

Physikalisch-chemisches und elektrochemisches Institut  
der Technischen Hochschule München

## Eine neue Methode zur Rassenanalyse von Molekülschwingungen

Von

E. RUCH und A. SCHÖNHOFER

Mit Hilfe eines Theorems über die Induktion von Darstellungen [3] wird eine vereinfachte Methode zur Rassenanalyse der Schwingungen eines symmetrischen Moleküls möglich. Diese Methode wird im folgenden dargelegt und an einem Beispiel vorgeführt.

L'application d'un théorème sur l'induction de représentations [3] conduit à une méthode simplifiée d'analyser les représentations des vibrations d'une molécule symétrique. Après la déduction la méthode est rendue plus claire par un exemple.

With the aid of a theorem on the induction of representations [3], a simplified method for analyzing the representations of the vibrations of a symmetrical molecule becomes possible. In the present paper, this method is developed and demonstrated by an example.

Die stationären Schwingungen der Atome eines Moleküls um ihre Gleichgewichtslage und ihre Frequenzen sind Eigenlösungen und Eigenwerte eines zugeordneten Säkularproblems. Eine Symmetrie der Atomanordnung gestattet dabei Aussagen über diese Lösungen ohne Kenntnis von Rückstellkräften u. ä. Der 3  $N$ -dimensionale Vektorraum aller möglichen Verrückungen der  $N$  Atome des Moleküls induziert eine 3  $N$ -dimensionale Darstellung  $\Gamma$  der Symmetriegruppe  $\mathcal{G}$ . Die Zerlegung von  $\Gamma$  in irreduzible Bestandteile  $\Gamma_l$

$$\Gamma = \sum_l B_l \Gamma_l \quad (1)$$

mit ganzen Zahlen  $B_l$  läßt erkennen:

Es gibt  $B_l$  im allgemeinen verschiedene,  $t_l$ -fach entartete Eigenfrequenzen zu Schwingungen von der Rasse  $\Gamma_l$  ( $t_l =$  Dimension der Darstellung  $\Gamma_l$ ).

In (1) sind auch die Darstellungen der uneigentlichen Schwingungen mit der Frequenz  $\nu = 0$ , der Translationen und Rotationen des Moleküls, enthalten. Bei gegebener Symmetriegruppe  $\mathcal{G}$  hängen die Koeffizienten  $B_l$  noch von Zahl und Lage der Atome, also von der speziellen Geometrie des Moleküls ab.

Eine systematische Methode zur Bestimmung der  $B_l$  besteht in der Errechnung des Charakters von  $\Gamma$  mit oder ohne uneigentliche Schwingungen nach 1930 von WIGNER angegebenen Regeln und anschließender Ausreduktion mit Hilfe von Charakterentafeln [4, 1, 5]. Auch die nachträgliche Abtrennung der in (1) auftretenden Translations- und Rotationsdarstellungen bereitet keine Schwierigkeit, da deren Charaktere für alle Punktgruppen in den Tafeln aufgeführt sind.

Ein Theorem über die Induktion von Darstellungen endlicher\* Gruppen, das

\* Dieser Induktionssatz, der weiter unten nochmals ausgesprochen wird, gilt mit gewissen Einschränkungen auch für unendliche Gruppen, insofern Untergruppen mit endlichem Index zur Diskussion stehen. Das ist bei den unendlichen Punktgruppen der Fall.

im Anhang einer kürzlich erschienenen Arbeit [3] ausführlich abgehandelt ist, gibt uns eine von WIGNER abweichende Methode zur Bestimmung der  $B_l$  an die Hand. Speziell bei Verwendung von sog. Korrelationstabellen\* (Tabellen, in denen von jeder Darstellung  $\Gamma_l$  einer Gruppe  $\mathcal{G}$  die Zerlegungen in irreduzible Bestandteile bezüglich der Untergruppen von  $\mathcal{G}$  angegeben sind) ergibt sich eine Vereinfachung gegenüber der Wignerschen Methode. Im folgenden soll dieses Verfahren begründet und damit zugleich an einem dritten Beispiel\*\* die Brauchbarkeit des Induktionssatzes für Belange der theoretischen Physik demonstriert werden.

Der Induktionssatz lautet:

Ein Darstellungsmodul  $m$  zu einer Darstellung  $\gamma$  einer Untergruppe  $\mathcal{U}$  von  $\mathcal{G}$ , der Teil eines Darstellungsmoduls von  $\mathcal{G}$  ist, induziert bei Anwendung aller Gruppenelemente aus  $\mathcal{G}$  eine Darstellung  $\Gamma'$  von  $\mathcal{G}$ , und es gilt

$$n \leq t \leq n \cdot \text{Index}(\mathcal{U}); \quad (2)$$

dabei bezeichnen  $n$  und  $t$  die Dimensionen von  $\gamma$  und  $\Gamma'$ .

Aus einer Zerlegung von  $\gamma$  in irreduzible Bestandteile gemäß

$$\gamma = \sum_q a_q \gamma_q \quad (3)$$

folgt eine Zerlegung von  $\Gamma'$  gemäß

$$\Gamma' = \sum_l A_l \Gamma_l. \quad (4)$$

Für die Koeffizienten  $A_l$  gilt die Ungleichung

$$A_l \leq \sum_q a_q c_q^{(l)}, \quad (5)$$

wobei  $c_q^{(l)}$  gemäß der Gleichung

$$\Gamma_l(\mathcal{U}) = \sum_q c_q^{(l)} \gamma_q \quad (6)$$

angibt, wie oft  $\Gamma_l$  als Darstellung von  $\mathcal{U}$  den irreduziblen Bestandteil  $\gamma_q$  enthält. Gilt speziell

$$t = n \cdot \text{Index}(\mathcal{U}), \quad (2a)$$

so nennen wir die Induktion regulär, und es folgt speziell

$$A_l = \sum_q a_q c_q^{(l)}. \quad (5a)$$

In einem Molekül der Symmetrie  $\mathcal{G}$  ist der Vektorraum der Verrückungen irgendeines Atoms Darstellungsmodul der Dimension 3 zur Lagegruppe  $\mathcal{U}$  dieses Atoms, d. h. Darstellungsmodul zur Untergruppe aller Deckoperationen aus  $\mathcal{G}$ , die das herausgegriffene Atom an seinem Platz lassen. Alle Atome, die aus einem durch Symmetrioperationen der Gruppe  $\mathcal{G}$  hervorgehen, bilden einen Satz symmetrieäquivalenter Atome, und ihre Zahl ist gleich dem Index der Lagegruppe  $\mathcal{U}$  eines Atoms aus diesem Satz. Der Raum der Verrückungen eines Atoms, Darstellungsmodul zur Lagegruppe  $\mathcal{U}$  dieses Atoms, induziert daher eine Darstellung von  $\mathcal{G}$  regulär. Gemäß (5a) sind also für jeden Satz symmetrieäquivalenter Atome

\* Solche Korrelationstabellen finden sich beispielsweise in WILSON/DECUS/CROSS [5], S. 333 – 340.

\*\* Die beiden anderen Beispiele betreffen das Symmetrieverhalten von zugeordneten Funktionen [2] und die Möglichkeit eines kurzen Beweises des Jahn-Teller-Theorems [3].

die Koeffizienten  $A_l$  in (4) bestimmbar. Die Summe der  $\Gamma'$  über alle Sätze äquivalenter Atome ergibt die Zerlegung (1).

Die Berechnung von  $A_l$  nach (5a) erfordert die Kenntnis der Zerlegungen (3) und (6). Die Zerlegung (3) ist in der Tab. 1 für alle möglichen Fälle vorgenommen.

Tabelle 1

	$C_1$	$C_s$	$C_{2(v)}$	$C_{3(v), C_{4(v)}}$	$C_{n(v), n > 4}$	$\mathbb{U} = \mathbb{G}$
$\gamma$	$3 A$	$2 A' + A''$	$A_{(1)} + B_{(1)} + B_{(2)}$	$A_{(1)} + E$	$A_{(1)} + E_1$	$\gamma = \Gamma_{\text{Translation}}$

Die Zerlegung (6) ist mit Hilfe der Charakterenrelationen zu errechnen oder aus den Korrelationstabellen unmittelbar abzulesen\*.

Abschließend sei an einem einfachen Beispiel, dem Methanmolekül, die Anwendung der Methode demonstriert. Die Symmetriegruppe  $\mathbb{G}$  des Methans ist  $T_d$ . Seine Atome gliedern sich in zwei Sätze äquivalenter Teilehen, das C-Atom einerseits und die vier H-Atome andererseits. Die Lagegruppe des C-Atoms ist  $T_d$ ; seine Verrückungen gehören gemäß Tab. 1 zur Translationsdarstellung  $F_2$ . Die Lagegruppe eines H-Atoms ist  $C_{3v}$ , und seine Verrückungen gehören nach Tab. 1 zu  $\gamma = A_1 + E$ . Der interessierende Teil der Korrelationstabelle der Gruppe  $T_d$  sei hier angegeben:

Tabelle 2

$T_d$	$C_{3v}$
$A_1$	$A_1$
$A_2$	$A_2$
$E$	$E$
$F_1$	$A_2 + E$
$F_2$	$A_1 + E$

Daraus liest man ab:

Die Darstellung  $A_1$  von  $C_{3v}$  ist in  $A_1$  und  $F_2$  je einmal, die Darstellung  $E$  von  $C_{3v}$  ist in  $E$ ,  $F_1$  und  $F_2$  je einmal enthalten.

Damit ergibt sich für die Verrückungen von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen die Darstellung

$$\Gamma = A_1 + E + F_1 + 3 F_2$$

oder nach Abzug der Translationen ( $F_2$ ) und Drehungen ( $F_1$ ) für die eigentlichen Schwingungen

$$\Gamma = A_1 + E + 2 F_2.$$

Es sei noch darauf hingewiesen, daß nach dem angegebenen Verfahren auch eine getrennte Rassenanalyse von radialen und tangentialen Atomverrückungen (bezogen auf einen Fixpunkt der Symmetrie) möglich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

\* Das in [5], S. 124 zur Ermittlung der Rassen von Normalschwingungen benützte sog. Korrelationstheorem ist ein Spezialfall des Induktionssatzes für reguläre Induktion mit einem eindimensionalen Darstellungsmodul einer Untergruppe.

**Literatur**

- [1] MATOSI, F.: Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961.
- [2] RUCH, E., u. A. SCHÖNHOFER: Theoret. chim. Acta **2**, 332 (1964).
- [3] — — Theoret. chim. Acta **3**, 291 (1965).
- [4] WIGNER, E.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1930**, S. 133.
- [5] WILSON, E. B., J. C. DECUS, and P. C. CROSS: Molecular Vibrations. New York-Toronto-London: McGraw-Hill 1955.

*(Eingegangen am 28. Mai 1965)*