

# Exkurs: Anwendung von Punktgruppen und Darstellungstheorie

## Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



M+K-Kurs, 6.2021, Caroline Röhr

- 1 Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- 2 Wiederholung Punktgruppen
- 3 Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- 4 Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- 5 Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- 6 Weitere Beispiele
- 7 Zusammenfassung, Literatur

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

▶ allgemeiner **Lösungsansatz** (LCAO)

- ▶ Zustände im Molekül (molekulare Wellenfunktionen  $\psi$ )
- ▶ aus Atomzuständen (atomare Wellenfunktionen  $\phi$ ) zusammengesetzt:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_i\phi_i = \sum_i c_i\phi_i$$

- ▶ bzw. in Vektor- bzw. Matrix-Schreibweise

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1i} \\ \dots & c_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{i1} & \dots & \dots & c_{ii} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \dots \\ \phi_i \end{pmatrix} \quad \text{oder kurz } \vec{\psi} = \mathbf{C}\vec{\phi}$$

---

<sup>1</sup>The University of Chicago, Photographic Archive

▶ allgemeiner **Lösungsansatz** (LCAO)

- ▶ Zustände im Molekül (molekulare Wellenfunktionen  $\psi$ )
- ▶ aus Atomzuständen (atomare Wellenfunktionen  $\phi$ ) zusammengesetzt:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_i\phi_i = \sum_i c_i\phi_i$$

- ▶ bzw. in Vektor- bzw. Matrix-Schreibweise

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1i} \\ \dots & c_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{i1} & \dots & \dots & c_{ii} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \dots \\ \phi_i \end{pmatrix} \quad \text{oder kurz } \vec{\psi} = \mathbf{C}\vec{\phi}$$

- ▶ Lösung = Suche nach passenden Koeffizienten  $c_{ij}$
- ▶  $\mapsto$  ROOTHAAN-HALL-Gleichung, in Matrixschreibweise ▶

$$\mathbf{HC} = \epsilon\mathbf{SC}$$

- ▶  $\mathbf{S}$  enthält die Überlappungs-Integrale  $\int \phi_s^* \phi_r d\tau$
- ▶ ... aber ... ▶



CLEMENS C. J. ROOTHAAN

\* 29.8.1918

<sup>1</sup>The University of Chicago, Photographic Archive

# LCAO Lösungsansätze: ROOTHAAN-HALL-Gleichungen (Wdh.)

- ▶ LCAO  $\mapsto$  jede der  $n$  Lösungen  $i$  ist eine Linearkombination aus  $n$  AO  $r$ :

$$\psi_i = \sum_{r=1}^n c_{ir} \phi_r$$

- ▶ Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung, z.B. beim HF-Verfahren:

$$\hat{H} \sum_{r=1}^n c_{ir} \phi_r = \epsilon_i \sum_{r=1}^n c_{ir} \phi_r$$

von links mit  $\phi_s^*$  multiplizieren und integrieren ergibt  $i$  Gleichungen

$$\sum_{r=1}^n c_{ir} \int \phi_s^* \hat{H} \phi_r d\tau = \epsilon_i \sum_{r=1}^n c_{ir} \int \phi_s^* \phi_r d\tau$$

- ▶ Gleichungssystem in Matrixschreibweise: (ROOTHAAN-HALL-Gleichungen)

$$\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{SC}$$

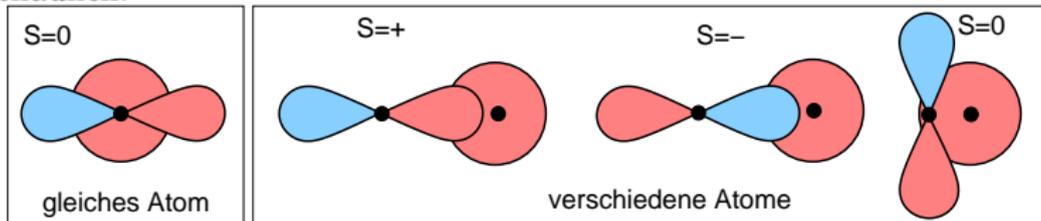
- ▶ ▶ **H**: HF-Matrix, die wegen der  $e^-$ - $e^-$ -WW von  $c$  abhängt
- ▶ ▶ **C**: Matrix der LCAO-Koeffizienten
- ▶ ▶  $\epsilon$ : Diagonalmatrix der Energieeigenwerte
- ▶ ▶ **S**: Überlappungsmatrix 

---

mit  $\hat{H} = h_{eff}$  als HF-Einelektronenoperator

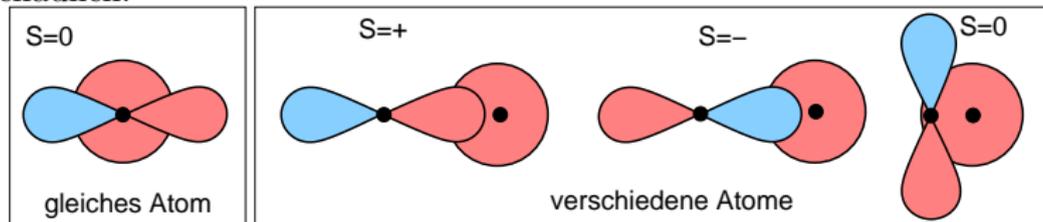
# anschaulich: Vereinfachung durch Symmetriebetrachtungen

- ▶ ... viele Überlappungsintegrale  $S$  sind  $= 0$  !!
- ▶ anschaulich:



- ▶ ... viele Überlappungsintegrale  $S$  sind  $= 0$  !!

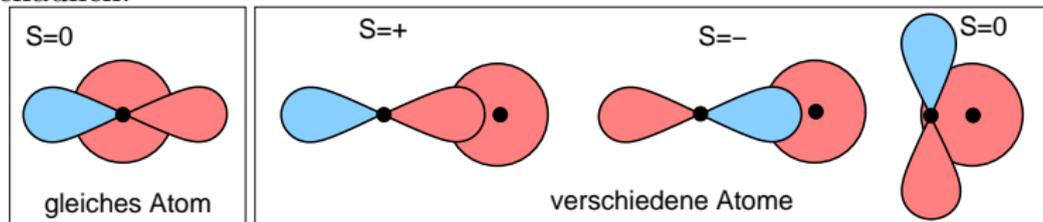
- ▶ anschaulich:



- ▶  $\mapsto$  Integrale der Form  $\int \phi_i \phi_j d\tau$  sind 0, wenn ...
  - ▶ ...  $\phi_i$  und  $\phi_j$  orthogonal zueinander sind

- ▶ ... viele Überlappungsintegrale  $S$  sind  $= 0$  !!

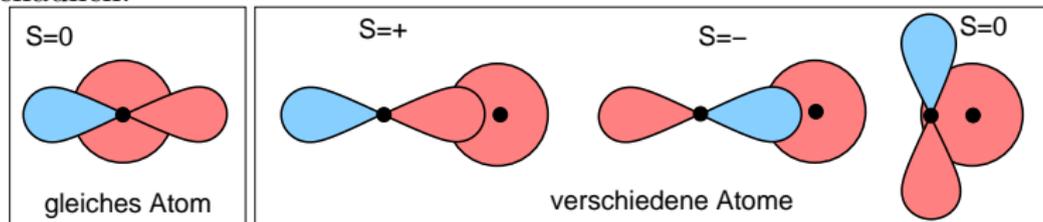
- ▶ anschaulich:



- ▶  $\mapsto$  Integrale der Form  $\int \phi_i \phi_j d\tau$  sind 0, wenn ...
  - ▶ ...  $\phi_i$  und  $\phi_j$  orthogonal zueinander sind
  - ▶ ...  $\phi_i$  und  $\phi_j$  zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen ( $IR^*$ ) gehören

- ▶ ... viele Überlappungsintegrale  $S$  sind  $= 0$  !!

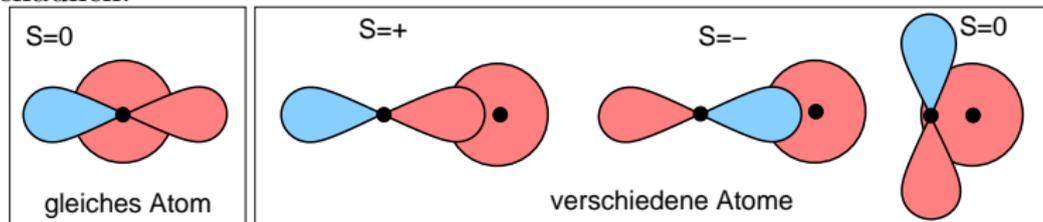
- ▶ anschaulich:



- ▶  $\mapsto$  Integrale der Form  $\int \phi_i \phi_j d\tau$  sind 0, wenn ...
  - ▶ ...  $\phi_i$  und  $\phi_j$  orthogonal zueinander sind
  - ▶ ...  $\phi_i$  und  $\phi_j$  zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen ( $IR^*$ ) gehören
- ▶ Symmetrieanalyse mittels Darstellungstheorie (Gruppen)
  - ▶ Transformation der Basis  $\vec{\phi}$  in orthogonale Basis (sog. Normalkoordinaten)
  - ▶ Bildung 'symmetrieadaptierter Linearkombinationen' (SALCs)

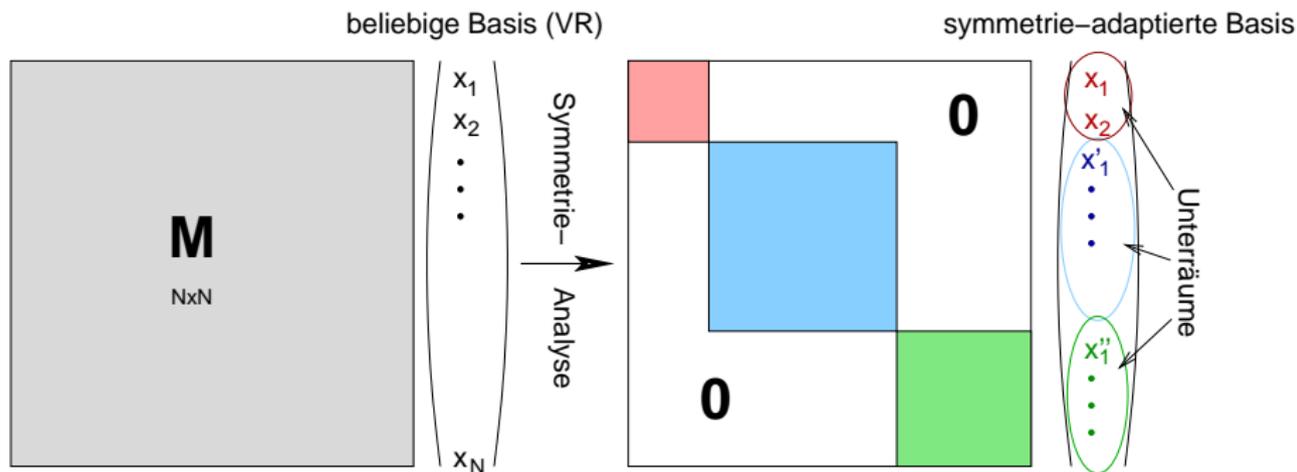
- ▶ ... viele Überlappungsintegrale  $S$  sind  $= 0$  !!

- ▶ anschaulich:



- ▶  $\mapsto$  Integrale der Form  $\int \phi_i \phi_j d\tau$  sind 0, wenn ...
  - ▶ ...  $\phi_i$  und  $\phi_j$  orthogonal zueinander sind
  - ▶ ...  $\phi_i$  und  $\phi_j$  zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen ( $IR^*$ ) gehören
- ▶ Symmetrieanalyse mittels Darstellungstheorie (Gruppen)
  - ▶ Transformation der Basis  $\vec{\phi}$  in orthogonale Basis (sog. Normalkoordinaten)
  - ▶ Bildung 'symmetrieadaptierter Linearkombinationen' (SALCs)
  - ▶ Blockdiagonalisierung der Koeffizientenmatrix  $C$
  - ▶ für jede  $IR$  nur ein Block

# Bedeutung des Basiswechsels für Eigenwertprobleme



- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

**Punktgruppe** = Sammlung von Symmetrie-Operationen (SO) eines Objektes (z.B. eines Moleküls)

**Punktgruppe** = Sammlung von Symmetrie-Operationen (SO) eines Objektes (z.B. eines Moleküls)

- ▶ **Punkt**: mindestens ein Punkt bleibt fest
- ▶ **Gruppe**: Die Symmetrieoperationen erfüllen bzgl. der Verknüpfung *Hintereinanderausführen* ( $\circ$ ) die Bedingungen einer mathematischen Gruppe:

**Punktgruppe** = Sammlung von Symmetrie-Operationen (SO) eines Objektes (z.B. eines Moleküls)

- ▶ **Punkt**: mindestens ein Punkt bleibt fest
- ▶ **Gruppe**: Die Symmetrieoperationen erfüllen bzgl. der Verknüpfung *Hintereinanderausführen* ( $\circ$ ) die Bedingungen einer mathematischen Gruppe:

① Eine Gruppe ist eine Menge  $\mathfrak{G}$  von Elementen  $g_i$ , zwischen denen eine Verknüpfung besteht, so dass jedem geordneten Paar  $g_i, g_j$  genau ein Element  $g_k \in \mathfrak{G}$  zugeordnet ist. (**Abgeschlossenheit**)

② Die Verknüpfung ist **assoziativ**, es gilt

$$(g_i \circ g_j) \circ g_k = g_i \circ (g_j \circ g_k)$$

③ Es gibt ein **Neutralelement**  $e$  für das gilt:

$$e \circ g_i = g_i \circ e = g_i \text{ für alle } g_i \in \mathfrak{G}$$

④ Für alle Elemente  $g$  gibt es ein **inverses Element**  $g^{-1}$  für das gilt:

$$g \circ g^{-1} = g^{-1} \circ g = e$$

**Punktgruppe** = Sammlung von Symmetrie-Operationen (SO) eines Objektes (z.B. eines Moleküls)

- ▶ **Punkt**: mindestens ein Punkt bleibt fest
- ▶ **Gruppe**: Die Symmetrieoperationen erfüllen bzgl. der Verknüpfung *Hintereinanderausführen* ( $\circ$ ) die Bedingungen einer mathematischen Gruppe:
  - ① Eine Gruppe ist eine Menge  $\mathfrak{G}$  von Elementen  $g_i$ , zwischen denen eine Verknüpfung besteht, so dass jedem geordneten Paar  $g_i, g_j$  genau ein Element  $g_k \in \mathfrak{G}$  zugeordnet ist. (**Abgeschlossenheit**)
  - ② Die Verknüpfung ist **assoziativ**, es gilt
$$(g_i \circ g_j) \circ g_k = g_i \circ (g_j \circ g_k)$$
  - ③ Es gibt ein **Neutralelement**  $e$  für das gilt:
$$e \circ g_i = g_i \circ e = g_i \text{ für alle } g_i \in \mathfrak{G}$$
  - ④ Für alle Elemente  $g$  gibt es ein **inverses Element**  $g^{-1}$  für das gilt:
$$g \circ g^{-1} = g^{-1} \circ g = e$$
- ▶ **Ordnung** ( $h$ ): Zahl der Elemente (Symmetrieoperationen) der Gruppe

**Punktgruppe** = Sammlung von Symmetrie-Operationen (SO) eines Objektes (z.B. eines Moleküls)

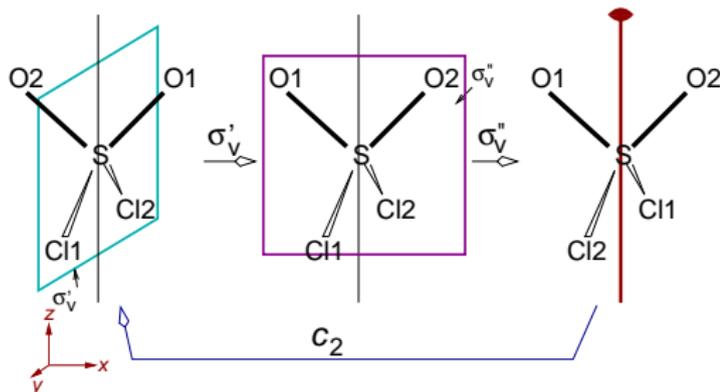
- ▶ **Punkt**: mindestens ein Punkt bleibt fest
- ▶ **Gruppe**: Die Symmetrieoperationen erfüllen bzgl. der Verknüpfung *Hintereinanderausführen* ( $\circ$ ) die Bedingungen einer mathematischen Gruppe:
  - ① Eine Gruppe ist eine Menge  $\mathfrak{G}$  von Elementen  $g_i$ , zwischen denen eine Verknüpfung besteht, so dass jedem geordneten Paar  $g_i, g_j$  genau ein Element  $g_k \in \mathfrak{G}$  zugeordnet ist. (**Abgeschlossenheit**)
  - ② Die Verknüpfung ist **assoziativ**, es gilt
$$(g_i \circ g_j) \circ g_k = g_i \circ (g_j \circ g_k)$$
  - ③ Es gibt ein **Neutralelement**  $e$  für das gilt:
$$e \circ g_i = g_i \circ e = g_i \text{ für alle } g_i \in \mathfrak{G}$$
  - ④ Für alle Elemente  $g$  gibt es ein **inverses Element**  $g^{-1}$  für das gilt:
$$g \circ g^{-1} = g^{-1} \circ g = e$$
- ▶ **Ordnung** ( $h$ ): Zahl der Elemente (Symmetrieoperationen) der Gruppe
- ▶ Elemente  $g_i$ , die sich als Potenzen eines Grundelementes schreiben lassen, gehören zur gleichen **Klasse**.

# Beispiel einer Gruppentafel

- ▶ Gruppentafel von  $C_{2v} = mm2$

$\circ$	$E$	$C_2$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma''_v$	$\sigma'_v$
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$E$	$C_2$
$\sigma''_v$	$\sigma''_v$	$\sigma'_v$	$C_2$	$E$

- ▶ am Beispiel des Moleküls  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :



- ▶ Matrizen-Multiplikation

$$\underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\sigma'_v} \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\sigma''_v} = \underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{C_2}$$

... in der Molekülchemie

Def. Die Molekülsymmetrie bildet eine Gruppe, welche die Punktgruppe  $\mathfrak{P}$  des Moleküls genannt wird.

## ... in der Molekülchemie

**Def.** Die Molekülsymmetrie bildet eine Gruppe, welche die Punktgruppe  $\mathfrak{P}$  des Moleküls genannt wird.

## ... in der Kristallchemie/Kristallographie

**Def.** Die Punktgruppe  $\mathfrak{P}$  einer Kristallstruktur ist die Symmetriegruppe des Bündels der Flächennormalen.

**Def.** Die Menge aller Symmetrieeoperationen (Isometrien) einer Kristallstruktur heißt die Raumgruppe  $\mathfrak{G}$  dieser Kristallstruktur.  $\mathfrak{G}$  ist eine unendliche Gruppe.

## ... in der Molekülchemie

**Def.** Die Molekülsymmetrie bildet eine Gruppe, welche die Punktgruppe  $\mathfrak{P}$  des Moleküls genannt wird.

## ... in der Kristallchemie/Kristallographie

**Def.** Die Punktgruppe  $\mathfrak{P}$  einer Kristallstruktur ist die Symmetriegruppe des Bündels der Flächennormalen.

**Def.** Die Menge aller Symmetrieeoperationen (Isometrien) einer Kristallstruktur heißt die Raumgruppe  $\mathfrak{G}$  dieser Kristallstruktur.  $\mathfrak{G}$  ist eine unendliche Gruppe.

## ... für beide: 'lokale' Punktsymmetrie

**Def.** Die Menge aller Symmetrieeoperationen einer Punkt/Raum-Gruppe, welche einen Punkt festlassen, heißt die Lagesymmetriegruppe  $\mathfrak{S}$  (Stabilisator) dieses Punktes.

- ▶  $\mathfrak{S}$  ist eine Untergruppe von  $\mathfrak{P}$  bzw.  $\mathfrak{G}$ .
- ▶ Punkte allgemeiner Lage:  $\mathfrak{S} = \mathfrak{I}$

## Kurzbezeichnung von Punktsymmetrien in der Molekülchemie

- ▶ Bezugssystem mit vertikaler Hauptachse ( $z$ -Achse)  
(Achse höchster Zähligkeit)
- ▶ grosser Buchstabe mit kleinen Zahlen/Buchstaben
- ▶ großen Buchstaben:
  - $C$  zyklische Gruppe, nur eine Drehachse
  - $D$  Diedergruppe: senkrecht zur Hauptachse weitere 2-zählige Achsen
  - $S$  Drehspiegelachsen alleine
- $T, O, I$  Tetraeder-, Oktaeder- oder Ikosaeder-Symmetrie
- ▶ Indizes: Orientierung weiterer Symmetrieelemente
  - $h$  horizontale Spiegelebene
  - $v$  vertikale Spiegelebene
  - $d$  diagonale Spiegelebene
  - $i$  Inversionszentrum alleine
  - $s$  Spiegelebene alleine

Beispiel: Wasser-Molekül [VRML](#)

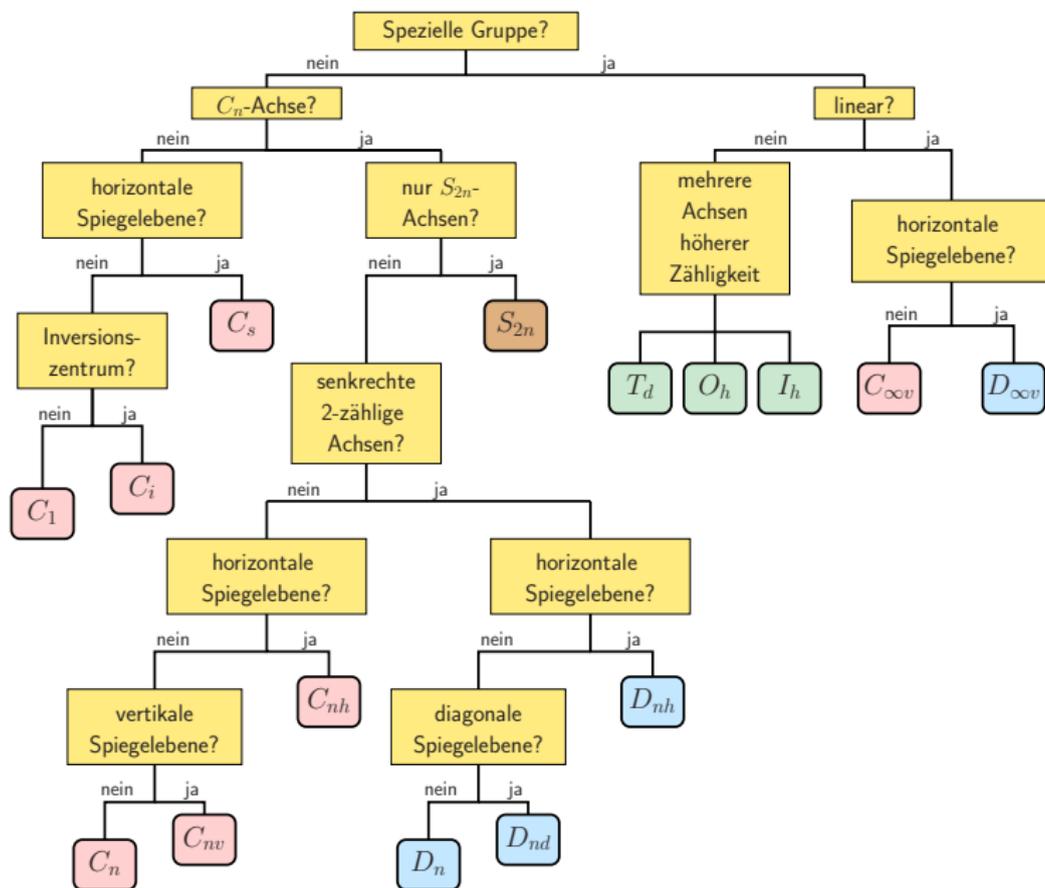


ARTHUR MORITZ SCHÖNFLIES<sup>1</sup>

1853 - 1928

<sup>1</sup> [www.maa.org](http://www.maa.org)

# Schema zur Punktgruppenbestimmung



- 1 Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- 2 Wiederholung Punktgruppen
- 3 Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- 4 Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- 5 Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- 6 Weitere Beispiele
- 7 Zusammenfassung, Literatur

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

- ▶ 'Lösung' von Energieeigenwertproblemen (elektronische Strukturen, Schwingungsspektroskopie usw.)
- ▶ Beschreibung des Problems in beliebiger passender Basis, z. B.
  - ▶ Atomorbitale  $\vec{\phi}$  (elektronische Strukturen, LCAO)
  - ▶ kartesische Verschiebungskoordinaten  $\vec{x}$
  - ▶ interne Verschiebungskoordinaten  $\vec{r} = \mathbf{B}\vec{x}$

Anwendung (Eigenwertproblem)	Basis
Zahl und Symmetrie von Molekülschwingungen ( $3N$ , mit Gesamttranslation/-libration)	kartesische Verschiebungs-koordinaten $\vec{x}$
Zahl und Symmetrie von Molekülschwingungen ( $3N-6$ , d.h. ohne Gesamttranslation/-libration)	interne Verschiebungs-koordinaten $\vec{r}$
Konstruktion von MO's	Atomorbitale $\vec{\phi}$
Ligandenfeldtheorie	$d$ -Atomorbitale
Voraussage erlaubter chemischer Reaktionen	Molekülorbitale

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen**
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

## ► Basen und Symmetrieoperationen

- Basis (Dimension  $N$ ): Koordinaten oder Funktionen, auf die die SO der PG wirken
- 'Wirkung' jeder SO der PG  $\mapsto$  beschrieben durch  $N \times N$ -Matrix
- diese  $h$  Matrizen sind Elemente einer mathematischen Gruppe ( $\mathfrak{G}$ )
- bzgl. der Verknüpfung *Multiplikation der Matrizen*  
bzw. *Hintereinanderausführen der SO*

## ► Basen und Symmetrieoperationen

- Basis (Dimension  $N$ ): Koordinaten oder Funktionen, auf die die SO der PG wirken
- 'Wirkung' jeder SO der PG  $\mapsto$  beschrieben durch  $N \times N$ -Matrix
- diese  $h$  Matrizen sind Elemente einer mathematischen Gruppe ( $\mathfrak{G}$ )
- bzgl. der Verknüpfung *Multiplikation der Matrizen*  
bzw. *Hintereinanderausführen der SO*

## ► Darstellung (engl: representation) einer Gruppe bzgl. einer Basis

- Sammlung dieser Matrizen  $\mapsto$   **$N$ -dimensionale reduzible Darstellung ( $RR$ )** der Punktgruppe in der jeweiligen Basis
- je nach Basis  $\mapsto$  Matrizen/Darstellungen unterschiedlich hoher Dimensionalität

## ▶ Basen und Symmetrieoperationen

- ▶ Basis (Dimension  $N$ ): Koordinaten oder Funktionen, auf die die SO der PG wirken
- ▶ 'Wirkung' jeder SO der PG  $\mapsto$  beschrieben durch  $N \times N$ -Matrix
- ▶ diese  $h$  Matrizen sind Elemente einer mathematischen Gruppe ( $\mathfrak{G}$ )
- ▶ bzgl. der Verknüpfung *Multiplikation der Matrizen*  
bzw. *Hintereinanderausführen der SO*

## ▶ Darstellung (engl: representation) einer Gruppe bzgl. einer Basis

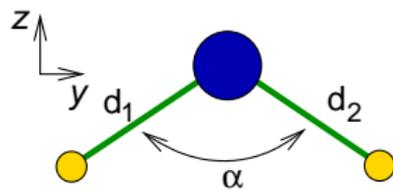
- ▶ Sammlung dieser Matrizen  $\mapsto$   **$N$ -dimensionale reduzible Darstellung ( $RR$ )** der Punktgruppe in der jeweiligen Basis
- ▶ je nach Basis  $\mapsto$  Matrizen/Darstellungen unterschiedlich hoher Dimensionalität

## ▶ Spuren dieser Matrizen ( $\Sigma$ der Diagonalelemente, $tr(\mathbf{M})$ ) beschreiben noch die 'Charaktere' der SO

- ▶ Sammlung der **Charaktere** der Darstellung  $\mapsto$  **1D reduzible Darstellung**
- ▶ enthält noch die volle Symmetrieeinformation der Punktgruppe

# Beispiel: interne Koordinaten des $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls (Schwingungen)

- ▶ Basis zur Beschreibung der Dynamik (Schwingungsspektroskopie)
  - ▶ Abstands/Winkel-Änderungen  $\Delta d_1$ ,  $\Delta d_2$ ,  $\Delta\alpha$
  - ▶  $3N - 6$ -dimensional, d. h. hier 3D
- ▶ reduzible 3D-Darstellung: vier  $3 \times 3$ -Matrizen für die vier SO der Punktgruppe  $\downarrow$



❶ Matrix für  $E$ :  $\mathbf{E}\vec{x} = \vec{x}$ ;  $\text{tr}(E)=3$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix}$$

❷ Matrix für  $\sigma_{xz}$ ;  $\text{tr}(\sigma_{xz}) = 1$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta d_2 \\ \Delta d_1 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix}$$

❸ Matrix für  $C_2$ ;  $\text{tr}(C_2) = 1$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta d_2 \\ \Delta d_1 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix}$$

❹ Matrix für  $\sigma_{yz}$ ;  $\text{tr}(\sigma_{yz}) = 3$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix}$$

- ▶ reduzible 1D Darstellung = Spuren der Matrizen: 3 1 1 3

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik**
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

- ▶ Eine lineare Darstellung  $\rho$  ist ein Homomorphismus von  $\mathfrak{G}$  in die allgemeine lineare Gruppe  $\mathfrak{G}_L(V)$ .
- ▶ Wenn  $V$  ein  $N$ -dimensionaler Vektorraum über einem Körper  $K$  ist, dann besteht die Darstellung  $\rho$  aus invertierbaren  $N \times N$ -Matrizen mit Koeffizienten aus  $K$ . Die Vektorraumdimension  $N$  heißt Grad der Darstellung.

- ▶ Eine lineare Darstellung  $\rho$  ist ein Homomorphismus von  $\mathfrak{G}$  in die allgemeine lineare Gruppe  $\mathfrak{G}_L(V)$ .
- ▶ Wenn  $V$  ein  $N$ -dimensionaler Vektorraum über einem Körper  $K$  ist, dann besteht die Darstellung  $\rho$  aus invertierbaren  $N \times N$ -Matrizen mit Koeffizienten aus  $K$ . Die Vektorraumdimension  $N$  heißt Grad der Darstellung.
- ▶ Die Darstellung  $\rho$  (bzw. der Darstellungsraum  $V$ ) heißt irreduzibel, falls es nur die beiden trivialen  $\mathfrak{G}$ -invarianten Unterräume  $\{0\}$  und  $V$  gibt.
- ▶ Läßt sich  $\rho$  in eine direkte Summe irreduzibler Darstellungen zerlegen, so heißt  $\rho$  reduzibel.
- ▶ Vollständig reduzible Darstellungen endlicher Gruppen zerfallen in irreduzible Darstellungen und können somit 'ausreduziert' werden.
- ▶ Die reduzible Darstellung (bzw. der Darstellungsraum  $V$ ) zerfällt damit in verschiedene Unterräume  $U$ .

- ▶ Eine lineare Darstellung  $\rho$  ist ein Homomorphismus von  $\mathfrak{G}$  in die allgemeine lineare Gruppe  $\mathfrak{G}_L(V)$ .
- ▶ Wenn  $V$  ein  $N$ -dimensionaler Vektorraum über einem Körper  $K$  ist, dann besteht die Darstellung  $\rho$  aus invertierbaren  $N \times N$ -Matrizen mit Koeffizienten aus  $K$ . Die Vektorraumdimension  $N$  heißt Grad der Darstellung.
- ▶ Die Darstellung  $\rho$  (bzw. der Darstellungsraum  $V$ ) heißt irreduzibel, falls es nur die beiden trivialen  $\mathfrak{G}$ -invarianten Unterräume  $\{0\}$  und  $V$  gibt.
- ▶ Läßt sich  $\rho$  in eine direkte Summe irreduzibler Darstellungen zerlegen, so heißt  $\rho$  reduzibel.
- ▶ Vollständig reduzible Darstellungen endlicher Gruppen zerfallen in irreduzible Darstellungen und können somit 'ausreduziert' werden.
- ▶ Die reduzible Darstellung (bzw. der Darstellungsraum  $V$ ) zerfällt damit in verschiedene Unterräume  $U$ .

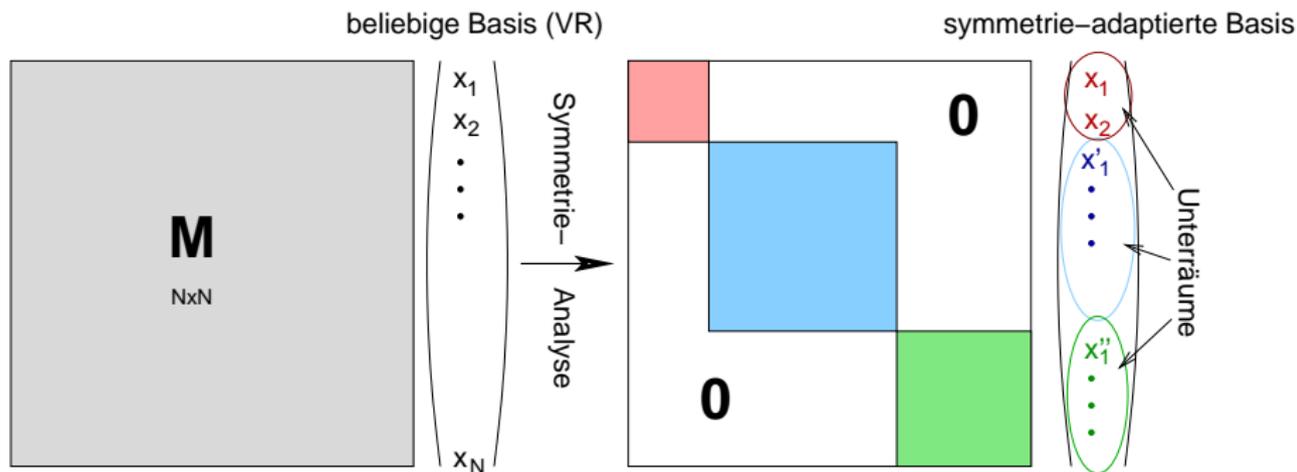
...

Darstellungen endlicher Gruppen ermöglichen es in der Molekülphysik und Kristallographie, die Auswirkungen auf messbare Eigenschaften eines Materials mit Hilfe eines rezeptmäßigen Kalküls zu bestimmen

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

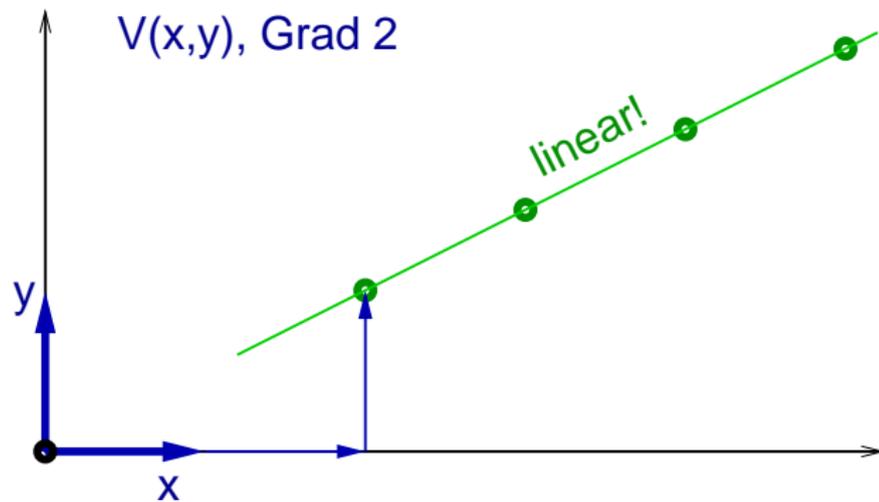
- ▶ Die Sammlung der Matrizen der SO einer Punktgruppe (eine Darstellung) bilden bezüglich einer beliebigen Basis eine mathematische Gruppe.
- ▶ Diese Tatsache erlaubt die Vereinfachung dieser Darstellungen (Matrizen)
- ▶ ohne Verlust der Symmetrie-Information
- ▶ in 2 Schritten:
  - ① Die Symmetrieeinformationen gehen nicht verloren, wenn nur die Sammlung der Spuren der Matrizen betrachtet wird.
  - ② Es gibt eine eindeutige Zerlegung dieser in reduzierbaren Darstellungen des Grades  $n$  in  $n$  irreduzible (nicht weiter vereinfachbare) Darstellungen. ('Ausreduzieren')
- ▶ Diese Zerlegung teilt den Vektorraum in zueinander orthogonale Unterräume (mehrere Räume mit niedrigerdimensionalerer Basis).
- ▶ Dies führt zur Blockdiagonalisierung aller Matrizen, die auf diese neue Basis wirken.

# Bedeutung des Basiswechsels für Eigenwertprobleme

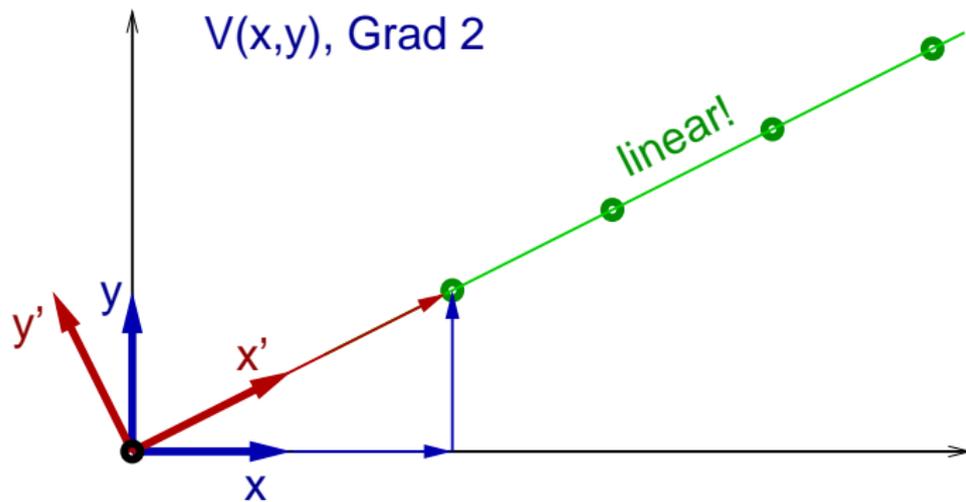




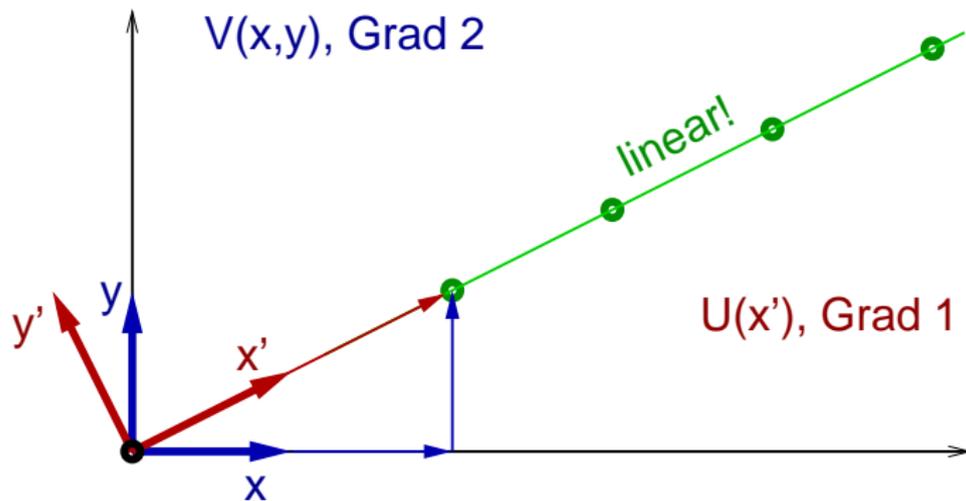
... ein weiterer Erklärungsversuch ...



... ein weiterer Erklärungsversuch ...



... ein weiterer Erklärungsversuch ...



- ▶ Eigenschaften von Basen, die wie irreduzible Darstellungen transformieren
  - ▶ zueinander orthogonal (linear unabhängig)
  - ▶ normal (wichtig für quantitative Aussagen)
- ▶ praktisch:
  - ▶ Dynamik: Bewegungen, die zu unterschiedlichen Darstellungen gehören, koppeln nicht.
  - ▶ MO: Wellenfunktionen (AO, LCAO) unterschiedlicher Darstellungen können nicht überlappen.

- 1 Aufstellen der  $h$  Matrizen für jede SO ( $R$ ) bzgl. einer beliebigen  $N$ -dimensionalen Basis  $\mapsto$  reduzible  $N$ -dimensionale Darstellung ( $RR$ )
- 2 Bestimmen der Spur dieser Matrizen ( $\chi$  unter der SO  $S$ )  $\mapsto$  reduzible 1-D Darstellung ( $RR$ )
- 3 Reduktion der  $RR$  nach Formel  $\downarrow$  in  $N$  irreduzible Darstellungen ( $IR$ )

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_S \chi(S) \chi_i(S)$$

mit

$S$  Symmetrieoperation

$a_i$  Häufigkeit der  $i$ -ten irreduziblen Darstellung

$h$  Gruppenordnung

$\chi(S)$  Charakter der reduzierbaren Darstellung bei  $S$

$\chi_i(S)$  Charakter der irreduziblen Darstellung  $i$  bei  $S$

## Welche irreduziblen Darstellungen gibt es für eine PG?

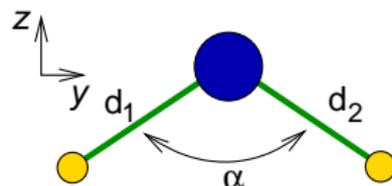
- ▶ für jede Punktgruppe in **Charaktertafel** gelistet

# Welche irreduziblen Darstellungen gibt es für eine PG?

- ▶ für jede Punktgruppe in **Charaktertafel** gelistet
- ▶ anschaulich:
  - ? Welches elementare Symmetrieverhalten haben einfache Basen ?
- ▶ dazu:
  - ▶ Betrachtung der Darstellungen einer PG bezüglich sehr einfacher Basen
  - ▶ d.h. nicht komplizierte Verschiebungen aller Atome in alle Richtungen
  - ▶ sondern: elementare Bewegungen/Orbitale/Funktionen
  - ▶ von denen bekannt ist, dass sie orthogonal sind

# Anschauliche Ableitung der Charaktertafel der PG $C_{2v}$ (Bsp. $H_2O$ )

- ▶ Symmetrie-Verhalten bei elementaren Bewegungen (z.B. Gesamtverschiebungen, Rotationen)
- ▶ Notation ('Körper': +1 und -1)
  - ▶ +1: Symmetrie-Element bleibt erhalten
  - ▶ -1: Symmetrie-Element geht verloren



	Symmetrieoperationen				Darstellung
	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
Translation $\parallel z$	+1	+1	+1	+1	
Translation $\parallel x$	+1	-1	+1	-1	
Translation $\parallel y$	+1	-1	-1	+1	
Rotation um $z$	+1	+1	-1	-1	
Rotation um $x$	+1	-1	-1	+1	
Rotation um $y$	+1	-1	+1	-1	

## Fazit:

- ▶ hier nur 4 Möglichkeiten für einfaches Symmetrieverhalten
  - ▶ bei PG ohne entartete SO = Zahl der SO der PG
  - ▶ allgemein: Zahl der  $IR$  = Zahl der Klassen einer PG (s.u. für Oktaeder)
- ▶ alle möglichen Änderungen der Symmetrieeigenschaften = irreduzible Darstellungen ( $IR$ ) der PG
- ▶ zusammengestellt in **Charaktertafeln**:
- ▶ z.B. für PG  $C_{2v}$ :

MULLIKEN-Symbol	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Vektoren	Tensoren
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$y, R_x$	$yz$

# Benennung irreduzibler Darstellungen: MULLIKEN-Symbole

- ▶ Benennung irreduzibler Darstellungen  $\mapsto$  MULLIKEN-Symbol
- ▶ darin wichtigste Symmetrieeigenschaften kodiert

Dimension der Darstellung	Charakter bei					Symbol
	$E$	$C_n$	$i$	$\sigma_h$	$C_2$ oder $\sigma_v$	
endliche Gruppen						
1	1	1				$A, a$
	1	-1				$B, b$
2	2					$E, e$
3	3					$T (F), t$
			1			$g$ (gerade, tiefgestellt)
			-1			$u$ (ungerade, tiefgestellt)
				1		' (einfach gestrichen)
				-1		" (doppelt gestrichen)
					1	$_1$ (tiefgestellt)
					-1	$_2$ (tiefgestellt)
unendliche Gruppen						
1	1					$\Sigma$
>1	>1					$\Pi$
					+1 ( $\sigma_v$ )	+ (hochgestellt)
					-1 ( $\sigma_v$ )	- (hochgestellt)



ROBERT S. MULLIKEN<sup>1</sup>

1896 - 1986

<sup>1</sup>Oregon State University, Scarc Library

- ▶ für jede PG  $\mapsto$  eine Charaktertafel
- ▶ unabhängig vom Molekül  $\mapsto$  nur Punktsymmetrie entscheidend für die 'Art' der Bewegungen, Orbitalsymmetrien, Reaktionen
- ▶ Zahl der jeweiligen  $IR$  durch 'Ausreduzieren' der  $RR$  bestimmbar  $\Downarrow$

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_S \chi(S) \chi_i(S)$$

- ▶ mit

$S$  Symmetrieoperation

$a_i$  Häufigkeit der  $i$ -ten irreduziblen Darstellung

$h$  Gruppenordnung

$\chi(S)$  Charakter der reduziblen Darstellung bei  $S$

$\chi_i(S)$  Charakter der irreduziblen Darstellung  $i$  bei  $S$

## Beispiel Interne Verschiebungskordinaten von $\text{H}_2\text{O}$

- ▶ 1D  $RR$  (Spuren  $\chi$  der Transformationsmatrizen): 3 1 1 3

	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$a_i$	Rechnung nach Formel
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$2\times$	$\frac{1}{4}[3 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 3 \times 1]$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$0\times$	$\frac{1}{4}[3 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times (-1) + 3 \times -1]$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$0\times$	$\frac{1}{4}[3 \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times 1 + 3 \times -1]$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$1\times$	$\frac{1}{4}[3 \times 1 + 1 \times (-1) + 1 \times (-1) + 3 \times 1]$
	$2+1=$	$2-1=$	$2-1=$	$2+1=$		
	3	1	1	3		$\mapsto \Gamma = 2 A_1 + 1 B_2$

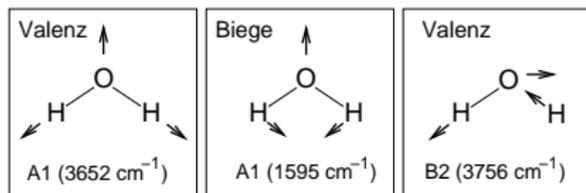
- ▶ zwei totalsymmetrische Normalschwingungen
- ▶ eine antisymmetrische Mode

# Ergebnis (für Schwingungsspektroskopie)

- ▶  $3N-6$  elementare interne Bewegungen (hier 3 Stück:  $2 A_1 + B_2$ )
- ▶ gehören zu orthonormale Basen  $\Rightarrow$  (sog. **Normalkoordinaten**)

## ▶ für die Schwingungsspektroskopie

- ▶ Jede Bewegung, die durch eine *IR* beschrieben wird, ist eine Normalschwingung.
- ▶ Sie hat bestimmte elementare Symmetrieeigenschaften bzgl. der Molekülsymmetrie.
- ▶ Zu jeder Normalschwingung gehört eine Frequenz.
- ▶ Kopplungen/Obertöne sind nur zwischen Frequenzen derselben *IR* (und wenn die Frequenzen nicht zu stark unterschiedlich sind) möglich
- ▶ **Aktivität der Moden** bei Anregung/Spektroskopie-Art aus Charaktertafeln:
  - ▶ **Rotations/Mikrowellenspektroskopie:**  $R_x, R_y, R_z$
  - ▶ **IR-aktiv:**  $x, y, z$  ( $= T_x, T_y, T_z$ )  
(Änderung des Dipolmomentes, Transformation wie Vektor)
  - ▶ **RAMAN-aktiv:**  $xy, yz, xz, x^2, y^2, z^2$   
(Änderung der Polarisierbarkeit, Transformation wie Tensor)
- ▶ für  $H_2O$ :  $A_1$  und  $B_2$  beide RAMAN- und IR-aktiv



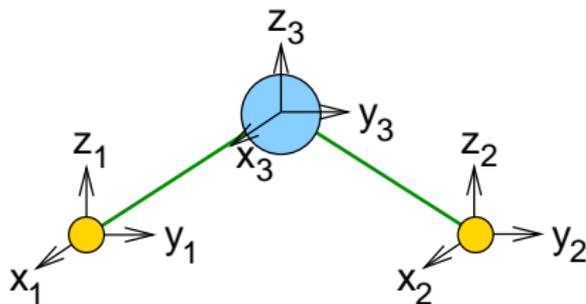
animiert von [www.chem.purdue.edu](http://www.chem.purdue.edu)

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ **Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )**
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten**
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

# Beispiel H<sub>2</sub>O: kartesische Verschiebungskoordinaten

- ▶ Schwingungsspektroskopie, mit Gesamt-Translationen/Librationen
- ▶ Basis: Verschiebungskoordinaten aller Atome =  $3N$
- ▶  $RR$ : 9D-Darstellung (4 Matrizen für die 4 SO der PG)



① Matrix für  $E$ :  $E\vec{x} = \vec{x}$ ;  $tr(E)=9$     ② Matrix für  $C_2$ ;  $tr(C_2) = -1$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^O \\ y^O \\ z^O \\ x^{H1} \\ y^{H1} \\ z^{H1} \\ x^{H2} \\ y^{H2} \\ z^{H2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x^O \\ -y^O \\ z^O \\ -x^{H2} \\ -y^{H2} \\ z^{H2} \\ -x^{H1} \\ -y^{H1} \\ z^{H1} \end{pmatrix}$$

③ Matrix für  $\sigma_{xz}$ ;  $tr(\sigma_{xz}) = 1$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

④ Matrix für  $\sigma_{yz}$ ;  $tr(\sigma_{yz}) = 3$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

# Beispiel H<sub>2</sub>O: kartesische Verschiebungskordinaten

① Matrix für  $E$ :  $E\vec{x} = \vec{x}$ ;  $\text{tr}(E)=9$     ② Matrix für  $C_2$ ;  $\text{tr}(C_2) = -1$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^O \\ y^O \\ z^O \\ x^{H1} \\ y^{H1} \\ z^{H1} \\ x^{H2} \\ y^{H2} \\ z^{H2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x^O \\ -y^O \\ z^O \\ -x^{H2} \\ -y^{H2} \\ z^{H2} \\ -x^{H1} \\ -y^{H1} \\ z^{H1} \end{pmatrix}$$

③ Matrix für  $\sigma_{xz}$ ;  $\text{tr}(\sigma_{xz}) = 1$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

④ Matrix für  $\sigma_{yz}$ ;  $\text{tr}(\sigma_{yz}) = 3$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

## Beispiel H<sub>2</sub>O: kartesische Verschiebungskordinaten

- ▶ reduzible  $N$ -dimensionale Darstellung:  $4 \times 9 \times 9$ -Matrizen
- ▶ reduzible 1-dimensionale Darstellung:  $9 \times 1 \times 1 \times 3$
- ▶ 'Ausreduktion' (nach Formel)

	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$a_i$	Rechnung nach Formel
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$3 \times$	$\frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times 1 + 3 \times 1]$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$1 \times$	$\frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times (-1) + 3 \times (-1)]$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$2 \times$	$\frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times 1 + 3 \times (-1)]$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$3 \times$	$\frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times (-1) + 3 \times 1]$
	$3+1+2+3$	$3+1-2-3$	$3-1+2-3$	$3-1-2+3$		
	$= 9$	$= -1$	$= 1$	$= 3$		$\mapsto \Gamma = 3 A_1 + A_2 + 2 B_1 + 3 B_2$

### Ergebnis:

- ▶  $3N$  Bewegungen:  $3N-6$  interne Moden + Gesamttranslation/libration
- ▶ davon: (s. Charaktertafel)
  - ▶ 3 Gesamttranslationen ( $A_1=T_z$ ,  $B_1=T_x$ ,  $B_2=T_y$ )
  - ▶ 3 Gesamtlibrationen ( $A_2=R_z$ ,  $B_1=R_y$ ,  $B_2=R_x$ )
  - ▶ 3 interne Schwingungen: 2  $A_1$  und  $B_2$  (s.o.)

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

# Beispiel H<sub>2</sub>O: Basis: AO $\mapsto$ MO (LCAO)

- ▶ Atomorbitale als Basis zur 'Konstruktion' der Molekülorbitale
- ▶ *RR*: 4 Matrizen für die 4 SO der PG
- ▶ NEU: Antisymmetrie (Vorzeichenwechsel von  $\phi$ : -1)

**1** Matrix für E ( $\text{tr}(E)=6$ )

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s(\text{H1}) \\ 1s(\text{H2}) \\ 2s(\text{O}) \\ 2p_z(\text{O}) \\ 2p_x(\text{O}) \\ 2p_y(\text{O}) \end{pmatrix}$$

**2** Matrix für  $C_2$  ( $\text{tr}(C_2)=0$ )

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s(\text{H1}) \\ 1s(\text{H2}) \\ 2s(\text{O}) \\ 2p_z(\text{O}) \\ 2p_x(\text{O}) \\ 2p_y(\text{O}) \end{pmatrix}$$

**3** Matrix für  $\sigma_v(xz)$  ( $\text{tr}(\sigma_v(xz))=2$ )

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s(\text{H1}) \\ 1s(\text{H2}) \\ 2s(\text{O}) \\ 2p_z(\text{O}) \\ 2p_x(\text{O}) \\ 2p_y(\text{O}) \end{pmatrix}$$

**4** Matrix für  $\sigma_v(yz)$  ( $\text{tr}(\sigma_v(yz))=4$ )

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s(\text{H1}) \\ 1s(\text{H2}) \\ 2s(\text{O}) \\ 2p_z(\text{O}) \\ 2p_x(\text{O}) \\ 2p_y(\text{O}) \end{pmatrix}$$

# Beispiel H<sub>2</sub>O: Basis Atomorbitale: Ausreduzieren der RR

- ▶ Ausreduzieren von: 6 0 2 4

	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$a_i$	Rechnung nach Formel
$a_1$	+1	+1	+1	+1	$3 \times$	$\frac{1}{4}[6 \times 1 + 0 \times 1 + 2 \times 1 + 4 \times 1]$
$a_2$	+1	+1	-1	-1	$0 \times$	$\frac{1}{4}[6 \times 1 + 0 \times 1 + 2 \times (-1) + 4 \times (-1)]$
$b_1$	+1	-1	+1	-1	$1 \times$	$\frac{1}{4}[6 \times 1 + 0 \times (-1) + 2 \times 1 + 4 \times (-1)]$
$b_2$	+1	-1	-1	+1	$2 \times$	$\frac{1}{4}[6 \times 1 + 0 \times (-1) + 2 \times (-1) + 4 \times 1]$
	$3+1+2=$	$3-1-2=$	$3+1-2=$	$3-1+2=$		
	6	0	2	4		$\mapsto 3 a_1, 1 b_1, 2 b_2$

- ▶ Symmetrieeigenschaften der sechs MOs:  $3 a_1 + 1 b_1 + 2 b_2$

- ▶ Symmetrieanalyse der AO  $\mapsto$  Zahl und Symmetrie der Molekülorbitale
- ▶ MOs: Überlappung nur bei gleicher Symmetrie der MOs (Linearkombinationen der AOs)
- ▶ Energie (wie bei Schwingungen die Frequenzen) nicht voraussagbar
- ▶ Form der MOs ...
  - ▶ ... nicht aus einfacher Analyse nur der Spuren der Matrizen
  - ▶ ... bestimmbar mittels Projektionsoperator (s.u.)
- ▶ Form der Linearkombinationen eines Satzes symmetrieäquivalenter AOs
- ▶  $\mapsto$  Ligandengruppenorbitale  $\Downarrow$

# 'Ligandengruppen'-Orbitale

- ▶ Zerlegung der Symmetrieanalyse in
  - ▶ Zentralatom-AO: *IRs* aus Charaktertafel
  - ▶ Ligandengruppenorbitale: *IRs* aus Einzelbetrachtung eines Orbitalsatzes
- ▶ wieder am Beispiel H<sub>2</sub>O:

H-Atom-Gruppenorbitale	irreduz.	O-Atom-Orbitale
(aus der <i>RR</i> 2 0 0 2 für die beiden 1s-AO)	Dar- stellung	(O auf allen SE $\mapsto$ AO mit Symmetrieeigenschaften einer <i>IR</i> )
$\varphi_1 = s_1 + s_2$	<i>a</i> <sub>1</sub>	2s, 2p <sub>z</sub>
	<i>a</i> <sub>2</sub>	
	<i>b</i> <sub>1</sub>	2p <sub>x</sub>
$\varphi_2 = s_1 - s_2$	<i>b</i> <sub>2</sub>	2p <sub>y</sub>

- ▶ für O-Atom, AO s. Charaktertafel
- ▶ für 1s der beiden H-Atome
  - ▶ Matrizen nur von 1s der beiden H-Atome (2×2)
  - ▶ *RR*: 2 0 0 2
  - ▶  $\mapsto$  reduziert: (1 1 1 1) + (1 -1 -1 1) = *a*<sub>1</sub> + *b*<sub>2</sub>

- ▶ in der neuen Basis ergibt sich damit eine Blockdiagonalform der Überlappungsmatrix des  $E$ -Eigenwertproblems der Elektronen im  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül:

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_1 & a_1 & 0 & 0 & 0 \\ a_1 & a_1 & a_1 & 0 & 0 & 0 \\ a_1 & a_1 & a_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_2 & b_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_2 & b_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2s(\text{O}) \\ 2p_z(\text{O}) \\ \varphi_1 \\ 2p_x(\text{O}) \\ 2p_y(\text{O}) \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

- ▶ mit  $a_1 \dots$  usw. = zu bestimmende Überlappungsintegrale: 10 Stück (da symmetrische Matrix)
- ▶ ohne Symmetrieanalyse (im ursprünglichen Vektorraum): 21 Stück (symmetrische  $6 \times 6$ -Matrix)

- ▶ Bestimmung der 'Form' der SALCs mit dem Projektionsoperator

$$\hat{P}_i = \frac{1}{h} \sum_S \chi_i(S) \hat{S}$$

- ▶ mit

$S$  Symmetrieoperation

$\hat{P}_i$  Projektionsoperator

$\hat{S}$  Anwendung der SO  $S$  auf eine Komponente der Basis

$h$  Gruppenordnung

$\chi_i(S)$  Charakter der irreduziblen Darstellung  $i$  bei  $S$

- ▶ Bestimmung der 'Form' der SALCs mit dem Projektionsoperator

$$\hat{P}_i = \frac{1}{h} \sum_S \chi_i(S) \hat{S}$$

- ▶ mit

$S$  Symmetrieoperation

$\hat{P}_i$  Projektionsoperator

$\hat{S}$  Anwendung der SO  $S$  auf eine Komponente der Basis

$h$  Gruppenordnung

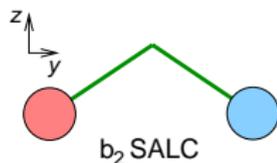
$\chi_i(S)$  Charakter der irreduziblen Darstellung  $i$  bei  $S$

- ▶ z.B. für die  $b_2$ -SALCs der  $1s(\text{H})$ -AOs:

- ▶ ( $\hat{S} = 1s(\text{H1}), b_2$ : +1 -1 -1 +1 für die 4 SO ( $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ ))

- ▶ nach obiger Formel:

$$\frac{1}{4} \left[ +1 \times \underbrace{1s(\text{H1})}_E - 1 \times \underbrace{1s(\text{H2})}_{C_2} - 1 \times \underbrace{1s(\text{H2})}_{\sigma_{xz}} + 1 \times \underbrace{1s(\text{H1})}_{\sigma_{yz}} \right] = \frac{1}{2} [1s(\text{H1}) - 1s(\text{H2})]$$



HF Optimierung von Wasser

-----  
Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

Input orientation:

-----

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.047930
2	1	0	0.000000	-0.813050	0.619700
3	1	0	0.000000	0.813050	0.619700

-----

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3
1 O	0.000000		
2 H	0.993967	0.000000	
3 H	0.993967	1.626100	0.000000

Stoichiometry H2O

Framework group C2V[C2(0),SGV(H2)]

Deg. of freedom 2

Full point group C2V NOp 4

Largest Abelian subgroup C2V NOp 4

Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2

```
There are      4 symmetry adapted basis functions of A1 symmetry.  
There are      0 symmetry adapted basis functions of A2 symmetry.  
There are      1 symmetry adapted basis functions of B1 symmetry.  
There are      2 symmetry adapted basis functions of B2 symmetry.  
Integral buffers will be      131072 words long.
```

(statt 3 0 1 2 ohne O(1s)-Orbital)

\*\*\*\*\*

Population analysis using the SCF density.

\*\*\*\*\*

Orbital symmetries:

Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)

Virtual (A1) (B2)

The electronic state is 1-A1.

Alpha occ. eigenvalues -- -20.23837 -1.24438 -0.60637 -0.43576 -0.38482

Alpha virt. eigenvalues -- 0.55896 0.71540

Molecular Orbital Coefficients:

		1	2	3	4	5
		(A1)--0	(A1)--0	(B2)--0	(A1)--0	(B1)--0
Eigenvalues	--	-20.23837	-1.24438	-0.60637	-0.43576	-0.38482
1	1 0 1S	0.99420	-0.23460	0.00000	-0.09797	0.00000
2	2S	0.02588	0.84780	0.00000	0.50933	0.00000
3	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
4	2PY	0.00000	0.00000	0.59802	0.00000	0.00000
5	2PZ	-0.00384	-0.11219	0.00000	0.78508	0.00000
6	2 H 1S	-0.00561	0.15687	0.44488	-0.28635	0.00000
7	3 H 1S	-0.00561	0.15687	-0.44488	-0.28635	0.00000

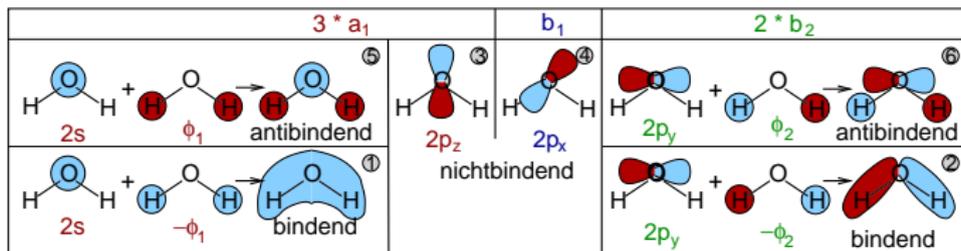
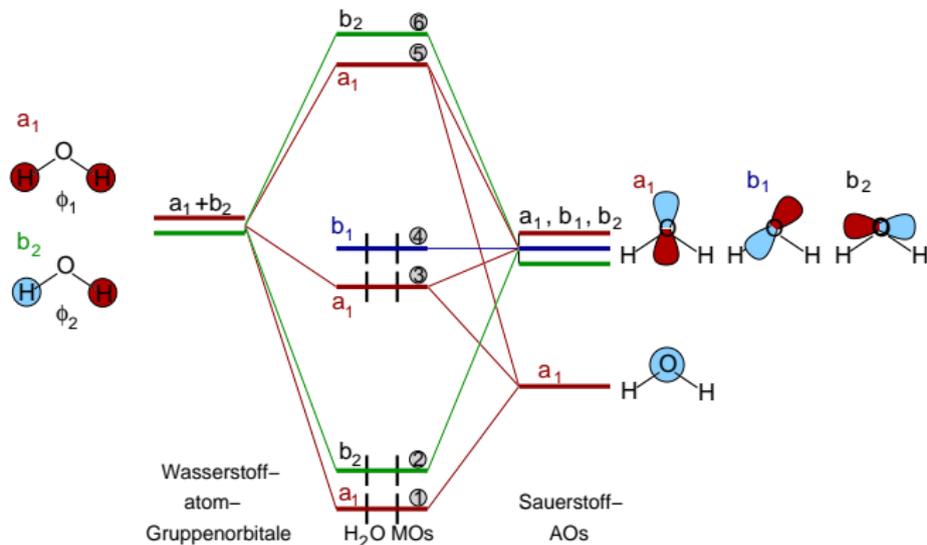
		6	7
		(A1)--V	(B2)--V
Eigenvalues	--	0.55896	0.71540
1	1 0 1S	-0.12940	0.00000

Molecular Orbital Coefficients:

				1	2	3	4	5
				(A1)--0	(A1)--0	(B2)--0	(A1)--0	(B1)--0
Eigenvalues --				-20.23837	-1.24438	-0.60637	-0.43576	-0.38482
1	1	0	1S	0.99420	-0.23460	0.00000	-0.09797	0.00000
2			2S	0.02588	0.84780	0.00000	0.50933	0.00000
3			2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
4			2PY	0.00000	0.00000	0.59802	0.00000	0.00000
5			2PZ	-0.00384	-0.11219	0.00000	0.78508	0.00000
6	2	H	1S	-0.00561	0.15687	0.44488	-0.28635	0.00000
7	3	H	1S	-0.00561	0.15687	-0.44488	-0.28635	0.00000
				6	7			
				(A1)--V	(B2)--V			
Eigenvalues --				0.55896	0.71540			
1	1	0	1S	-0.12940	0.00000			
2			2S	0.83401	0.00000			
3			2PX	0.00000	0.00000			
4			2PY	0.00000	0.98442			
5			2PZ	-0.71206	0.00000			
6	2	H	1S	-0.77680	-0.80356			
7	3	H	1S	-0.77680	0.80356			

VRMLs der Orbitale 2, 3, 4, 5, 6 und 7

# ... als grobes (!) MO-Schema



# Zusammenfassung

LCAO: Wahl nicht-symmetriengepaßter  
Koordinaten ( $\phi$ 's der Atome)



Bestimmung der  $RR$   
(Spuren der Transformationsmatrizen unter  
jeder  $SO$ )



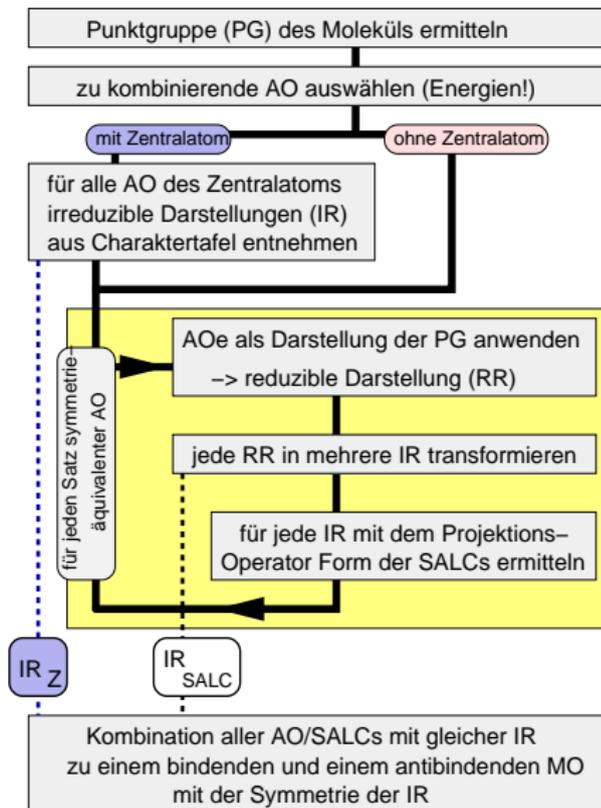
Ausreduzieren  $a_i = \frac{1}{h} \sum_S \chi(S) \chi_i(S)$



mehrere  $IR$  (Kombinationen von  $\phi$ 's)  
mit elementarem Symmetrieverhalten  
(vgl. Charaktertafeln)



neue Koordinaten, orthogonal  
zueinander:  $\int \phi_i \phi_j d\tau = 0$   
↳ Blockdiagonalisierung von  $C$



- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

# Charaktertafel der Punktgruppe $O_h$

- ▶ 48 Symmetrieoperationen
- ▶ Entartung durch Achsen höherer Zähligkeit (Körper:  $-3 \dots +3$ )
- ▶ 10 Klassen
- ▶ Charaktertafel  $\Downarrow$

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

## ► Basis:

- AO des Metall-Zentrums z.B.:  $4s$ ,  $4p_{x,y,z}$ , alle  $3d$
- Liganden-AOs: nur  $\sigma$  ( $p_x$ )

## ► IR der Zentralatom-AOs aus Charaktertafel:

- $3d_{xy}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{xz}$   $\mapsto t_{2g}$
- $3d_{z^2}$  und  $3d_{x^2-y^2}$   $\mapsto e_g$
- $4s$   $\mapsto a_{1g}$
- $4p_x$ ,  $4p_y$ ,  $4p_z$   $\mapsto t_{1u}$

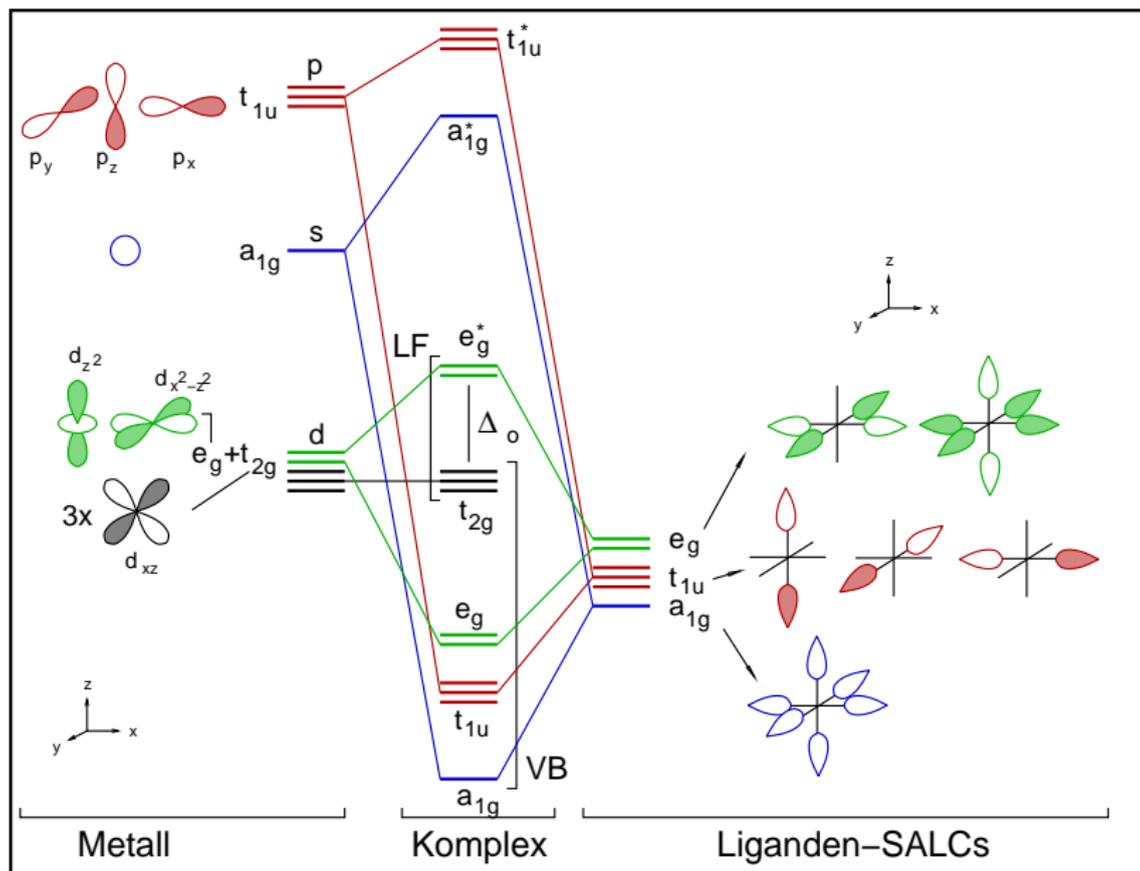
## ► Liganden: sechs $e^-$ -Paare mit $p_x$ -Charakter (nur $\sigma$ -Bindung)

- Aufstellen der L-SALCs (Ligandengruppenorbitale)
- 48 (bzw. 10)  $6 \times 6$ -Matrizen
- Spuren dieser Matrizen: 6 0 0 2 3 0 0 0 4 2 (reduzible 1D Darstellung)
- z.B.:
  - 1. Stelle: 6 bei  $E$ : alle sechs  $p$ -Orbitale bleiben unverändert
  - 4. Stelle: 2 bei  $C_4$ : zwei Orbitale bleiben unverändert

- Ausreduzieren nach Formel:  $1 \times a_{1g} + 1 \times t_{1u} + 1 \times e_g$

## ► Kombination (LCAO) nur 'passender' AOs/SALCs (gleiche IR) $\Downarrow$

... im groben (!) MO-Schema



- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

... morgen ...

- ▶ Symmetrieanalyse bei der Lösung von  $\text{H}_2^+$  (unendliche Gruppe)
- ▶ (3 –  $\infty$ -gliedrige) Ringe aus  $s$ - und  $p$ -Orbitalen
- ▶ Translationssymmetrie

- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
  - Basen
  - Reduzible Darstellungen
  - Ein Blick in die Mathematik
  - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG  $C_{2v}$ ,  $2mm$ )
  - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
  - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
  - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer  $\sigma$ -Komplex (PG  $O_h$ ,  $m\bar{3}m$ )
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

- ▶ bei LCAO-Ansatz ermöglicht einfache Symmetriebetrachtung
- ▶ Transformation der Basis 'AOs' in 'symmetrieangepasste' Basis
  - ▶ Atom auf dem konstanten Punkt:  $IR$ s der AOs aus Charaktertafel ablesbar
  - ▶ Ligandengruppenorbitale aus symmetrieäquivalenten L-AOs ('Ausreduzieren' erforderlich)
- ▶ Überlappungsintegral  $S$  nur  $\neq 0$ , wenn die neuen  $\phi'_i$  und  $\phi'_j$  zur gleichen  $IR$  gehören
- ▶ rechentechisch: Blockdiagonalisierung der Koeffizientenmatrix  $C$   
 $\mapsto$  für jede  $IR$  nur ein Block
- ▶ besonders bei hochsymmetrischen Molekülen extreme Verringerung des Rechenaufwands
- ▶ anschauliche (MO-Schema) Erklärung der chemischen Bindung in hochsymmetrischen einfachen anorganischen Molekülen und Komplexen

- ▶ I. Hargittai, M. Hargittai: Symmetry through the Eyes of a Chemist, VCH (1986).
- ▶ F. A. Cotton: Chemical Application of Group Theory, Wiley Interscience (1990).
- ▶ A. Vincent: Molecular Symmetry and Group Theory: A Programmed Introduction to Chemical Application, Wiley (2000).
- ▶ ... und viele viele viele viele ....
  - ▶ entweder sehr einfache (im besten Fall: Rezepte)
  - ▶ sehr physikalische (schwer verständliche\*)
  - ▶ oder sehr mathematische (unverständliche\*)
- ... Lehrbücher

---

\*: zumindestens für mich