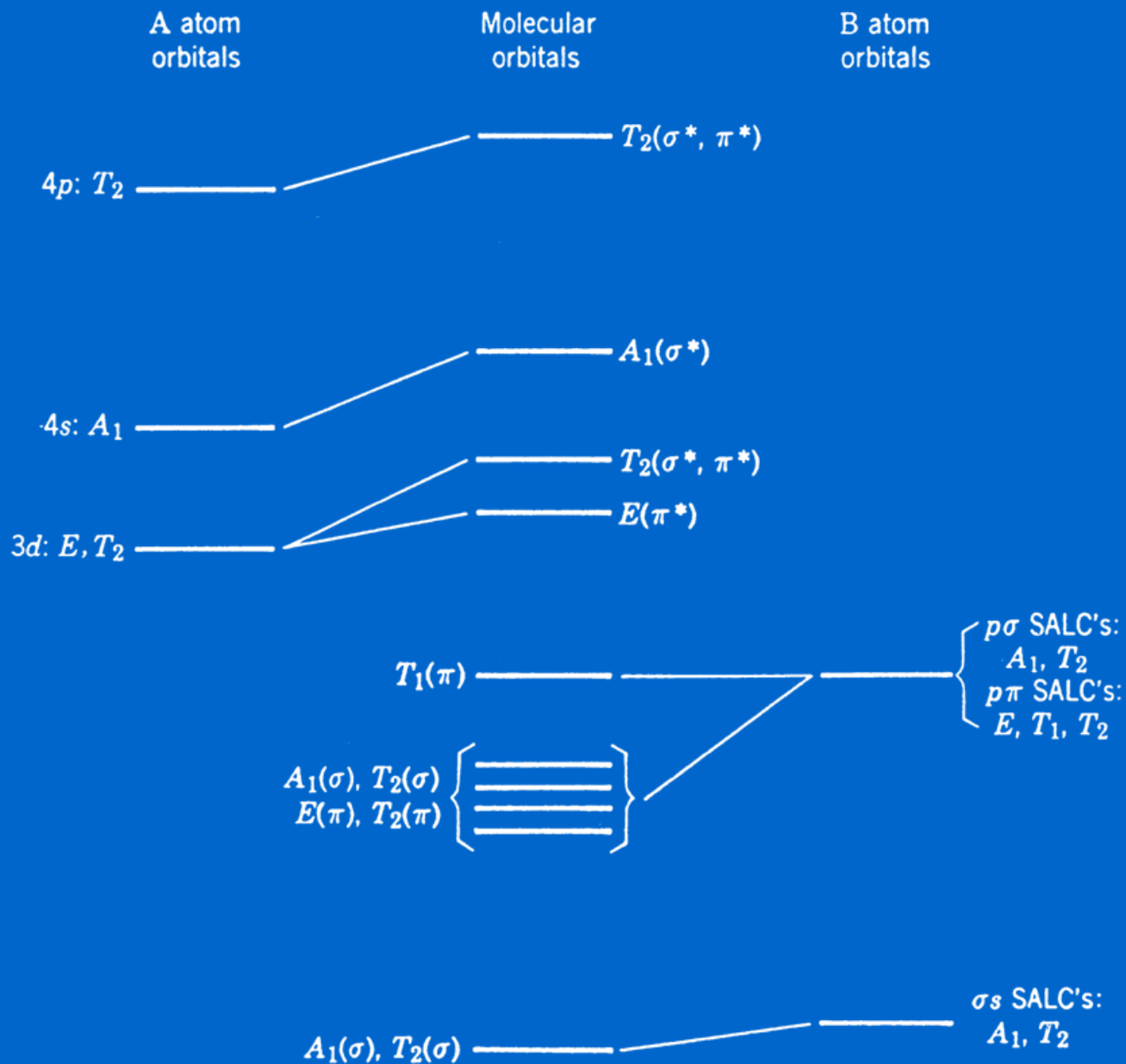


Figure 8.11 An approximate MO diagram for a tetrahedral AB_4 molecule or complex, where A is a +2 ion from the first transition series and the B's are O or Cl atoms.

$$n_E = 1/24 (1 \cdot 2 \cdot 7 + 8 \cdot (-1) \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1)) = 0$$

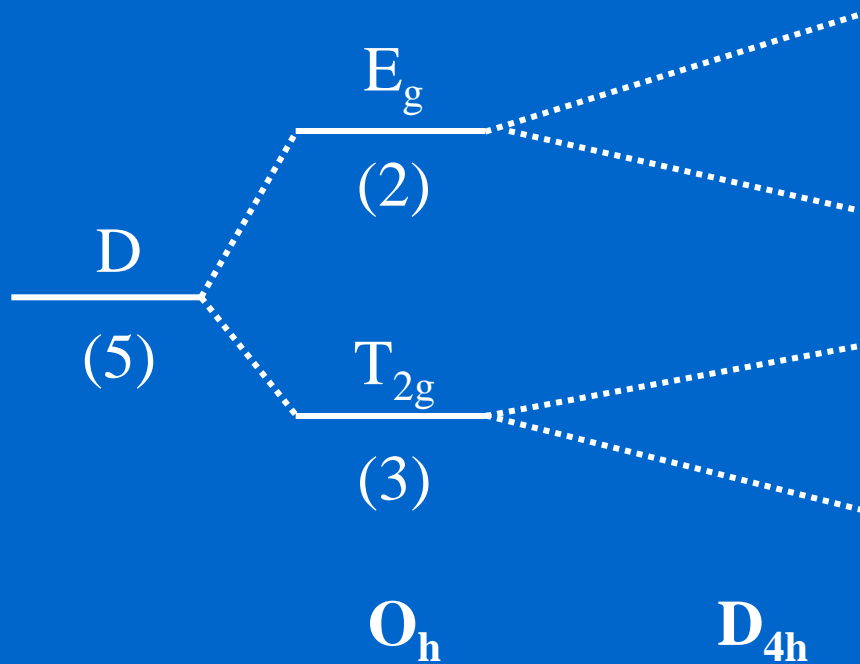
$$n_{T_1} = 1/24 (1 \cdot 3 \cdot 7 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1)) = 1$$

$$n_{T_2} = 1/24 (1 \cdot 3 \cdot 7 + 8 \cdot 0 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot (-1)) = 1$$

Ergebnis: $= A_2 + T_1 + T_2$

4.9.2 Ligandfeldtheorie: Aufspaltung von entarteten LF-Termen bei Symmetrierniedrigung

Beispiel:



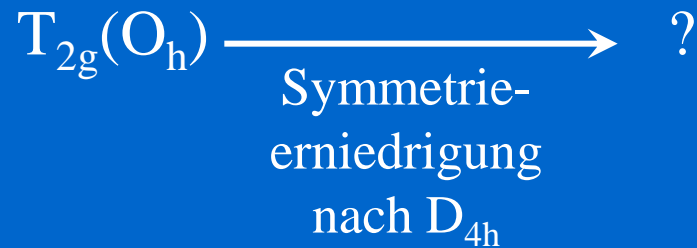
Anzahl und
Symmetriebezeichnungen
der Spalterme?

Freies
Ion

Komplexion
im LF
von
O_h-Symmetrie

Komplexion
im LF
von
D_{4h}-Symmetrie
(z.B. tetragonal
gestauchtes Oktaeder)

Verfahrensweise für



1. Schritt:

Feststellen, welche Symmetrieelemente die Gruppen O_h und D_{4h} gemeinsam haben und aus welchen Klassen von Symmetrieelementen unter O_h die Klassen von D_{4h} hervorgehen.

Man findet (vgl. Abschn. 3.2.2 a) und b)):

Symmetrieoperationen für

O_h (h = 48)	D_{4h} (h = 16)
----------------	-------------------

E	→	E
3C ₂	↘	C ₂
	↘	2C' ₂
6C ₄	→	2C ₄
6C' ₂	→	2C'' ₂
i	→	i
3iC ₂	↘	iC ₂ = σ _h
	↘	2iC' ₂ = 2σ _v
6iC ₄	→	2iC ₄ = 2S ₄
6iC' ₂	→	2iC'' ₂ = 2σ _d

Merke:

C₃-Operationen treten unter D_{4h} nicht mehr auf. Aus diesem Grund sind die 8 C₃-Operationen und die 8 iC₃-Operationen in der Liste unter O_h (h = 48) nicht aufgeführt.

2. Schritt:

Für diese Klassen von D_{4h} das Charakterensystem von $T_{2g}(O_h)$ aus der Charakterentafel für O_h aufschreiben:

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	i	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_4$	$6iC'_2$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	Γ_2
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	Γ_3
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	Γ_4
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	Γ_5
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

Da C_3 -Operationen unter D_{4h} nicht mehr existieren, lautet das Charakterensystem von $T_{2g}(O_h)$ für die Klassen von D_{4h} :

	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma'_v$	$2\sigma_d$
$\chi =$	3	-1	-1	-1	1	3	-1	-1	-1	1

3. Schritt:

Mit Hilfe der Reduktionsformel und unter Verwendung der Charakterentafel für D_{4h} prüfen, ob die Darstellung $T_{2g}(O_h)$ bei Symmetrierniedrigung nach D_{4h} reduzibel ist und, falls ja, welche irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_{4h} in der Darstellung $T_{2g}(O_h)$ enthalten sind.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	Γ_2
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	Γ_3
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	Γ_4
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	Γ_5
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	

	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma'_v$	$2\sigma_d$
$\chi =$	3	-1	-1	-1	1	3	-1	-1	-1	1

$$n_{A_{1g}} = \frac{1}{16} \{1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot 1\} = 0,$$

$$n_{A_{1u}} = \frac{1}{16} \{1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot 1\} = 0,$$

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	Γ_2
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	Γ_3
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	Γ_4
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	Γ_5
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	

	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma'_v$	$2\sigma_d$
$\chi =$	3	-1	-1	-1	1	3	-1	-1	-1	1

$$n_{B_{2g}} = \frac{1}{16} \{1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) \\ + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) \\ + 2 \cdot 1 \cdot 1\} = 1,$$

$$n_{E_g} = \frac{1}{16} \{1 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot (-2) \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot 1 \\ + 1 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot (-2) \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot (-1) + 2 \cdot 0 \cdot 1\} = 1,$$

Ergebnis:

In der O_h -Darstellung T_{2g} sind je einmal die irreduziblen Darstellungen B_{2g} und E_g der Gruppe D_{4h} enthalten:

$$T_{2g}(O_h) = B_{2g}(D_{4h}) + E_g(D_{4h})$$

Analog ist mit dem Term $E_g(O_h)$ zu verfahren. Man findet:

$$E_g(O_h) \rightarrow A_{1g}(D_{4h}) + B_{1g}(D_{4h})$$

(s. Korrelationsschemata B.13)

Analog ist mit dem Term $E_g(O_h)$ zu verfahren: $E_g(O_h) \rightarrow A_{1g}(D_{4h}) + B_{1g}(D_{4h})$
 Zusammenfassung der Resultate in sogenannte **Korrelationschemata**

a) für Untergruppen von O_h

O_h	T_d	D_{4h}	D_3
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1
A_{1u}	A_2	A_{1u}	A_1
A_{2g}	A_2	B_{1g}	A_2
A_{2u}	A_1	B_{1u}	A_2
E_g	E	$A_{1g} + B_{1g}$	E
E_u	E	$A_{1u} + B_{1u}$	E
T_{1g}	T_1	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$
T_{1u}	T_2	$A_{2u} + E_u$	$A_2 + E$
T_{2g}	T_2	$B_{2g} + E_g$	$A_1 + E$
T_{2u}	T_1	$B_{2u} + E_u$	$A_1 + E$

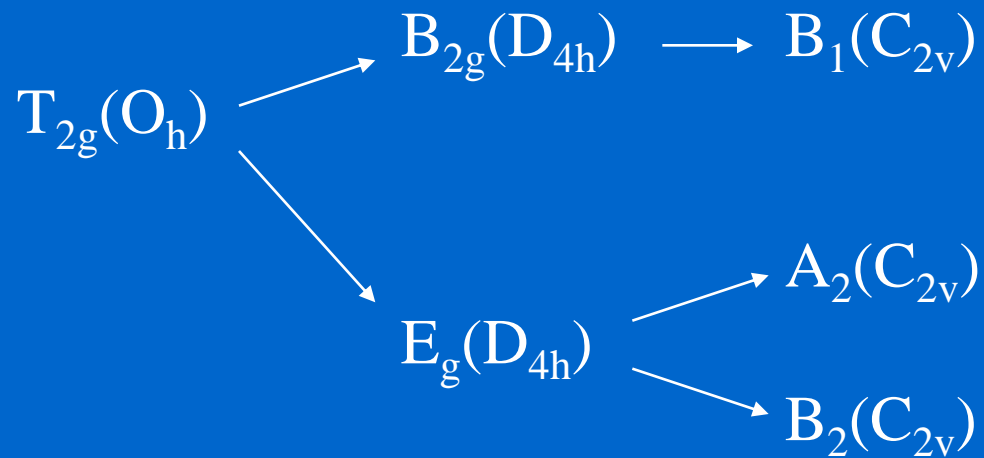
b) für Untergruppen von D_{4h}

D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
A_{1g}	A_1	A_1
A_{1u}	A_2	A_2
A_{2g}	A_2	B_1
A_{2u}	A_1	B_2
B_{1g}	B_1	A_1
B_{1u}	B_2	A_2
B_{2g}	B_2	B_1
B_{2u}	B_1	B_2
E_g	E	$A_2 + B_2$
E_u	E	$A_1 + B_1$

Beispiel für die Anwendung dieses Schemas:

Frage: Welche irreduziblen Darstellungen von C_{2v} sind in der irreduziblen Darstellung $T_{2g}(O_h)$ enthalten?

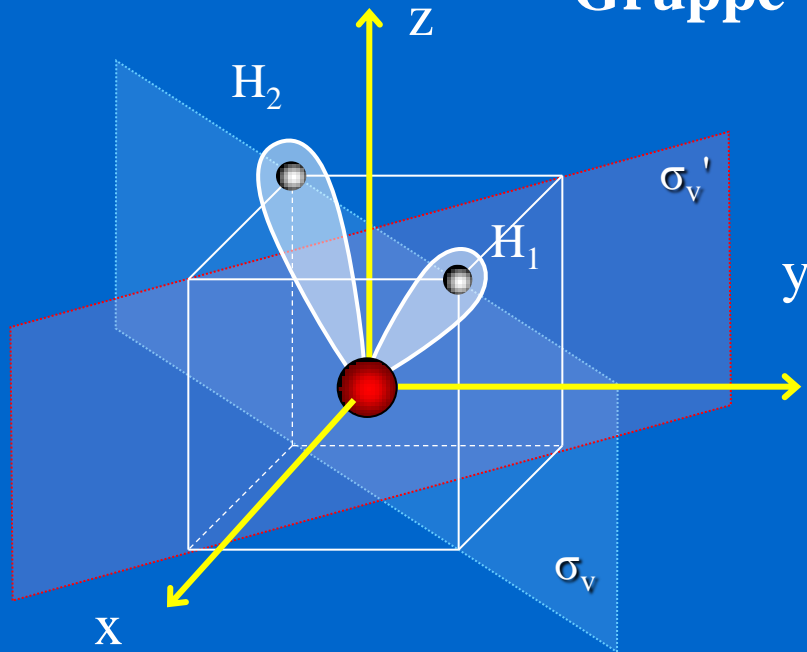
Antwort:



$$\begin{aligned} \text{D.h. } \text{T}_{2g}(\text{O}_h) &= \text{B}_{2g}(\text{D}_{4h}) + \text{E}_g(\text{D}_{4h}) \\ &= \text{B}_1(\text{C}_{2v}) + \text{A}_2(\text{C}_{2v}) + \text{B}_2(\text{C}_{2v}) \end{aligned}$$

4.9.3 Molekülorbitaltheorie für H₂O-Molekül; Projektionsoperator

Gruppe C_{2v}



1. Schritt:

Basisfunktionen:

O: (1s), (2s), 2p_x, 2p_y, 2p_z

H₁: 1s₁

H₂: 1s₂

2. Schritt:

Transformationseigenschaften der Basisfunktionen unter den 4 Symmetrieeoperationen der Gruppe C_{2v}: \hat{E} , \hat{C}_2 , $\hat{\sigma}_v$, $\hat{\sigma}_v'$

1s und 2s sind invariant, gehören demnach zur (totalsymmetrischen) irreduziblen Darstellung A₁.

Die übrigen 5 Basisfunktionen bilden einen Minimalsatz, der 5-dimensionale Transformationsmatrizen, und damit eine 5-dimensionale Darstellung, für die in C_{2v} vorkommenden Symmetrioperationen erzeugt. z.B.:

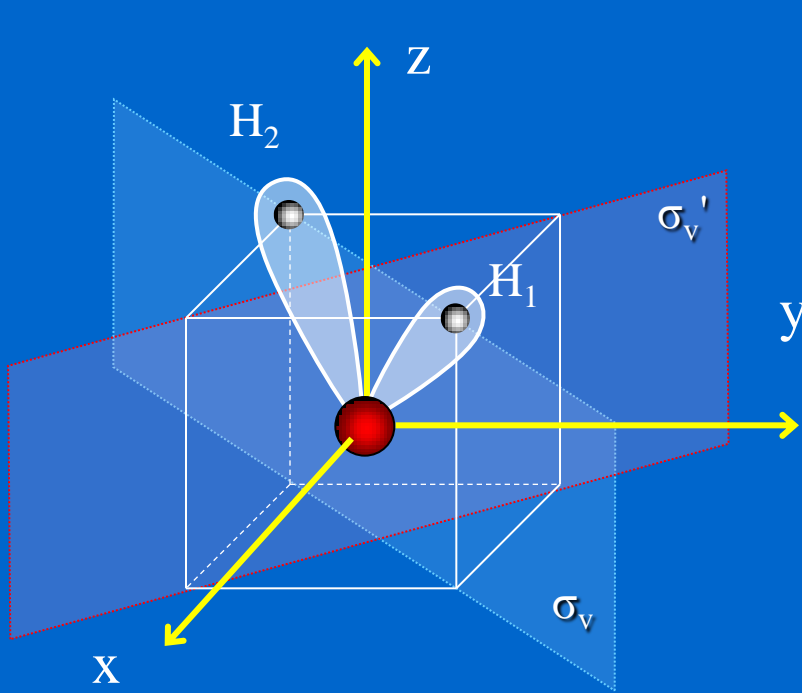
$$\hat{E}\Psi = (2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2p_x \\ 2p_y \\ 2p_z \\ 1s_1 \\ 1s_2 \end{pmatrix}$$

$$\hat{C}_2\Psi = (2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_v \Psi = (2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{\sigma}_v' \Psi = (2p_x, 2p_y, 2p_z, 1s_1, 1s_2) \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Transformationsmatrizen und das Charakterensystem der 5-dimensionalen Darstellung lassen sich mit Hilfe der **Transformationstafel** schnell auffinden:



<i>Operation</i>	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$
<i>Basis Orbital</i>				
p_x	p_x	$-p_x$	p_y	$-p_y$
p_y	p_y	$-p_y$	p_x	$-p_x$
p_z	p_z	p_z	p_z	p_z
s_1	s_1	s_2	s_1	s_2
s_2	s_2	s_1	s_2	s_1
$\chi(\hat{R})$	5	-1	3	1

Charakterensystem = 5-dimensionale Darstellung Γ

3. Schritt

Ausreduzierung der 5-dimensionalen Darstellung \mathbb{III} mit Hilfe der Reduktionsformel

$$n_{\mathbb{III}_i} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\mathbb{III}_i}(\hat{R}) \chi_{\mathbb{III}}(\hat{R})$$

	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$
$\chi(\hat{R})$	5	-1	3	1

und der Charakterentafel für die Gruppe C_{2v} :

C_{2v}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$	
A_1	1	1	1	1	$n_{A_1}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 5 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 2$
A_2	1	1	-1	-1	$n_{A_2}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 5 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1] = 0$
B_1	1	-1	1	-1	$n_{B_1}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 5 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1] = 2$
B_2	1	-1	-1	1	$n_{B_2}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 5 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 1$

Also: $\Gamma \rightarrow 2A_1 + 2B_1 + B_2$

Demnach sind die im 5-dimensionalen Minimalsatz enthaltenen Funktionen von den Symmetrietypen a_1 , b_1 und b_2 .

Nur Atomfunktionen vom gleichen Symmetrietypp können zu Molekülorbitalen kombiniert werden.

4. Schritt

Klassifizierung der Basisfunktionen nach ihren Symmetrieeigenschaften (\rightarrow Symmetrieorbitale) unter Verwendung von Projektionsoperatoren.

Definition des Charakterenprojektionsoperators \hat{Q}^α

$$\hat{Q}^\alpha = \frac{f^\alpha}{h} \sum_{\hat{R}} \chi^\alpha(\hat{R}) \hat{R}^{-1}$$

f^α : Dimension der irreduziblen Darstellung \mathbb{I}^α

h : Ordnung der Gruppe

$\chi^\alpha(\hat{R})$: Charakter der irreduziblen Darstellung \mathbb{I}^α zur Symmetrieoperation \hat{R}

\hat{R}^{-1} : Inverse Operation zur Symmetrieoperation \hat{R}

Damit lauten die hier vorkommenden Projektionsoperatoren:

	Projiziert Funktionen
$\hat{Q}^{A_1} = \frac{1}{4} [\hat{E} + \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}_v']$	aus vom Typ
$\hat{Q}^{B_1} = \frac{1}{4} [\hat{E} - \hat{C}_2 + \hat{\sigma}_v - \hat{\sigma}_v']$	a_1
$\hat{Q}^{B_2} = \frac{1}{4} [\hat{E} - \hat{C}_2 - \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}_v']$	b_1
	b_2

Anwendung dieser Projektionsoperatoren auf alle im Basissatz vorkommenden Funktionen (Orbitale) (s. Transformationstafel):

z.B. $\hat{Q}^{A_1} |p_x\rangle = \frac{1}{4} [p_x - p_x + p_y - p_y] = 0$

$$\hat{Q}^{A_1} |p_y\rangle = \frac{1}{4} [p_y - p_y + p_x - p_x] = 0$$

d.h. $|p_x\rangle$ und $|p_y\rangle$ sind keine Orbitale vom Typ a_1 .

$$\hat{Q}^{A_1} |p_z\rangle = \frac{1}{4}[p_z + p_z + p_z + p_z] = |p_z\rangle$$

d.h. $|p_z\rangle$ ist eine Funktion vom Typ a_1 .

$$\hat{Q}^{A_1} |s_1\rangle = \hat{Q}^{A_1} |s_2\rangle = \frac{1}{4}[s_1 + s_2 + s_1 + s_2] = \frac{1}{2}|s_1 + s_2\rangle$$

d.h. auch $\frac{1}{2}|s_1 + s_2\rangle$ ist eine Funktion vom Typ a_1 .

Analog findet man die Symmetrieorbitale (noch nicht normiert!):

$\Phi_1 = 1s$	vom Typ a_1
$\Phi_2 = 2s$	a_1
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
$\Phi_3 = N_3(s_1 + s_2)$	a_1
$\Phi_4 = N_4(s_1 - s_2)$	b_1
$\Phi_5 = 2p_z$	a_1
$\Phi_6 = N_6(2p_x + 2p_y)$	b_1
$\Phi_7 = N_7(2p_x - 2p_y)$	b_2

5. Schritt

Linearkombination von Symmetrieorbitalen gleichen Typs zu Symmetrie-adaptierten Molekülorbitalen

(→ SALCAO Symmetry Adapted Linear Combination of Atomical Orbitalen)

$$a_1: \Psi_k^{a_1} = c_{1k}\Phi_1 + c_{2k}\Phi_2 + c_{3k}\Phi_3 + c_{5k}\Phi_5 \quad k = 1, 2, 3, 4$$

$$b_1: \Psi_k^{b_1} = c_{4k}\Phi_4 + c_{6k}\Phi_6 \quad k = 5, 6$$

$$b_2: \Psi_7^{b_2} = \Phi_7$$

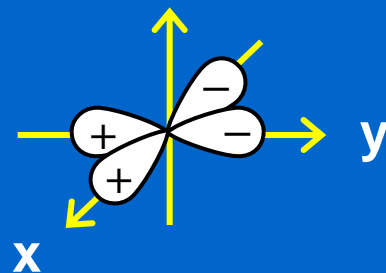
Ziel:

Die Energieberechnung mit der ursprünglichen (7×7) -Säkular determinante (mit 7 Basisfunktionen) ist mit Symmetrieanalyse zurückgeführt auf die Berechnung je einer (4×4) -, (2×2) - und (1×1) -Determinanten.

Φ_7 ist schon Eigenfunktion von H :

$$\Phi_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x - p_y) \quad b_2\text{-Typ}$$

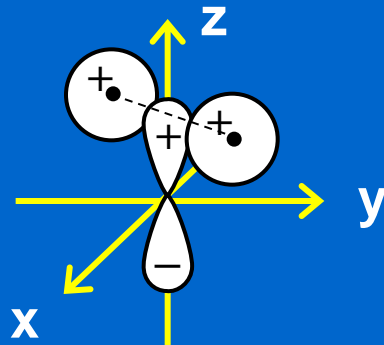
$$\langle \Phi_7 | H | \Phi_7 \rangle = \frac{1}{2} (\langle p_x | H | p_x \rangle + \langle p_y | H | p_y \rangle) = \langle p_x | H | p_x \rangle$$



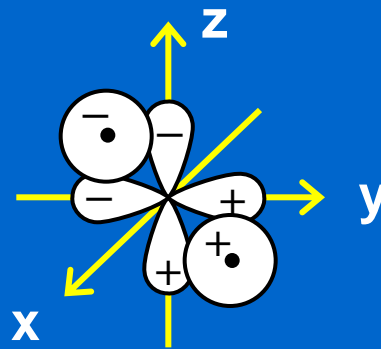
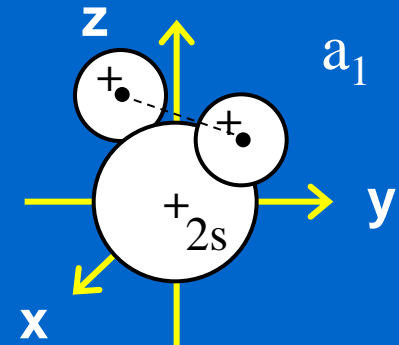
nichtbindend

Für a_1 müssen 4×4 und für b_1 2×2 -Säkularprobleme gelöst werden
 → bindende und antibindende MO'e.

$$a(s_1 + s_2) + bp_z \rightarrow a_1$$

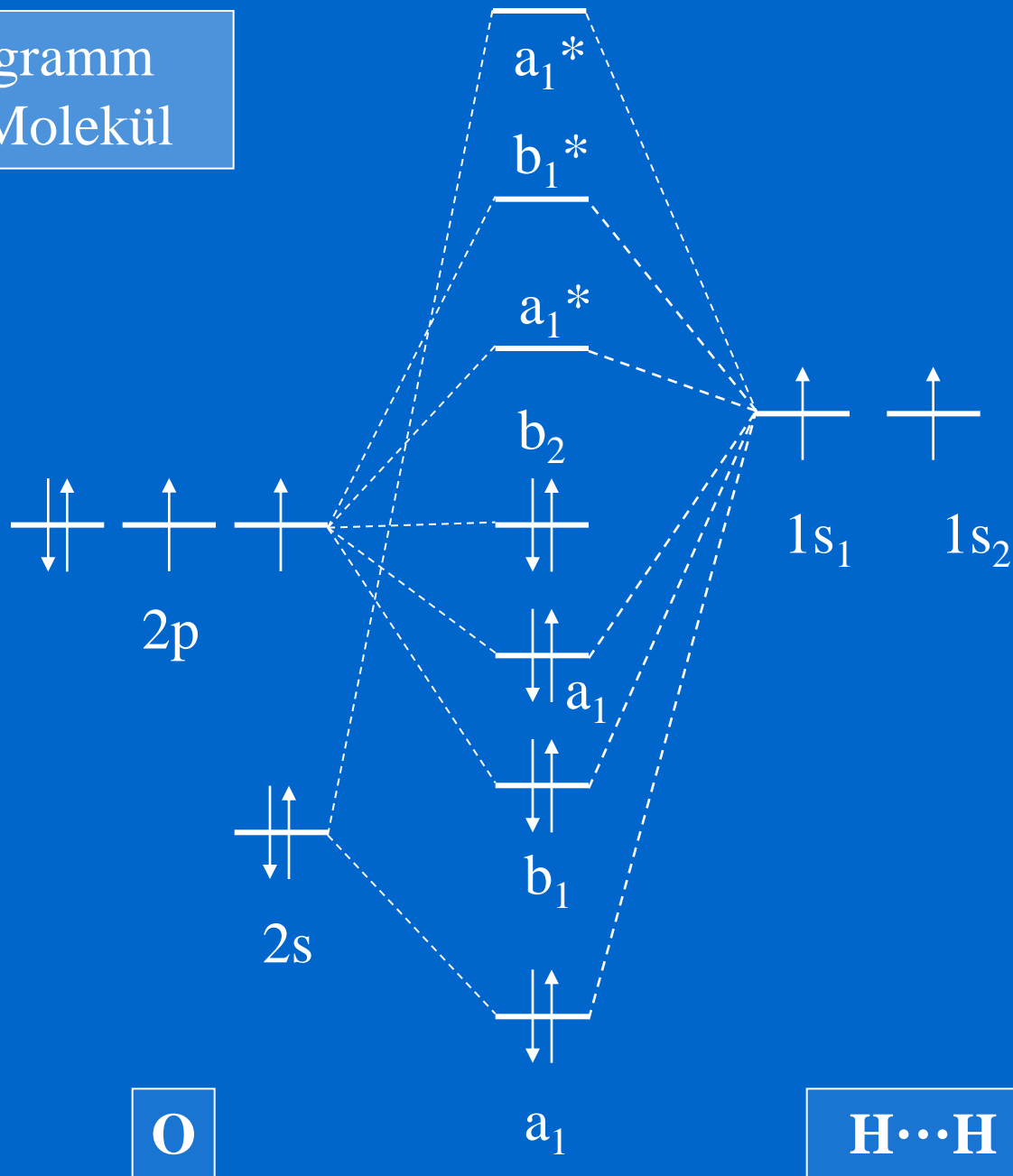


$$e(s_1 + s_2) + f \cdot 2s$$



$$c(s_1 - s_2) + d(p_x + p_y) \rightarrow b_1$$

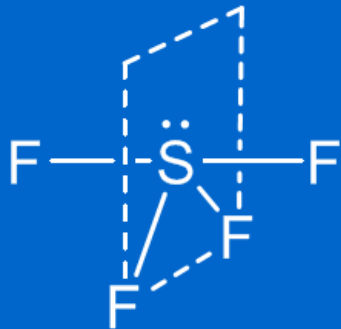
MO-Diagramm
für H₂O-Molekül



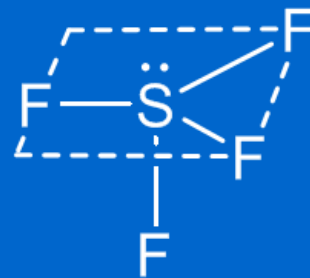
4.9.4 Schwingungsspektroskopie: Strukturaufklärung

Beispiel:

Schwefeltetrafluorid SF₄. Drei mögliche Strukturen:



C_{2v}



C_{3v}

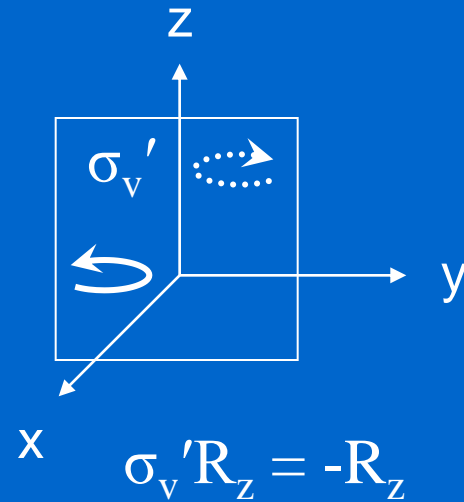
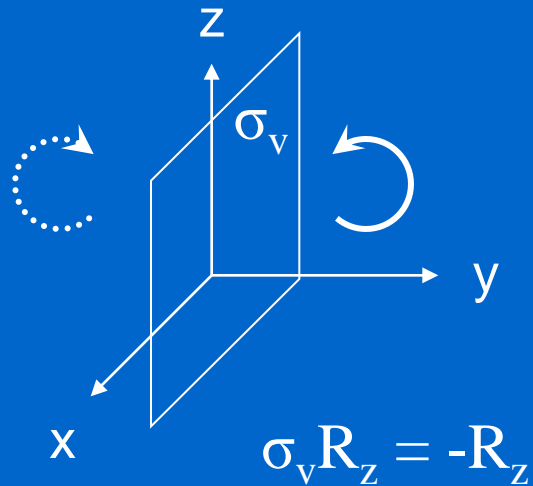


T_d

Angewandt auf Tafel a): Charakterentafel für C_{2v}

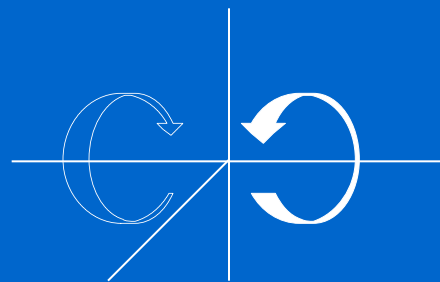
C_{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	Koord. + Drehungen	Komp. eines Tensors α
A ₁	1	1	1	1	z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	α_{xy}
B ₁	1	-1	1	-1	x, R _y	α_{zx}
B ₂	1	-1	-1	1	y, R _x	α_{zy}

Transformations-Verhalten von Drehungen (zur Charakterentafel)



$$C_2 R_z = R_z$$

aber z. B. $C_2 R_y = -R_y$

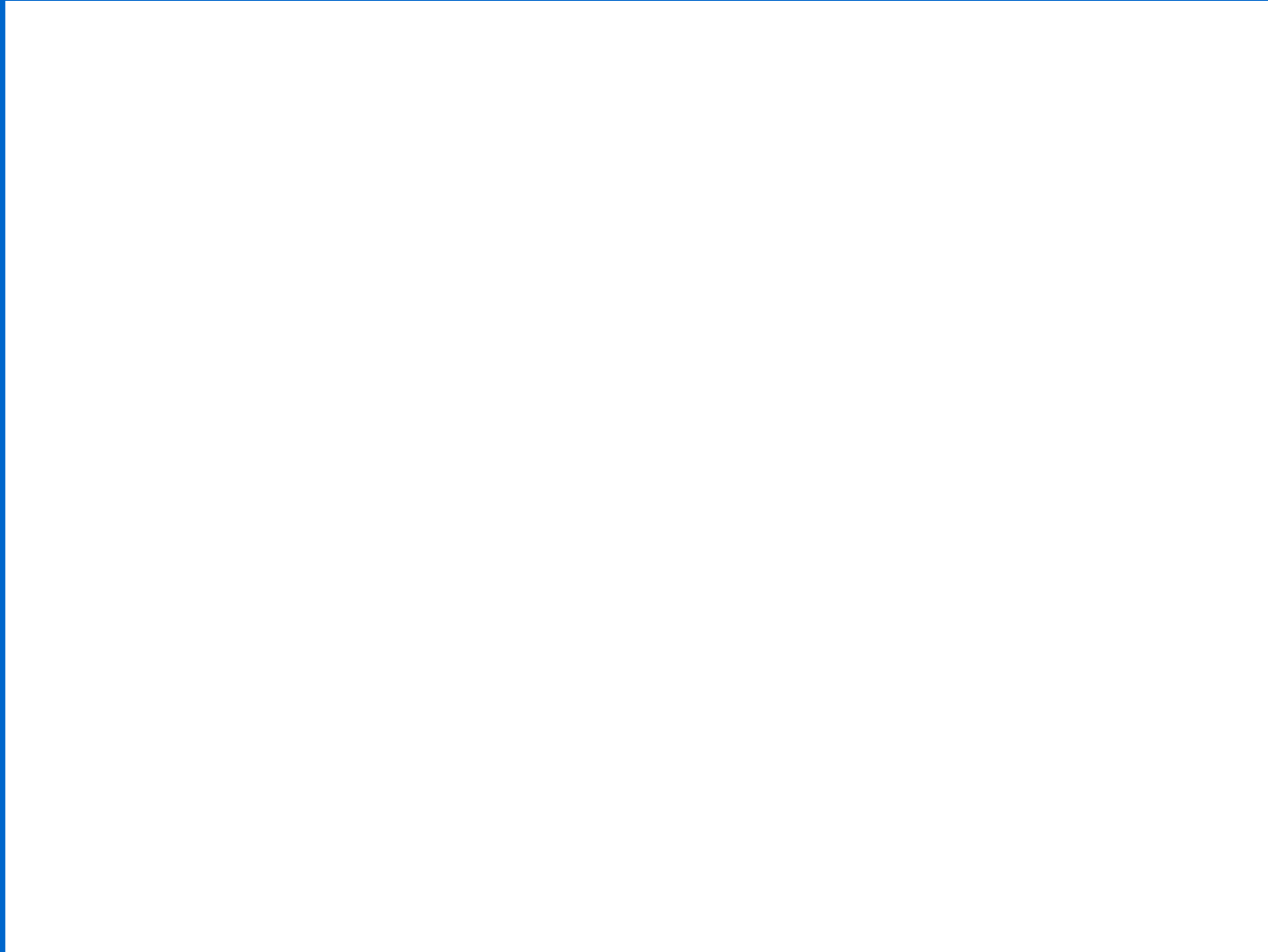


Zu den Komponenten α_{ij} : α_{ij} transformieren wie $x_i \cdot x_j$

$$C_2: x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow z$$
$$x^2 \rightarrow x^2, y^2 \rightarrow y^2, z^2 \rightarrow z^2$$

$$\sigma_v: x \rightarrow x, y \rightarrow -y, z \rightarrow z$$
$$x^2 \rightarrow x^2, y^2 \rightarrow y^2, z^2 \rightarrow z^2 \text{ usw.}$$

Fall a) C_{2v} -Symmetrie:



Transformationstafel:

Operation $\hat{R}(x_i, y_i, z_i)$

\hat{R}	S (x_S, y_S, z_S)	F₁ (x_1, y_1, z_1)	F₂ (x_2, y_2, z_2)	F₃ (x_3, y_3, z_3)	F₄ (x_4, y_4, z_4)	$\chi(\mathbf{R})$
\hat{E}	(x_S, y_S, z_S)	(x_1, y_1, z_1)	(x_2, y_2, z_2)	(x_3, y_3, z_3)	(x_4, y_4, z_4)	15
\hat{C}_2	$(-x_S, -y_S, z_S)$	$(-x_4, -y_4, z_4)$	$(-x_3, -y_3, z_3)$	$(-x_2, -y_2, z_2)$	$(-x_1, -y_1, z_1)$	-1
$\hat{\sigma}_v(xz)$	$(x_S, -y_S, z_S)$	$(x_4, -y_4, z_4)$	$(x_2, -y_2, z_2)$	$(x_3, -y_3, z_3)$	$(x_1, -y_1, z_1)$	3
$\hat{\sigma}'_v(yz)$	$(-x_S, y_S, z_S)$	$(-x_1, y_1, z_1)$	$(-x_3, y_3, z_3)$	$(-x_2, y_2, z_2)$	$(-x_4, y_4, z_4)$	3



Reduzible Darstellung

Reduktionsformel:

$$n_{\Gamma_i} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_{\Gamma_i}^*(\hat{R}) \chi_{\Gamma}(\hat{R})$$

Reduzible Darstellung:

\hat{R}	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}'_v(yz)$
$\chi(\mathbf{R})$	15	-1	3	3

Charakterentafel für C_{2v} :

C_{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	Koord./Drehungen	Tensorkomponenten α
A_1	1	1	1	1	z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	α_{zx}
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	α_{yz}

$$n_{A_1}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 5$$

$$n_{A_2}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 2$$

$$n_{B_1}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 3] = 4$$

$$n_{B_2}: \frac{1}{4}[1 \cdot 1 \cdot 15 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot 3 + 1 \cdot 1 \cdot 3] = 4$$

$$\Sigma n_{\Gamma_i} = 5 + 2 + 4 + 4 = 15$$

\triangleq 3N Freiheitsgraden eines **5-atomigen** Moleküls

\triangleq Dimension des Basissatzes

Davon entfallen je eine irreduzible Darstellung auf

Translation in x-Richtung: B_1 (s. Charakterentafel)

y-Richtung: B_2

z-Richtung: A_1

Rotation um x-Achse: B_2

y-Achse: B_1

z-Achse: A_2

Nach Subtraktion dieser 6 Γ_i verbleiben die

Schwingungen: $4A_1 = 4$ Schwingungen, da A und B eindimensional

$$1A_2 = 1$$

$$2B_1 = 2$$

$$2B_2 = 2$$

$$\Sigma: \quad 9 \text{ Schwingungen} = 3N-6$$

Welche der 9 Normalschwingungen sind IR- bzw. Raman-aktiv?
 Bedingung für IR-Aktivität:

$$\int \psi_v^g \hat{x} \psi_v^{\text{ex}} d\tau \neq 0 \quad \square \quad A_1 \text{ (dir. Produkt) und/oder}$$

$$\int \psi_v^g \hat{y} \psi_v^{\text{ex}} d\tau \neq 0 \quad - // - \quad - // -$$

$$\int \psi_v^g \hat{z} \psi_v^{\text{ex}} d\tau \neq 0 \quad - // - .$$

Da \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} ungerade und ψ_v^g immer gerade (A_1) sind, folgt:
 Eine Fundamentalschwingung ist IR-aktiv, wenn der angeregte Schwingungszustand die gleiche Symmetrie besitzt wie mindestens einer der Vektoren \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} d.h.

$$\Gamma_{\text{irred.}}(\psi_v^{\text{ex}}) = \Gamma_{\text{irred.}}(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$$

Danach (s. Charakterentafel):

Schwingungen der Rassen	$A_1(\hat{x}!)$ $B_1(\hat{y}!)$ $B_2(\hat{z}!)$	}	IR-aktiv	A_2 IR-inaktiv (enthält nicht \hat{x} , \hat{y} , \hat{z})
-------------------------	-------------------------------------------------------	---	----------	---------------------------------------------------------------------------

Erwartet werden: $4A_1$ -Schwingungen

$2B_1$ - $-//-$

$2B_2$ - $-//-$

Ingesamt 8 IR-aktive Schwingungen

Bedingung für Raman-Aktivität:

$$\int \psi_v^g \hat{P} \psi_v^{\text{ex}} d\tau \neq 0 \quad \square \quad A_1 \text{ (im direkt. Produkt)}$$

mit \hat{P} : $\hat{x}\hat{x}$, $\hat{y}\hat{y}$, $\hat{z}\hat{z}$, $\hat{x}\hat{y}$, $\hat{x}\hat{z}$, $\hat{y}\hat{z}$

Da ψ_v^g gerade, folgt:

Eine Fundamentalschwingung ist Raman-aktiv, wenn ψ_v^{ex} die gleiche Symmetrie besitzt wie mindestens eine Komponente des Polarisierbarkeitstensors.

Danach (s. Charakterentafel):

Alle Rassen unter C_{2v} sind Raman-aktiv

Zu erwarten: $4A_1$ -Schwingungen, polarisiert!

$1A_2$ -

$2B_1$ -

$2B_2$ -

Ingesamt 9 Raman-Linien zu Fundamentalschwingungen

Analoge Behandlung von Fall b (C_{3v}) und Fall c (T_d) (als Übung!)
führt zu:

	C_{2v}	T_d	C_{3v}	gefunden
IR-aktive	8 ($4A_1, 2B_1, 2B_2$)	2 ($2T_2$)	6 ($3A_1, 3E$)	5
Raman-aktive	9 ($4A_1, A_2, 2B_1, 2B_2$)	4 ($A_1, E, 2T_2$)	6 ($3A_1, 3E$)	5
Polarisierte Normalschwingungen	4 ($4A_1$)	1 (A_1)	3 ($3A_1$)	1

Ergebnis:

T_d scheidet aus, da mehr IR- und Raman-Linien gefunden als erlaubt.

Aus Analyse der Bandenkonturen: C_{2v}

(durch andere Methoden bestätigt)

Merke: Oftmals werden weniger Fundamentalschwingungen beobachtet als von der Theorie her erwartet;

Grund: kleines Übergangsmoment \rightarrow geringe Intensität

5. Gruppentheorie und Quantenmechanik.

Wellenfunktionen als Basen für irreduzible Darstellungen

5.1 Beispiel p-Orbitale des N in NH₃

Frage:

Wie transformieren p_x und p_y unter den Symmetrieoperationen des NH₃-Moleküls (C_{3v}) und zu welcher irreduziblen Darstellung gehören sie?

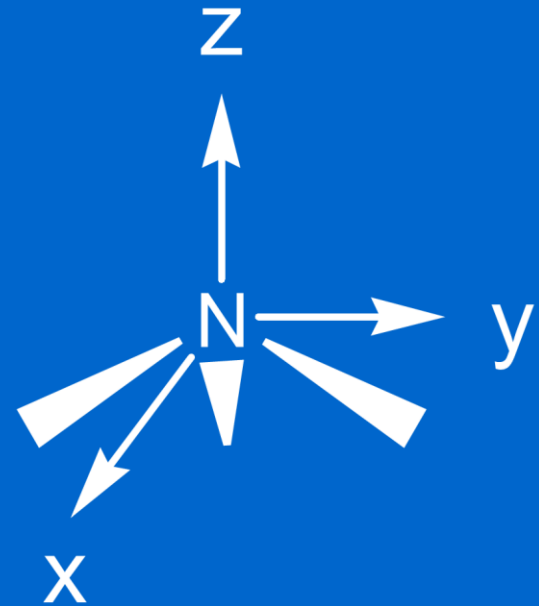
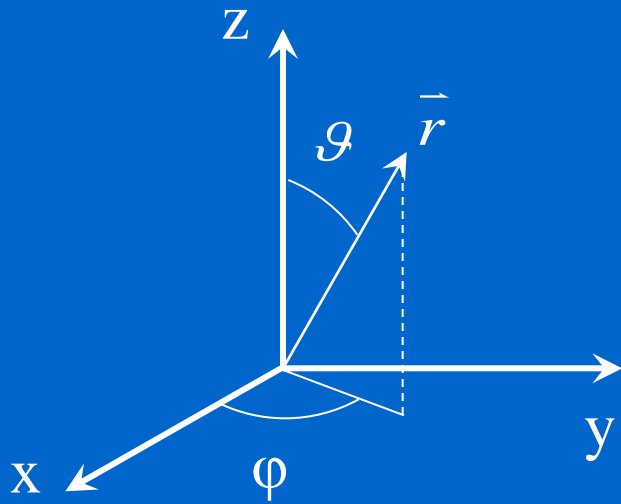
$$p_x = Cr \sin \vartheta \cos \phi$$

$$p_y = Cr \sin \vartheta \sin \phi$$

$$\left(C = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \right)$$

$$C_{3v}: \hat{E}, 2\hat{C}_3, 3\hat{\sigma}_v$$

Vorgehen: Zu finden sind die Transformationsmatrizen zu \hat{E} , \hat{C}_3 und $\hat{\sigma}_v$ und die zugehörigen Charaktere.



Unter allen Operationen (\hat{E} , \hat{C}_3 , $\hat{\sigma}_v$) bleibt \mathcal{G} unverändert, somit:

$$\sin \mathcal{G}_2 = \sin \mathcal{G}_1$$

Bei Rotation um $\frac{2\pi}{3}$ um z-Achse:

$$\phi_2 = \phi_1 + \frac{2\pi}{3}$$

Und somit

$$\cos \phi_2 = \cos\left(\phi_1 + \frac{2\pi}{3}\right) = \cos \phi_1 \cos \frac{2\pi}{3} - \sin \phi_1 \sin \frac{2\pi}{3}$$

$$\left[\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \right]$$

$$= -\frac{1}{2} \cos \phi_1 - \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \sin \phi_1$$

$$\begin{aligned}\sin \phi_2 &= \sin\left(\phi_1 + \frac{2\pi}{3}\right) = \sin \phi_1 \cos \frac{2\pi}{3} + \cos \phi_1 \sin \frac{2\pi}{3} \\ &= -\frac{1}{2} \sin \phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \phi_1\end{aligned}$$

Bei Spiegelung an (xz)-Ebene: (σ_v)

$$\phi_2 = -\phi_1$$

$$\text{und somit } \cos \phi_2 = \cos(-\phi_1) = \cos \phi_1$$

$$\sin \phi_2 = -\sin \phi_1$$

Mit diesen Transformationen erhält man für die Operationen:



$$\hat{E}: \quad \hat{E}p_x = \hat{E}(C \sin \vartheta_1 \cos \phi_1) = C \sin \vartheta_2 \cos \phi_2 = \\ = C \sin \vartheta_1 \cos \phi_1 = p_x$$

$$\hat{E}p_y = \hat{E}(C \sin \vartheta_1 \sin \phi_1) = C \sin \vartheta_2 \sin \phi_2 = \\ = C \sin \vartheta_1 \sin \phi_1 = p_y$$

$$\hat{C}_3: \quad \hat{C}_3 p_x = \hat{C}_3 (C \sin \vartheta_1 \cos \phi_1) = C \sin \vartheta_2 \cos \phi_2 = \\ = C(\sin \vartheta_1) \left(-\frac{1}{2}\right) (\cos \phi_1 + \sqrt{3} \sin \phi_1) = \\ = -\frac{1}{2} C \sin \vartheta_1 \cos \phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} C \sin \vartheta_1 \sin \phi_1 = \\ = -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y$$

$$\begin{aligned}
\hat{C}_3 : \quad \hat{C}_3 \mathbf{p}_y &= \hat{C}_3 (C \sin \vartheta_1 \sin \phi_1) = C \sin \vartheta_2 \sin \phi_2 = \\
&= C (\sin \vartheta_1) \left(-\frac{1}{2}\right) (\sin \phi_1 - \sqrt{3} \cos \phi_1) = \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{3} C \sin \vartheta_1 \cos \phi_1 - \frac{1}{2} C \sin \vartheta_1 \sin \phi_1 = \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{3} p_x - \frac{1}{2} p_y
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}_v : \quad \hat{\sigma}_v \mathbf{p}_x &= \hat{\sigma}_v (C \sin \vartheta_1 \cos \phi_1) = C \sin \vartheta_2 \cos \phi_2 = \\
&= C \sin \vartheta_1 \cos \phi_1 = p_x
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\sigma}_v \mathbf{p}_y &= \hat{\sigma}_v (C \sin \vartheta_1 \sin \phi_1) = C \sin \vartheta_2 \sin \phi_2 = \\
&= -C \sin \vartheta_1 \sin \phi_1 = -p_y
\end{aligned}$$

In Matrixschreibweise erhält man für diese Operationen:

$$\hat{E}(\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y) = (\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = (\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y); \quad \chi(\hat{E}) = 2$$

$$\hat{C}_3(\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y) = (\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad \chi(\hat{C}_3) = -1$$

$$\hat{\sigma}_v(\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y) = (\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \chi(\hat{\sigma}_v) = 0$$

Da der Charakter $\chi(\hat{R})$ eine Klassenfunktion ist, genügt es, von jeder Klasse jeweils nur eine Operation zu untersuchen.

Wir stellen fest:

(a) Die gefundenen Charaktere sind die der irreduziblen Darstellung E in der Gruppe C_{3v} :

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

(b) Die Orbitale p_x und p_y bilden als Paar (p_x, p_y) eine Basis für die irreduzible Darstellung E.

(d.h. die Funktionen p_x und p_y gehören zur irreduziblen Darstellung E)

(c) Die Funktionen

$$\sin \vartheta \cos \varphi \rightarrow p_x$$

$$\sin \vartheta \sin \varphi \rightarrow p_y$$

transformieren wie die Koordinaten x bzw. y .

Deshalb die Bezeichnungen p_x bzw. p_y .

5.2 Kugelflächenfunktionen allgemein

Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m_l}(\vartheta, \phi)$ sind die Lösungen der winkelabhängigen Differentialgleichung des H-Atoms.

Die Einelektronenzustandsfunktionen inklusive Ortsabhängigkeit lauten:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \frac{e^{im_l\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

Bei Vorliegen eines kugelsymmetrischen Potentials $V(r)$ bilden die Funktionen Ψ_{n,l,m_l} mit $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ einen $2l+1$ -fach entarteten Funktionensatz.

Beispiel: d-Funktionen: 5-fach bahnentartet
 f-Funktionen: 7-fach

Aufgabe: Zu untersuchen ist das Transformationsverhalten dieser Funktionen unter der Wirkung der Symmetrioperationen der Kugeldrehspiegelungsgruppe, also

- a) Drehungen (um beliebige Achse, die durch den Koordinatenursprung geht;
- b) Inversion (am Koordinatenursprung);
- c) Drehung + Inversion

Aus den Transformationsmatrizen lassen sich deren Charaktere bestimmen.

- a) **Drehung um Winkel φ** um beliebige Achse, denn alle Drehungen um den Winkel φ gehören zur gleichen Klasse und haben gleiche Charaktere $\chi(\hat{C}_\varphi)$.

Wir wählen als Achse: z-Achse (\mathcal{G} constant)

Für Drehung $\varphi_E = \varphi_A + \varphi$: 

φ_A : zu Beginn der Drehung
 φ_E : am Ende der Drehung

$$\begin{aligned}
\hat{C}_\varphi \Psi_{n,l,m_l}(r, \mathcal{G}, \varphi_A) &= \Psi_{n,l,m_l}(r, \mathcal{G}, \varphi_E) = \Psi_{n,l,m_l}(r, \mathcal{G}, \varphi_A + \varphi) = \\
&= R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\mathcal{G}) \frac{e^{im_l(\varphi_A + \varphi)}}{\sqrt{2\pi}} = \\
&= R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\mathcal{G}) \frac{e^{im_l\varphi_A}}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}
\end{aligned}$$

d.h. die Funktion Ψ_{n,l,m_l} geht unter der Wirkung der Drehung mit dem Winkel φ um die z-Achse bis auf den Faktor $e^{im_l\varphi}$ in sich über:

$$\hat{C}_\varphi \Psi_{n,l,m_l} = e^{im_l\varphi} \Psi_{n,l,m_l}$$

Für eine Drehung der $2l+1$ -fach entarteten Basis

$$\Psi_{n,l,m_l} \text{ mit } m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

erhält man die „Drehmatrix“

$$\Gamma(\hat{C}_\varphi) \equiv \mathbf{D}_l(\varphi) = \begin{pmatrix} e^{i(-l)\varphi} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{i(-l+1)\varphi} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{il\varphi} \end{pmatrix}$$

Nur die Koeffizienten $\Gamma(\hat{C}_\varphi)_{ii}$ der Hauptdiagonalen sind von Null verschieden.

Für den Charakter $\chi_l(\varphi)$ findet man:

$$\begin{aligned} \chi_l(\varphi) &\equiv \chi(\hat{C}_\varphi) = \sum_{i=1}^{2l+1} \Gamma(\hat{C}_\varphi)_{ii} \\ &= e^{-il\varphi} + e^{-i(l+1)\varphi} + \dots + e^{il\varphi} \\ &= e^{-il\varphi} (1 + e^{i\varphi} + \dots + e^{i2l\varphi}) \end{aligned}$$

Dies ist eine geometrische Reihe mit Anfangsglied $a = e^{-il\varphi}$
Quotient $q = e^{i\varphi}$
Anzahl
der Glieder $n = 2l + 1$

Mit der Summenformel:

$$S = \frac{a(q^n - 1)}{q - 1}$$

findet man

$$\chi_l(\varphi) = \frac{e^{-il\varphi} (e^{i(2l+1)\varphi} - 1)}{e^{i\varphi} - 1} = \frac{\sin(l + \frac{1}{2})\varphi}{\sin \frac{\varphi}{2}}$$

Ausrechnung



$$\begin{aligned}
\chi_l(\varphi) &= \frac{e^{-il\varphi} (e^{i(2l+1)\varphi} - 1)}{e^{i\varphi} - 1} \\
&= \frac{e^{i(l+1)\varphi} - e^{-il\varphi}}{e^{i\varphi} - 1} \\
&= \frac{\cos(l+1)\varphi + i \sin(l+1)\varphi - \cos l\varphi + i \sin l\varphi}{\cos \varphi + i \sin \varphi - 1} = \frac{Z}{N}
\end{aligned}$$

$$\left[\begin{array}{l} \cos \alpha - \cos \beta = -2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \sin \frac{\alpha - \beta}{2} \\ \sin \alpha + \sin \beta = 2 \sin \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2} \end{array} \right.$$

$$Z = -2 \sin(l + \frac{1}{2})\varphi \sin \frac{\varphi}{2} + 2i \sin(l + \frac{1}{2})\varphi \cos \frac{\varphi}{2}$$

$$= 2 \sin(l + \frac{1}{2})\varphi \left[i \cos \frac{\varphi}{2} - \sin \frac{\varphi}{2} \right]$$

$$= 2i \sin(l + \frac{1}{2})\varphi \left[e^{i \frac{\varphi}{2}} \right]$$

$$\chi_l(\varphi) = \frac{Z}{N} = \frac{2i \sin(l + \frac{1}{2})\varphi (e^{i\frac{\varphi}{2}})}{e^{i\varphi} - 1} = \frac{2i \sin(l + \frac{1}{2})\varphi}{\underbrace{(e^{i\varphi} - 1)e^{-i\frac{\varphi}{2}}}}$$

$$(e^{i\varphi} - 1)e^{-i\frac{\varphi}{2}} = e^{i\frac{\varphi}{2}} - e^{-i\frac{\varphi}{2}} =$$

$$= \cancel{\cos \frac{\varphi}{2}} + i \sin \frac{\varphi}{2} - (\cancel{\cos \frac{\varphi}{2}} - i \sin \frac{\varphi}{2}) =$$

$$= 2i \sin \frac{\varphi}{2}$$

$$\chi_l(\varphi) = \frac{2i \sin(l + \frac{1}{2})\varphi}{2i \sin \frac{1}{2}\varphi} = \frac{\sin(l + \frac{1}{2})\varphi}{\sin \frac{1}{2}\varphi}$$

Für spezielle Winkel φ ergibt sich damit:

$$\chi(\pi) = (-1)^l$$

$$\begin{aligned} \chi\left(\frac{\pi}{2}\right) &= +1 \text{ für } l = 0, 1, \quad 4, 5, \quad \dots \\ &= -1 \text{ für } l = \quad 2, 3, \quad 6, 7, \quad \dots \end{aligned}$$

Für die Inversion der Kugelflächenfunktionen am Koordinatenursprung erhält man:

$$\hat{i}\Psi_{n,l,m_l} = (-1)^l \Psi_{n,l,m_l}$$

d.h. bei Inversion geht eine Kugelflächenfunktion bis auf den Faktor $(-1)^l$ in sich über. Demgemäß kennt man

	$(-1)^l$	Beispiel
<u>gerade</u> Funktionen (Fktn. mit gerader Parität)	+1	s, d, g, ...
<u>ungerade</u> Funktionen	-1	p, f, h, ...

Darstellungsmatrix für Inversion:

$$\mathbb{I}(\hat{i}) \equiv \mathbf{D}_l(i) = \begin{pmatrix} (-1)^l & 0 & \dots & 0 \\ 0 & (-1)^l & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & (-1)^l \end{pmatrix}$$

Mit dem Charakter $\chi_l(i) = (2l + 1)(-1)^l$ z.B. für d -Funktionen ($l = 2$)

$$\chi_2(i) = (2 \cdot 2 + 1)(-1)^2 = +5$$

Darstellungsmatrix, die durch eine Basis Ψ_{n,l,m_l} ($m_l = +l, \dots, -l$) induziert wird und eine Drehung mit φ und anschließende Inversion \hat{i} beschreibt, ist:

$$\chi_l(i\varphi) = (-1)^l \frac{\sin(l + \frac{1}{2})\varphi}{\sin \frac{\varphi}{2}}$$

Mit diesen Informationen kann man auffinden, welche Darstellung (Charakterensystem) eine Basis Ψ_{n,l,m_l} ($m_l = +l, \dots, -l$) induziert, wenn man diese den Drehungen, der Inversion bzw. den aus Drehung und Inversion zusammengesetzten Symmetrioperationen einer beliebigen Punktgruppe (die Untergruppe der Kugeldrehspiegelungsgruppe ist) unterwirft.

Beispiel: Gruppe O_h
Es kommen u.a. vor:

$$\hat{E}, \hat{C}_2, \hat{C}_3, \hat{C}_4, \hat{i}, \hat{i}\hat{C}_2, \hat{i}\hat{C}_3, \hat{i}\hat{C}_4$$

Charaktere von Darstellungsmatrizen, die von Kugelflächenfunktionen Y_{l,m_l} bzw. von Atomfunktionen Ψ_{n,l,m_l} induziert werden.

	Angle of rotation	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 4$	$l = 5$
	φ	s	p	d	f	g	h
$\chi_l(E)$	0	1	3	5	7	9	11
$\chi_l(C_2)$	π	1	-1	1	-1	1	-1
$\chi_l(C_3)$	$\frac{2\pi}{3}$	1	0	-1	1	0	-1
$\chi_l(C_4)$	$\frac{\pi}{2}$	1	1	-1	-1	1	1
$\chi_l(i)$	0	1	-3	5	-7	9	-11
$\chi_l(iC_2)$	π	1	1	1	1	1	1
$\chi_l(iC_3)$	$\frac{2\pi}{3}$	1	0	-1	-1	0	1
$\chi_l(iC_4)$	$\frac{\pi}{2}$	1	-1	-1	1	1	-1

Frage: Welche irreduziblen Bestandteile sind in den Darstellungen der O_h -Gruppe für $l = 0, 1, 2, \dots$ enthalten?

Mit Hilfe der Reduktionsformel und der Charakterentafel für O_h findet man:

	Irreduzible Darstellungen	Entartung der Basis
$l = 0$ (s)	A_{1g}	1
$l = 1$ (p)	T_{1u}	3
$l = 2$ (d)	$E_g + T_{2g}$	5
$l = 3$ (f)	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$	7
$l = 4$ (g)	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	9
$l = 5$ (h)	$E_u + 2T_{1u} + T_{2u}$	11

z.B. $l = 2$

$$\begin{aligned} n_{A_{1g}} = & \frac{1}{48} [\overset{\hat{E}}{1} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{1} \cdot \overset{8\hat{C}_3}{5} + \overset{3\hat{C}_2}{3} \cdot \overset{8\hat{C}_3}{1} \cdot \overset{\hat{E}}{1} + \overset{8\hat{C}_3}{8} \cdot \overset{\hat{E}}{1} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{(-1)} + \overset{6\hat{C}_4}{6} \cdot \overset{\hat{E}}{1} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{(-1)} + \overset{\hat{E}}{1} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{1} \cdot \overset{8\hat{C}_3}{5} + \overset{3\hat{C}_2}{3} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{1} \cdot \overset{8\hat{C}_3}{5} + \\ & + \overset{8\hat{C}_3}{8} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{1} \cdot \overset{8\hat{C}_3}{(-1)} + \overset{6\hat{C}_4}{6} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{1} \cdot \overset{8\hat{C}_3}{(-1)} + \overset{6\hat{C}_4}{6} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{1} \cdot \overset{\hat{E}}{1} + \overset{6\hat{C}_4}{6} \cdot \overset{3\hat{C}_2}{1} \cdot \overset{\hat{E}}{1}] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{E_g} = & \frac{1}{48} [1 \cdot 2 \cdot 5 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 8 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 2 \cdot 5 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + \\ & + 8 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot 0 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 1] = 48/48 = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{T_{2g}} = & \frac{1}{48} [1 \cdot 3 \cdot 5 + 3 \cdot (-1) \cdot 1 + 8 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 3 \cdot 5 + 3 \cdot (-1) \cdot 1 + \\ & + 8 \cdot 0 \cdot (-1) + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1] = 48/48 = 1 \end{aligned}$$

Nach diesem Verfahren findet man folgendes Korrelationsschema:



Charakterentafel für O_h -Symmetrie

O_h	E	$8C_3$	$3C_2=(C_4)^2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$6S_4$ ($6iC_4$)	$8S_6$ ($8iC_3$)	$3\sigma_h$ ($3iC_2$)	$6\sigma_d$ ($6iC_2'$)	linear, rotations	quadratic
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	2	0	0	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	2	0	0	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	1	0	1	-1		

Korrelationsschema der von Basen Ψ_{n,l,m_l} , $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, induzierten irreduziblen Darstellungen der Gruppen $O_h, T_d, D_3, D_{4h}, C_{4v}, C_{2v}$.

	O_h	T_d	D_3	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}
$s(l = 0)$	A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1
$p(l = 1)$	T_{1u}	T_2	$A_2 + E$	$A_{2u} + E_u$	$A_1 + E'$	$A_1 + B_1 + B_2$
$d(l = 2)$	E_g T_{2g}	E T_2	E $A_1 + E$	$A_{1g} + B_1$ $B_{2g} + E_g$	$A_1 + B_1$ $B_2 + E$	$2A_1$ $A_2 + B_1 + B_2$
$f(l = 3)$	A_{2u} T_{1u} T_{2u}	A_1 T_2 T_1	A_2 $A_2 + E$ $A_1 + E$	B_{1u} $A_{2u} + E_u$ $B_{2u} + E_u$	B_2 $A_1 + E$ $B_1 + E$	A_2 $A_1 + B_1 + B_2$ $A_1 + B_1 + B_2^2$
$g(l = 4)$	A_{1g} E_g T_{1g} T_{2g}	A_1 E T_1 T_2	A_1 E $A_2 + E$ $A_1 + E$	A_{1g} $A_{1g} + B_{1g}$ $A_{2g} + E_g$ $B_{2g} + E_g$	A_1 $A_1 + B_1$ $A_2 + E$ $B_2 + E$	A_1 $2A_1$ $A_2 + B_1 + B_2$ $A_2 + B_1 + B_2$
$h(l = 5)$	E_u T_{1u} T_{1u} T_{2u}	E T_2 T_2 T_1	E $A_2 + E$ $A_2 + E$ $A_1 + E$	$A_{1u} + B_{1u}$ $A_{2u} + E_u$ $A_{2u} + E_u$ $B_{2u} + E_u$	$A_2 + B_2$ $A_1 + E$ $A_1 + E$ $B_1 + E$	$2A_2$ $A_1 + B_1 + B_2$ $A_1 + B_1 + B_2$ $A_1 + B_1 + B_2$