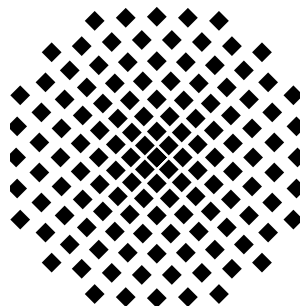


Gruppentheorie und Symmetrie in der Chemie

Martin Schütz

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



Stuttgart, 23. Mai 2002

‘Stabilizers’ von Atomen

- Ein Operator $G \in \mathcal{G}$ transformiert im allgemeinen ein Atom A eines Moleküls in *symmetrieequivalentes* Atom (Bild) $G(A)$. Einige Operatoren $U \in \mathcal{G}$ hingegen lassen Atom A unverändert, d.h.

$$U(A) = A, \quad \forall U.$$

- Die Menge dieser Operatoren U bildet die *Untegruppe* $\mathcal{U} \subset \mathcal{G}$. \mathcal{U} wird als ‘*Stabilizer*’ von Atom A in der Gruppe \mathcal{G} bezeichnet.
- Alle symmetrieequivalenten Bilder von A können durch *Zerlegung von \mathcal{G} in linke Cosets $G\mathcal{U}$ (Nebenklassen)* aufgefunden werden. *Alle Elemente des gleichen Cosets erzeugen das gleiche Bild.*
- Die Anzahl solcher Cosets ist g/u , wobei u die Ordnung des ‘Stabilizers’ \mathcal{U} ist. g/u wird als *Index des ‘Stabilizers’* bezeichnet und ist *ganzzahlig*.

'Stabilizers', Beispiel CH₄

- Punktgruppe ist \mathcal{T}_d (Ordnung 24)
- Stabilizer vom C-Atom ist die ganze Gruppe \mathcal{T}_d

⇒ Index des Stabilizers von C ist somit $24/24=1$
(nur ein symmetrie-äquivalentes Atom)

- Stabilizer eines H-Atoms ist die Untergruppe \mathcal{C}_{3v} (Ordnung 6)
(bestehend aus der C_3 Achse durch H und der drei Spiegelebenen σ_v , die sich in C_3 schneiden)

⇒ Index des Stabilizers von H ist somit $24/6=4$
(vier symmetrie-äquivalente H-Atome)

'Stabilizers', Beispiel H₂O

- Punktgruppe ist \mathcal{C}_{2v} (Ordnung 4)

- Stabilizer vom O-Atom ist die ganze Gruppe \mathcal{C}_{2v}

⇒ Index des Stabilizers von O ist $4/4=1$ (1 symmetrie-äquivalentes Atom)

- Stabilizer eines H-Atoms ist die Untergruppe \mathcal{C}_s ($\sigma_v(xz)$, Ordnung 2)

⇒ Index des Stabilizers von H ist $4/2=2$ (2 symmetrie-äquivalente H-Atome)

- Linke Coset-Zerlegung:

$$E\mathcal{C}_s = E\{E, \sigma_v(xz)\} = \{E, \sigma_v(xz)\}$$

$$C_2\mathcal{C}_s = C_2\{E, \sigma_v(xz)\} = \{C_2, \sigma_v(yz)\}$$

$$\sigma_v(xz)\mathcal{C}_s = \sigma_v(xz)\{E, \sigma_v(xz)\} = \{\sigma_v(xz), E\}$$

$$\sigma_v(yz)\mathcal{C}_s = \sigma_v(yz)\{E, \sigma_v(xz)\} = \{\sigma_v(yz), C_2\}$$

⇒ 2 verschiedene linke Cosets, C_2 oder $\sigma_v(yz)$ erzeugen H_2 aus H_1 .

Atomorbitale

- Atomorbitale können als *Linearkombination* von Funktionen

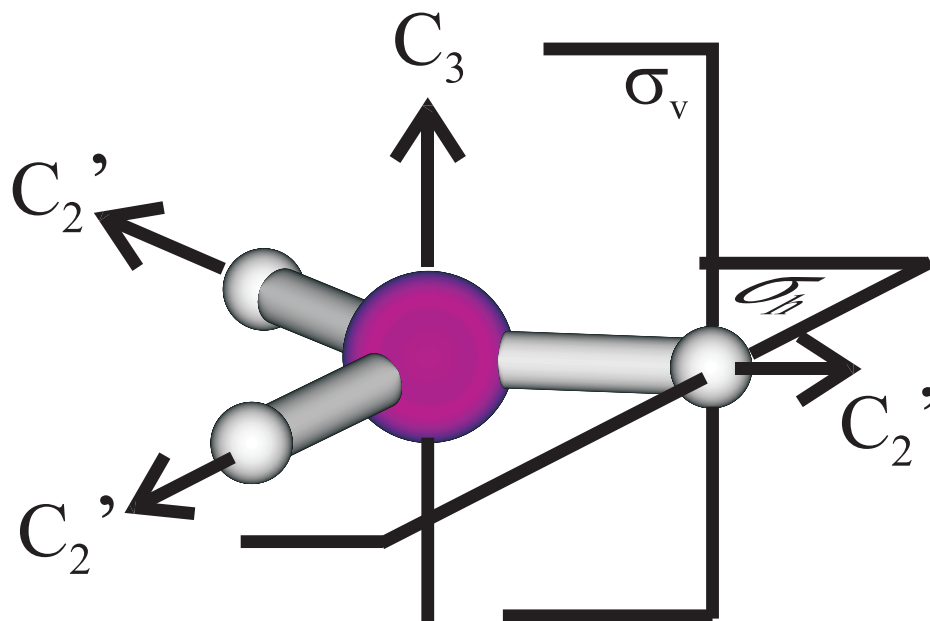
$$f_A(\vec{r}) = R_A(r)Y_{lm,A}(\theta, \phi)$$

geschrieben werden.

- Der *Radialteil* $R_A(r)$ hat Kugelsymmetrie mit Zentrum A .
Der *Winkelanteil* $Y_{lm,A}(\theta, \phi)$ ist eine Kugelflächenfunktion mit Zentrum A .
- Die Transformation von $f_A(\vec{r})$ unter einer Symmetrieoperation $G \in \mathcal{G}$ ist zerlegbar in
 1. Transformation des Atoms A unter G (trivial)
 2. Transformation von $Y_{lm,A}(\theta, \phi)$ (zentriert am Ursprung) unter G .
- Für die Bestimmung von Charaktern (reduzierbarer) Darstellungen:
Fall G *nicht* zum Stabilizer von A gehört, erzeugt G aus $f_A(\vec{r})$ eine Funktion $f_{A'}(\vec{r})$ die *an einem anderen Atom* A' zentriert ist. Die Matrixdarstellung $\mathbf{D}(G)$ hat somit für Funktionen $f_A(\vec{r})$ Nullen auf der Diagonalen (tragen nicht zum Charakter bei).

Von AOs zu symmetrieadaptierten AOs, Beispiel BF_3

Planar symmetrisch (\mathcal{D}_{3h})



- Stabilizer von B ist \mathcal{D}_{3h} (Index 1), Stabilizer von F ist \mathcal{C}_{2v} (Index $12/4=3$).
 - **Ausnutzen von $\mathcal{D}_{3h} = \mathcal{C}_{3v} \otimes \mathcal{C}_s$:**
(es ist einfacher, die Gruppe \mathcal{C}_{3v} zu verwenden, und die Symmetrie bezüglich σ_h nachträglich zu bestimmen...)
- ⇒ Stabilizer von B ist \mathcal{C}_{3v} (Index 1), Stabilizer von F ist \mathcal{C}_s (Index $6/2=3$).

Von AOs zu symmetrieadaptierten AOs, Beispiel BF_3

Unter Ausnutzung von $\mathcal{D}_{3h} = \mathcal{C}_{3v} \otimes \mathcal{C}_s$:

\mathcal{C}_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			\mathcal{D}_{3h}
A_1	1	1	1			
A_2	1	1	-1			
E	2	-1	0			
$\kappa([s[F]])$	3	0	1	$\Rightarrow a_1 \oplus e$	\Rightarrow	$a'_1 \oplus e'$
$\kappa(p_x[F], p_y[F])$	6	0	0	$\Rightarrow a_1 \oplus a_2 \oplus 2e$	\Rightarrow	$a'_1 \oplus a'_2 \oplus 2e'$
$\kappa(p_z[F])$	3	0	1	$\Rightarrow a_1 \oplus e$	\Rightarrow	$a''_2 \oplus e''$
$\kappa([s[B]])$	1	1	1	$\Rightarrow a_1$	\Rightarrow	a'_1
$\kappa(p_x[B], p_y[B])$	2	-1	0	$\Rightarrow e$	\Rightarrow	e'
$\kappa(p_z[B])$	1	1	1	$\Rightarrow a_1$	\Rightarrow	a''_2

\Rightarrow Symmetrieadaptierte AOs, die die Valenz-MOs des BF_3 Moleküls aufspannen:

$$3a'_1 \oplus a'_2 \oplus 4e' \oplus 2a''_2 \oplus e''$$

Projektion der symmetrieadaptierten AOs, Beispiel BF_3

Alternative (komplizierter): direkt in \mathcal{D}_{3h} ausreduzieren:

\mathcal{D}_{3h}	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2$	$3\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	
A'_2	1	1	1	1	-1	-1	
E'	2	2	-1	-1	0	0	
A''_1	1	-1	1	-1	1	-1	
A''_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E''	2	-2	-1	1	0	0	
$\kappa([s[F]])$	3	3	0	0	1	1	$\Rightarrow a'_1 \oplus e'$
$\kappa(p_x[F], p_y[F])$	6	6	0	0	0	0	$\Rightarrow a'_1 \oplus a'_2 \oplus 2e'$
$\kappa(p_z[F])$	3	-3	0	0	-1	1	$\Rightarrow a''_2 \oplus e''$
$\kappa([s[B]])$	1	1	1	1	1	1	$\Rightarrow a'_1$
$\kappa(p_x[B], p_y[B])$	2	2	-1	-1	0	0	$\Rightarrow e'$
$\kappa(p_z[B])$	1	-1	1	-1	-1	1	$\Rightarrow a''_2$

\Rightarrow Symmetrieadaptierte AOs, die die Valenz-MOs von BF_3 aufspannen:

$$3a'_1 \oplus a'_2 \oplus 4e' \oplus 2a''_2 \oplus e''$$

Von AOs zu symmetrieadaptierten AOs, Beispiel BF₃

Matrixtafel der Gruppe \mathcal{C}_{3v} :

\mathcal{C}_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v^a	σ_v^b	σ_v^c
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
$(E)_{11}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$(E)_{21}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
$(E)_{12}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$
$(E)_{22}$	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

- **Beispiel:** Projektion der symmetrieadaptierten AOs aus s -Orbitalen des Fluors $\{s_a, s_b, s_c\}$ unter \mathcal{C}_{3v} :

$$\mathcal{P}_{ii}^\alpha = \frac{n_\alpha}{g} \sum_G \mathbf{D}_{ii}^\alpha(G)^* G, \quad \mathcal{P}_{ji}^\alpha = \frac{n_\alpha}{g} \sum_G \mathbf{D}_{ji}^\alpha(G)^* G$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}^{A_1} = \frac{1}{6} [E + C_3 + C_3^2 + \sigma_v^a + \sigma_v^b + \sigma_v^c]$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}_{11}^E = \frac{2}{6} [E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2 + \sigma_v^a - \frac{1}{2}\sigma_v^b - \frac{1}{2}\sigma_v^c]$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}_{21}^E = \frac{2}{6} [\frac{\sqrt{3}}{2}C_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}C_3^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}\sigma_v^b + \frac{\sqrt{3}}{2}\sigma_v^c]$$

Von AOs zu symmetrieadaptierten AOs, Beispiel BF₃

- Anwendung der Projektionsoperatoren \mathcal{P}^{A_1} und \mathcal{P}_{11}^E auf s_a ergibt:

$$\begin{aligned}\mathcal{P}^{A_1} s_a &= \frac{1}{6} [E + C_3 + C_3^2 + \sigma_v^a + \sigma_v^b + \sigma_v^c] s_a \\ &= \frac{1}{6} [s_a + s_b + s_c + s_a + s_c + s_b] = \frac{1}{3} [s_a + s_b + s_c].\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{11}^E s_a &= \frac{2}{6} [E - \frac{1}{2}C_3 - \frac{1}{2}C_3^2 + \sigma_v^a - \frac{1}{2}\sigma_v^b - \frac{1}{2}\sigma_v^c] s_a \\ &= \frac{2}{6} [s_a - \frac{1}{2}s_b - \frac{1}{2}s_c + s_a - \frac{1}{2}s_c - \frac{1}{2}s_b] = \frac{1}{3} [2s_a - s_b - s_c].\end{aligned}$$

- Um die Partnerfunktion zur Symmetriespezies $(e, 1)$ zu finden, kann der Shiftoperator \mathcal{P}_{21}^E auf $\mathcal{P}_{11}^E s_a$ angewendet werden:

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{21}^E \frac{1}{3} [2s_a - s_b - s_c] &= \frac{2}{6} \left[\frac{\sqrt{(3)}}{2} C_3 - \frac{\sqrt{(3)}}{2} C_3^2 - \frac{\sqrt{(3)}}{2} \sigma_v^b + \frac{\sqrt{(3)}}{2} \sigma_v^c \right] \frac{1}{3} [2s_a - s_b - s_c] \\ &= \frac{\sqrt{(3)}}{18} [2(s_b - s_c - s_c + s_b) - (s_c - s_a - s_b + s_a) \\ &\quad - (s_a - s_b - s_a + s_c)] = \frac{\sqrt{(3)}}{18} [6s_b - 6s_c] = \frac{\sqrt{(3)}}{3} [s_b - s_c].\end{aligned}$$

Von AOs zu symmetrieadaptierten AOs, Beispiel BF₃

- Die beiden so erzeugten Basisfunktionen der Irrep E sind automatisch *orthogonal* zueinander:

$$\begin{aligned} & (2s_a - s_b - s_c | s_b - s_c) \\ &= 2(s_a | s_b) - 2(s_a | s_c) - (s_b | s_b) + (s_b | s_c) - (s_c | s_b) + (s_c | s_c) = 0 \end{aligned}$$

Von AOs zu symmetrieadaptierten AOs, Beispiel BF₃

Projektion mit Charaktern:

- Alternativ kann auch der Charakterprojektor für Irrep E verwendet werden:

$$\mathcal{P}^E s_a = \frac{2}{6}[2E - C_3 - C_3^2]s_a = \frac{1}{3}[2s_a - s_b - s_c].$$

- Um eine zweite Basisfunktion zu Irrep E zu finden, muss der Charakterprojektor auf ein zweites AO angewendet werden:

$$\mathcal{P}^E s_b = \frac{2}{6}[2E - C_3 - C_3^2]s_b = \frac{1}{3}[2s_b - s_c - s_a].$$

⇒ Die beiden so erzeugten Basisfunktionen der Irrep E sind *nicht* orthogonal zueinander. Eine nachträgliche Orthogonalisierung der zweiten Charakterprojektion zur Ersten ist deshalb notwendig.