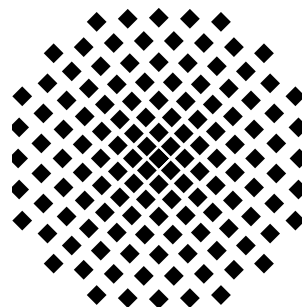


Gruppentheorie und Symmetrie in der Chemie

Martin Schütz

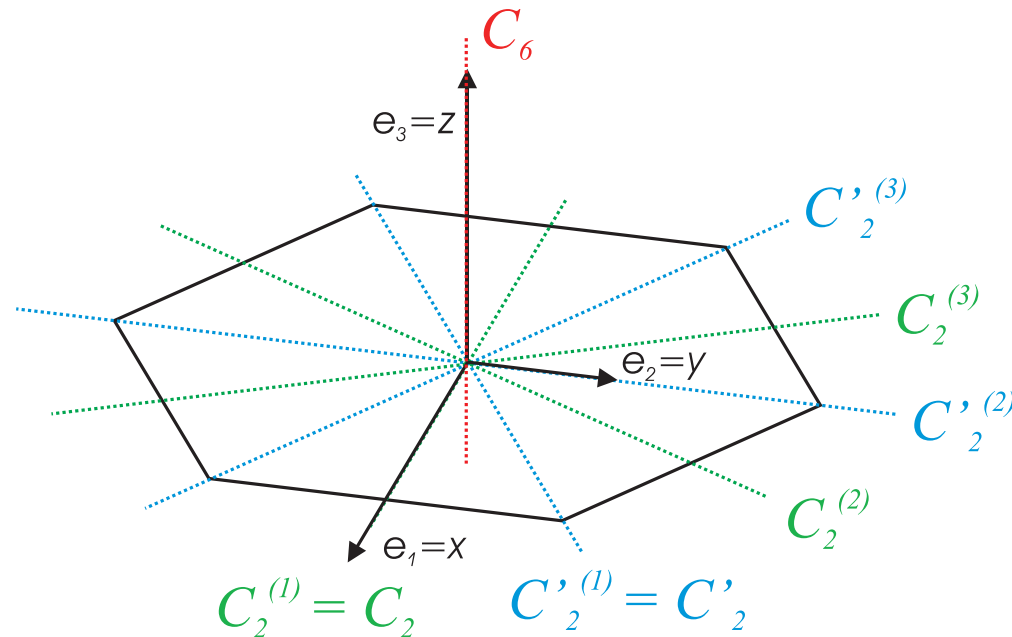
Institut für theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart



Stuttgart, 8. Mai 2002

Charaktertafel: Herleitung für die Gruppe \mathcal{D}_6

- $\mathcal{D}_6 = \{E, C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2^{\prime(1)}, C_2^{\prime(2)}, C_2^{\prime(3)}\}$ (Ordnung 12)



- \mathcal{D}_6 enthält 6 Klassen (untereinander konjugierte Elemente):

$$\begin{array}{lll}
 E = \{E\} & 2C_6 = \{C_6, C_6^5\} & 2C_6^2 = \{C_6^2, C_6^4\} \\
 C_6^3 = \{C_6^3\} & 3C_2 = \{C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}\} & 3C_2' = \{C_2^{\prime(1)}, C_2^{\prime(2)}, C_2^{\prime(3)}\}
 \end{array}$$

- Aus C_6 und C_2 lassen sich alle Elemente von \mathcal{D}_6 erzeugen:

$$C_2' = C_2 C_6, C_6^2 = C_6 C_6, C_6^3 = C_6^2 C_6$$

(C_6 und C_2 sind Erzeuger (Generators) von \mathcal{D}_6).

Charaktertafel: Herleitung für die Gruppe \mathcal{D}_6

- Für die Standardbasis $[e_1 = x, e_2 = y, e_3 = z]$
(oder auch für die Kugelflächenfunktionen $[p_x, p_y, p_z]$) erhalten wir

$$\mathbf{D}(C_6) = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{6} & -\sin \frac{2\pi}{6} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{6} & \cos \frac{2\pi}{6} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \frac{2\pi}{2} & -\sin \frac{2\pi}{2} \\ 0 & \sin \frac{2\pi}{2} & \cos \frac{2\pi}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- Die Matrixdarstellungen der restlichen Gruppenelemente erhält man durch entsprechende *Matrixmultiplikationen* aus den Matrizen der Erzeuger, z.B.:

$$C'_2 = C_2 C_6 \Rightarrow \mathbf{D}(C'_2) = \mathbf{D}(C_6) \mathbf{D}(C_2)$$

$$\mathbf{D}(C'_2) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Charaktertafel: Herleitung für die Gruppe \mathcal{D}_6

- Man erhält für die Matrixdarstellung $\mathbf{D}(\mathcal{D}_6)$ in $[e_1 = x, e_2 = y, e_3 = z]$:

$$\mathbf{D}(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(C_6) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(C_6^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D}(C_6^3) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}(C_2') = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- $[e_1 = x, e_2 = y]$ und $e_3 = z$ transformieren getrennt.

$\mathbf{D}(\mathcal{D}_6)$ wird zerlegt in $\mathbf{D}^{A_2}(\mathcal{D}_6)$ (1-D) und $\mathbf{D}^{E_1}(\mathcal{D}_6)$ (2-D).

- Charaktertafel (inkl. totalsymm. Darstellung A_1 , die jede Gruppe enthält):

| \mathcal{D}_6 | E | $2C_6$ | $2C_6^2$ | C_6^3 | $3C_2$ | $3C_2'$ |
|-----------------|-----|--------|----------|---------|--------|---------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| E_1 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 |

- $\mathbf{D}^{E_1}(\mathcal{D}_6)$ ist Irrep: $1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 1^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 1 \cdot (-2)^2 = 12$

Charaktertafel: Herleitung für die Gruppe \mathcal{D}_6

- 3 von 6 Irreps von \mathcal{D}_6 sind somit gefunden. Die **restlichen 3 Irreps** müssen die Dimensionen **1, 1 und 2** haben ($1^2 + 1^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 2^2 = 12$)
- Für die beiden zu findenden 1-D Irreps $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{D}_6)$ gilt:

| \mathcal{D}_6 | E | $2C_6$ | $2C_6^2$ | C_6^3 | $3C_2$ | $3C_2'$ |
|---|----------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{D}_6) = \chi^\alpha(\mathcal{D}_6)$ | 1 | a | a^2 | a^3 | b | ab |

Anwendung des GOTs $\sum_k n_k \chi^\alpha(G_k)^* \chi^\beta(G_k) = g \delta_{\alpha\beta}$ auf A_1/A_2 und $\chi^\alpha(\mathcal{D}_6)$:

$$1 + 2a + 2a^2 + a^3 + 3b + 3ab = 0,$$

$$1 + 2a + 2a^2 + a^3 - 3b - 3ab = 0.$$

$\Rightarrow a = -1, b = \pm 1 \Rightarrow$ 1-D Irreps B_1, B_2

Charaktertafel: Herleitung für die Gruppe \mathcal{D}_6

- Um die restliche 2-D Irrep von \mathcal{D}_6 zu finden, untersuchen wir das Transformationsverhalten des Funktionenpaars $\{x^2 - y^2 \propto d_{x^2-y^2}, -2xy \propto d_{xy}\}$.
 $([x^2 - y^2 \quad -2xy])$ bildet eine Standardbasis für die 2-D Irrep von $\mathcal{D}_3 \subset \mathcal{D}_6$.

$$\mathbf{D}^{E_1}(C_6) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}^{E_1}(C_6^{-1}) = \mathbf{D}^{E_1}(C_6)^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_6(X^2 - Y^2) &= (\hat{C}_6 X)^2 - (\hat{C}_6 Y)^2 = X^2([x, y] \mathbf{D}^{E_1}(C_6^{-1})) - Y^2([x, y] \mathbf{D}^{E_1}(C_6^{-1})) \\ &= \left(\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y\right)^2 = -\frac{1}{2}(x^2 - y^2) + \frac{\sqrt{3}}{2}(-2xy) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_6(-2XY) &= -2(\hat{C}_6 X)(\hat{C}_6 Y) = -2X([x, y] \mathbf{D}^{E_1}(C_6^{-1}))Y([x, y] \mathbf{D}^{E_1}(C_6^{-1})) \\ &= -2\left(\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y\right) = -\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2) - \frac{1}{2}(-2xy) \end{aligned}$$

$$\hat{C}_6[X^2 - Y^2 \quad -2XY] = [x^2 - y^2 \quad -2xy] \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

$$\Rightarrow \mathbf{D}^{E_2}(C_6) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Charaktertafel: Herleitung für die Gruppe \mathcal{D}_6

- und für den zweiten Erzeuger C_2 :

$$\mathbf{D}^{E_1}(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \mathbf{D}^{E_1}(C_2^{-1})$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_2(X^2 - Y^2) &= (\hat{C}_2X)^2 - (\hat{C}_2Y)^2 = X^2([x, y]\mathbf{D}^{E_1}(C_2^{-1})) - Y^2([x, y]\mathbf{D}^{E_1}(C_2^{-1})) \\ &= (1x + 0y)^2 - (0x + (-1)y)^2 = 1(x^2 - y^2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_2(-2XY) &= -2(\hat{C}_2X)(\hat{C}_2Y) = -2X([x, y]\mathbf{D}^{E_1}(C_2^{-1}))Y([x, y]\mathbf{D}^{E_1}(C_2^{-1})) \\ &= -2(1x + 0y)((0x + (-1)y) = -1(-2xy) \end{aligned}$$

$$\hat{C}_2[X^2 - Y^2 \quad -2XY] = [x^2 - y^2 \quad -2xy] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\Rightarrow \mathbf{D}^{E_2}(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

- Aus den Erzeugern $\mathbf{D}^{E_2}(C_6)$ und $\mathbf{D}^{E_2}(C_2)$ werden wieder die Matrixdarstellungen der restlichen Elemente von \mathcal{D}_6 über Matrixmultiplikation erhalten.

Charaktertafel: Herleitung für die Gruppe \mathcal{D}_6

Matrixtafel der Irreps der Gruppe \mathcal{D}_6 :

| \mathcal{D}_6 | | E | $2C_6$ | $2C_6^2$ | C_6^3 | $3C_2$ | $3C_2'$ |
|-----------------|--|-----|-----------------------|-----------------------|---------|--------|----------------------|
| A_1 | s, d_{z^2} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | p_z | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_1 | | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B_2 | | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| $(E_1)_{11}$ | (p_x, p_y) | 1 | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | -1 | 1 | $\frac{1}{2}$ |
| $(E_1)_{21}$ | | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | 0 | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $(E_1)_{12}$ | | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | 0 | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $(E_1)_{22}$ | | 1 | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | -1 | -1 | $-\frac{1}{2}$ |
| $(E_2)_{11}$ | $(d_{x^2-y^2}, -d_{xy}), (d_{xz}, d_{yz})$ | 1 | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 1 | 1 | $-\frac{1}{2}$ |
| $(E_2)_{21}$ | | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | 0 | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $(E_2)_{12}$ | | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | 0 | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $(E_2)_{22}$ | | 1 | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 1 | -1 | $\frac{1}{2}$ |

- Üblicherweise werden *Kugelflächenfunktionen* (zentriert am Koordinatenursprung), die für die entsprechende Irrep eine Standardbasis bilden, in Gruppentafeln mitaufgelistet

Charaktertafel der Gruppe \mathcal{D}_6

| \mathcal{D}_6 | | E | $2C_6$ | $2C_6^2$ | C_6^3 | $3C_2$ | $3C_2'$ |
|-----------------|--------------------------------|-----|--------|----------|---------|--------|---------|
| A_1 | s, d_{z^2} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | p_z | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_1 | | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B_2 | | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| E_1 | $(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz})$ | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 |
| E_2 | $(d_{x^2-y^2}, -d_{xy})$ | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 |

Basisfunktionen für Irreps:

- Wie wir gesehen haben, können Matrix- und Charaktertafeln von Punktgruppen durch untersuchen des Transformationsverhalten von Funktionen (typischerweise *Kugelflächenfunktionen*) hergeleitet werden.
- Umgekehrt können Charaktertafeln Basisfunktionen für Irreps unmittelbar entnommen werden.
- Für Gruppen höherer Ordnung sind für einige Irreps u.U. *Kugelflächenfunktionen höherer Ordnung* notwendig, um eine Standardbasis für diese Irreps zu bilden..

Notation für Irreps (Konvention von Mulliken)

1. A und B bezeichnen nicht entartete,
 E 2-fach entartete,
 T 3-fach entartete Irreps.
2. A und B sind *symmetrisch* bzw. *antisymmetrisch* bezüglich Drehung um Hauptachse.
3. Striche bezeichnen das Verhalten bezüglich einer Spiegelebene:
Strich: *symmetrisch*,
Doppelstrich: *antisymmetrisch*
4. Symmetrie bezüglich inversion wird mit
Subscript g (gerade) und
 u (ungerade) angezeigt.
5. Subscript-Zahlen zählen Irreps, die gemäss Regeln 1–4 übereinstimmen.

Separierbare Entartung (in zyklischen Gruppen), Bsp.: \mathcal{C}_6

- Aus der Matrixtafel für \mathcal{D}_6 kann leicht die Matrixtafel für die Abel'sche Untergruppe \mathcal{C}_6 erzeugt werden.

Beachte: *Jedes Element von \mathcal{C}_6 bildet eine eigene Klasse*, da \mathcal{C}_6 Abel'sch.

| \mathcal{C}_6 | | E | C_6 | C_6^2 | C_6^3 | C_6^4 | C_6^5 |
|-----------------|--------------------------------|-----|-----------------------|-----------------------|---------|-----------------------|-----------------------|
| A | s, p_z, d_{z^2} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| B | | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| $(E_1)_{11}$ | $(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz})$ | 1 | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | -1 | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| $(E_1)_{21}$ | | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $(E_1)_{12}$ | | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $(E_1)_{22}$ | | 1 | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | -1 | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| $(E_2)_{11}$ | $(d_{x^2-y^2}, -d_{xy})$ | 1 | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 1 | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ |
| $(E_2)_{21}$ | | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | 0 | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $(E_2)_{12}$ | | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ | 0 | $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ | $\frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $(E_2)_{22}$ | | 1 | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 1 | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ |

- Die entarteten Irreps E_1 und E_2 müssen reduzierbar sein, da ansonsten,

$$N_\alpha \neq N_k, \text{ und } \sum_\alpha n_\alpha^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 2^2 = 10 \neq 6 = g.$$

Separierbare Entartung (in zyklischen Gruppen), Bsp.: \mathcal{C}_6

- Durch *Ähnlichkeitstransformation* $\mathbf{X}^{-1} \mathbf{D}^{E_i}(\mathcal{C}_6) \mathbf{X}$ mit der unitären, aber komplexen Transformationsmatrix

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ i\frac{1}{\sqrt{2}} & -i\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

können $\mathbf{D}^{E_1}(\mathcal{C}_6)$ und $\mathbf{D}^{E_2}(\mathcal{C}_6)$ auf 1-D Irreps reduziert werden. z.B.:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^{-1} \mathbf{D}^{E_1}(C_6^5) \mathbf{X} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -i\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & i\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ i\frac{1}{\sqrt{2}} & -i\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{2\pi i}{6}\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(-\frac{2\pi i}{6}\right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon^* \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- Alle Matrixdarstellungen $\mathbf{D}^{E_1}(G), \mathbf{D}^{E_2}(G), \forall G \in \mathcal{C}_6$ lassen sich durch Ähnlichkeitstransformation mit \mathbf{X} auf diese Art reduzieren.

Separierbare Entartung (in zyklischen Gruppen), Bsp.: \mathcal{C}_6

- Für die Gruppe \mathcal{C}_6 ergibt sich so die folgende Matrix- oder Charaktertafel:

| \mathcal{C}_6 | $\epsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{6}\right)$ | E | C_6 | C_6^2 | C_6^3 | C_6^4 | C_6^5 | |
|-----------------|--|-----|---------------|---------------|---------|---------------|--------------|---|
| A | s, p_z, d_{z^2} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| B | | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| E_1 | $(p_x, p_y), (d_{xz}, d_{yz})$ | { 1 | ϵ | $-\epsilon^*$ | -1 | $-\epsilon$ | ϵ^* | } |
| | | { 1 | ϵ^* | $-\epsilon$ | -1 | $-\epsilon^*$ | ϵ | |
| E_2 | $(d_{x^2-y^2}, -d_{xy})$ | { 1 | $-\epsilon^*$ | $-\epsilon$ | 1 | $-\epsilon^*$ | ϵ | } |
| | | { 1 | $-\epsilon$ | $-\epsilon^*$ | 1 | $-\epsilon$ | ϵ^* | |

⇒ Komplexe Irreps und komplexe Basisfunktionen

- Zu E_1, E_2 gehörige Energieeigenwerte sind entartet (falls kein äusseres Magnetfeld angelegt wird).
- Oft werden die 2-D, *reellen, reduziblen* Darstellungen und reelle Basisfunktionen verwendet.
- Eine allgemeine Methode zur Berechnung der Matrixdarstellungen von \mathcal{C}_n Gruppen findet sich z.B. in Cotton ...

Isomorphismen

- Die Anzahl verschiedener Gruppenstrukturen (mit unterschiedlicher Multiplikationstabelle) einer gegebenen Ordnung ist *begrenzt* (wie wir gesehen haben), es existieren z.B. *nur zwei verschiedene Gruppenstrukturen der Ordnung 6*:
 1. Die zyklische Gruppe
 2. Die symmetrische Gruppe \mathcal{S}_3

⇒ Viele Punktgruppen sind isomorph, z.B.:

$$\begin{array}{lcl} \mathcal{D}_{nd} & \sim & \mathcal{D}_{2n} \quad (\text{nur für gerades } n) \\ \mathcal{S}_{2n} & \sim & \mathcal{C}_{2n} \\ \mathcal{C}_{nv} & \sim & \mathcal{D}_n \\ \mathcal{I}_d & \sim & \mathcal{O} \end{array}$$

- Für isomorphe Gruppen können dieselben Matrix- oder Charaktertafeln verwendet werden.

Direkte Produktgruppen

- Falls die Gruppe \mathcal{G} zwei Untergruppen $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ enthält, für die gilt:
 1. $\mathcal{H}_1 \cap \mathcal{H}_2 = \{E\}$
(\mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 haben nur die Identität gemeinsam)
 2. $[H_1, H_2] = 0, \forall H_1 \in \mathcal{H}_1, \forall H_2 \in \mathcal{H}_2$
(alle Elemente in $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ kommutieren)
 3. $G = H_1 H_2, \forall G \in \mathcal{G}, \forall H_1 \in \mathcal{H}_1, \forall H_2 \in \mathcal{H}_2$
(alle $G \in \mathcal{G}$ sind als Produkt $H_1 H_2$ ausdrückbar, mit $H_1 \in \mathcal{H}_1, H_2 \in \mathcal{H}_2$)

$\Rightarrow \mathcal{G}$ ist die direkte Produktgruppe von \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 : $\mathcal{G} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{nh} &= \mathcal{C}_n \otimes \mathcal{C}_i && \text{(nur für gerades } n) \\ \mathcal{C}_{nh} &= \mathcal{C}_n \otimes \mathcal{C}_s && \text{(nur für ungerades } n) \\ \mathcal{D}_{nh} &= \mathcal{D}_n \otimes \mathcal{C}_i && \text{(nur für gerades } n) \\ \mathcal{D}_{nh} &= \mathcal{C}_n \otimes \mathcal{C}_s && \text{(nur für ungerades } n) \\ \mathcal{D}_{nd} &= \mathcal{D}_n \otimes \mathcal{C}_i && \text{(nur für ungerades } n) \\ \mathcal{O}_h &= \mathcal{O} \otimes \mathcal{C}_i \end{aligned}$$

Direkte Produktgruppen, Matrixdarstellungen

- Für die Matrixdarstellung der direkten Produktgruppe gilt:

$$\mathbf{D}^{\kappa}(\mathcal{G}) = \mathbf{D}^{\alpha}(\mathcal{H}_1) \otimes \mathbf{D}^{\beta}(\mathcal{H}_2), \quad \forall \alpha, \beta, \quad \text{wobei}$$

$$\mathbf{D}^{\alpha}(H_1) \otimes \mathbf{D}^{\beta}(H_2) = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{11}^{\alpha}(H_1)\mathbf{D}^{\beta}(H_2) & \mathbf{D}_{12}^{\alpha}(H_1) & \cdots & \mathbf{D}_{1m}^{\alpha}(H_1)\mathbf{D}^{\beta}(H_2) \\ \mathbf{D}_{21}^{\alpha}(H_1)\mathbf{D}^{\beta}(H_2) & \mathbf{D}_{22}^{\alpha}(H_1) & \cdots & \mathbf{D}_{2m}^{\alpha}(H_1)\mathbf{D}^{\beta}(H_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{D}_{m1}^{\alpha}(H_1)\mathbf{D}^{\beta}(H_2) & \mathbf{D}_{m2}^{\alpha}(H_1) & \cdots & \mathbf{D}_{mm}^{\alpha}(H_1)\mathbf{D}^{\beta}(H_2) \end{pmatrix}$$

- Daraus ist sofort ersichtlich, dass für die Charakter der direkten Produktgruppe gilt:

$$\chi^{\kappa}(G) = \chi^{\alpha}(H_1)\chi^{\beta}(H_2), \quad (G = H_1H_2)$$

- Matrix- und Charaktertafeln von direkten Produktgruppen sind somit leicht zu erstellen.

Projektionsoperatoren für direkte Produktgruppen

- Für einen Projektionsoperator der direkten Produktgruppe $\mathcal{G} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ gilt (hier gezeigt für Projektionsoperatoren mit Charaktern):

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^\kappa(\mathcal{G}) &= \frac{n_\kappa}{g} \sum_G \chi^\kappa(G)^* G = \frac{n_\alpha n_\beta}{h_1 h_2} \sum_{H_1} \sum_{H_2} \chi^\alpha(H_1) \chi^\beta(H_2) H_1 H_2 \\ &= \left(\frac{n_\alpha}{h_1} \sum_{H_1} \chi^\alpha(H_1) H_1 \right) \left(\frac{n_\beta}{h_2} \sum_{H_2} \chi^\beta(H_2) H_2 \right) = \mathcal{P}^\alpha(\mathcal{H}_1) \mathcal{P}^\beta(\mathcal{H}_2). \end{aligned}$$

- $\mathcal{P}^\alpha(\mathcal{H}_1)$ u. $\mathcal{P}^\beta(\mathcal{H}_2)$ kommutieren, da $[H_1, H_2] = 0, \forall H_1 \in \mathcal{H}_1, \forall H_2 \in \mathcal{H}_2$.
 - Eine Funktion transformiert irreduzibel in \mathcal{G} , falls sie *simultan* irreduzibel in \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 transformiert.
- ⇒ Funktionen können somit *separat* in \mathcal{H}_1 und \mathcal{H}_2 symmetrisiert werden, z.B. *zuerst* in \mathcal{H}_1 und *danach* in \mathcal{H}_2 .

Reduktion und Subduktion einer Darstellung

- Die *Reduktion einer Darstellung* $\mathbf{D}(\mathcal{G})$ ist die Zerlegung von $\mathbf{D}(\mathcal{G})$ in eine *direkte Summe* von Irreps $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G})$ der Gruppe \mathcal{G} .

$$\mathbf{D}(\mathcal{G}) = \bigoplus c_\alpha \mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}), \quad \text{wobei } c_\alpha = \frac{1}{g} \sum_k^{N_k} n_k \chi^\alpha(G_k)^* \chi(G_k)$$

- Die *Subduktion einer Darstellung* $\mathbf{D}(\mathcal{G})$ ist die Zerlegung von $\mathbf{D}(\mathcal{G})$ in eine *direkte Summe* von Irreps $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{H})$ der Untergruppe $\mathcal{H} \subset \mathcal{G}$.

- Im allgemeinen ist eine *irreduzible Darstellung* $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G})$ eine *reduzible Darstellung* in der Untergruppe $\mathcal{H} \subset \mathcal{G}$.

$$\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G}) = \bigoplus c_{\alpha'} \mathbf{D}^{\alpha'}(\mathcal{H}), \quad \text{wobei } c_{\alpha'} = \frac{1}{h} \sum_k^{N'_k} n'_k \chi^{\alpha'}(H_k)^* \chi^\alpha(H_k)$$

- Obige Beziehung wird als “branching rule” für die Symmetrierniedrigung $\mathcal{G} \rightarrow \mathcal{H}$ bezeichnet.

Subduktion einer Darstellung

- Gegeben sei ein Hamiltonoperator \hat{H}_0 , invariant unter $G \in \mathcal{G}$.
 - Es wirkt nun eine Störung $\lambda \hat{V}$ auf das System ein, wobei \hat{V} nur invariant ist bezüglich der Untergruppe $H \in \mathcal{H} \subset \mathcal{G}$.
- ⇒ Die Eigenzustände des gestörten Systems $\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ müssen dann unter der Untergruppe \mathcal{H} klassifiziert werden.
- $\Psi_k^{(0)}$, $E_k^{(0)}$ seien Eigenzustand und zugehöriger Energieeigenwert im ungestörten System. $\Psi_k^{(0)}$ sei eine Standardbasis der (entarteten) Irrep $\mathbf{D}^\alpha(\mathcal{G})$, aber *reduzibel* unter \mathcal{H} .
- ⇒ Die Störung $\lambda \hat{V}$ hebt die Entartung von $\Psi_k^{(0)}$ ganz oder teilweise auf, $E_k^{(0)}$ spaltet in mehrere Energieeigenwerte $E_{k,i}$ auf.
- Die “branching rules” ermöglichen Voraussagen, wie die Eigenzustände und Energieeigenwerte bei Einschalten der Störung ($\lambda = 0 \rightarrow \lambda = 1$) aufspalten.

Subduktion einer Darstellung, Beispiel $\mathcal{O} \Rightarrow \mathcal{D}_4$

Tetragonale Störung wirkt auf oktaedrischen Komplex:

Charaktertafeln:

| \mathcal{O} | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C'_2$ | $6C_4$ | \mathcal{D}_4 | E | $2C_4$ | C_4^2 | $2C_2$ | $2C'_2$ |
|---------------|-----|--------|--------|---------|--------|-----------------|-----|--------|---------|--------|---------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| T_1 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| T_2 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 |

Irreps von \mathcal{O} als Darstellungen von \mathcal{D}_4

| \mathcal{D}_4 | E | $2C_4$ | C_4^2 | $2C_2$ | $2C'_2$ |
|-----------------|-----|--------|---------|--------|---------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| E | 2 | 0 | 2 | 2 | 0 |
| T_1 | 3 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| T_2 | 3 | -1 | -1 | -1 | 1 |

Ausreduzieren mit $c_{\alpha'} = \frac{1}{h} \sum_k^{N'_k} n'_k \chi^{\alpha'}(H_k)^* \chi^{\alpha}(H_k)$

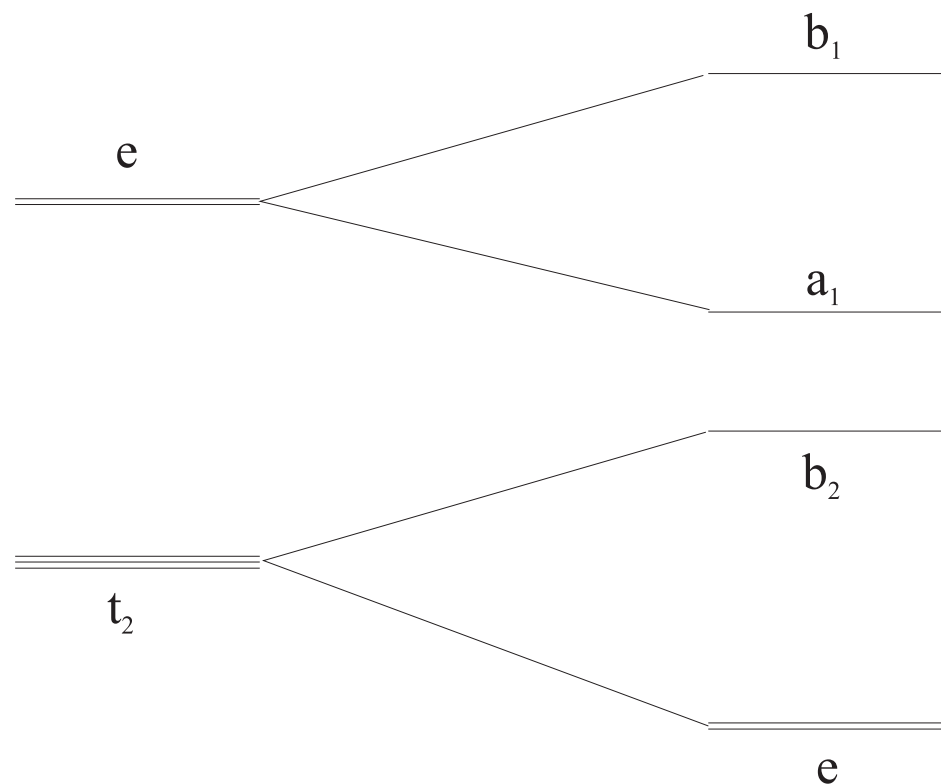
$$A_1 \rightarrow A_1, A_2 \rightarrow B_1, E \rightarrow A_1 \oplus B_1, T_1 \rightarrow A_2 \oplus E, T_2 \rightarrow B_2 \oplus E$$

Subduktion einer Darstellung, Beispiel $\mathcal{O} \Rightarrow \mathcal{D}_4$

- Aufspalten der d -Orbital Energieniveaus eines oktaedrischen Komplexes unter Einwirken einer tetragonalen Störung:

$$T_2 \rightarrow B_2 \oplus E$$

$$E \rightarrow A_1 \oplus B_1$$



- Auch qualitative Aussagen über die energetische Reihenfolge der Energieniveaus sind möglich, wenn man die Symmetrieadaptierten MOs (Standardbasisfunktionen der Irreps) kennt (Projektionsoperatoren).