

## 124. Molekel-Eigenfunktionen bestimmter Symmetrie: Linearkombinationen von P-Funktionen.

### Teil I: Problemstellung, Definitionen und Methode

von E. Heilbronner und Hs. H. Günthard.

(25. III. 54.)

#### a) Problemstellung.

Gegeben sei eine Molekel, für welche die Punktsymmetrie der  $n$  Gleichgewichtslagen ihrer  $n$  Atomkerne mit der abstrakten Gruppe  $\mathcal{G}$  holodrisch isomorph sei. Jedem Atom sei ein Quartett  $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$  von orthonormalen AO's zugeordnet: eine S-Funktion und drei zum gleichen Eigenwert gehörige P-Funktionen<sup>1)</sup>. Wir denken uns diese gesamtthaft  $4n$  Funktionen  $\chi_r$  durchlaufend numeriert und zu einem Kolonnenvektor  $(\chi_r)$  zusammengefasst:

$$\overbrace{(\chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots \chi_{4n})} = (\chi_r). \quad (1)$$

Dabei sollen die vier ersten Funktionen ( $r = 1, 2, 3, 4$ ) zum Atom 1, die zweiten vier Funktionen ( $r = 5, 6, 7, 8$ ) zum Atom 2 usw. gehören.

Man suche nun eine solche Matrix  $\mathbf{W}$ , die durch linksseitige Multiplikation mit dem Zeilenvektor  $(\tilde{\chi}_r)$  die richtigen Linearkombinationen nullter Näherung in Form neuer Zeilenvektoren  $(\tilde{\varphi}_i)$  liefert:

$$(\tilde{\varphi}_i) = (\tilde{\chi}_r) \mathbf{W}. \quad (2)$$

In der vorliegenden Arbeit soll die Matrix  $\mathbf{W}$  für beliebige, den Organiker interessierende Punktsymmetrie-Gruppen abgeleitet werden.

Wir wollen dabei so vorgehen, dass wir in diesem Teil I die Voraussetzungen zur Lösung des gestellten Problems diskutieren und in einem Anhang die zu verwendenden Definitionen festlegen. Ausserdem soll die allgemeine Theorie der Lösungsmethode angegeben werden.

In einem in Vorbereitung befindlichen zweiten Teil wird diese Methode am Beispiel der Symmetriegruppen  $C_{3v}$  und  $D_3$  demonstriert, und in einem dritten Teil sollen schliesslich in tabellarischer Übersicht die zur praktischen Anwendung der Methode notwendigen Matrizen und Formeln zusammengestellt werden.

<sup>1)</sup> Diese Einschränkung kann ohne Verlust an Allgemeinheit gemacht werden. Eine Verallgemeinerung auf beliebig viele jedem einzelnen Atom zugeordnete S-, P-, D- usw. Funktionen führt zu keinen wesentlich neuen Aspekten, und alle Formeln und Matrizen (mit Ausnahme der Matrizen  $\mathbf{D}$ ), die zur Behandlung solcher komplizierterer Fälle notwendig sind, ergeben sich bereits bei der Analyse des hier gestellten einfacheren Problems.

## b) Voraussetzungen.

Gegeben ist laut Problemstellung a) eine symmetrische Molekel, bestehend aus Sätzen äquivalenter Atome, wobei jedem Atom vier zueinander orthogonale, normierte AO's zugeordnet sind. Für die Lösung der gestellten Aufgabe sind die folgenden Voraussetzungen zu machen:

1. Das System der Gleichgewichtslagen der Atome der interessierenden Molekel besitze eine Punktsymmetriegruppe, die mit der abstrakten Gruppe  $\mathfrak{G}$  (Ordnung  $g$ ) holoedrisch isomorph sei.

2. Die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(i)}$  der Gruppe sollen immer in unitärer Gestalt angenommen werden.

3. Als AO's sollen, wenn nicht anders vermerkt, in der Folge nur Eigenfunktionen von S- und P-Zuständen, letztere in ihrer komplexen Gestalt  $p_{-1}^{(i)}$ ,  $p_0^{(i)}$ ,  $p_{+1}^{(i)}$ , berücksichtigt werden<sup>1)</sup>. Der obere Index  $i$  kennzeichnet die Zugehörigkeit zum Atom  $i^2)$ .

4. Die erste Zeile der Gruppentafel von  $\mathfrak{G}$  soll die Basis für die reguläre Darstellung  $\Gamma^{(\text{reg.})}$  der Gruppe bilden. Damit ist auch gleichzeitig die Reihenfolge der Elemente und eine Numerierung der Atomkerne eines Satzes äquivalenter Teilchen festgelegt, die für alle folgenden Betrachtungen bindend sein soll.

5. Die Molekel betrachten wir als aus Sätzen äquivalenter Teilchen zusammengesetzt. Die Numerierung der Teilchen innerhalb eines Satzes äquivalenter Atome in allgemeiner Lage ist dann ebenfalls durch die erste Zeile der Gruppentafel festgelegt, wenn folgende Abmachung getroffen wird: Wir belegen ein beliebiges Teilchen des Satzes mit der Nummer 1. Dann führe die dem Element  $G_k$  der ersten Zeile der Gruppentafel von  $\mathfrak{G}$  zugeordnete Symmetriepoperation  $G_{k,op}$  dieses Teilchen 1 in das Teilchen  $k$  über.

6. Enthält die Molekel neben Atomen in allgemeiner Lage auch noch solche in spezieller Lage, so sind für diese die richtigen Linearkombinationen mittels einfacher Regeln leicht abzuleiten<sup>3)</sup>.

7. Gemäss den Sätzen der Darstellungstheorie sind die zu nicht äquivalenten irreduziblen Darstellungen gehörigen MO's zueinander hermitesch orthogonal. Sie brauchen aber nicht normiert zu sein, auch dann nicht, wenn sie aus normierten AO's zusammengesetzt wurden. Diejenigen MO's, die zu Darstellungen zweiten und höheren Grades gehören, werden als zu verschiedenen Stellenzeilen gehörige MO's angenommen.

8. Besteht die Molekel aus mehreren Sätzen von Atomen in allgemeiner (oder spezieller) Lage, so beschränkt sich die Berechnung der Elemente der Säkulardeterminante auf die folgenden Schritte:

a) Ist  $\Gamma^{(i)}$  eine irreduzible Darstellung ersten Grades von  $\mathfrak{G}$  und sind  $\varphi_I^{(i)}$ ,  $\varphi_{II}^{(i)}$ ,  $\varphi_{III}^{(i)}$ , ... die zu den Sätzen I, II, III, ... und zu  $\Gamma^{(i)}$  gehörigen MO's, so sind die Elemente der Säkulardeterminante (3)

$$\| H_{KL}^{(i)} - E^{(i)} S_{KL}^{(i)} \| = 0 \quad (3)$$

<sup>1)</sup>  $p_l^{(i)} = R_{l,n}(r) Y(\vartheta, \varphi) \cdot R_{l,n}(r)$  Polynom vom  $(n-1-l)$ -ten Grad von  $r$ ;  $Y(\vartheta, \varphi)$  zugeordnete Kugelflächenfunktion.

<sup>2)</sup> Da es für den Chemiker des öfteren von Vorteil ist, an Stelle der komplexen Funktionen mit den reellen Funktionen zu rechnen, soll hier an den Zusammenhang zwischen den beiden Sätzen äquivalenter Funktionen erinnert werden:

$$\{ p_x^{(i)} \ p_y^{(i)} \ p_z^{(i)} \} = \{ p_{-1}^{(i)} \ p_0^{(i)} \ p_{+1}^{(i)} \} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

<sup>3)</sup> *Hs. H. Günthard, E. Heilbronner & B. Messikommer, Helv. 35, 2149 (1952). Siehe Errata am Ende dieser Arbeit.*

gegeben durch die Relationen (4) und (5):

$$H_{KL}^{(i)} = \int_{\mathfrak{R}} \varphi_K^{(i)*} H_{op} \varphi_L^{(i)} d\tau, \tag{4}$$

$$S_{KL}^{(i)} = \int_{\mathfrak{R}} \varphi_K^{(i)*} \varphi_L^{(i)} d\tau, \tag{5}$$

$K, L = I, II, III, \dots$

$\beta)$  Ist  $\Gamma^{(i)}$  eine irreduzible Darstellung vom Grad  $l_1$  und gehören die MO's

$$\varphi_{I,1}^{(i)} \varphi_{I,2}^{(i)} \varphi_{I,3}^{(i)} \dots \varphi_{I,l_1}^{(i)} \text{ zum Satz I,}$$

$$\varphi_{II,1}^{(i)} \varphi_{II,2}^{(i)} \varphi_{II,3}^{(i)} \dots \varphi_{II,l_1}^{(i)} \text{ zum Satz II,}$$

..... usw.,

so genügt es, die Säkulardeterminante nur aus denjenigen MO's zu bilden, die zur gleichen Zeile der Darstellungen  $\Gamma^{(i)}$  gehören. Die Säkulardeterminante aus den MO's, die zur zweiten, dritten, ...,  $l_1$ -ten Zeile gehören, ergibt dann die gleichen Eigenwerte.

c) Methode.

Unter dem Einfluss der Deckoperatoren  $G_{k,op}$  der zu  $\mathfrak{G}$  holodrisch isomorphen Symmetriegruppe der Molekel erzeugen die 4 g zu einem Satz äquivalenter Atome allgemeiner Lage gehörigen AO's  $\{\chi_1\}$  eine Darstellung  $\Gamma'$  von  $\mathfrak{G}$ :

$$G_{k,op} \{\tilde{\chi}_1\} = \{\tilde{\chi}_1\} \Gamma'(G_k). \tag{6}$$

Da unter dem Einfluss von  $G_{k,op}$  nur die Indizes der S-Funktionen untereinander permutiert und die P-Funktionen in andere P-Funktionen oder in Linearkombinationen von solchen abgebildet werden<sup>1)</sup>, lässt sich durch eine sinngemässe Umordnung des Basisvektors  $\{\chi_1\}$  bereits eine erste Faktorisierung der Darstellung  $\Gamma'$  erzielen.

Zu diesem Zweck fassen wir die g S-AO's  $\chi_1, \chi_5, \chi_9, \dots, \chi_{4g-3}$  zusammen und bezeichnen sie mit  $s_1, s_2, s_3, \dots, s_g$ . Die restlichen 3 g P-AO's seien mit den Symbolen

$$p_{-1}^{(1)}, p_0^{(1)}, p_{+1}^{(1)}, p_{-1}^{(2)}, p_0^{(2)}, p_{+1}^{(2)}, \dots, p_{-1}^{(g)}, p_0^{(g)}, p_{+1}^{(g)}$$

bezeichnet.

Die S-AO's erzeugen dann unter dem Einfluss der Deckoperation  $G_{k,op}$  gerade eine reguläre Darstellung  $\Gamma^{(reg.)}$  der Gruppe:

$$G_{k,op} \{\tilde{s}_1\} = \{\tilde{s}_1\} \Gamma^{(reg.)} (G_k). \tag{7}$$

Nach einem allgemeinen Satz der Darstellungstheorie lässt sich die reguläre Darstellung mit Hilfe von Matrizen  $N$  reduzieren, wenn  $N$  aus den normierten Stellenzeilen eines vollständigen Systems aller irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(i)}$  von  $\mathfrak{G}$  gebildet wird. Im vollständigen System der irreduziblen Darstellungen tritt jede irreduzible Darstellung  $\Gamma^{(i)}$  so oft auf, als ihr Grad  $l_1$  angibt:

$$N^\dagger \Gamma^{(reg.)} (G_k) N = \sum_{i=1}^s l_1 \Gamma^{(i)} (G_k). \tag{8}$$

In dieser Formel (8) bedeutet s die Zahl der Klassen in  $\mathfrak{G}$ .

<sup>1)</sup> Siehe Anhang II.



sionale Darstellung in  $\mathbf{N}'$  die Zahl 1, für jede zweidimensionale Darstellung die Untermatrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

und für jede dreidimensionale Darstellung die Untermatrix

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (13)$$

Setzt man die Zahlen 1 und die Matrizen (12) und (13) entsprechend der natürlichen Reihenfolge der irreduziblen Darstellungen in  $\mathbf{N}'$ , in  $\mathbf{V}$  ein, so wird die alphabetische Reihenfolge der Kolonnenindizes, nicht aber die natürliche Reihenfolge der irreduziblen Darstellungen geändert.

Mittels der Matrizen  $\mathbf{N}$  kann also eine erste Teilaufgabe, nämlich die Zerlegung der regulären Darstellung  $\Gamma^{(\text{reg})}$  in ihre irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(i)}$ , gelöst werden.

d) Zerlegung der Darstellung  $\Gamma$  in irreduzible Darstellungen.

Durch eine Umordnung des Zeilenvektors  $\{\tilde{\chi}_i\}$  war es möglich gewesen, aus der durch (6) definierten Darstellung  $\Gamma'$  die reguläre Darstellung  $\Gamma^{(\text{reg.})}$  abzuspalten. Im folgenden wollen wir uns mit der durch die P-AO's erzeugten Darstellung  $\Gamma$  befassen.

Unter dem Einfluss von Deckoperationen  $G_{k, \text{op}}$  aus der zu  $\mathbb{G}$  isomorphen Symmetriegruppe der Molekel erzeugen die  $3g$  zu einem Satz äquivalenter Atome gehörigen P-AO's die Matrizen  $\Gamma(G_k)$  der Darstellung  $\Gamma$ , entsprechend der Gleichung (14):

$$G_{k, \text{op}} \{p_{-1}^{(1)} p_0^{(1)} p_{+1}^{(1)} p_{-1}^{(2)} \dots p_0^{(g)} p_{+1}^{(g)}\} = \{p_{-1}^{(1)} p_0^{(1)} p_{+1}^{(1)} p_{-1}^{(2)} \dots p_0^{(g)} p_{+1}^{(g)}\} \Gamma(G_k) . \quad (14)$$

Die Dimension der Matrizen  $\Gamma(G_k)$  ist gleich  $3g$ . Fassen wir je drei zum gleichen oberen Index  $i$  gehörige P-AO's  $p_{-1}^{(i)}$ ,  $p_0^{(i)}$ ,  $p_{+1}^{(i)}$  zu einem Vektor  $p^{(i)}$  zusammen, so lässt sich die Gleichung (14) wie folgt schreiben:

$$G_{k, \text{op}} \{\tilde{p}^{(1)} \tilde{p}^{(2)} \dots \tilde{p}^{(g)}\} = \{\tilde{p}^{(1)} \tilde{p}^{(2)} \dots \tilde{p}^{(g)}\} \Gamma(G_k) . \quad (15)$$

Der Aufbau der Matrix  $\Gamma(G_k)$  ist, wie im Anhang II näher beschrieben wird, durch folgende Definition (16) gegeben:

$$\Gamma(G_k) = \Gamma^{(\text{reg.})}(G_k) \times \mathbf{D}(G_k) , \quad (16)$$

wobei in dem direkten Produkt der rechten Seite von (16) die  $\Gamma^{(\text{reg.})}(\text{G}_k)$  die dem Gruppenelement  $\text{G}_k$  zugeordnete Matrix (vom Grad  $g$ ) der regulären Darstellung  $\Gamma^{(\text{reg.})}$  bedeuten. Die Matrizen  $\mathbf{D}(\text{G}_k)$  vom Grad 3 entstammen der dreidimensionalen Drehungsgruppe.

Wie im Kapitel d) gezeigt wurde, lässt sich die reguläre Darstellung  $\Gamma^{(\text{reg.})}$  mit Hilfe der bereits beschriebenen Matrizen  $\mathbf{N}$  faktorisieren und in ihre irreduziblen Darstellungen zerlegen.

Es stellt sich nun die Aufgabe, eine solche Matrix  $\mathbf{M}$  zu finden, welche die Darstellung  $\Gamma$  entsprechend der Formel (17) in irreduzible Darstellungen zerlegt:

$$\mathbf{M}^\dagger \Gamma \mathbf{M} = \sum_i c_i \Gamma^{(i)}. \tag{17}$$

Zu diesem Zweck ist es von Nutzen, sich den Aufbau der Matrizen  $\Gamma(\text{G}_k)$  der Darstellung  $\Gamma$  vor Augen zu führen:

$$\Gamma(\text{G}_k) = \begin{pmatrix} \Gamma_{11}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) & \vdots & \Gamma_{12}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) & \vdots & \dots & \Gamma_{1g}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Gamma_{21}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) & \vdots & \Gamma_{22}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) & \vdots & \dots & \Gamma_{2g}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Gamma_{g1}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) & \vdots & \Gamma_{g2}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) & \vdots & \dots & \Gamma_{gg}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) \mathbf{D}(\text{G}_k) \end{pmatrix} \tag{18}$$

Es handelt sich um eine geteilte Matrix der Dimension  $3g \times 3g$ , welche man als eine Matrix der regulären Darstellung betrachten kann, die an Stelle der Elemente  $\Gamma_{ij}^{(\text{reg.})}(\text{G}_k) = \delta_{\text{G}_1, \text{G}_k \text{G}_j}$  Submatrizen der Form  $\delta_{\text{G}_1, \text{G}_k \text{G}_j} \mathbf{D}(\text{G}_k)$  enthält. Infolgedessen transformiert die Matrix  $\mathbf{N} \times \mathbf{E}$  ( $[\mathbf{E}] = 3$ ) entsprechend der Formel (19) unsere Matrix  $\Gamma(\text{G}_k)$  wie folgt:

$$(\mathbf{N} \times \mathbf{E})^\dagger \Gamma(\text{G}_k) (\mathbf{N} \times \mathbf{E}) = \sum_i l_i \Gamma^{(i)}(\text{G}_k) \times \mathbf{D}(\text{G}_k). \tag{19}$$

Kennt man ausserdem jene Matrix  $\mathbf{T}$ , welche  $\mathbf{D}$  in irreduzible Bestandteile zerlegt

$$\mathbf{T}^\dagger \mathbf{D}(\text{G}_k) \mathbf{T} = \sum_i t_i \Gamma^{(i)}(\text{G}_k), \tag{20}$$

so reduziert sich die gestellte Aufgabe schliesslich darauf, jene Matrizen  $\mathbf{U}^{(i,j)}$  zu suchen, welche das direkte Produkt zweier, zur gleichen Gruppe gehörigen, irreduziblen Darstellungen in irreduzible Darstellungen zerlegen:

$$\mathbf{U}^{(i,j)\dagger} \Gamma^{(i)}(\text{G}_k) \times \Gamma^{(j)}(\text{G}_k) \mathbf{U}^{(i,j)} = \sum_i u_i \Gamma^{(i)}(\text{G}_k). \tag{21}$$

Eine wesentliche Vereinfachung besteht darin, dass es möglich ist, die Koeffizienten  $u_i$  a priori aus den bekannten Charakteren der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(i)}$  und  $\Gamma^{(j)}$  zu berechnen, so dass das Resultat der Zerlegung als bekannt vorauszusetzen ist.

Im dritten Teil dieser Arbeit wird gezeigt werden, wie die Elemente  $U_{rs}^{(i,j)}$  der Matrizen  $U^{(i,j)} = (U_{rs}^{(i,j)})$  direkt oder mit Hilfe der hyperkomplexen Zahlen berechnet werden können.

Nachdem nun alle notwendigen Elemente definiert wurden und der Weg, auf dem die Matrizen  $\mathbf{M}$  abgeleitet werden können, skizziert worden ist, sollen diese Matrizen  $\mathbf{M}$  nun explizite angegeben werden. Dabei sei hier auf die Definition der Matrix  $\mathbf{M}$  durch die Relation (17) hingewiesen.

$\alpha$ ) 1. Schritt: Zerlegung mittels der Matrix  $\mathbf{N} \times \mathbf{E}$ .  $\mathbf{N}$  ist durch die Formel (8) definiert (siehe auch die Formel (11)). Es ist eine Matrix vom Grad  $g$ . Unter  $\mathbf{E}$  soll hier die Einheitsmatrix vom Grad 3 verstanden werden, so dass das direkte Produkt  $\mathbf{N} \times \mathbf{E}$  den Grad  $3g$  besitzt. Der Aufbau von  $\mathbf{N} \times \mathbf{E}$  passt genau auf die Matrizen  $\Gamma(G_k)$  der zu faktorisierenden Darstellung  $\Gamma$ . Diese wird entsprechend der Gleichung (19) zerlegt.

$\beta$ ) 2. Schritt: Zerlegung mittels der Matrix  $\mathbf{E} \times \mathbf{T}$ .  $\mathbf{T}$  wurde durch die Gleichung (20) definiert. Unter  $\mathbf{E}$  soll hier die Einheitsmatrix vom Grad  $g$  verstanden werden, so dass  $\mathbf{E} \times \mathbf{T}$  vom Grad  $3g$  ist. Wendet man diese Matrix auf die rechte Seite der Gleichung (19) an, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{E} \times \mathbf{T})^\dagger \left( \sum_i l_i \Gamma^{(i)}(G_k) \times \mathbf{D}(G_k) \right) (\mathbf{E} \times \mathbf{T}) = \\
 \sum_i l_i \Gamma^{(i)}(G_k) \times \sum_j t_j \Gamma^{(j)}(G_k) = \\
 \sum_{i,j} l_i t_j \Gamma^{(i)}(G_k) \times \Gamma^{(j)}(G_k). \quad (22)
 \end{aligned}$$

Somit haben wir die ursprüngliche Darstellung  $\Gamma$  in eine Summe von direkten Produkten von irreduziblen Darstellungen zerlegt, wobei jedes dieser Produkte genau  $l_i t_j$ -mal vorkommt. Die Anordnung der direkten Produkte in der direkten Summe soll so geschehen, dass die Indizes  $(i, j)$  sich in alphabetischer Reihenfolge präsentieren.

$\gamma$ ) 3. Schritt: Zerlegung mittels der Matrix  $\sum_{i,j} l_i t_j U^{(i,j)}$ . Die Matrizen  $U^{(i,j)}$  wurden durch die Gleichung (21) definiert. Ihr Grad ist  $l_i l_j$ , wobei  $l_i$  und  $l_j$  jeweils den Grad der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(i)}$  und  $\Gamma^{(j)}$  bedeuten. Da die Summe  $\sum_i t_i [l_i] = 3$  ist, hat die Matrix  $\sum_{i,j} l_i t_j U^{(i,j)}$  den Grad  $3g$ .

Die direkte Summe der direkten Produkte irreduzibler Darstellungen aus der Gleichung (22) wird demnach wie folgt zerlegt:

$$\left( \sum_{i,j} l_i t_j \mathbf{U}^{(i,j)} \right)^\dagger \left( \sum_{i,j} l_i t_j \Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)} \right) \left( \sum_{i,j} l_i t_j \mathbf{U}^{(i,j)} \right) = \sum_{i,j,k} l_i t_j u_k \Gamma^{(k)}. \quad (23)$$

Schliesslich fassen wir die drei Schritte  $\alpha$ ),  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) zusammen, wodurch die folgende Definition für die Matrix  $\mathbf{M}$  erhalten wird:

$$\mathbf{M}^\dagger \Gamma \mathbf{M} = \left( \left( \sum_{i,j} l_i t_j \mathbf{U}^{(i,j)} \right) (\mathbf{E} \times \mathbf{T}) (\mathbf{N} \times \mathbf{E}) \right)^\dagger \Gamma \left( (\mathbf{N} \times \mathbf{E}) (\mathbf{E} \times \mathbf{T}) \left( \sum_{i,j} l_i t_j \mathbf{U}^{(i,j)} \right) \right). \quad (24)$$

Oder:

$$\mathbf{M} = (\mathbf{N} \times \mathbf{T}) \left( \sum_{i,j} t_j \mathbf{U}^{(i,j)} \right) \quad (25)$$

Die Definition der Matrix  $\mathbf{M}$  durch die Relation (25) erlaubt nun, bei Kenntnis der Bestimmungsstücke  $\mathbf{N}$ ,  $\mathbf{T}$  und  $\mathbf{U}^{(i,j)}$  diese Matrix für beliebige Punktsymmetriegruppen und Systeme einfach abzuleiten und somit nach der Formel

$$\{\tilde{\varphi}\} = \{\tilde{\rho}\} \mathbf{M} \quad (26)$$

die richtigen Linearkombinationen von P-AO's für beliebige Molekeln aufzustellen.

Die Matrizen  $\mathbf{N}$  wurden bereits beschrieben (siehe Formeln (11) usw.). Die Matrizen  $\mathbf{T}$  und  $\mathbf{U}^{(i,j)}$  sollen im dritten Teil der vorliegenden Arbeit eingehend beschrieben werden.

### Anhang I.

#### Definitionen und Abmachungen.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit sollen, wenn nicht speziell anders vermerkt, die folgenden Definitionen und Abmachungen betreffend die Symbole und ihre Bedeutung gelten.

1. Matrizen. Sei  $(a_{ij})$  eine Matrix, so bedeute  $(\widetilde{a_{ij}})$  die zu  $(a_{ij})$  transponierte,  $(a_{ij})^\dagger$  die zu  $(a_{ij})$  adjungierte Matrix.

Vektoren sollen immer als Kolonnenvektoren<sup>1)</sup> aufgefasst werden. Ist  $(x)$  ein Kolonnenvektor, so ist  $(\tilde{x})$  der entsprechende Zeilenvektor. Sind die Elemente eines Vektors Basisvektoren, so sollen derartige Vektoren immer durch geschweifte Klammern gekennzeichnet werden:  $\{x\}$ .

Die Elemente  $a_{ij}$  einer Matrix  $(a_{ij})$  sollen immer kurz als „Elemente“ bezeichnet werden.

Ordnet man die Elemente  $a_{ij}$  einer Matrix  $(a_{ij})$  so, dass ein Element  $a_{ij}$  immer dann einem Element  $a_{i'j'}$  vorangeht, wenn entweder  $i < i'$  oder wenn  $i = i'$ ,  $j < j'$  ist, dann wollen wir diese Reihenfolge der Elemente eine alphabetische Reihenfolge nennen.

Als Elemente treten in dieser Untersuchung oft Klammersymbole  $(k)$  auf. (Siehe Teil II und III der vorliegenden Arbeit.) Diesen soll die folgende Bedeutung beigelegt werden:

$$(k) \equiv \exp \frac{2\pi i}{n} k; \quad i = \sqrt{-1}, \quad (27)$$

wobei  $n$  jeweils für die ganze Matrix oder für eine ganze Gruppe von Matrizen konstant bleibt und jeweils explizite definiert werden wird.

Es gelten unter anderen die folgenden Relationen für diese Klammersymbole:

$$(n/2) = -1 \text{ für alle geradzahlgigen } n, \quad (28)$$

$$\sum_{k=1}^n (k) = 0, \quad (29)$$

$(k)^* = (n-k)$  (wobei  $(k)^*$  die zu  $(k)$  komplex konjugierte Grösse bezeichnen soll). (30)

Das Symbol  $[(a_{ij})]$  bedeute den Grad der Matrix  $(a_{ij})$ . Im übrigen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. S. Aitken, Determinants and Matrices, Edinburgh 1944.

<sup>2)</sup> Siehe z. B.: F. Neiss, Determinanten und Matrizen, Berlin 1948, sowie die vorhergehende Fussnote.



2. Gruppentheorie. Unter der Gruppe  $\mathfrak{G}$  soll hier immer die abstrakte Gruppe der Ordnung  $g$  verstanden werden.

Die Elemente der Gruppe  $\mathfrak{G}$  sollen immer als „Gruppenelemente“ und durch das Symbol  $G_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, g$ ) mit  $G_1 = E$  bezeichnet werden.

Die jedem Gruppenelement  $G_k$  von  $\mathfrak{G}$  zugeordnete Deckoperation einer zu  $\mathfrak{G}$  holoedrisch isomorphen Symmetriegruppe bezeichnen wir mit  $G_{k,op}$ .

Unter einer Darstellung der Gruppe  $\mathfrak{G}$  soll immer eine Darstellung durch Matrizen verstanden werden. Als Symbole werden verwendet:

- $\Gamma^{(i)}$  =  $i$ -te irreduzible Darstellung von  $\mathfrak{G}$ ,
- $\Gamma^{(reg.)}$  = reguläre Darstellung von  $\mathfrak{G}$ ,
- $\Gamma$  = beliebige, von den irreduziblen Darstellungen und der regulären Darstellung verschiedene Darstellung von  $\mathfrak{G}$ .

Die den einzelnen Gruppenelementen  $G_k$  von  $\mathfrak{G}$  zugeordneten Matrizen einer Darstellung  $\Gamma$  von  $\mathfrak{G}$  sollen als  $\Gamma(G_k)$  bezeichnet werden. Die Elemente dieser Matrizen  $\Gamma(G_k)$  werden durch tiefgesetzte Indizes gekennzeichnet:  $\Gamma_{ij}(G_k)$ .

Für die irreduziblen Darstellungen der zu den zu behandelnden Gruppen holoedrisch isomorphen Symmetriegruppen werden die international festgelegten Symbole verwendet<sup>1)</sup>. Die durch diese Abmachung festgelegte Reihenfolge der irreduziblen Darstellungen der einzelnen Gruppen soll als „natürliche Reihenfolge“ bezeichnet werden.

Ist eine Deckoperation  $G_{k,op}$  durch die folgende Gleichung (31) definiert:

$$G_{k,op}\{\tilde{X}\} = \{\tilde{X}\} \Gamma(G_k), \tag{31}$$

so folgt für den Übergang zu einer neuen Basis  $\{\tilde{X}\}$  (siehe nächstes Kapitel 3):

$$G_{k,op}\{\tilde{X}\} = \{\tilde{X}\} B^{-1} \Gamma(G_k) B. \tag{32}$$

Im übrigen gelten, wenn nicht anders vermerkt, die üblichen Abkürzungen und Definitionen der Gruppentheorie<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *H. Eyring, J. Walter & G. E. Kimball, Quantum Chemistry, New York 1944. G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1945. H. Margenau & G. M. Murphy, The Mathematics of Physics and Chemistry, New York 1943. S. Bhagavantam & T. Venkatarayudu, Theory of Groups and its Application to Physical Problems, Waltair 1951.* Die in diesen Werken fehlende Charakterentabelle für die Gruppe  $D_7$  sei hier angegeben:

	$C_{7v}$		$E$	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7C_2$
	$D_7$		$E$	$2C_7$	$2C_7^2$	$2C_7^3$	$7\sigma_v$
$\Gamma^{(1)}$	A	$A_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	B	$A_2$	1	1	1	1	-1
$\Gamma^{(3)}$	$E_1$	$E_1$	2	(1) + (6)	(2) + (5)	(3) + (4)	0
$\Gamma^{(4)}$	$E_2$	$E_2$	2	(2) + (5)	(3) + (4)	(1) + (6)	0
$\Gamma^{(5)}$	$E_3$	$E_3$	2	(3) + (4)	(1) + (6)	(2) + (5)	0

(n der Klammersymbole = 7)

Für die direkten Produkte der irreduziblen Darstellungen gelten folgende Zerlegungen:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(3)} \times \Gamma^{(3)} &= \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(4)}, & \Gamma^{(3)} \times \Gamma^{(4)} &= \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(5)}, \\ \Gamma^{(3)} \times \Gamma^{(5)} &= \Gamma^{(4)} + \Gamma^{(5)}, & \Gamma^{(4)} \times \Gamma^{(4)} &= \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(6)}, \\ \Gamma^{(4)} \times \Gamma^{(5)} &= \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(4)}, & \Gamma^{(5)} \times \Gamma^{(5)} &= \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)}. \end{aligned}$$

<sup>2)</sup> *A. Speiser, Die Theorie der Gruppen endlicher Ordnung, Berlin 1937. H. Weyl, The Theory of Groups and Quantum Mechanics, Princeton 1931. L. Baumgartner, Gruppentheorie, Berlin 1949.* Sowie die Werke der vorhergehenden Fussnote.

3. Koordinatentransformation (Abbildung). Alle Koordinatensysteme sollen Rechtssysteme sein.  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$  seien die Einheitsvektoren eines gegebenen Koordinatensystems,  $p_x, p_y, p_z$  die Koordinaten eines Vektors  $p$  in diesem Koordinatensystem:

$$p = \vec{x} p_x + \vec{y} p_y + \vec{z} p_z = \{\vec{x}\} (p). \quad (33)$$

Wir unterwerfen den Vektor  $p$  einer Transformation  $D_{op}$ , die ihn in sein Bild  $p'$  überführt (Abbildung). Wir wollen uns auf solche Transformationen beschränken, die die Länge des Vektors  $p$  (das heisst den Betrag  $|p|$ ) unverändert lassen. Wir definieren:

$$D_{op}(\vec{p}) = (\vec{p}') = (\vec{p}) \mathbf{D}; |\mathbf{D}| = 3. \quad (34)$$

$\mathbf{D}$  bedeute jene Matrix, welche aus den alten Koordinaten  $(p)$  die neuen Koordinaten  $(p')$  des Bildes  $p'$  von  $p$  liefert.

Wir halten explizite fest: Die neuen Koordinaten werden durch die alten Koordinaten ausgedrückt.

4. Basistransformationen. Die alte Basis sei wie im Kapitel 3 durch die Einheitsvektoren  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ , die neue Basis durch die Einheitsvektoren  $\vec{X}, \vec{Y}, \vec{Z}$  definiert, wobei der durch (35) gegebene Zusammenhang gelten soll, wenn  $\mathbf{B}$  die Matrix der Basistransformation bedeutet:

$$\{\vec{X} \vec{Y} \vec{Z}\} = \{\vec{X}\} = \{\vec{x} \vec{y} \vec{z}\} \mathbf{B} = \{\vec{x}\} \mathbf{B}; |\mathbf{B}| = 3. \quad (35)$$

Wir halten explizite fest: Die neue Basis wird durch die alte Basis ausgedrückt.

Ist der Vektor  $p$  im alten Koordinatensystem  $\{\vec{x}\}$  durch die Formel (32) definiert, so sind seine neuen Koordinaten  $P_X, P_Y, P_Z$  im neuen Koordinatensystem  $\{\vec{X}\}$  gegeben durch:

$$(P) = \mathbf{B}^{-1} (p). \quad (36)$$

## Anhang II.

Das Verhalten von P-AO's unter dem Einfluss von Deckoperationen:

Definition der Darstellung  $I$ .

Zur Definition von  $I$ , entsprechend der Formel (15), und zur Verdeutlichung des Verhaltens von P-AO's unter dem Einfluss von Deckoperationen soll der durch die Formel (14) ausgedrückte Sachverhalt an einem einfachen, zweidimensionalen Beispiel demonstriert werden.

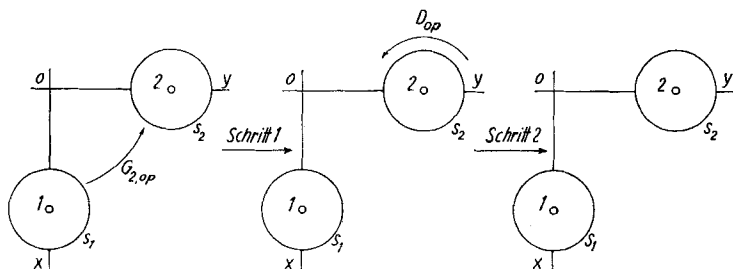


Fig. 1.

Betrachten wir zunächst ein Atom 1 und das ihm zugeordnete S-AO  $s_1$  (siehe Fig. 1). Unter dem Einfluss einer Deckoperation  $G_{2,op}$  wird das AO  $s_1$  in das AO  $s_2$  übergeführt, wie es als Schritt 1 in der Fig. 1 angegeben ist (vgl. Voraussetzung 5 des Kapitels b)). Üben wir auf diese Funktion  $s_2$  eine beliebige Transformation  $D_{Op}$  der zweidimensionalen (im allgemeinen Fall der dreidimensionalen) Drehungsgruppe  $\mathcal{D}_2$  aus (Schritt 2), so wird die Funktion  $s_2$  auf sich selbst abgebildet.

Umgekehrt wird die Deckoperation  $G_{2,op}$  das P-AO  $p_x^{(1)}$  (wir wollen hier der Einfachheit halber reelle Funktionen benutzen) in die Funktion  $p_x^{(2)}$  überführen. Dies lässt

sich, wie es in der Fig. 2 veranschaulicht ist, in zwei Schritten ausführen, die den beiden für die S-AO's angegebenen Schritten entsprechen: Zuerst vertauschen wir, wie für die S-AO's, die Indizes (hier obere Indizes!), wodurch  $p_x^{(1)}$  in  $p_x^{(2)}$  übergeführt wird (Schritt 1), und dann führt die Transformation  $D_{op}$  diese Funktion in ihr Bild

$$p_x^{(2)} = c_x p_x^{(2)} + c_y p_y^{(2)} \tag{37}$$

über. In unserem Beispiel der Fig. 2 wählen wir für  $G_{2,op}$  eine Drehung um  $\pi/2$ , so dass in diesem speziellen Fall  $c_x = 0$  und  $c_y = 1$  wird und damit  $p_x^{(2)'} = p_y^{(2)}$ .

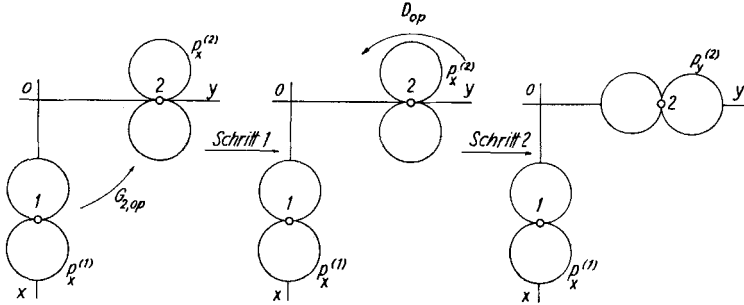


Fig. 2.

Da die Vertauschung der oberen Indizes (Schritt 1) genau den gleichen Regeln folgt wie die Vertauschung der S-AO's, ist der Aufbau derjenigen Matrix, die diese Vertauschung bewirkt, sofort gegeben: es ist die reguläre Darstellung, in welcher jedes Element durch die Einheitsmatrix vom Grad 2, multipliziert mit dem entsprechenden Element, ersetzt ist:

$$\text{Vertauschungsmatrix für Schritt 1} = \Gamma^{(\text{reg.})}(G_k) \times E. \quad [E] = 2. \tag{38}$$

Den zweiten Schritt besorgt dann, innerhalb jedes Paares von P-AO's, die dem gleichen Atom zugeordnet sind (gleicher oberer Index), die Matrix  $D(G_k)$ , und deshalb für die gesamte Basis aller P-AO's der Molekel die Matrix (39);

$$\text{Vertauschungsmatrix für Schritt 2} = D(G_k) \times E. \quad [E] = g \tag{39}$$

Das Produkt der beiden so definierten Matrizen führt dann, nach einem einfachen Satz der Matrizenrechnung, zur Matrix

$$(\Gamma^{(\text{reg.})}(G_k) \times E) (D(G_k) \times E) = \Gamma^{(\text{reg.})}(G_k) \times D(G_k), \tag{40}$$

welche für den hier behandelten, zweidimensionalen Fall genau der durch die Relation (16) definierten Matrix für den allgemeinen, dreidimensionalen Fall entspricht.

### Anhang III.

In der Seite 1038, Fussnote <sup>3</sup>), zitierten Arbeit von Günthard, Heilbronner & Messikommer, Helv. 35, 2149 (1952), sind die folgenden Korrekturen anzubringen: Tabelle VI: Kolonne  $\Gamma^{(2)}$  lautet 1, -1, +1, -1. Tabelle XI: Kolonne  $\Gamma_{21}^{(5)}$ , vorletzter Wert lautet -1. Tabelle XVII: Die Darstellung  $\Gamma^{(3)}$  ist nicht unitär, wie im Text angegeben, so dass sie zweckmässig durch die folgende unitäre Darstellung ersetzt wird: Kolonne  $\Gamma_{11}^{(3)}$ :  $1/\sqrt{2}, 0, 0, 0, 0, 0, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, 0, 1/\sqrt{2}, 0, 0, 1/\sqrt{2}, 0, 0, 1/\sqrt{2}, 0$ . Kolonne  $\Gamma_{12}^{(3)}$ :  $0, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1/\sqrt{2}, 0, 1/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, 0, (2)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, 0, (1)/\sqrt{2}$ . Kolonne  $\Gamma_{21}^{(3)}$ :  $0, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1/\sqrt{2}, 0, (1)/\sqrt{2}, 0, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, 0, (2)/\sqrt{2}, 0, (2)/\sqrt{2}$ . Kolonne  $\Gamma_{22}^{(3)}$ :  $1/\sqrt{2}, 0, 0, 0, 0, 0, 0, (2)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, (1)/\sqrt{2}, (2)/\sqrt{2}, 0, 1/\sqrt{2}, 0, 0, 1/\sqrt{2}, 0, 0, 1/\sqrt{2}, 0$ .

Der eine von uns (E.H.) dankt der Rockefeller-Foundation in New York für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

## Zusammenfassung.

Es wird der Aufbau jener Matrix **M** beschrieben, mittels welcher die zu einer bestimmten Punktsymmetriegruppe gehörigen richtigen Linearkombinationen  $\varphi$  von P-AO's direkt erhalten werden können. Dabei wird die gestellte Aufgabe im Prinzip auf die Berechnung jener Matrizen  $U^{(i,j)}$  reduziert, welche das direkte Produkt  $\Gamma^{(i)} \times \Gamma^{(j)}$  zweier irreduzibler Darstellungen in eine direkte Summe von irreduziblen Darstellungen zerlegt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 125. Neue modifizierte Ausführungsform der Mikro-Stickstoff-Bestimmung nach *Unterzaucher*<sup>1)</sup>

von **W. Manser** und **A. Egli**.

(31. III. 54.)

Die nachfolgend beschriebene modifizierte Methode zur mikrochemischen Stickstoff-Bestimmung ist in ihren Prinzipien mit derjenigen von *Unterzaucher*<sup>1)</sup> identisch. Dank der Verwendung von Jodpentoxyd zur Oxydation von eventuell entstandenem Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd erfolgt diese Oxydation trotz relativ kleiner Schichtlänge momentan, so dass die Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds innerhalb gewisser Grenzen keinen Einfluss auf das Analysenergebnis hat. Dies ermöglicht, sowohl in festen als auch in flüssigen Substanzen (flüchtige kühlen!) den Stickstoff in der kurzen Zeit von 15–20 Min. mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\%$  einwandfrei zu bestimmen, wobei auch schwer verbrennbare Substanzen innerhalb dieser engen Fehlergrenzen reproduzierbare Werte liefern. Weiter ist die Lebensdauer der Rohrfüllung um das Mehrfache erhöht; sie reicht für 400–500 Analysen. Auch ist es möglich, die einzelnen Schichten, weil sie in separaten Öfen untergebracht und durch Schiffe voneinander getrennt sind, in kürzester Zeit auszuwechseln, bzw. einzeln zu regenerieren.

Es seien in der Folge die von uns vorgenommenen Abänderungen kurz beschrieben:

Als Kohlendioxyd-Entwickler verwenden wir die Apparatur von *Reihlen*<sup>2)</sup>. Diese hat den grossen Vorteil, dass sie jederzeit ein völlig stickstofffreies Kohlendioxyd liefert. Den Sauerstoff entwickeln wir elektrolytisch aus 5-proz. Schwefelsäure. Dadurch kann in einfacher Weise die zu entwickelnde Gasmenge genau dosiert werden. Um die Reaktionstemperaturen genau reproduzieren zu können, haben wir die verschiedenen Schichten von

<sup>1)</sup> *J. Unterzaucher*, *Mikroch.* **36**—**37**, 715 (1951).

<sup>2)</sup> *H. Reihlen*, *B.* **72**, 112 (1939).