Vorlesung Symmetrie
Modul 13-111-0631-N
von Dr. Stefan Zahn

Wilhelm-Ostwald-Institut
Universität Leipzig

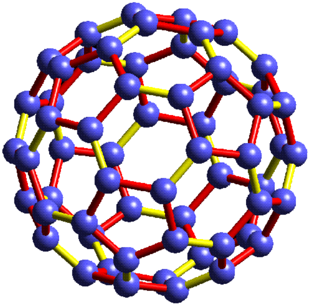
WS 2014/15

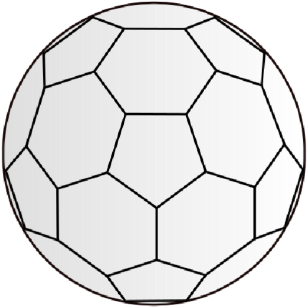
1. Einführung Symmetrie

Was ist Symmetrie?

Eigenschaft eines Systems, sich durch eine bestimmte Transformation auf sich selbst abzubilden

Gibt es einen Effekt von Symmetrie?





Das C_{60} Fulleren hat 174 Schwingungsfreiheitsgrade. Aufgrund der hohen Symmetrie beobachtet man aber nur 4 Schwingungsfrequenzen im IR-Spektrum.

Wozu nützt Symmetrie?

Körper und Moleküle lassen sich in bestimmte Gruppen einteilen. Innerhalb einer Gruppe sind bestimmte physikalische oder mathematische Eigenschaften gleich.

Ziel der Vorlesung

Übersicht über Bedeutung und praktische Ausnutzung der Symmetrie beim Aufbau der Moleküle. Einführung in die Instrumentarien der Gruppentheorie.

Wozu nützt Symmetrie?

Körper und Moleküle lassen sich in bestimmte Gruppen einteilen. Innerhalb einer Gruppe sind bestimmte physikalische oder mathematische Eigenschaften gleich.

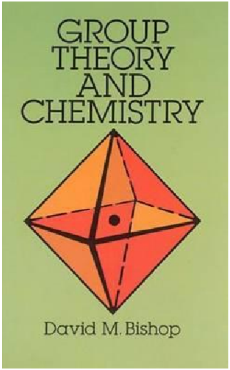
Ziel der Vorlesung

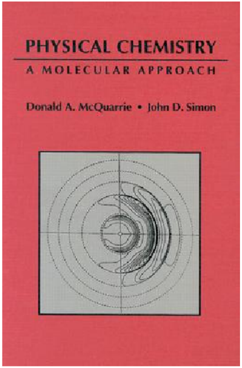
Übersicht über Bedeutung und praktische Ausnutzung der Symmetrie beim Aufbau der Moleküle. Einführung in die Instrumentarien der Gruppentheorie.

Anwendungsbeispiele Symmetrie

- Die Anzahl der Fundamentalschwingungen und ihre Aktivität in IR– bzw. Raman-Spektren kann vorhergesagt werden
- Ligandenfeldtheorie
- Erlauben das Aufstellung von Regeln beim Verlauf bestimmter Reaktionen. (z.B. Woodward-Hoffmann-Regeln)
- Röntgen-Kristallstrukturanalyse
- Quantenchemische Rechnungen können erheblich beschleunigt werden

Geeignete Literatur





2. Bestimmung der Punktgruppe

Wichtige Begriffe

Punktgruppe:

Eine Einteilung in Gruppen, die bestimmte Eigenschaften haben. Die Einteilung erfolgt über die vorhandenen Symmetrieelemente.

Symmetrieelement:

Geometrisches Objekt (z.B. Punkt, Achse, Ebene) an der eine Symmetrieoperation stattfindet

Wichtige Begriffe

Punktgruppe:

Eine Einteilung in Gruppen, die bestimmte Eigenschaften haben. Die Einteilung erfolgt über die vorhandenen Symmetrieelemente.

Symmetrieelement:

Geometrisches Objekt (z.B. Punkt, Achse, Ebene) an der eine Symmetrieoperation stattfindet

Symmetrieoperation:

Mathematische Vorschrift mit der Objekte ununterscheidbar von ihrer Ausgangsposition verschoben werden

Wichtige Begriffe

Punktgruppe:

Eine Einteilung in Gruppen, die bestimmte Eigenschaften haben. Die Einteilung erfolgt über die vorhandenen Symmetrieelemente.

Symmetrieelement:

Geometrisches Objekt (z.B. Punkt, Achse, Ebene) an der eine Symmetrieoperation stattfindet

Symmetrieoperation:

Mathematische Vorschrift mit der Objekte ununterscheidbar von ihrer Ausgangsposition verschoben werden

2.1 Symmetrieoperationen

Welche Symmetrieoperationen gibt es?

- Identität E
- Drehung um eine n-zählige Rotationsachse C_n^k
- Spiegelung an einer Ebene σ
- Spiegelung an einem Inversionszentrum i
- Drehspiegelung um eine n-zählige Drehspiegelachse S_n^k

Wichtig:
Wir verwenden die Schoenflies-Symbolik! In der Krystallographie wird meist die Hermann-Mauguin-Symbolik verwendet.

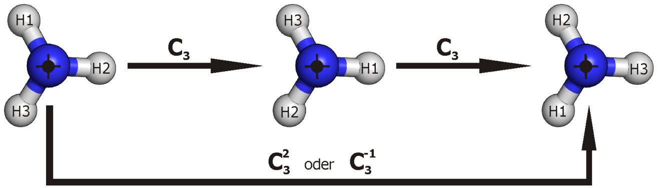
Welche Symmetrieoperationen gibt es?

- Identität E
- Drehung um eine n-zählige Rotationsachse C_n^k
- Spiegelung an einer Ebene σ
- Spiegelung an einem Inversionszentrum i
- Drehspiegelung um eine n-zählige Drehspiegelachse S_n^k

Wichtig:
Wir verwenden die Schoenflies-Symbolik! In der Krystallographie wird meist die Hermann-Mauguin-Symbolik verwendet.

Rotationsachse C_n^k

Molekül wird um $k \cdot 2\pi/n$ im Uhrzeigersinn gedreht. Beispiel:

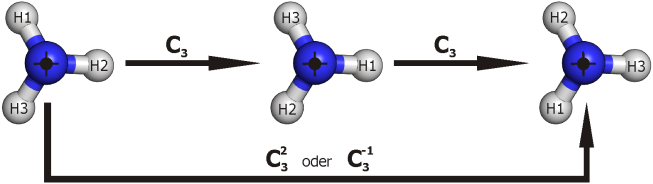


Hinweise:

- k wird weggelassen, wenn $k = 1$ ist.
- k und n werden nach Möglichkeit gekürzt.
- C_n^n entspricht E

Rotationsachse C_n^k

Molekül wird um $k \cdot 2\pi/n$ im Uhrzeigersinn gedreht. Beispiel:

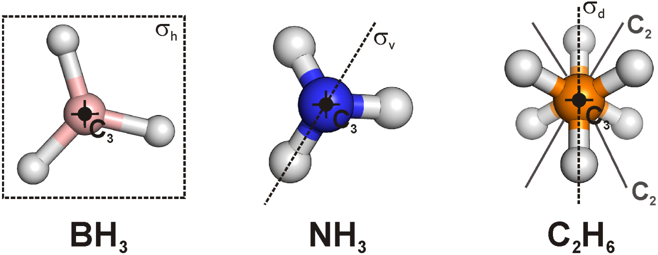


Hinweise:

- k wird weggelassen, wenn $k = 1$ ist.
- k und n werden nach Möglichkeit gekürzt.
- C_n^n entspricht E

Spiegelebene σ

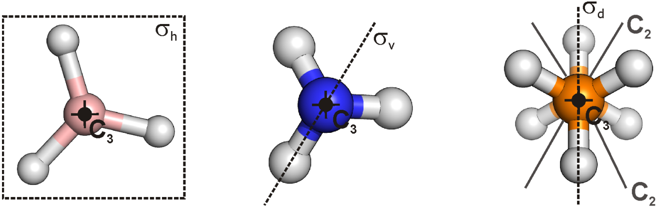
Es wird in folgende 3 Grundtypen unterschieden:



- σ_h ist Spiegelung senkrecht zur Hauptdrehachse.
- Bei σ_v ist die Hauptdrehachse in der Spiegelebene.

Spiegelebene σ

Es wird in folgende 3 Grundtypen unterschieden:

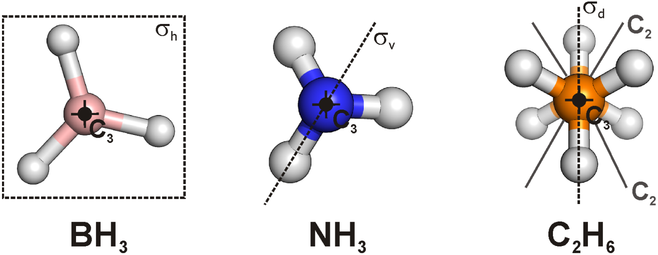


BH_3 NH_3 C_2H_6

- σ_h ist Spiegelung senkrecht zur Hauptdrehachse.
- Bei σ_v ist die Hauptdrehachse in der Spiegelebene.
- σ_d ist besondere Form von σ_v, welche den Winkel zwischen zwei C_2 Achsen senkrecht zur Hauptdrehachse halbiert.

Spiegelebene σ

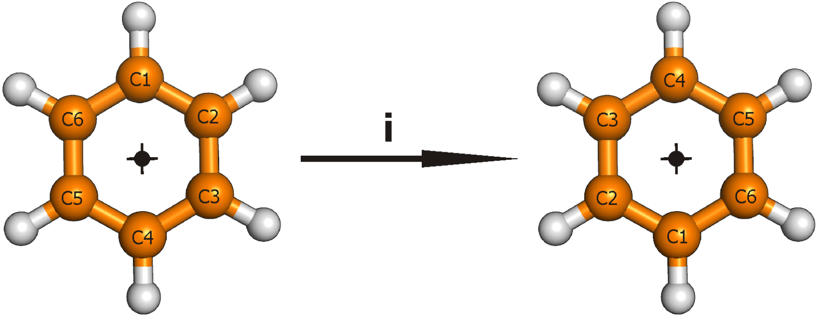
Es wird in folgende 3 Grundtypen unterschieden:



- σ_h ist Spiegelung senkrecht zur Hauptdrehachse.
- Bei σ_v ist die Hauptdrehachse in der Spiegelebene.
- σ_d ist besondere Form von σ_v, welche den Winkel zwischen zwei C_2 Achsen senkrecht zur Hauptdrehachse halbiert.

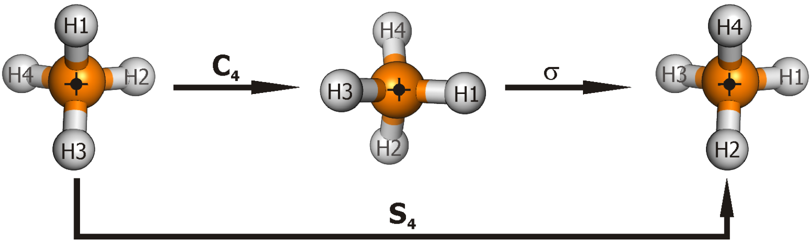
Inversionszentrum *i*

Ist eine Punktspiegelung, d.h. P(x,y,z) wird zu P'(-x,-y,-z), wenn *i* auf 0,0,0 liegt. Beispiel:



Drehspiegelachse S_n^k

Molekül wird um $k \cdot 2\pi/n$ im Uhrzeigersinn gedreht und anschließend an Ebene senkrecht zu dieser Achse k-mal gespiegelt. Beispiel:



Anmerkungen zu Drehspiegelachse S_n^k

- k wird wie bei C_n^k weggelassen, wenn $k = 1$ ist.
- S_1 entspricht σ.
- S_2 entspricht i.

Anmerkungen zu Drehspiegelachse S_n^k

- k wird wie bei C_n^k weggelassen, wenn $k = 1$ ist.
- S_1 entspricht σ.
- S_2 entspricht i.
- S_n^k enstspricht C_n^k, wenn k gerade ist.
- S_n^k entspricht $\sigma \cdot C_n^k$, wenn k ungerade ist.

Anmerkungen zu Drehspiegelachse S_n^k

- k wird wie bei C_n^k weggelassen, wenn $k = 1$ ist.
- S_1 entspricht σ.
- S_2 entspricht i.
- S_n^k enstspricht C_n^k, wenn k gerade ist.
- S_n^k entspricht $\sigma \cdot C_n^k$, wenn k ungerade ist.

Damit muss eine Drehung um $2 \cdot 2\pi/3$ ($k = 2$; $n = 3$) und anschließende Spiegelung als S_3^5 anstatt S_3^2 angegeben werden.

Anmerkungen zu Drehspiegelachse S_n^k

- k wird wie bei C_n^k weggelassen, wenn $k = 1$ ist.
- S_1 entspricht σ.
- S_2 entspricht i.
- S_n^k enstspricht C_n^k, wenn k gerade ist.
- S_n^k entspricht $\sigma \cdot C_n^k$, wenn k ungerade ist.

Damit muss eine Drehung um $2 \cdot 2\pi/3$ ($k = 2$; $n = 3$) und anschließende Spiegelung als S_3^5 anstatt S_3^2 angegeben werden.

Dipolmoment und optische Aktivität

Dipolmoment:

Die Richtung des Dipolmomentes muss nach der Symmetrieoperation erhalten bleiben.
$\longrightarrow$ Das Dipolmoment muss entlang einer Drehachse oder in der Spiegelebene liegen. Mehrere Drehachsen oder ein σ_h schließen ein Dipolmoment aus. Ein Molekül mit einem Inversionszentrum kann ebenfalls kein Dipolmoment haben.

Optische Aktivität:

Polarisiertes Licht wird nur von Substanzen gedreht, die keine Drehspiegelachse S_n besitzen. (Wichtig: $S_1 = \sigma$ und $S_2 = i$)

Dipolmoment und optische Aktivität

Dipolmoment:

Die Richtung des Dipolmomentes muss nach der Symmetrieoperation erhalten bleiben.
$\longrightarrow$ Das Dipolmoment muss entlang einer Drehachse oder in der Spiegelebene liegen. Mehrere Drehachsen oder ein σ_h schließen ein Dipolmoment aus. Ein Molekül mit einem Inversionszentrum kann ebenfalls kein Dipolmoment haben.

Optische Aktivität:

Polarisiertes Licht wird nur von Substanzen gedreht, die keine Drehspiegelachse S_n besitzen. (Wichtig: $S_1 = \sigma$ und $S_2 = i$)

2.2 Zuordnung der Punktgruppe

Definition Gruppe:

Eine Gruppe ist eine Sammlung von Elementen (z.B. Zahlen, Vectoren, Matrizen,...) mit eindeutig definieniierten Kombinationsoperationen, die bestimmte Regeln erfüllen. Die Regeln sind folgende:

$$\mathbf{PQ} = \mathbf{R}$$

R ist Element einer Gruppe, wenn es sich aus der Kombination von zwei anderen Elementen, z.B. **P** und **Q**, erzeugen lässt.

Definition Gruppe:

Eine Gruppe ist eine Sammlung von Elementen (z.B. Zahlen, Vectoren, Matrizen,...) mit eindeutig defininierten Kombinationsoperationen, die bestimmte Regeln erfüllen. Die Regeln sind folgende:

$\mathbf{PQ} = \mathbf{R}$

R ist Element einer Gruppe, wenn es sich aus der Kombination von zwei anderen Elementen, z.B. **P** und **Q**, erzeugen lässt.

$\mathbf{ER} = \mathbf{RE} = \mathbf{R}$

Jede Gruppe beinhaltet ein Identitätselement **E**, welches kombiniert mit jedem anderen Element der Gruppe dieses unverändert lässt.

Definition Gruppe:

Eine Gruppe ist eine Sammlung von Elementen (z.B. Zahlen, Vectoren, Matrizen,...) mit eindeutig defininierten Kombinationsoperationen, die bestimmte Regeln erfüllen. Die Regeln sind folgende:

$$\mathbf{PQ} = \mathbf{R}$$

R ist Element einer Gruppe, wenn es sich aus der Kombination von zwei anderen Elementen, z.B. **P** und **Q**, erzeugen lässt.

$$\mathbf{ER} = \mathbf{RE} = \mathbf{R}$$

Jede Gruppe beinhaltet ein Identitätselement **E**, welches kombiniert mit jedem anderen Element der Gruppe dieses unverändert lässt.

$$\mathbf{P(QR)} = \mathbf{(PQ)R}$$

Das Assoziativgesetz gilt für jedes Element der Gruppe.

Definition Gruppe:

Eine Gruppe ist eine Sammlung von Elementen (z.B. Zahlen, Vectoren, Matrizen,...) mit eindeutig definierten Kombinationsoperationen, die bestimmte Regeln erfüllen. Die Regeln sind folgende:

$\mathbf{PQ} = \mathbf{R}$

R ist Element einer Gruppe, wenn es sich aus der Kombination von zwei anderen Elementen, z.B. **P** und **Q**, erzeugen lässt.

$\mathbf{ER} = \mathbf{RE} = \mathbf{R}$

Jede Gruppe beinhaltet ein Identitätselement **E**, welches kombiniert mit jedem anderen Element der Gruppe dieses unverändert lässt.

$\mathbf{P}(\mathbf{QR}) = (\mathbf{PQ})\mathbf{R}$

Das Assoziativgesetz gilt für jedes Element der Gruppe.

$\mathbf{RR}^{-1} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{R} = \mathbf{E}$

Jedes Element **R** der Gruppe muss ein inverses Element $\mathbf{R}^{-1}$ haben, welches selbst der Gruppe angehört.

Definition Gruppe:

Eine Gruppe ist eine Sammlung von Elementen (z.B. Zahlen, Vectoren, Matrizen,...) mit eindeutig defininierten Kombinationsoperationen, die bestimmte Regeln erfüllen. Die Regeln sind folgende:

$\mathbf{PQ} = \mathbf{R}$

R ist Element einer Gruppe, wenn es sich aus der Kombination von zwei anderen Elementen, z.B. **P** und **Q**, erzeugen lässt.

$\mathbf{ER} = \mathbf{RE} = \mathbf{R}$

Jede Gruppe beinhaltet ein Identitätselement **E**, welches kombiniert mit jedem anderen Element der Gruppe dieses unverändert lässt.

$\mathbf{P}(\mathbf{QR}) = (\mathbf{PQ})\mathbf{R}$

Das Assoziativgesetz gilt für jedes Element der Gruppe.

$\mathbf{RR}^{-1} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{R} = \mathbf{E}$

Jedes Element **R** der Gruppe muss ein inverses Element $\mathbf{R}^{-1}$ haben, welches selbst der Gruppe angehört.

Beispiel 1 für eine Gruppe

Elemente:

$1;\ -1;\ i;\ -i \qquad (\text{mit } i = \sqrt{-1})$

Definierte Kombinationsoperation:

Ein Element wird mit dem anderen multipliziert.

Tabelle: Multiplikation von 2 Elementen der Beispielgruppe

	1	-1	i	$-i$
1	1	-1	i	$-i$
-1	-1	1	$-i$	i
i	i	$-i$	-1	1
$-i$	$-i$	i	1	-1

Beispiel 1 für eine Gruppe

Elemente:

$1;\ -1;\ i;\ -i \qquad (\text{mit } i = \sqrt{-1})$

Definierte Kombinationsoperation:

Ein Element wird mit dem anderen multipliziert.

Tabelle: Multiplikation von 2 Elementen der Beispielgruppe

	1	-1	i	$-i$
1	1	-1	i	$-i$
-1	-1	1	$-i$	i
i	i	$-i$	-1	1
$-i$	$-i$	i	1	-1

$\longrightarrow$ Das Identitätselement **E** ist hier 1.

Beispiel 1 für eine Gruppe

Elemente:

1; −1; i; $-i$ (mit $i = \sqrt{-1}$)

Definierte Kombinationsoperation:

Ein Element wird mit dem anderen multipliziert.

Tabelle: Multiplikation von 2 Elementen der Beispielgruppe

	1	−1	i	$-i$
1	1	−1	i	$-i$
−1	−1	1	$-i$	i
i	i	$-i$	−1	1
$-i$	$-i$	i	1	−1

$\longrightarrow$ Das Identitätselement **E** ist hier 1.

Beispiel 2 für eine Gruppe

Elemente:

Alle ganzen Zahlen.

Definierte Kombinationsoperation:

Addition von zwei Elementen.

Werden die Regeln für die Gruppe erfüllt?

- Addition zweier Elemente ergibt wieder eine ganze Zahl
- Das Identitätselement **E** ist 0
- Assoziativgesetz gilt
- Das inverse Element von Z ist $-Z$

Beispiel 2 für eine Gruppe

Elemente:

Alle ganzen Zahlen.

Definierte Kombinationsoperation:

Addition von zwei Elementen.

Werden die Regeln für die Gruppe erfüllt?

- Addition zweier Elemente ergibt wieder eine ganze Zahl
- Das Identitätselement **E** ist 0
- Assoziativgesetz gilt
- Das inverse Element von Z ist $-Z$

Was ist eine Punktgruppe?

Es gibt verschiedene Punktgruppen in die Moleküle eingeteilt werden können. Für jede Punktgruppe gilt:

Elemente der Punktgruppe:

Alle Symmetrieoperationen der Gruppe, die das Molekül auf sich selbst abbilden. Jede Symmetrieoperationen kann als Matrix dargestellt werden!

Definierte Kombinationsoperation:

Matrixmultiplikation zweier Symmetrieoperationen.

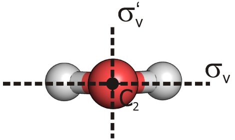
Wasser als Beispiel für die Punktgruppe C_{2v}

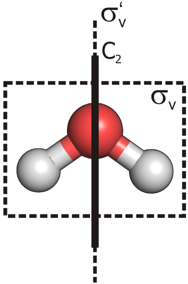
Symmetrieoperationen:

E; C_2; σ_v; σ_v‘

Tabelle: Matrixmultiplikation von 2 Symmetrieoperationen für C_{2v}

	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





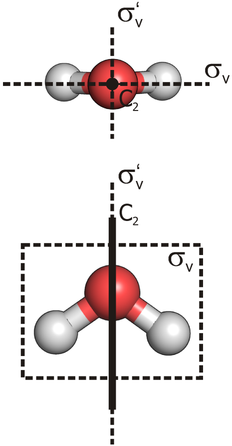
Wasser als Beispiel für die Punktgruppe C_{2v}

Symmetrieoperationen:

E; C_2; σ_v; σ_v'

Tabelle: Matrixmultiplikation von 2 Symmetrieoperationen für C_{2v}

	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



Welche Punktgruppen gibt es?

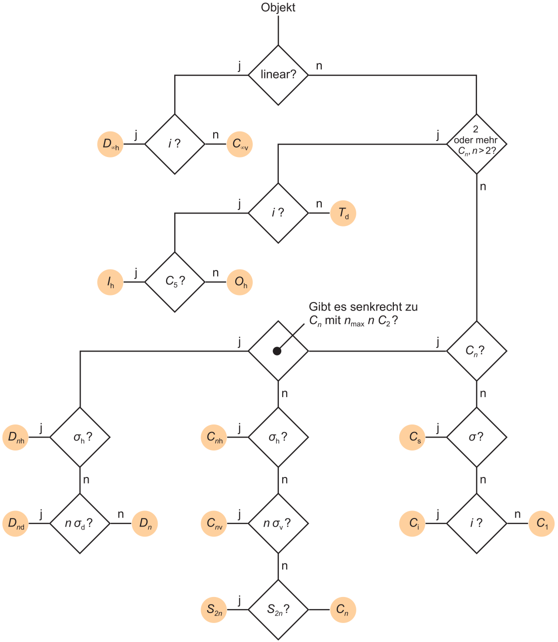
- Nichtaxiale Gruppen (C_1, C_s, C_i)
- C_n-Gruppen ($n \geq 2$)
- S_{2n}-Gruppen ($n \geq 2$)
- D_n-Gruppen ($n \geq 2$)
- C_{nv}-Gruppen ($n \geq 2$)
- C_{nh}-Gruppen ($n \geq 2$)
- D_{nh}-Gruppen ($n \geq 2$)
- D_{nd}-Gruppen ($n \geq 2$)
- Kubische Gruppen (T_d, O_h, I_h)
- $C_{\infty v}$ und $D_{\infty h}$

Die zu einem Molekül zugehörige Punktgruppe wird über gefundene Symmetrieelemente zugeordnet. Aus dieser Zuordnung kann man bestimmte Eigenschaften des Moleküls vorhersagen.

Welche Punktgruppen gibt es?

- Nichtaxiale Gruppen (C_1, C_s, C_i)
- C_n-Gruppen ($n \geq 2$)
- S_{2n}-Gruppen ($n \geq 2$)
- D_n-Gruppen ($n \geq 2$)
- C_{nv}-Gruppen ($n \geq 2$)
- C_{nh}-Gruppen ($n \geq 2$)
- D_{nh}-Gruppen ($n \geq 2$)
- D_{nd}-Gruppen ($n \geq 2$)
- Kubische Gruppen (T_d, O_h, I_h)
- $C_{\infty v}$ und $D_{\infty h}$

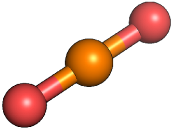
Die zu einem Molekül zugehörige Punktgruppe wird über gefundene Symmetrieelemente zugeordnet. Aus dieser Zuordnung kann man bestimmte Eigenschaften des Moleküls vorhersagen.



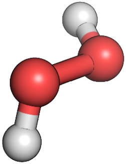
Objekt
linear?
j
n
i?
$D_{\infty h}$
$C_{\infty v}$
2 oder mehr C_n, $n > 2$?
i?
T_d
C_5?
I_h
O_h
Gibt es senkrecht zu C_n mit n_{max} n C_2?
C_n?
σ_h?
D_{nh}
$n\,\sigma_d$?
D_{nd}
D_n
σ_h?
C_{nh}
$n\,\sigma_v$?
C_{nv}
S_{2n}?
S_{2n}
C_n
σ?
C_s
i?
C_i
C_1

Welche Punktgruppe hat der Schmetterling?

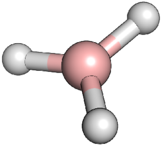
Welche Punktgruppe haben folgende Moleküle?



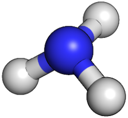
Kohlendioxid



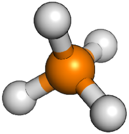
Wasserstoffperoxid



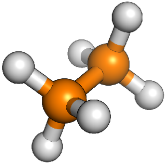
Boran



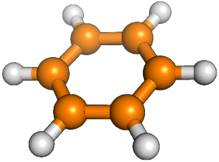
Ammoniak



Methan



Ethan



Benzol

3. Darstellung von Symmetrieoperationen als Matrizen

3.1 Einführung Matrizen

Was ist eine Matrix?

Eine Matrix ist eine tabellenartige Anordnung von Termen (Elemente genannt), welche von Klammern oder vertikalen Doppelstrichen eingerahmt wird. Zum Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 4 & -1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{oder} \qquad \begin{Vmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 4 & -1 & 1 \end{Vmatrix}$$

In einer quadratischen Matrix ist die Anzahl der Reihen und Spalten gleich. Diese Anzahl wird Ordnung der quadratischen Matrix genannt.

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

Was ist eine Determinante?

Eine Determinante ist eine quadratische tabellenartige Anordnung von Elementen, welche von einer vertikalen Linie eingerahmt wird. Sie hat einen klar defininierten Wert. Zum Beispiel:

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = A_{11}A_{22} - A_{12}A_{21}$$

Matrix Algebra I

- Zwei Matrizen A und B sind gleich, wenn gilt $A_{ij} = B_{ij}$.
- Matrizen können nur addiert oder subtrahiert werden, wenn sie die gleiche Dimension haben. Es gilt: $C_{ij} = A_{ij} \pm B_{ij}$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 8 \\ 10 & 12 \end{pmatrix}$$

Matrix Algebra I

- Zwei Matrizen A und B sind gleich, wenn gilt $A_{ij} = B_{ij}$.
- Matrizen können nur addiert oder subtrahiert werden, wenn sie die gleiche Dimension haben. Es gilt: $C_{ij} = A_{ij} \pm B_{ij}$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 8 \\ 10 & 12 \end{pmatrix}$$

- Bei Multiplikation mit einer Konstanten c wird diese auf alle Elemente angewendet ($B_{ij} = cA_{ij}$)

$$3\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 6 \\ 9 & 12 \end{pmatrix}$$

Matrix Algebra I

- Zwei Matrizen A und B sind gleich, wenn gilt $A_{ij} = B_{ij}$.
- Matrizen können nur addiert oder subtrahiert werden, wenn sie die gleiche Dimension haben. Es gilt: $C_{ij} = A_{ij} \pm B_{ij}$

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 8 \\ 10 & 12 \end{pmatrix}$$

- Bei Multiplikation mit einer Konstanten c wird diese auf alle Elemente angewendet ($B_{ij} = cA_{ij}$)

$$3 \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 & 6 \\ 9 & 12 \end{pmatrix}$$

Matrix Algebra II

Zwei Matrizen A und B können nur miteinander multipliziert werden, wenn die Anzahl n der Spalten in A gleich der Anzahl der Zeilen in B ist. Es gilt:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^{n} A_{ik} B_{kj}$$

Beispiele:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} + A_{12}B_{21} & A_{11}B_{12} + A_{12}B_{22} \\ A_{21}B_{11} + A_{22}B_{21} & A_{21}B_{12} + A_{22}B_{22} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{11} \\ B_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} + A_{12}B_{21} \end{pmatrix}$$

Wichtig: Matrizen müssen nicht kommutieren, d.h. $AB \neq BA$

Matrix Algebra II

Zwei Matrizen A und B können nur miteinander multipliziert werden, wenn die Anzahl n der Spalten in A gleich der Anzahl der Zeilen in B ist. Es gilt:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^{n} A_{ik} B_{kj}$$

Beispiele:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} + A_{12}B_{21} & A_{11}B_{12} + A_{12}B_{22} \\ A_{21}B_{11} + A_{22}B_{21} & A_{21}B_{12} + A_{22}B_{22} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{11} \\ B_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} + A_{12}B_{21} \end{pmatrix}$$

Wichtig: Matrizen müssen nicht kommutieren, d.h. $AB \neq BA$

Hinweis zu Matrixmultiplikation

Bei Multiplikation von Blockdiagonalmatrizen müssen nur die einzelnen Blöcke miteinander multipliziert werden. Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 \\ 3 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 \\ 3 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 10 & 0 & 0 \\ 15 & 22 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 25 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 36 \end{pmatrix}$$

In modernen Methoden der Quantenchemie (z.B. HF; KS-DFT) werden durch Berücksichtigung von Symmetrie Blockmatrizen erzeugt, die den Rechenaufwand erheblich vereinfachen.

Hinweis zu Matrixmultiplikation

Bei Multiplikation von Blockdiagonalmatrizen müssen nur die einzelnen Blöcke miteinander multipliziert werden. Beispiel:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 \\ 3 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 \\ 3 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 10 & 0 & 0 \\ 15 & 22 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 25 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 36 \end{pmatrix}$$

In modernen Methoden der Quantenchemie (z.B. HF; KS-DFT) werden durch Berücksichtigung von Symmetrie Blockmatrizen erzeugt, die den Rechenaufwand erheblich vereinfachen.

Matrix Algebra III

Für jede quadratische Matrix A, deren Determinante $\det(A)$ ungleich 0 ist, existiert eine inverse Matrix A^{-1}. Für diese gilt:

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

E ist die Identitäts- oder Einheitsmatrix für die gilt:

$$E_{ij} = \delta_{ij}$$

Es gilt das Assoziativgesetz ($A(BC) = (AB)C$) und das Distributivgesetz ($A(B + C) = AB + AC$)

Matrix Algebra III

Für jede quadratische Matrix A, deren Determinante $\det(A)$ ungleich 0 ist, existiert eine inverse Matrix A^{-1}. Für diese gilt:

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

E ist die Identitäts- oder Einheitsmatrix für die gilt:

$$E_{ij} = \delta_{ij}$$

Es gilt das Assoziativgesetz $(A(BC) = (AB)C)$ und das Distributivgesetz $(A(B + C) = AB + AC)$

3.2 Berechnung von Matrizen der Symmetrieoperationen

Ziel:

Wir suchen Matrizen, die sich wie die Symmetrieoperationen (SO) der Punktgruppen verhalten.

Möglichkeiten:

1. Wirken der SO auf einen Positionsvektor
2. Wirken der SO auf die drei Basisvektoren
3. Bestimmung eines Satzes von Operatoren, die homomorph zu SO sind. Anschließend Bestimmung von Matrizen, die homomorph zu den neuen Operatoren sind.

Ziel:

Wir suchen Matrizen, die sich wie die Symmetrieoperationen (SO) der Punktgruppen verhalten.

Möglichkeiten:

1. Wirken der SO auf einen Positionsvektor
2. Wirken der SO auf die drei Basisvektoren
3. Bestimmung eines Satzes von Operatoren, die homomorph zu SO sind. Anschließend Bestimmung von Matrizen, die homomorph zu den neuen Operatoren sind.

Begriffsdefinition: Homomorph – Isomorph I

Isomorph:

Jedes Element einer Gruppe hat genau ein entsprechendes Abbild innerhalb der anderen Gruppe, welches sich gleich verhält bei Verknüpfung mit Elementen der jeweiligen Gruppe. Beispiel:

Gruppe 1: $1; -1; i; -i$ (Verknüpfung: Multiplikation)

Gruppe 2: $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

(Verknüpfung: Matrixmultiplikation)

Begriffsdefinition: Homomorph – Isomorph II

Homomorph:

Jedes Element einer Gruppe hat mind. ein entsprechendes Abbild innerhalb der anderen Gruppe welches sich gleich verhält bei Verknüpfung mit Elementen der jeweiligen Gruppe. Beispiel:

Gruppe 1: $1; -1$ (Verknüpfung: Multiplikation)

Gruppe 2: $$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(Verknüpfung: Matrixmultiplikation)

3.2.1 Transformation eines Positionsvektors

Der Positionsvektor p

Positionsvektor p:

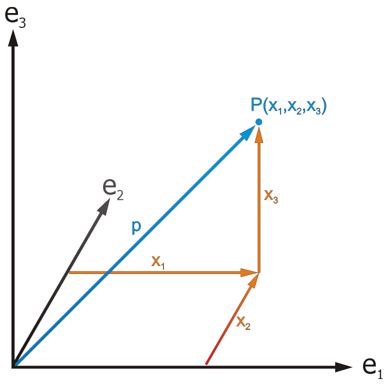
$p = x_1 \cdot e_1 + x_2 \cdot e_2 + x_3 \cdot e_3$

e_1, e_2, e_3:

orthogonale Basiseinheitsvektoren

x_1, x_2, x_3:

Komponenten von p



Form der Matrix

Es muss für $P'(x_1', x_2', x_3')$ gelten:

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

$$x_1' = A_{11} \cdot x_1 + A_{12} \cdot x_2 + A_{13} \cdot x_3$$

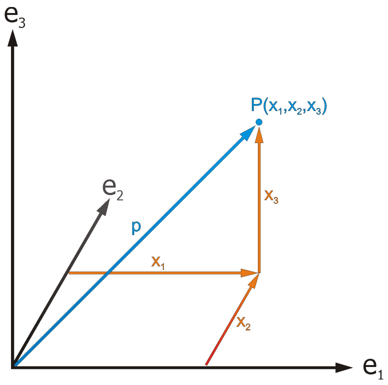
$$x_2' = A_{21} \cdot x_1 + A_{22} \cdot x_2 + A_{23} \cdot x_3$$

$$x_3' = A_{31} \cdot x_1 + A_{32} \cdot x_2 + A_{33} \cdot x_3$$

Identität E:

Beziehung von x_n' zu x_n:

$$\begin{aligned} x_1' &= 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_2' &= 0 \cdot x_1 + 1 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_3' &= 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3 \end{aligned}$$



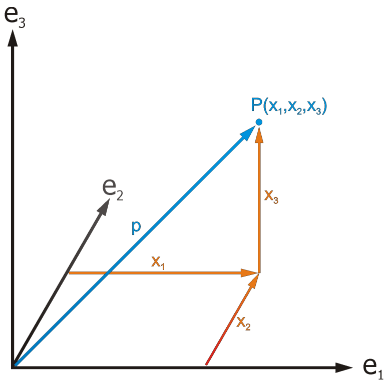
Matrix E:

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

Identität E:

Beziehung von x_n‘ zu x_n:

$$
\begin{aligned}
x_1\text{‘} &= 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\
x_2\text{‘} &= 0 \cdot x_1 + 1 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\
x_3\text{‘} &= 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3
\end{aligned}
$$



Matrix E:

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

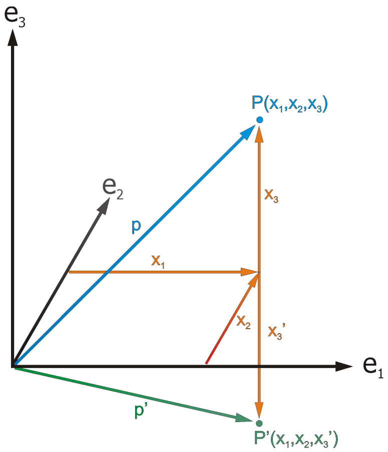
Spiegelebene σ_{12}:

Beziehung von x_n‘ zu x_n:

$$\begin{aligned} x_1‘ &= 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_2‘ &= 0 \cdot x_1 + 1 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_3‘ &= 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 1 \cdot x_3 \end{aligned}$$

Matrix σ_{12}:

$$\sigma_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



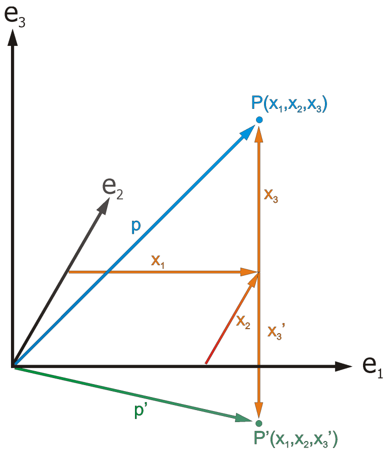
Spiegelebene σ_{12}:

Beziehung von x_n‘ zu x_n:

$$\begin{aligned} x_1‘ &= 1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_2‘ &= 0 \cdot x_1 + 1 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_3‘ &= 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 1 \cdot x_3 \end{aligned}$$

Matrix σ_{12}:

$$\sigma_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



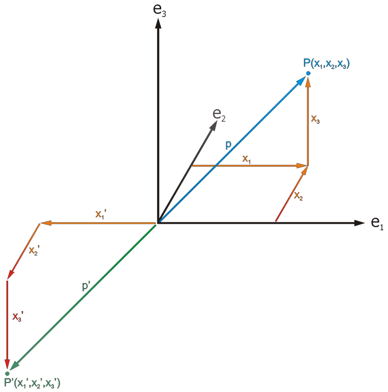
Inversionszentrum i:

Beziehung von x_n‘ zu x_n:

$$
\begin{aligned}
x_1{}' &= -1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\
x_2{}' &= 0 \cdot x_1 - 1 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\
x_3{}' &= 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 1 \cdot x_3
\end{aligned}
$$

Matrix i:

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



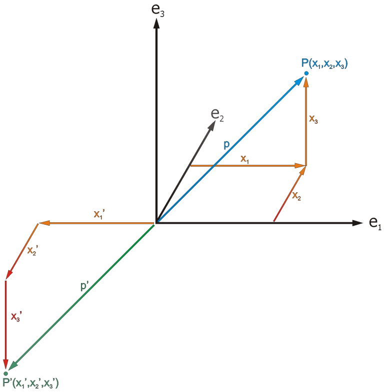
Inversionszentrum *i*:

Beziehung von x_n‘ zu x_n:

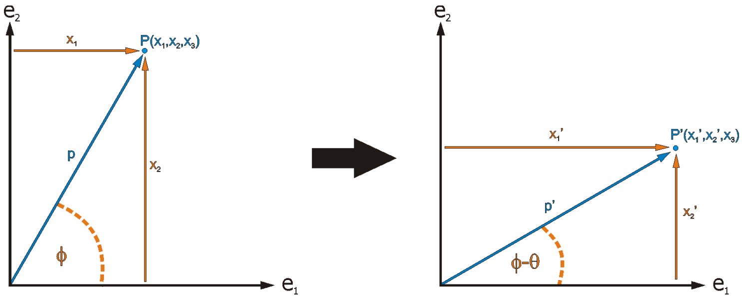
$$\begin{aligned} x_1‘ &= -1 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_2‘ &= 0 \cdot x_1 - 1 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_3‘ &= 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 - 1 \cdot x_3 \end{aligned}$$

Matrix *i*:

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



Drehachse C_n (1):



$$x_1 = p \cdot \cos\phi$$
$$x_2 = p \cdot \sin\phi$$

$$x_1' = p' \cdot \cos(\phi - \theta)$$
$$x_2' = p' \cdot \sin(\phi - \theta)$$

Drehachse C_n (2):

$$\begin{aligned}
x_1' &= p \cdot \cos(\phi - \theta) \\
&= p \cdot \cos\phi \cdot \cos\theta + p \cdot \sin\phi \cdot \sin\theta \\
&= p \cdot (x_1/p) \cdot \cos\theta + p \cdot (x_2/p) \cdot \sin\theta \\
&= x_1 \cdot \cos\theta + x_2 \cdot \sin\theta
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_2' &= p \cdot \sin(\phi - \theta) \\
&= p \cdot \sin\phi \cdot \cos\theta - p \cdot \cos\phi \cdot \sin\theta \\
&= p \cdot (x_2/p) \cdot \cos\theta - p \cdot (x_1/p) \cdot \sin\theta \\
&= -x_1 \cdot \sin\theta + x_2 \cdot \cos\theta
\end{aligned}$$

Drehachse C_n (2):

$$\begin{aligned}
x_1` &= p \cdot \cos(\phi - \theta) \\
&= p \cdot \cos\phi \cdot \cos\theta + p \cdot \sin\phi \cdot \sin\theta \\
&= p \cdot (x_1/p) \cdot \cos\theta + p \cdot (x_2/p) \cdot \sin\theta \\
&= x_1 \cdot \cos\theta + x_2 \cdot \sin\theta
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_2` &= p \cdot \sin(\phi - \theta) \\
&= p \cdot \sin\phi \cdot \cos\theta - p \cdot \cos\phi \cdot \sin\theta \\
&= p \cdot (x_2/p) \cdot \cos\theta - p \cdot (x_1/p) \cdot \sin\theta \\
&= -x_1 \cdot \sin\theta + x_2 \cdot \cos\theta
\end{aligned}$$

Drehachse C_n (3):

Beziehung von x_n‘ zu x_n:

$$\begin{aligned}
x_1\text{‘} &= \cos\theta \cdot x_1 + \sin\theta \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\
x_2\text{‘} &= -\sin\theta \cdot x_1 + \cos\theta \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\
x_3\text{‘} &= 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3
\end{aligned}$$

Matrix C_n:

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

Drehachse C_n (3):

Beziehung von x_n‘ zu x_n:

$$\begin{aligned} x_1‘ &= \cos\theta \cdot x_1 + \sin\theta \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_2‘ &= -\sin\theta \cdot x_1 + \cos\theta \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \\ x_3‘ &= 0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 1 \cdot x_3 \end{aligned}$$

Matrix C_n:

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

Drehspiegelachse S_n:

Matrix S_n:

$$
\begin{aligned}
S_n &= C_n \cdot \sigma_h \\
&= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

Wichtig:
Alle Drehungen müssen in die gleiche Richtung (Uhrzeigersinn) erfolgen!

Drehspiegelachse S_n:

Matrix S_n:

$$
\begin{aligned}
S_n &= C_n \cdot \sigma_h \\
&= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

Wichtig:
Alle Drehungen müssen in die gleiche Richtung (Uhrzeigersinn) erfolgen!

3.2.2 Transformation der Basisvektoren

Form der Matrix

Das Koordinatensystem wird durch 3 orthogonale Basiseinheitsvektoren (e_1, e_2, e_3) aufgespannt. Die neuen orthogonale Basiseinheitsvektoren (e_1‘, e_2‘, e_3‘) werden relativ zu den alten Basiseinheitsvektoren definiert.

$$e_1‘ = \begin{pmatrix} A_{11} \cdot e_1 \\ A_{21} \cdot e_2 \\ A_{31} \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_2‘ = \begin{pmatrix} A_{12} \cdot e_1 \\ A_{22} \cdot e_2 \\ A_{32} \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_3‘ = \begin{pmatrix} A_{13} \cdot e_1 \\ A_{22} \cdot e_3 \\ A_{33} \cdot e_3 \end{pmatrix}$$

$$T = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

Wichtig: Die Anordnung erfolgt in Spalten anstatt in Reihen!

Form der Matrix

Das Koordinatensystem wird durch 3 orthogonale Basiseinheitsvektoren (e_1, e_2, e_3) aufgespannt. Die neuen orthogonale Basiseinheitsvektoren (e_1‘, e_2‘, e_3‘) werden relativ zu den alten Basiseinheitsvektoren definiert.

$$e_1‘ = \begin{pmatrix} A_{11} \cdot e_1 \\ A_{21} \cdot e_2 \\ A_{31} \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_2‘ = \begin{pmatrix} A_{12} \cdot e_1 \\ A_{22} \cdot e_2 \\ A_{32} \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_3‘ = \begin{pmatrix} A_{13} \cdot e_1 \\ A_{22} \cdot e_3 \\ A_{33} \cdot e_3 \end{pmatrix}$$

$$T = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

Wichtig: Die Anordnung erfolgt in Spalten anstatt in Reihen!

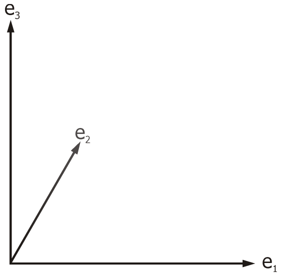
Identität E:

Beziehung von e_n‘ zu e_n:

$$e_1{}' = \begin{pmatrix} 1 \cdot e_1 \\ 0 \cdot e_2 \\ 0 \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_2{}' = \begin{pmatrix} 0 \cdot e_1 \\ 1 \cdot e_2 \\ 0 \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_3{}' = \begin{pmatrix} 0 \cdot e_1 \\ 0 \cdot e_2 \\ 1 \cdot e_3 \end{pmatrix}$$

Matrix E:

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



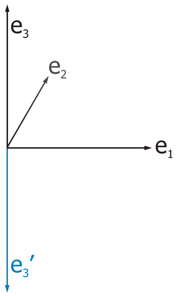
Spiegelebene σ_{12}:

Beziehung von e_n‘ zu e_n:

$$e_1\text{‘} = \begin{pmatrix} 1 \cdot e_1 \\ 0 \cdot e_2 \\ 0 \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_2\text{‘} = \begin{pmatrix} 0 \cdot e_1 \\ 1 \cdot e_2 \\ 0 \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_3\text{‘} = \begin{pmatrix} 0 \cdot e_1 \\ 0 \cdot e_2 \\ -1 \cdot e_3 \end{pmatrix}$$

Matrix σ_{12}:

$$\sigma_{12} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$



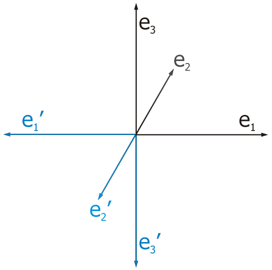
Inversionszentrum i:

Beziehung von e_n‘ zu e_n:

$$e_1‘ = \begin{pmatrix} -1 \cdot e_1 \\ 0 \cdot e_2 \\ 0 \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_2‘ = \begin{pmatrix} 0 \cdot e_1 \\ -1 \cdot e_2 \\ 0 \cdot e_3 \end{pmatrix} \qquad e_3‘ = \begin{pmatrix} 0 \cdot e_1 \\ 0 \cdot e_2 \\ -1 \cdot e_3 \end{pmatrix}$$

Matrix i:

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



Drehachse C_n:

Beziehung von e_n‘ zu e_n:

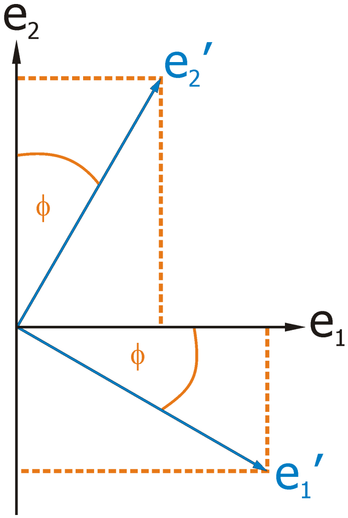
$$e_1‘ = \begin{pmatrix} \cos\phi \cdot e_1 \\ -\sin\phi \cdot e_2 \\ 0 \cdot e_3 \end{pmatrix}$$

$$e_2‘ = \begin{pmatrix} \sin\phi \cdot e_1 \\ \cos\phi \cdot e_2 \\ 0 \cdot e_3 \end{pmatrix}$$

$$e_3‘ = \begin{pmatrix} 0 \cdot e_1 \\ 0 \cdot e_2 \\ 1 \cdot e_3 \end{pmatrix}$$

Matrix C_n:

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



Anmerkungen:

- Die Drehrichtung (Uhrzeigersinn) muss immer gleich sein.
- Die erhaltenen Matrizen sind in beiden Verfahren gleich, aber:

$$x_i‘ = \sum_j A_{ij} x_j \qquad e_i‘ = \sum_j A_{ji} e_j$$

3.3 Eigenschaften von Matrizen der Symmetrieoperationen

Eigenschaften der Determinanten von SO

Die Determinante der erhaltenen Symmetrieoperationen (SO) kann bestimmt und mit diesen verglichen werden.

Eigentliche Symmetrieoperation:

Die Determinante ist immer 1. Es sind E und alle C_n^k.

Uneigentliche Symmetrieoperation:

Die Determinante ist immer -1. Es sind σ, i und alle S_n^k.

Eigenschaften der Determinanten von SO

Die Determinante der erhaltenen Symmetrieoperationen (SO) kann bestimmt und mit diesen verglichen werden.

Eigentliche Symmetrieoperation:

Die Determinante ist immer 1. Es sind E und alle C_n^k.

Uneigentliche Symmetrieoperation:

Die Determinante ist immer -1. Es sind σ, i und alle S_n^k.

Homomorphes Verhalten:

Die Determinanten sind homomorph zu den SO einer Gruppe.

Eigenschaften der Determinanten von SO

Die Determinante der erhaltenen Symmetrieoperationen (SO) kann bestimmt und mit diesen verglichen werden.

Eigentliche Symmetrieoperation:

Die Determinante ist immer 1. Es sind E und alle C_n^k.

Uneigentliche Symmetrieoperation:

Die Determinante ist immer -1. Es sind σ, i und alle S_n^k.

Homomorphes Verhalten:

Die Determinanten sind homomorph zu den SO einer Gruppe.

Charakter einer Matrix

Als Charakter bezeichnet man die Spur der Matrix, d.h. die Summe aller Diagonalelemente.

$$\chi(A) = \sum_{i}^{n} A_{ii}$$

Der Charakter einer Matrix enthält wichtige Informationen, die Aussagen zu Eigenschaften einer Punktgruppe ermöglichen.

Wichtige Eigenschaft des Charakters:

Die Spur ist invariant bzgl. der Ähnlichkeitstransformation

Charakter einer Matrix

Als Charakter bezeichnet man die Spur der Matrix, d.h. die Summe aller Diagonalelemente.

$$\chi(A) = \sum_{i}^{n} A_{ii}$$

Der Charakter einer Matrix enthält wichtige Informationen, die Aussagen zu Eigenschaften einer Punktgruppe ermöglichen.

Wichtige Eigenschaft des Charakters:

Die Spur ist invariant bzgl. der Ähnlichkeitstransformation

Konjugierte Elemente (Ähnlichkeitstransformation)

Zwei Elemente P und Q einer Gruppe sind konjugiert (ähnlich), wenn gilt: $X^{-1}PX = Q$, wobei X ein beliebiges Element der Gruppe ist.

- Jedes Element einer Gruppe ist mit sich selbst konjugiert.
- Ist P zu Q konjugiert muss auch Q zu P konjugiert sein.
- Ist P zu Q konjugiert muss auch Q^{-1} zu P^{-1} konjugiert sein.
- Ist P zu Q konjugiert und Q zu R, muss auch P zu R konjugiert sein.
- In einer Abelschen Gruppe ist jedes Element nur mit sich selbst konjugiert.

Konjugierte Elemente (Ähnlichkeitstransformation)

Zwei Elemente P und Q einer Gruppe sind konjungiert (ähnlich), wenn gilt: $X^{-1}PX = Q$, wobei X ein beliebiges Element der Gruppe ist.

- Jedes Element einer Gruppe ist mit sich selbst konjugiert.
- Ist P zu Q konjugiert muss auch Q zu P konjugiert sein.
- Ist P zu Q konjugiert muss auch Q^{-1} zu P^{-1} konjugiert sein.
- Ist P zu Q konjugiert und Q zu R, muss auch P zu R konjugiert sein.
- In einer Abelschen Gruppe ist jedes Element nur mit sich selbst konjugiert.

Ordnung und Klasse

Ordnung einer Gruppe:

Anzahl der Elemente der Gruppe.

Klasse:

Alle miteinander konjugierten Elemente einer Gruppe formen eine Klasse. Die Anzahl der Elemente in einer Klasse muss Teiler der Ordnung der Gruppe sein. Innerhalb einer Klasse sind die Determinante und der Charakter der Matrizen gleich.

Was bildet eine Klasse?

- E, i und σ_h sind nie mit einem beliebigen Element konjugiert.
- C_n^k (S_n^k) und C_n^{-k} (S_n^{-k}) bilden eine Klasse, wenn die Drehachse in einer Spiegelebene liegt oder es eine C_2 Achse im rechten Winkel zu C_n^k gibt.

Was bildet eine Klasse?

- E, i und σ_h sind nie mit einem beliebigen Element konjugiert.
- C_n^k (S_n^k) und C_n^{-k} (S_n^{-k}) bilden eine Klasse, wenn die Drehachse in einer Spiegelebene liegt oder es eine C_2 Achse im rechten Winkel zu C_n^k gibt.
- σ_1 und σ_2 gehören der gleichen Klasse an, sofern es eine SO gibt, die alle Punkte des Symmetrieelements σ_1 in σ_2 überführt.

Was bildet eine Klasse?

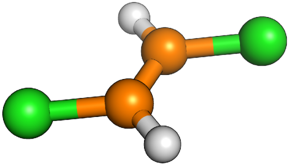
- E, i und σ_h sind nie mit einem beliebigen Element konjugiert.
- C_n^k (S_n^k) und C_n^{-k} (S_n^{-k}) bilden eine Klasse, wenn die Drehachse in einer Spiegelebene liegt oder es eine C_2 Achse im rechten Winkel zu C_n^k gibt.
- σ_1 und σ_2 gehören der gleichen Klasse an, sofern es eine SO gibt, die alle Punkte des Symmetrieelements σ_1 in σ_2 überführt.
- C_n^k und $C_n^{k\text{‘}}$ mit unterschiedlichen Rotationsachsen gehören der gleichen Klasse an, sofern es eine SO gibt, die alle Punkte des Symmetrieelements C_n^k in $C_n^{k\text{‘}}$ transformiert.

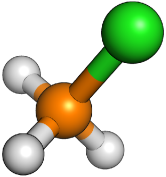
Was bildet eine Klasse?

- E, i und σ_h sind nie mit einem beliebigen Element konjugiert.
- C_n^k (S_n^k) und C_n^{-k} (S_n^{-k}) bilden eine Klasse, wenn die Drehachse in einer Spiegelebene liegt oder es eine C_2 Achse im rechten Winkel zu C_n^k gibt.
- σ_1 und σ_2 gehören der gleichen Klasse an, sofern es eine SO gibt, die alle Punkte des Symmetrieelements σ_1 in σ_2 überführt.
- C_n^k und $C_n^{k\text{‘}}$ mit unterschiedlichen Rotationsachsen gehören der gleichen Klasse an, sofern es eine SO gibt, die alle Punkte des Symmetrieelements C_n^k in $C_n^{k\text{‘}}$ transformiert.

Übungsbeispiele

- Bestimmung der Symmetrieelemente und Operationen
- Bestimmung der Punktgruppe und zeigen, dass die Punktgruppe die Eigenschaft einer Gruppe erfüllt
- Aufstellen der Matrizen der Symmetrieoperationen
- Bestimmung der Ordnung und der Klassen der Punktgruppe
- Berechnung der Determinante und des Charakters der Matrizen





Dichlorethen

Die Matrizen der Symmetrieoperationen der Punktgruppe C_{2h} sind isomorph zu C_{2v}.

Tabelle: Gruppentafel für C_{2h}

	E	C_2	i	σ_h
E	E	C_2	i	σ_h
C_2	C_2	E	σ_h	i
i	i	σ_h	E	C_2
σ_h	σ_h	i	C_2	E

Tabelle: Gruppentafel für C_{2v}

	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

Chloroform

Tabelle: Gruppentafel für C_{3v}

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v‘	σ_v“
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v‘	σ_v“
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v“	σ_v	σ_v‘
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v‘	σ_v“	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v‘	σ_v“	E	C_3	C_3^2
σ_v‘	σ_v‘	σ_v“	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v“	σ_v“	σ_v	σ_v‘	C_3	C_3^2	E

4. Charaktertafel einer Punktgruppe

Bisher:

Es wurden nur reduzible Darstellungen von Matrizen verwendet.

Ziel:

Jede reduzible Darstellung besteht aus einem Satz von irreduziblen Darstellungen. Ziel ist es die irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe zu kennen! Der Charakter der irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe reicht aus um Aussagen zu Eigenschaften von Molekülen zu machen.

Was ist eine Charaktertafel?

Eine Charaktertafel zeigt den Charakter der irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe. Durch Nutzung dieser können bestimmte Eigenschaften von Molekülen vorhergesagt werden.

Was ist reduzibel?

Eine Darstellung heist reduzibel, wenn mittels der Ähnlichkeitstransformation ($X^{-1}PX = Q$) alle Matrizen einer Gruppe in eine Darstellung überführt werden können, wo alle Blockdiagonalmatrizen die gleiche Form haben.

Was ist eine Charaktertafel?

Eine Charaktertafel zeigt den Charakter der irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe. Durch Nutzung dieser können bestimmte Eigenschaften von Molekülen vorhergesagt werden.

Was ist reduzibel?

Eine Darstellung heist reduzibel, wenn mittels der Ähnlichkeitstransformation ($X^{-1}PX = Q$) alle Matrizen einer Gruppe in eine Darstellung überführt werden können, wo alle Blockdiagonalmatrizen die gleiche Form haben.

Beispiel 1: Matrizen der Punktgruppe C_{2v}

irreduzible Darstellungen:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_x:	1	−1	1	−1
Γ_y:	1	−1	−1	1
Γ_z:	1	1	1	1

Vergleich Charaktertafel:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	
B_1	1	−1	1	−1	x
B_2	1	−1	−1	1	y

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

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

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

Beispiel 1: Matrizen der Punktgruppe C_{2v}

irreduzible Darstellungen:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_x:	1	−1	1	−1
Γ_y:	1	−1	−1	1
Γ_z:	1	1	1	1

Vergleich Charaktertafel:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	
B_1	1	−1	1	−1	x
B_2	1	−1	−1	1	y

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

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

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

Es gibt eine weitere irreduzible Darstellung in der Charaktertafel!

Beispiel 1: Matrizen der Punktgruppe C_{2v}

irreduzible Darstellungen:

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ_x:	1	−1	1	−1
Γ_y:	1	−1	−1	1
Γ_z:	1	1	1	1

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

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

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

Vergleich Charaktertafel:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	
B_1	1	−1	1	−1	x
B_2	1	−1	−1	1	y

Es gibt eine weitere irreduzible Darstellung in der Charaktertafel!

Beispiel 2: Matrizen der Punktgruppe C_{3v}

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v{}' = \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_v{}'' = \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Es gibt eine 2×2 Darstellung (Γ_{xy}) und eine 1×1 Darstellung (Γ_z).

Beispiel 2: Matrizen der Punktgruppe C_{3v}

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v{}^{\text{‘}} = \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v{}^{\text{“}} = \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Es gibt eine 2×2 Darstellung (Γ_{xy}) und eine 1×1 Darstellung (Γ_z).

Beispiel 2: Matrizen der Punktgruppe C_{3v}

Charakter der irreduziblen Darstellungen:

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v‘	σ_v“
Γ_{xy}	2	-1	-1	0	0	0
Γ_z	1	1	1	1	1	1

Vergleich Charaktertafel:

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

Erneut ist eine unbekannte Darstellung in der Charaktertafel!

Beispiel 2: Matrizen der Punktgruppe C_{3v}

Charakter der irreduziblen Darstellungen:

	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v‘	σ_v“
Γ_{xy}	2	-1	-1	0	0	0
Γ_z	1	1	1	1	1	1

Vergleich Charaktertafel:

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

Erneut ist eine unbekannte Darstellung in der Charaktertafel!

Regeln für Charaktertafeln 1

Regel 1:
Die Charaktere aller SO in derselben Klasse sind für jede Darstellung gleich.

Regel 2:
Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen ist gleich der Anzahl der Klassen in der Gruppe.

Regeln für Charaktertafeln 1

Regel 1:

Die Charaktere aller SO in derselben Klasse sind für jede Darstellung gleich.

Regel 2:

Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen ist gleich der Anzahl der Klassen in der Gruppe.

Regel 3 (Irriduzibilitätstest):

Die Summe der Quadrate der Charaktere ist gleich der Ordnung der Gruppe für jede irreduzible Darstellung.

$$\sum_R \chi^2(R) = n$$

Regeln für Charaktertafeln 1

Regel 1:

Die Charaktere aller SO in derselben Klasse sind für jede Darstellung gleich.

Regel 2:

Die Anzahl der irreduziblen Darstellungen ist gleich der Anzahl der Klassen in der Gruppe.

Regel 3 (Irriduzibilitätstest):

Die Summe der Quadrate der Charaktere ist gleich der Ordnung der Gruppe für jede irreduzible Darstellung.

$$\sum_R \chi^2(R) = n$$

Beispiel für Regel 3

Tabelle: Charaktertafel Punktgruppe C_{3v}

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

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

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

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

Regeln für Charaktertafeln 2

Regel 4 (Orthogonalitätstest):

Das Produkt der Charaktere zweier beliebiger irreduzibler Darstellungen ist Null.

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$$

Beispiel für Regel 4:

A_1A_2: $(1 \cdot 1) + 2(1 \cdot 1) + 3(1 \cdot -1) = 0$

A_1E: $(1 \cdot 2) + 2(1 \cdot -1) + 3(1 \cdot 0) = 0$

A_2E: $(1 \cdot 2) + 2(1 \cdot -1) + 3(-1 \cdot 0) = 0$

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

Regeln für Charaktertafeln 2

Regel 4 (Orthogonalitätstest):

Das Produkt der Charaktere zweier beliebiger irreduzibler Darstellungen ist Null.

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$$

Beispiel für Regel 4:

A_1A_2: $(1 \cdot 1) + 2(1 \cdot 1) + 3(1 \cdot -1) = 0$

A_1E: $(1 \cdot 2) + 2(1 \cdot -1) + 3(1 \cdot 0) = 0$

A_2E: $(1 \cdot 2) + 2(1 \cdot -1) + 3(-1 \cdot 0) = 0$

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

Regeln für Charaktertafeln 3

Regel 5:

Die Summe der Quadrate der Dimensionen (Ordnung der Matrizen) irreduzibler Darstellungen einer Gruppe ist gleich der Ordnung der Gruppe wobei die Dimension einer Darstellung dem Charakter von E entspricht.

Beispiel für Regel 5:

$$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$$

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

Berechnung der Charaktertafel von C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
?	a	?	?
?	b	?	?

Anwendung von Regel 5: $1^2 + a^2 + b^2 = 6$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
?	1	c	d
?	2	e	f

Berechnung der Charaktertafel von C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
?	a	?	?
?	b	?	?

Anwendung von Regel 5: $1^2 + a^2 + b^2 = 6$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
?	1	c	d
?	2	e	f

Berechnung der Charaktertafel von C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
?	1	c	d
?	2	e	f

Anwendung von Regel 3 und 4:

$$
\begin{aligned}
6 &= 1^2 + 2 \cdot c^2 + 3 \cdot d^2 \\
0 &= 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot c + 3 \cdot 1 \cdot d \\
6 &= 2^2 + 2 \cdot e^2 + 3 \cdot f^2 \\
0 &= 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot e + 3 \cdot 1 \cdot f
\end{aligned}
$$

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

Mulliken-Nomenklatur der irreduziblen Darstellungen

A und B:

Eindimensionale Darstellung. A entspricht Symmetrie (+1) bzgl. C_n mit höchster Zähligkeit, B entspricht Antisymmetrie (−1). Ausnahme für Punktgruppe D_2, D_{2h}, T und O, für die es sich auf die C_2-Achsen bezieht, die senkrecht aufeinander stehen.

E:

Zweidimensionale bzw. zweifach entartete Darstellung.

T oder F:

Dreidimensionale bzw. dreifach entartete Darstellung.

Mulliken-Nomenklatur der irreduziblen Darstellungen

Index 1 oder 2:

Symmetrisch bzw. antisymmetrisch zu σ_v oder zu C_2 welche senkrecht zur Hauptdrehachse ist.

Index g oder u:

Symmetrisch bzw. antisymmetrisch zu i

' oder ":

Symmetrisch bzw. antisymmetrisch zu σ_h falls kein i

$+$ oder $-$:

Symmetrisch bzw. antisymmetrisch zu σ_h in $D_{\infty h}$

Beispiel Charaktertafel C_{4v}

Tabelle: Charaktertafel für die Punktgruppe C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	(x,y),(R_x,R_y)	(xz,yz)

Was bedeuten die letzten beiden Spalten?

Beispiel Charaktertafel C_{4v}

Tabelle: Charaktertafel für die Punktgruppe C_{4v}

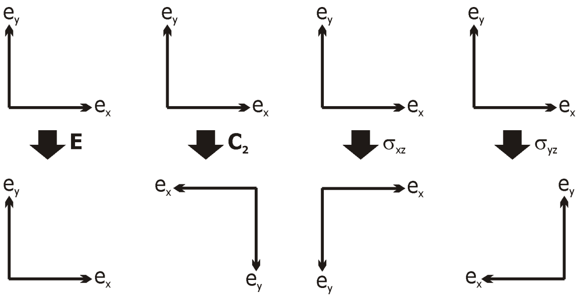
C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x,y),(R_x,R_y)	(xz,yz)

Was bedeuten die letzten beiden Spalten?

Die x, y, z Basisfunktionen der Charaktertafel

Gibt an, welche irreduziblen Darstellung der Anwendung aller Symmetrieoperationen auf die Basiseinheitsvektoren e_x (x), e_y (y) und e_z (z) entspricht.

Beispiel: e_x für Punktgruppe C_{2v}



Neue Orientierung von e_x relativ zur alten?

1	**-1**	**1**	**-1**

Die x, y, z Basisfunktionen der Charaktertafel

Welche irreduzible Darstellung entspricht $E = 1$, $C_2 = -1$, $\sigma_{xz} = 1$, $\sigma_{yz} = -1$?

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
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

Diese irreduzible Darstellung kennen wir aus den aufgestellten blockdiagonalisierten reduziblen Matrizen der Symmetrieoperationen!

Die x, y, z Basisfunktionen der Charaktertafel

Welche irreduzible Darstellung entspricht $E = 1$, $C_2 = -1$, $\sigma_{xz} = 1$, $\sigma_{yz} = -1$?

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

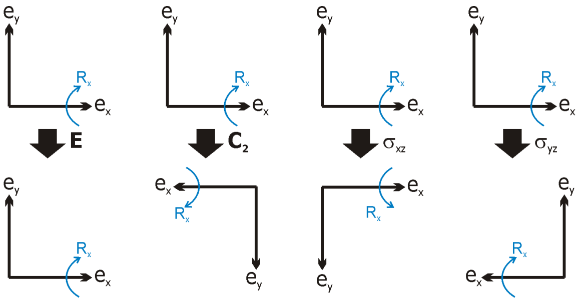
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2,y^2,z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x,R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y,R_x	yz

Diese irreduzible Darstellung kennen wir aus den aufgestellten blockdiagonalisierten reduziblen Matrizen der Symmetrieoperationen!

Die R_x, R_y, R_z Basisfunktionen der Charaktertafel

Gibt an, welche irreduziblen Darstellung der Anwendung aller Symmetrieoperationen auf die Rotation um die im Index enthaltene Achse entspricht.

Beispiel: R_x für Punktgruppe C_{2v}



Neue Drehrichtung relativ zur alten?

1 **-1** **-1** **1**

Die R_x, R_y, R_z Basisfunktionen der Charaktertafel

Welche irreduzible Darstellung entspricht $E = 1$, $C_2 = -1$, $\sigma_{xz} = -1$, $\sigma_{yz} = 1$?

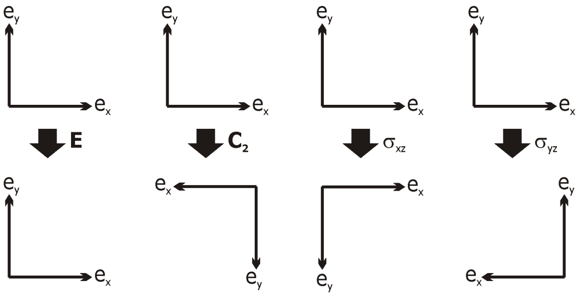
Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
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

Die verbleibenden Basisfunktionen der Charaktertafel

Gibt an, welche irreduzible Darstellung der Anwendung aller Symmetrieoperationen auf die angegebene Produktfunktion der Basiseinheitsvektoren e_x, e_y und e_z entspricht.

Beispiel: xy für Punktgruppe C_{2v}



Wie ist das neue xy relativ zum alten?

1*1=1 -1*(-1)=1 1*(-1)=-1 -1*1=-1

Die verbleibenden Basisfunktionen der Charaktertafel

Welche irreduzible Darstellung entspricht $E = 1$, $C_2 = 1$, $\sigma_{xz} = -1$, $\sigma_{yz} = -1$?

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
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

Beispiel Charaktertafel C_{4v}

x und y sind in der zweidimensionalen Darstellung, da diese nicht unabhängig voneinander transformieren. R_x und R_y sind ebenfalls abhängig voneinander und deswegen in der zweidimensionalen irreduziblen Darstellung zu finden.

Tabelle: Charaktertafel für die Punktgruppe C_{4v}

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	(x,y),(R_x,R_y)	(xz,yz)

Komplexe Zahlen in der Charaktertafel 1

Tabelle: Charaktertafel für die Punktgruppe C_3

C_3	E C_3 C_3^2	$\epsilon = e^{2\pi i/3}$	
A	1 1 1	z,R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\left\{\begin{matrix} 1 & \epsilon & \epsilon^\star \\ 1 & \epsilon^\star & \epsilon \end{matrix}\right\}$	(x,y),(R_x,R_y)	(x^2-y^2,xy),(xz,yz)

Folgende Matrizen sind für E, C_3 und C_3^2 bekannt:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad C_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

Irriduzibilitätstest ergibt $2^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 6$. Die Ordnung der Gruppe ist aber 3. Damit sind die Matrizen reduzibel!

Komplexe Zahlen in der Charaktertafel 1

Tabelle: Charaktertafel für die Punktgruppe C_3

C_3	E	C_3	C_3^2	$\epsilon = e^{2\pi i/3}$	
A	1	1	1	z,R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}\right.$	$\begin{matrix} \epsilon \\ \epsilon^\star \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} \epsilon^\star \\ \epsilon \end{matrix} \right\}$	(x,y),(R_x,R_y)	(x^2-y^2,xy),(xz,yz)

Folgende Matrizen sind für E, C_3 und C_3^2 bekannt:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_3 = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \quad C_3^2 = \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}$$

Irriduzibilitätstest ergibt $2^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 6$. Die Ordnung der Gruppe ist aber 3. Damit sind die Matrizen reduzibel!

Komplexe Zahlen in der Charaktertafel 2

Jede xy-Matrix einer Drehung C_n um die Achse z hat folgende Form:

$$C_n = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

Diese kann durch folgende Unitäre Matrix U über die Ähnlichkeitstransformation $(U^{-1}C_nU)$ diagonalisiert werden:

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Eine Matrix X ist eine Unitäre Matrix, wenn für die inverse Matrix X^{-1} gilt $X_{ji}^{-1} = X_{ij}^{\star}$. In unserem Beispiel demzufolge:

$$U^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} \\ \frac{-i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Komplexe Zahlen in der Charaktertafel 3

Für die Ähnlichkeitstransformation ergibt sich:

$$U^{-1} C_n U = \begin{pmatrix} \cos\alpha + i\sin\alpha & 0 \\ 0 & \cos\alpha - i\sin\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} \end{pmatrix}$$

Diese Darstellung ist in der Charaktertafel zu finden.

Tabelle: Charaktertafel für die Punktgruppe C_3

C_3	E	C_3	C_3^2	$\epsilon = e^{2\pi i/3}$	
A	1	1	1	z,R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\left\{\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}\right.$	$\begin{matrix} \epsilon \\ \epsilon^\star \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} \epsilon^\star \\ \epsilon \end{matrix}\right\}$	(x,y),(R_x,R_y)	(x^2-y^2,xy),(xz,yz)

Hinweis: $\cos\left(\frac{4\pi}{3}\right) = \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right)$ und $\sin\left(\frac{4\pi}{3}\right) = -\sin\left(\frac{2\pi}{3}\right)$

Komplexe Zahlen in der Charaktertafel 4

Für den Irriduzibilitätstest werden die Einträge in beiden Zeilen jeweils miteinander multipliziert.

$$1 \cdot 1 + e^{2\pi i/3} \cdot e^{-2\pi i/3} + e^{-2\pi i/3} \cdot e^{2\pi i/3} = 3$$

Tabelle: Charaktertafel für die Punktgruppe C_3

C_3	E	C_3	C_3^2	$\epsilon = e^{2\pi i/3}$	
A	1	1	1	z,R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} \epsilon \\ \epsilon^\star \end{array}$	$\left. \begin{array}{c} \epsilon^\star \\ \epsilon \end{array} \right\}$	(x,y),(R_x,R_y)	(x^2-y^2,xy),(xz,yz)

5. Bestimmung der Symmetrie der Schwingungsmoden eines Moleküls

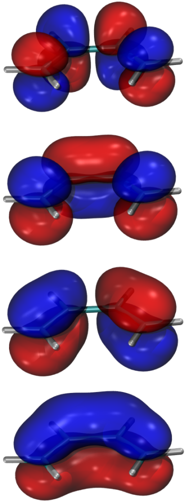
Symmetrie von Molekülorbitalen

- Molekülorbitale können irreduziblen Darstellungen zugeordnet werden.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

- Kann diese Zuordnung auch erfolgen, ohne dass man die genaue Form kennen muss?

⟶ Konstruktion aus Basisobjekten!



A_2

B_1

A_2

B_1

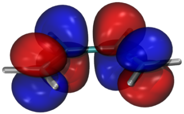
Symmetrie von Molekülorbitalen

- Molekülorbitale können irreduziblen Darstellungen zugeordnet werden.

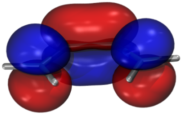
C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

- Kann diese Zuordnung auch erfolgen, ohne dass man die genaue Form kennen muss?

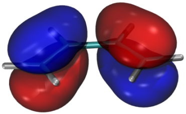
$\longrightarrow$ Konstruktion aus Basisobjekten!



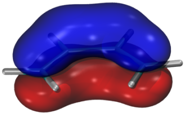
A_2



B_1



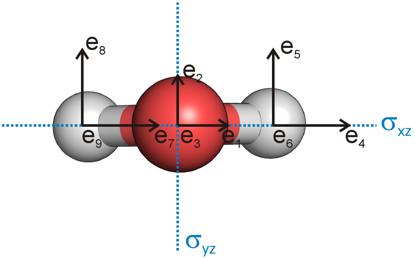
A_2



B_1

Ausgangspunkt

Jedes Atom eines N atomigen Moleküls kann sich in 3 voneinander unabhängige Richtungen bewegen.



Die zugehörigen 3N massegewichteten Einheitsvektoren sind die Basisobjekte einer 3N-reduziblen Darstellung der Punktgruppe.

Identität E

Die reduzible Darstellung wird analog erzeugt, wie die Matrizen der Symmetrieoperationen aus den Basiseinheitsvektoren.

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

Von dieser Darstellung ist jedoch nur der Charakter (9) wichtig, um die Symmetrie der Normalkoordinaten zu bestimmen!

Drehachse C_2

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Wichtige Beobachtung:
Nur Atome, die ihre Position behalten tragen zum Charakter (-1) der reduziblen Darstellung bei! Die 3x3 Blockmatrix des fixierten Atoms entspricht dabei der reduziblen Darstellung, welche wir aus den Basiseinheitsvektoren erzeugt haben.

Spiegelebene σ_{xz}

$$\sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Der Charakter ist 3.

Spiegelebene σ_{yz}

$$\sigma_{yz} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Der Charakter ist 1.

Berechnen des Charakters der reduziblen Darstellung

In der Charaktertafel ist der Charakter, wie x, y und z transformieren. Der Charakter der zur Symmetrieoperation zugehörigen reduziblen Darstellung lässt sich damit mit $M \cdot (\chi_x + \chi_y + \chi_z)$ berechnen. M ist dabei die Anzahl der Atome, die bei Anwendung der Symmetrieoperation ihre Position behalten.

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
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
Γ_{red}	9	−1	3	1		

Ausreduzieren der reduziblen Darstellung

Die erzeugte reduzible Darstellung setzt sich aus den irreduziblen Darstellung der Punktgruppe zusammen. Vom Aufstellen der Charaktertafel wissen wir das $\sum\limits_R \chi^2(R) = n$ (Regel 3) und $\sum\limits_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$ (Regel 4) gilt. Daraus folgt:

$$\frac{\sum\limits_R \chi_{red}(R)\chi_{ired}(R)}{n} = N_{ired}$$

N_{ired} ist dabei die Anzahl, wie oft eine irreduzible Darstellung in einer reduziblen vorhanden ist.

Ausreduzieren am Fallbeispiel

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
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
Γ_{red}	9	−1	3	1		

$$
\begin{aligned}
N_{A_1} &= \frac{1 \cdot 9 + 1 \cdot -1 + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1}{4} = 3 \\
N_{A_2} &= \frac{1 \cdot 9 + 1 \cdot -1 - 1 \cdot 3 - 1 \cdot 1}{4} = 1 \\
N_{B_1} &= \frac{1 \cdot 9 - 1 \cdot -1 + 1 \cdot 3 - 1 \cdot 1}{4} = 3 \\
N_{B_2} &= \frac{1 \cdot 9 - 1 \cdot -1 - 1 \cdot 3 + 1 \cdot 1}{4} = 2
\end{aligned}
$$

Verrechnung von Rotation und Translation

Insgesamt hat man 3N irreduzible Darstellungen erhalten. Diese beinhalten neben den Schwingungen noch Rotation und Translation (Schwingungsfreiheitsgrade eines nichtlinearen Moleküls: 3N−6). Diese findet man als Basisfunktionen in der Charaktertabelle.

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
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

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
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

$$\begin{aligned} N_{A_1} - z = 3 - 1 &= 2 \\ N_{A_2} - R_z = 1 - 1 &= 0 \\ N_{B_1} - x - R_y = 3 - 2 &= 1 \\ N_{B_2} - y - R_x = 2 - 2 &= 0 \end{aligned}$$

Wasser hat zwei Schwingungen der Symmetrie A_1 und eine mit B_1.

$$\Gamma^{vib} = 2A_1 + B_1$$

Das Übergangsmoment 1

Das Übergangsmoment ist die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Dipolübergang zwischen zwei stationären Zuständen.

$$\int \Psi_a \mu \Psi_e d\tau$$

Im Falle von Schwingungsübergängen muss dieses totalsymmetrisch sein. Ψ_a ist immer totalsymmetrisch. Symmetrie von Ψ_e wurde durch ausreduzieren bestimmt. Um eine totalsymmetrisches Übergangsmoment zu erhalten, muss μ die gleiche Symmetrie haben wie Ψ_e.

Das Übergangsmoment 2

IR-Spektroskopie:

μ entspricht x-, y- oder der z-Basisfunktion

Raman-Spektroskopie:

μ entspricht xy-, xz-, yz-, x^2-, y^2- oder der z^2-Basisfunktion.

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
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

Charaktertafel C_{2h}

Tabelle: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2,y^2,z^2,xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x,R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x,y	

Charaktertafel D_{6h}

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	$(R_x, R_y), (xz, yz)$
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0	(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1	
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0	