

Einschub: LCAO-Ansatz und Punktsymmetrie

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 σ -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 σ -Komplex (PG O_h , $m\bar{3}m$)
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

► allgemeiner **Lösungsansatz** (LCAO)

- Zustände im Molekül (molekulare Wellenfunktionen ψ)
- aus Atomzuständen (atomare Wellenfunktionen ϕ) 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

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

¹The University of Chicago, Photographic Archive

LCAO: Lösungsansätze ohne Ausnutzung von Symmetrie

- ▶ allgemeiner **Lösungsansatz** (LCAO)

- ▶ Zustände im Molekül (molekulare Wellenfunktionen ψ)
- ▶ aus Atomzuständen (atomare Wellenfunktionen ϕ) 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

¹The 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 ϕ_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)

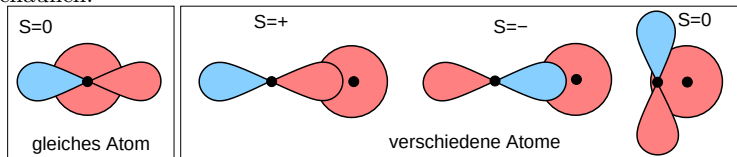
$$\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{SC}$$

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

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

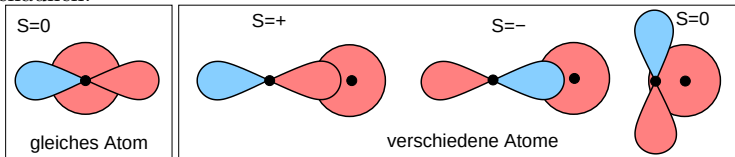
anschaulich: Vereinfachung durch Symmetriebetrachtungen

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



anschaulich: Vereinfachung durch Symmetriebetrachtungen

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

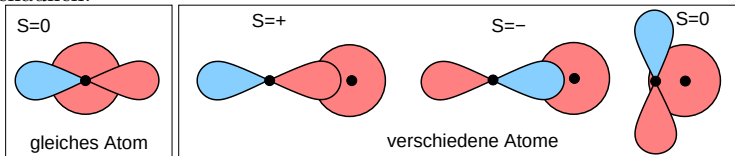


- ▶ $\mapsto$ Integrale der Form $\int \phi_i \phi_j d\tau$ sind 0, wenn ...
 - ▶ ... ϕ_i und ϕ_j orthogonal zueinander sind

anschaulich: Vereinfachung durch Symmetriebetrachtungen

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

- ▶ anschaulich:

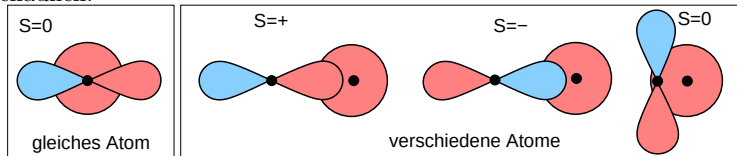


- ▶ $\mapsto$ Integrale der Form $\int \phi_i \phi_j d\tau$ sind 0, wenn ...
 - ▶ ... ϕ_i und ϕ_j orthogonal zueinander sind
 - ▶ ... ϕ_i und ϕ_j zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen (IR^*) gehören

anschaulich: Vereinfachung durch Symmetriebetrachtungen

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

- ▶ anschaulich:

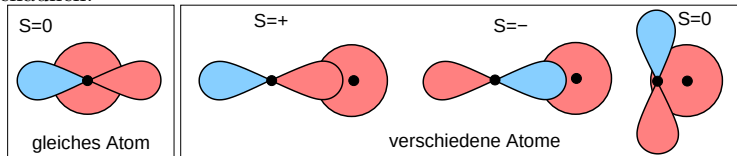


- ▶ $\mapsto$ Integrale der Form $\int \phi_i \phi_j d\tau$ sind 0, wenn ...
 - ▶ ... ϕ_i und ϕ_j orthogonal zueinander sind
 - ▶ ... ϕ_i und ϕ_j zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen (IR^*) gehören
- ▶ Symmetrieanalyse mittels Darstellungstheorie (Gruppen)
 - ▶ Transformation der Basis $\vec{\phi}$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

anschaulich: Vereinfachung durch Symmetriebetrachtungen

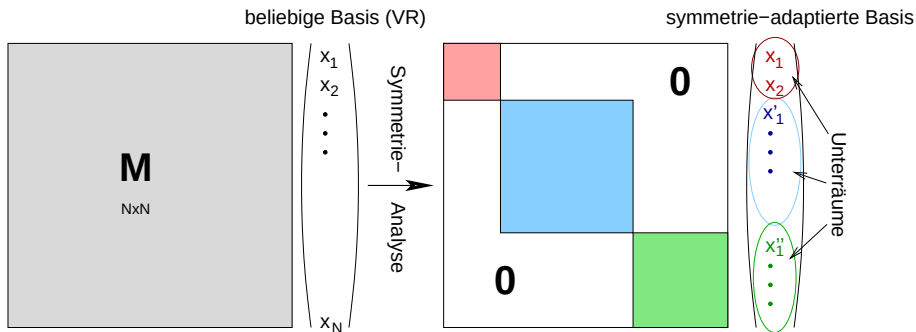
- ▶ ... viele Überlappungsintegrale S sind $= 0$!!

- ▶ anschaulich:



- ▶ $\mapsto$ Integrale der Form $\int \phi_i \phi_j d\tau$ sind 0, wenn ...
 - ▶ ... ϕ_i und ϕ_j orthogonal zueinander sind
 - ▶ ... ϕ_i und ϕ_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 $\mathbf{C}$
 - ▶ 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 σ -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 Symmetrieeoperationen 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 (Symmetrieeoperationen) der Gruppe

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

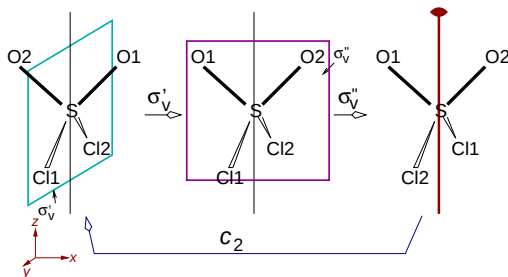
- ▶ **Punkt**: mindestens ein Punkt bleibt fest
- ▶ **Gruppe**: Die Symmetrieoperationen erfüllen bzgl. der Verknüpfung *Hintereinanderausführen* ($\circ$) die Bedingungen einer mathematischen Gruppe:
 - ① Eine Gruppe ist eine Menge $\mathfrak{G}$ von Elementen g_i , zwischen denen eine Verknüpfung besteht, 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	σ'_v	σ''_v
E	E	C_2	σ'_v	σ''_v
C_2	C_2	E	σ''_v	σ'_v
σ'_v	σ'_v	σ''_v	E	C_2
σ''_v	σ''_v	σ'_v	C_2	E

► am Beispiel des Moleküls SO_2Cl_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 Symmetrioperationen (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 Symmetrioperationen (Isometrien) einer Kristallstruktur heißt die Raumgruppe $\mathfrak{G}$ dieser Kristallstruktur. $\mathfrak{G}$ ist eine unendliche Gruppe.

... für beide: 'lokale' Punktsymmetrie

Def. Die Menge aller Symmetrioperationen 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](#)

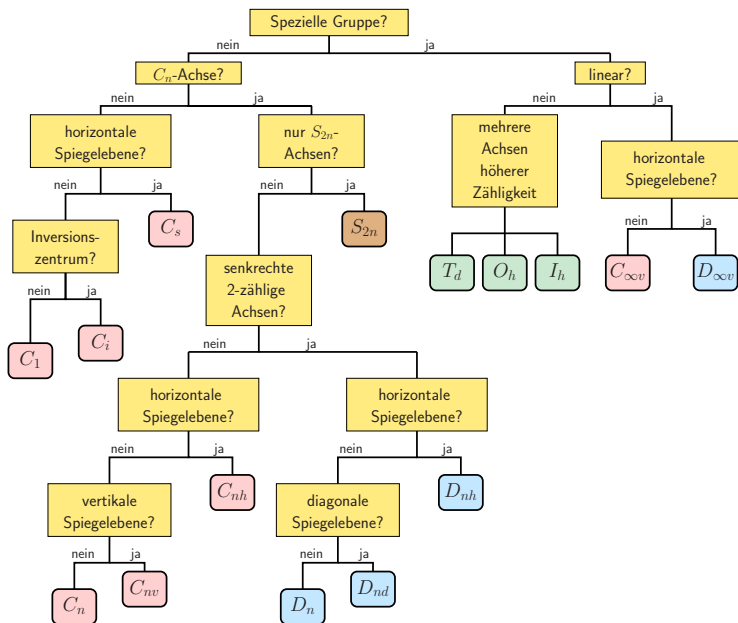


ARTHUR MORITZ SCHÖNFLIES¹

1853 - 1928

¹ 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 σ -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 σ -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 σ -Komplex (PG O_h , $m\bar{3}m$)
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

► Basen und Symmetrioperationen

- 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 Symmetrioperationen

- 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 Symmetrioperationen

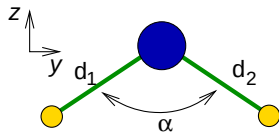
- Basis (Dimension N): Koordinaten oder Funktionen, auf die die SO der PG wirken
- 'Wirkung' jeder SO der PG $\mapsto$ beschrieben durch $N \times N$ -Matrix
- diese h Matrizen sind Elemente einer mathematischen Gruppe ($\mathfrak{G}$)
- bzgl. der Verknüpfung *Multiplikation der Matrizen*
bzw. *Hintereinanderausführen 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** (Σ der Diagonalelemente, $tr(\mathbf{M})$) beschreiben noch die 'Charaktere' der SO
- Sammlung der **Charaktere** der Darstellung $\mapsto$ **1D reduzible Darstellung**
- enthält noch die volle Symmetrieminformation der Punktgruppe

Beispiel: interne Koordinaten des H_2O -Moleküls (Schwingungen)

- ▶ Basis zur Beschreibung der Dynamik (Schwingungsspektroskopie)
 - ▶ Abstands/Winkel-Änderungen Δd_1 , Δd_2 , $\Delta\alpha$
 - ▶ $3N - 6$ -dimensional, d. h. hier 3D
- ▶ reduzierbare 3D-Darstellung: vier 3×3 -Matrizen für die vier SO der Punktgruppe $\downarrow$



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

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

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

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

- ▶ reduzierbare 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 σ -Komplex (PG O_h , $m\bar{3}m$)
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

- ▶ Eine lineare Darstellung ρ 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 ρ aus invertierbaren $N \times N$ -Matrizen mit Koeffizienten aus K . Die Vektorraumdimension N heißt Grad der Darstellung.

- ▶ Eine lineare Darstellung ρ 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 ρ aus invertierbaren $N \times N$ -Matrizen mit Koeffizienten aus K . Die Vektorraumdimension N heißt Grad der Darstellung.
- ▶ Die Darstellung ρ (bzw. der Darstellungsraum V) heißt irreduzibel, falls es nur die beiden trivialen $\mathfrak{G}$ -invarianten Unterräume $\{0\}$ und V gibt.
- ▶ Läßt sich ρ in eine direkte Summe irreduzibler Darstellungen zerlegen, so heißt ρ 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 ρ 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 ρ aus invertierbaren $N \times N$ -Matrizen mit Koeffizienten aus K . Die Vektorraumdimension N heißt Grad der Darstellung.
- ▶ Die Darstellung ρ (bzw. der Darstellungsraum V) heißt irreduzibel, falls es nur die beiden trivialen $\mathfrak{G}$ -invarianten Unterräume $\{0\}$ und V gibt.
- ▶ Läßt sich ρ in eine direkte Summe irreduzibler Darstellungen zerlegen, so heißt ρ 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 .

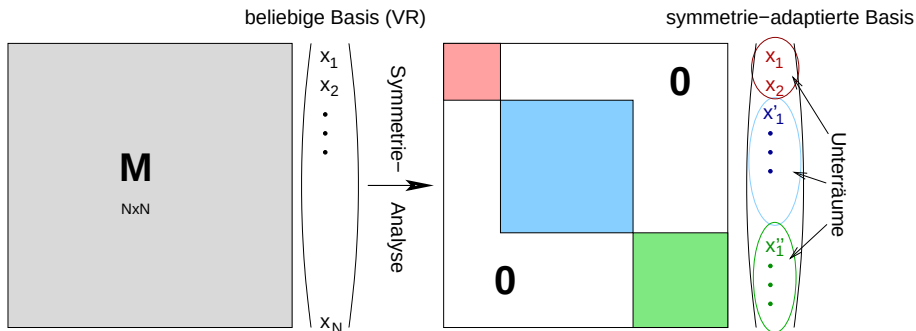
...

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

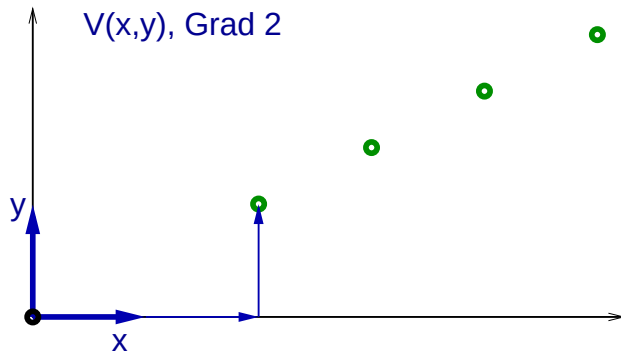
- ① Nutzen von Symmetrie bei quantenchemischen Rechnungen (LCAO-Ansatz)
- ② Wiederholung Punktgruppen
- ③ Darstellungstheorie (Anwendung)
 - Basen
 - Reduzible Darstellungen
 - Ein Blick in die Mathematik
 - Irreduzible Darstellungen, Charaktertafeln, 'Ausreduzieren'
- ④ Beispiel I: Wasser-Molekül (PG C_{2v} , $2mm$)
 - Basis: Interne Koordinaten (s.o.)
 - Basis: Kartesische Verschiebungskoordinaten
 - Basis: AO (LCAO, SALCs, MO-Schema, Projektionsoperator)
- ⑤ Beispiel II: oktaedrischer σ -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 eine reduzible Darstellung 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.

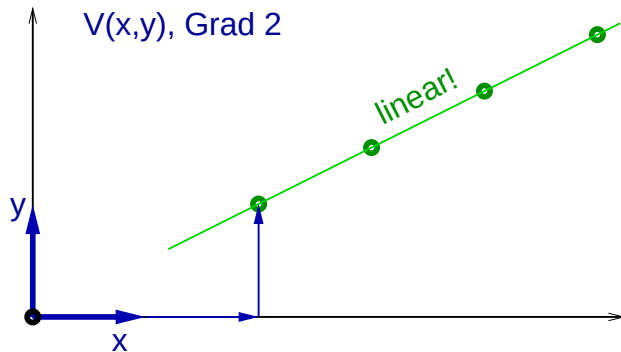
Bedeutung des Basiswechsels für Eigenwertprobleme



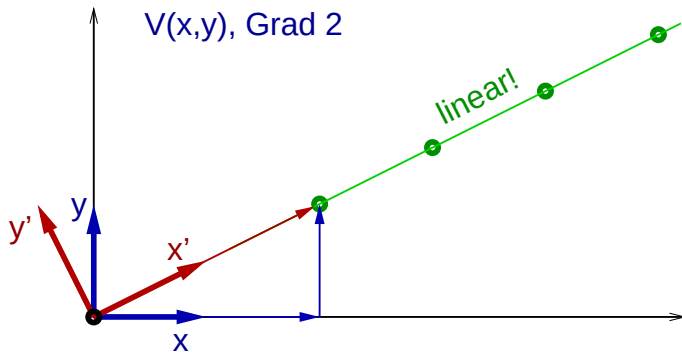
... ein weiterer Erklärungsversuch ...



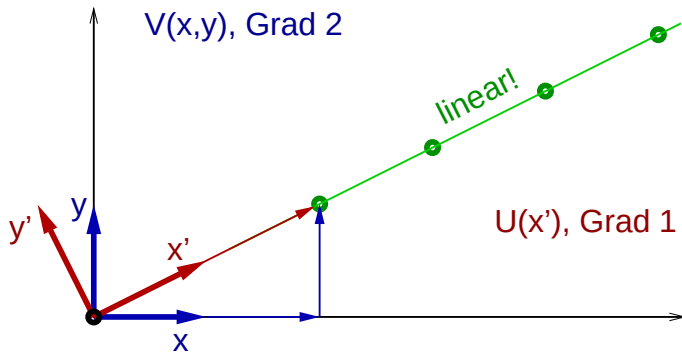
... ein weiterer Erklärungsversuch ...



... ein weiterer Erklärungsversuch ...



... 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 (χ 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 reduziablen Darstellung bei S

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

Welche irreduziblen Darstellungen gibt es für eine PG?

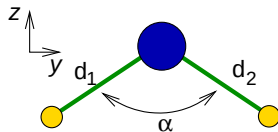
- für jede Punktgruppe in **Charaktertafel** gelistet

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				
	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Darstellung
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	

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

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	σ_h	C_2 oder σ_v	
endliche Gruppen						
1	1 1	1 −1				A, a B, b
2	2					E, e
3	3					$T\ (F), t$
			1 −1	1 −1	1 −1	g (gerade, tiefgestellt) u (ungerade, tiefgestellt) ' (einfach gestrichen) '' (doppelt gestrichen) $_1$ (tiefgestellt) $_2$ (tiefgestellt)
unendliche Gruppen						
1 >1	1 >1					Σ Π
					+1 (σ_v) −1 (σ_v)	+ (hochgestellt) − (hochgestellt)



ROBERT S. MULLIKEN¹

1896 - 1986

¹Oregon 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 Verschiebungskoordinaten von H_2O

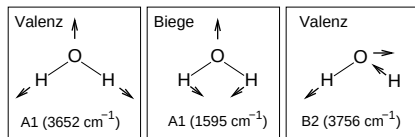
- 1D RR (Spuren χ der Transformationsmatrizen): 3 1 1 3

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{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 orthonormalen Basen $\Rightarrow$
(sog. **Normalkoordinaten**)



animiert von www.chem.purdue.edu

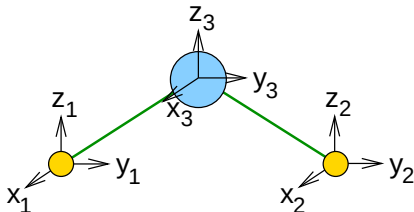
- ▶ für die Schwingungsspektroskopie
 - ▶ Jede Bewegung, die durch eine IR beschrieben wird, ist eine Normalschwingung.
 - ▶ Sie hat bestimmte elementare Symmetrieeigenschaften bzgl. der Molekülsymmetrie.
 - ▶ Zu jeder Normalschwingung gehört eine Frequenz.
 - ▶ Kopplungen/Obertöne sind nur zwischen 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

- 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 σ -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 σ -Komplex (PG O_h , $m\bar{3}m$)
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

Beispiel H₂O: 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 σ_{xz} ; $tr(\sigma_{xz}) = 1$

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

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

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

Beispiel H₂O: kartesische Verschiebungskoordinaten

❶ Matrix für E : $E\vec{x} = \vec{x}$; $\text{tr}(E)=9$

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

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

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

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

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

❹ Matrix für σ_{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 H₂O: kartesische Verschiebungskoordinaten

- ▶ reduzierbare N -dimensionale Darstellung: 4×9 -Matrizen
- ▶ reduzierbare 1-dimensionale Darstellung: 9×1 -Matrizen
- ▶ 'Ausreduktion' (nach Formel)

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{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	$3 \times$	$\frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times (-1) + 3 \times 1]$
	$3+1+2+3$ $= 9$	$3+1-2-3$ $= -1$	$3-1+2-3$ $= 1$	$3-1-2+3$ $= 3$		$\mapsto \Gamma = 3 A_1 + A_2 + 2 B_1 + 3 B_2$

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 σ -Komplex (PG O_h , $m\bar{3}m$)
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

Beispiel H₂O: 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 ϕ : -1)

❶ Matrix für E ($\text{tr}(E)=6$)

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

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

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

❷ Matrix für C_2 ($\text{tr}(C_2)=0$)

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

❹ 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 H₂O: Basis Atomorbitale: Ausreduzieren der RR

- Ausreduzieren von: 6 0 2 4

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{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_2O :

H-Atom-Gruppenorbitale	irreduz.	O-Atom-Orbitale
(aus der RR 2 0 0 2 für die beiden $1s$ -AO)	Dar- stellung	(O auf allen SE $\mapsto$ AO mit Symmetrieeigenschaften einer <i>IR</i>)
$\varphi_1 = s_1 + s_2$	a_1	$2s, 2p_z$
	a_2	
	b_1	$2p_x$
$\varphi_2 = s_1 - s_2$	b_2	$2p_y$

- ▶ 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: $(1 \ 1 \ 1 \ 1) + (1 \ -1 \ -1 \ 1) = a_1 + b_2$

Ergebnis: Blockdiagonalform der Überlappungsmatrix s

- ▶ in der neuen Basis ergibt sich damit eine Blockdiagonalform der Überlappungsmatrix des E -Eigenwertproblems der Elektronen im H_2O -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 6×6 -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

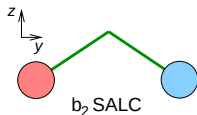
$\chi_i(S)$ Charakter der irreduziblen Darstellung i bei S

- 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 , σ_{xz} , σ_{yz}))

- nach obiger Formel:

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



... bzw. im GAUSSIAN-Output

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	O	0.000000	0.000000	0.047930
2	1	H	0.000000	-0.813050	0.619700
3	1	H	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:

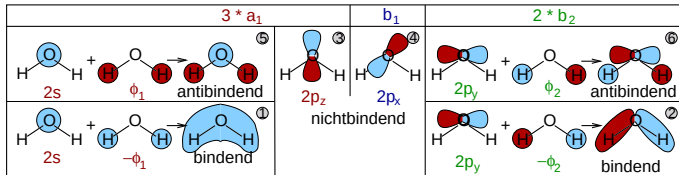
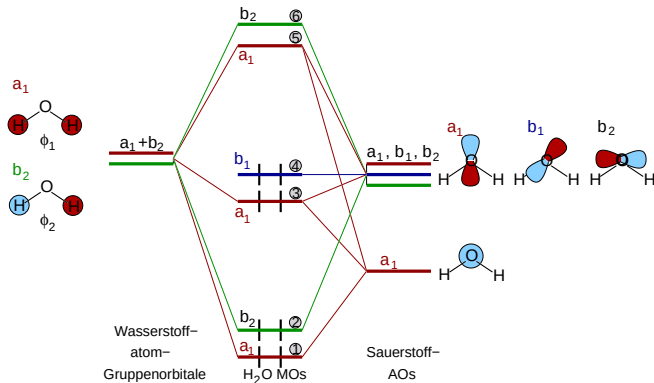
		1	2	3	4	5
		(A1)--O	(A1)--O	(B2)--O	(A1)--O	(B1)--O
Eigenvalues --		-20.23837	-1.24438	-0.60637	-0.43576	-0.38482
1 1 0 1S		0.99420	-0.23460	0.00000	-0.09797	0.00000
2	2S	0.02588	0.84780	0.00000	0.50933	0.00000
3	2PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
4	2PY	0.00000	0.00000	0.59802	0.00000	0.00000
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			

... als grobes (!) MO-Schema



Zusammenfassung

LCAO: Wahl nicht-symmetriengepaßter
Koordinaten (ϕ 's der Atome)



Bestimmung der RR
(Spuren der Transformationsmatrizen unter
jeder SO)



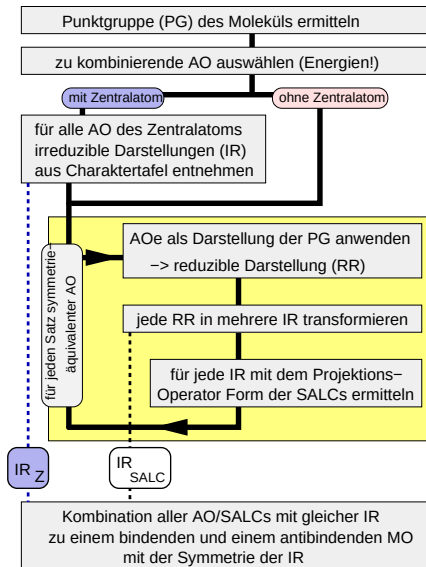
Ausreduzieren $a_i = \frac{1}{h} \sum_S \chi(S) \chi_i(S)$



mehrere IR (Kombinationen von ϕ '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 σ -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		(xy, yz, xy)
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1		
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z)	
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		
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 σ (p_x)

► IR der Zentralatom-AOs aus Charaktertafel:

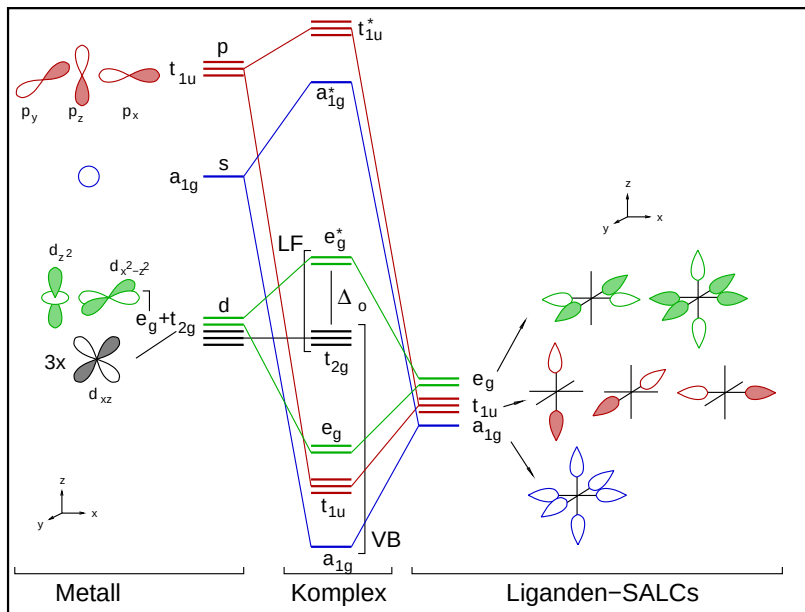
- $3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz} \mapsto t_{2g}$
- $3d_{z^2}$ und $3d_{x^2-y^2} \mapsto e_g$
- $4s \mapsto a_{1g}$
- $4p_x, 4p_y, 4p_z \mapsto t_{1u}$

► **Liganden:** sechs e^- -Paare mit p_x -Charakter (nur σ -Bindung)

- Aufstellen der L-SALCs (Ligandengruppenorbitale)
- 48 (bzw. 10) 6×6 -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 σ -Komplex (PG O_h , $m\bar{3}m$)
- ⑥ Weitere Beispiele
- ⑦ Zusammenfassung, Literatur

... morgen ...

- ▶ Symmetrieanalyse bei der Lösung von 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 σ -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 'symmetriangepasste' 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 ϕ'_i und ϕ'_j zur gleichen IR gehören
- ▶ rechentechnisch: 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
 - ▶ entweder sehr einfache (im besten Fall: Rezepte)
 - ▶ sehr physikalische (schwer verständliche*)
 - ▶ oder sehr mathematische (unverständliche*)
- ... Lehrbücher

*: zumindestens für mich