



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUANTUM KİMYASI
Ve
GRUP TEORİ

Aysun YURTTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MATEMATİK ANABİLİM DALI

BURSA-2008



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUANTUM KİMYASI
Ve
GRUP TEORİ

Aysun YURTTAŞ

Prof.Dr. İ. Naci CANGÜL
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MATEMATİK ANABİLİM DALI

BURSA-2008

T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUANTUM KİMYASI
Ve
GRUP TEORİ

Aysun YURTTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MATEMATİK ANABİLİM DALI

Bu Tez/...../200... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.İ. Naci CANGÜL
Danışman

Prof.Dr.Cevdet DEMİR

Yrd.Doç.Dr.Basri ÇELİK

ÖZET

Bu çalışmada Kuantum Kimyası ile Grup Teori arasındaki ilişkilere değinilmiştir. Matematik ve Kimyanın bir çok ortak noktasından biri de Grup Teorinin Kuantum Kimyasındaki uygulamalarıdır.

Bu tezde moleküler simetriden başlanarak simetri kavramı tanımlanmış ve simetri elemanları ile işlemleri sınıflandırılmıştır. Fonksiyonların simetri özellikleri dönme grupları, simetri grupları ve direk çarpım grupları yardımıyla cebirsel olarak irdelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: kuantum kimyası, simetri, simetri işlemleri, simetri elemanları, grup teori

ABSTRACT

In this work, the relations between Quantum Chemistry and Group Theory are discussed. The applications of Group Theory in Quantum Chemistry is one of the many applications of Quantum Chemistry in Mathematics.

In this thesis, the notion of symmetry is defined starting with molecular symmetry, and symmetry elements and operations are classified. The symmetry properties of functions are studied algebraically by means of rotation groups, symmetry groups and direct product groups.

Keywords: quantum chemistry, symmetry, symmetry operation, symmetry elements, group theory

İÇİNDEKİLER	Sayfa
TEZ ONAY SAYFASI	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
GİRİŞ	1
1. MOLEKÜLER SİMETRİ, SİMETRİ ELEMANLARI ve İŞLEMLERİ	2
1.1. Simetri Elemanları ve İşlemleri	2
2. MOLEKÜLLERİN SINIFLANDIRILMASI	8
2.1. Simetrilerine Göre Sınıflandırma	8
2.2. Bir Grubun Tanımlanması	16
2.3. Grup Çarpım Tablosu	17
2.4. Matris Gösterimleri	20
2.5. Matris Gösterimlerinin Özellikleri	24
2.6. Temsilcilerin Karakterleri	29
2.7. Karakterler ve Sınıfları	30
2.8. İndirgenemez Gösterimler	32
2.9. Büyük ve Küçük Diklik Teoremleri	35
2.10. Temsillerin İndirgenmesi	40
2.11. Simetri-Uyarlanmış Bazlar	43
3. FONKSİYONLARIN SİMETRİ ÖZELLİKLERİ	49
3.1. p-orbitallerinin Dönüşümü	49
3.2. Direk-Çarpım Bazlarının Ayrışımı	53
3.3. Direk-Çarpım Grupları	54
3.4. Sıfır İntegraller	57
3.5. Simetri ve Dejenere Olma	62
3.6. Tam Dönme Grubu	63

VI

3.6.1. Dönmelerin Üreteçleri	63
3.6.2. Tam Dönme Grubunun Temsili	67
SONUÇ	67
KAYNAKLAR	70
EKLER	71
ÖZGEÇMİŞ	77
TEŞEKKÜR	78

VII

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1	Benzen molekülü gibi düzgün bir altıgenin bazı dönme eksenleri	3
Şekil 1.2	Ayna düzlemi	6
Şekil 1.3	Bir düzgün sekizyüzlünün simetri merkezi	6
Şekil 1.4	Bir dörtyüzlü molekülde (metan gibi) yardımcı dönme eksenini	7
Şekil 2.1	(a) C_1 , (b) C_s ve (c) C_i gruplarına ait olan nesnelere	9
Şekil 2.2	C_{4v} grubuna ait olan bir nesne	10
Şekil 2.3	D_4 grubuna ait olan bir nesne	11
Şekil 2.4	D_{4h} grubuna ait olan bir nesne	11
Şekil 2.5	D_{4d} grubuna ait olan bir nesne	12
Şekil 2.6	(a) T_d , (b) T ve (c) T_h gruplarına ait olan nesnelere	12
Şekil 2.7	(a) O_h ve (b) O gruplarına ait olan nesnelere	13
Şekil 2.8	I grubuna ait olan bir nesne	13
Şekil 2.9	Bir nesnenin hangi nokta grubuna ait olduğuna karar vermede kullanılacak bir akış diyagramı	14
Şekil 2.10	Çeşitli nokta grupları için temsili şekiller	15
Şekil 2.11	C_{3v} grubunun simetri elemanları	17
Şekil 2.12	C_3^+ işlemini takiben uygulanan σ_v işleminin etkisi	18
Şekil 2.13	C_{2v} grubunun simetri elemanları	19
Şekil 2.14	D_3 grubunun simetri elemanları	21
Şekil 2.15	Bir C_{3v} molekülünde çevresel atom orbitallerinin simetri-uyarlanmış lineer kombinasyonları	25
Şekil 2.16	Bir matrisin blok-diagonal forma indirgemenin şematik gösterimi	41
Şekil 2.17	Çeşitli projeksiyon operatörlerinin etkisini örneklemek için bir şematik diyagram	44
Şekil 2.18	p projeksiyon operatörünün orijinal bazın herhangi üyesine uygulanması	46
Şekil 3.1	x ve y fonksiyonlarında C_{3v} grubunun belli simetri işlemlerinin etkisi	49
Şekil 3.2	σ_h ve C_3^+ işlemlerinin bir kombinasyonu	56
Şekil 3.3	σ_h ve σ_v işlemlerinin bir kombinasyonu	56

VIII

- Şekil 3.4 $f(x)$ ve $g(x)$ fonksiyonlarını ve $x = 0$ civarında bir simetrik aralık üzerinden integrali 58
- Şekil 3.5 z ekseninde sonsuz küçük $\delta\phi$ dönmesinin x ve y fonksiyonları üzerindeki etkisi 64
- Şekil 3.6 Düşey dönmelerin değişmesizleri 66

TABLolar DİZİNİ	Sayfa
Tablo 2.1 Nokta grupları için Schoenflies ve uluslararası gösterimler	8
Tablo 2.2 C_{3v} grup çarpım tablosu	19
Tablo 2.3 $\{s_N, s_A, s_B, s_C\}$ bazında C_{3v} 'nin matris temsili	23
Tablo 2.4 $\{s_N, s_1, s_2, s_3\}$ bazında C_{3v} 'nin matris temsili	29
Tablo 2.5 C_{3v} karakter tablosu	39
Tablo 3.1 (x, y, z) bazında C_{3v} 'nin matris temsili	50

GİRİŞ

Bu tezin konusu olan simetrinin matematiksel teorisi, kuantum mekaniğinin en önemli kavramlarından biridir. Bütün çalışma alanları onun kavramlarından toparlanır. Açısal momentum grup teorisinin bir parçasıdır. Enerji ve momentumun korunumu grup teorisinden tartışılabilir. Grup teorisi, temel parçacıkları sınıflamada, hangi spektroskopik bağlantılara izin verildiğini gösteren seçim kurallarını tartışmada ve moleküler yörüngeleri formüle etmede kullanılır.

BÖLÜM 1

MOLEKÜLER SİMETRİ

SİMETRİ ELEMANLARI ve İŞLEMLERİ

Moleküler dalga fonksiyonları ve özellikleriyle ilgili nitel bilgiler moleküler simetriden elde edilebilir. Bir molekülün simetrisi denilince, denge halindeki sabit tutulmuş bir nükleon etrafında geri kalan kısımların simetrik olduğu anlaşılacaktır. Bir molekülün simetrisi farklı elektronik durumlarda farklı olabilir. Örneğin, HCN taban elektronik durumunda molekülün simetrisi lineer; fakat belirli uyarma durumlarında ise lineer değildir. Tersini belirtmedikçe, taban elektronik durumunun simetrisi dikkate alınacaktır. [2]

1.1. Simetri Elemanları ve İşlemleri

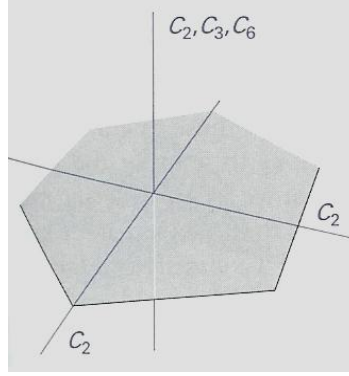
Bir objenin belli bir açıyla döndürülmesi gibi işlemlere simetri işlemleri denilir. Simetri işlemleri bir objeyi görünüşte aynı bırakır. Örneğin bir kürenin merkezi etrafında herhangi bir açı ile döndürülmesi küreyi görünüşte değişmez bırakır ve bundan dolayı bir simetri işlemidir. Sinüs fonksiyonunun 2π uzunluğundaki bir aralık boyunca kaydırılması fonksiyonun grafiğini görünüşte değişmez bırakır ve bu yüzden fonksiyonun bir simetrisi olarak düşünülebilir. Bir dikdörtgenin 90° 'lik bir dönmesi, eğer dikdörtgen bir kare ise bir simetri işlemidir. Her objenin en az bir simetri işlemi vardır. O da özdeşlik, yani hiçbir değişiklik yapmayan simetri işlemidir. [1]

Her simetri işlemine karşılık gelen bir simetri elemanı vardır. Bunlar hangi işlemin uygulandığına bağlı olarak nokta, doğru ya da düzlemdir. Örneğin bir doğru etrafında bir dönme uygulandığında bu durumda simetri elemanı simetri eksenini olarak adlandırılır. Bir düzleme göre bir yansıma uygulandığında ise bu eleman yansıma düzlemi adını alır. Eğer çevirme simetri işlemleri göz ardı edilirse, objeyi görünüşte değişmez bırakan beş tip simetri işlemi ve karşılık gelen beş tip simetri elemanı vardır:

E : Özdeşlik işlemi hiçbir değişiklik yapmaz. Karşılık gelen simetri elemanı objenin kendisidir.

C_n : Bir n -katlı dönme, işlem, bir simetri eksenini etrafında $2\pi/n$ 'lik bir dönme.

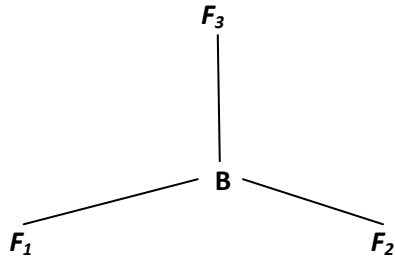
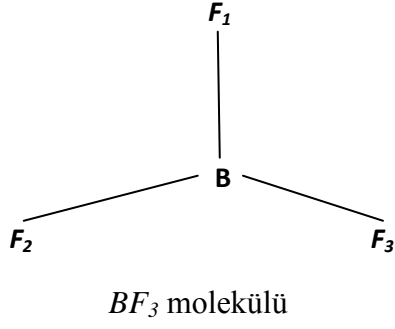
Benzen gibi bir altıgen ya da altıgensel molekül düzleme dik iki-, üç-, ve altı-katlı eksene (C_2 , C_3 , C_6) ve düzlemde birkaç 2-katlı (C_2) eksene sahiptir.



Şekil 1.1 Benzen molekülü gibi düzgün bir altıgenin bazı dönme eksenleri.

1.1.1. Örnek. BF_3 üçlü düzlemsel molekülü göz önüne alınsın ve Flor atomu numaralandırılsın.

Eğer molekül, Bor atomu ve molekül düzlemine dikey bir eksen vasıtasıyla 120° saat yönünün tersine döndürülürse yeni pozisyon şekildeki gibi olacaktır. Gerçekte Flor atomu fiziksel olarak diğerinden ayırt edilemez olduğundan bir simetri işlemi uygulanmış olunur. Döndürülen eksen, simetri elemanına bir örnektir. [2]



B ve molekül düzlemine dik eksen etrafında 120° döndürülen BF_3 molekülü.

1.1.2. Tanım. Simetri elemanları ve simetri işlemleri birbirleriyle ilgili fakat farklı kavramlardır ve sık sık karıştırılmaktadır. Simetri elemanı, nokta, doğru ya da düzlem gibi geometrik bir varlıktır. Eğer bu eksenin $360/n$ derece (n bir tamsayı) dönmesi orijinal pozisyonundan fiziksel olarak ayırt edilemez bir biçim veriyorsa, cisim bir simetrinin n -mertebeli eksenine (Aynı zamanda n -mertebeli ana eksen ya da n -mertebeli dönme eksenini olarak da isimlendirilir.) sahiptir denilebilir. n , eksenin derecesi olarak isimlendirilir. [2]

1.1.3. Örnek. BF_3 , molekül düzlemine dikey 3-mertebeli simetri eksenine sahiptir. n -mertebeli dönme eksenini C_n ile gösterilir. $B-F_3$ 'deki 3-mertebeli eksen bir C_3 eksenidir. [2]

1.1.4. Uyarı. Saat yönünün tersine $360/n$ derecelik dönmeleri belirtmek için C_n sembolü kullanılır. (^), simetri işlemlerini simetri elemanlarından ayırt eder. BF_3 'ün üç tane daha dönme eksenine sahiptir. Her bir BF bağı iki-mertebeli simetri eksenidir. [2]

$n > 2$ için dönmenin yönü önemlidir. Objenin n yönlendirmeleri dönmenin saat yönünde (C_n^-) ya da tersine (C_n^+) olmasına bağlı olarak farklı bir sırada vizite edilir. Bu yüzden, $n > 2$ için, her simetri eksenine birleşmeli iki dönme vardır. Eğer bir obje (altıgen gibi) birkaç dönme eksenine sahipse, n 'nin en büyük değerli olanı asal (principal) eksen olarak isimlendirilir ve tektir. [1]

σ : Bir yansıma, bir ayna düzlemi, eleman.

1.1.5. Tanım. Eğer bütün atomların bir düzlemdeki yansımaları fiziksel olarak orijinalinden ayırt edilemez bir biçimde kalıyorsa, molekül bir simetri düzlemine sahiptir denir ve bu düzlem σ ile gösterilir. Yansıma işlemleri ise $\hat{\sigma}$ ile gösterilir. [2]

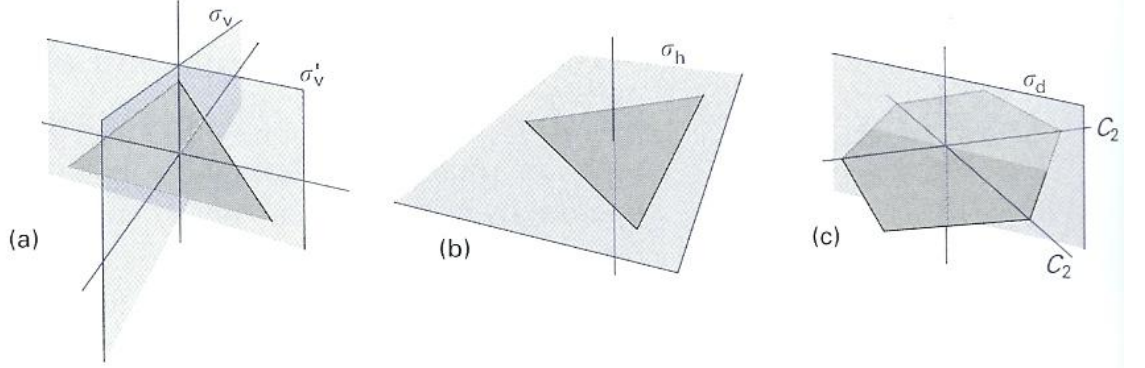
1.1.6. Örnek. BF_3 , dört simetri düzlemine sahiptir. [2]

1.1.7. Tanım. Bir yansıma uygulandığı zaman yansıma düzleminde bulunan atom hareket etmiyorsa molekül düzlemi bir simetri düzlemidir.

1.1.8. Örnek. B ve F_1 atomundan geçen ve molekül düzlemine dikey olan düzlem bir simetri düzlemidir. Bu düzlemdeki yansımada yalnızca F_2 ve F_3 yer değiştirir. [2]

Eğer ayna düzlemi asal simetri eksenini içeriyorsa dikey düzlem olarak adlandırılır ve σ_v ile gösterilir. Eğer asal eksen ayna düzlemine dikse son bahsedilen simetri elemanı bir yatay düzlem olarak isimlendirilir ve σ_h ile gösterilir. Bir σ_d

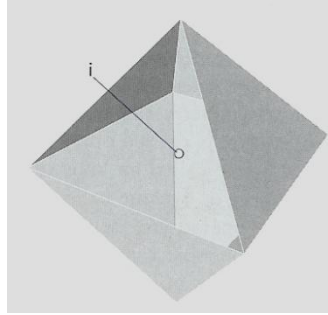
dihedral düzlem, asal eksene dik uzanan iki C_2 eksenindeki açıyı ikiye bölen bir dikey düzlemdir. [1]



Şekil 1.2 (a) 2 dikey ayna düzlemi, (b) bir yatay ayna düzlemi ve (c) ikidüzlemlili ayna düzlemi.

i : Bir inversiyon, simetri merkezi içinde bir eleman.

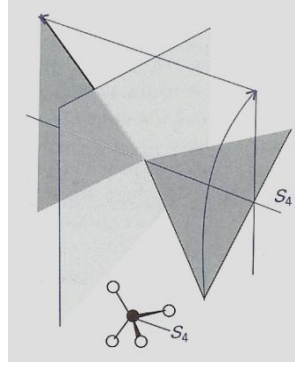
İnversiyon işlemi, bir objenin her noktasını alarak merkezi vasıtasıyla diğer tarafta eşit uzaklığa göndermekten meydana gelen kurumsal bir işlemdir.



Şekil 1.3 Bir düzgün sekizyüzlünün simetri merkezi.

S_n : n -katlı yardımcı dönme, işlem (bir 'dönme-yansıma' olarak da isimlendirilir) yardımcı dönme eksenine göre meydana gelir, simetri elemanı (ya da 'dönme-yansıma eksenine').

Yardımcı dönme, n -katlı dönmeyi takiben n -katlı eksene dik bir düzlemde bir yatay yansımadan meydana gelen bir karma işlemdir. İşlem genelde bir simetri işlemi değildir fakat tüm sonuçlar simetri işlemidir. Örneğin bir metan molekülü üç tane S_4 eksene sahiptir. [1,2,6]



Şekil 1.4 Bir dörtyüzlü molekülde (metan gibi) yardımcı dönme eksenini.

Değiştirilmiş formdaki yardımcı dönmeleri tanımak için dikkat edilmelidir. Böylece S_1 bir yansımaya, S_2 bir inversiyona eşittir.

BÖLÜM 2

MOLEKÜLLERİN SINIFLANDIRILMASI

2.1. Simetrilerine Göre Sınıflandırma

Simetrilerine göre bir molekülü sınıflandırmak için ilk olarak bütün simetri işlemlerini listeledikten sonra bu listeye dayanan bir yol takip edilir. Diğer bir deyişle molekülün **nokta grubunu** belirlemek için simetri işlemlerinin listesi kullanılır. Buradaki “nokta” terimi, sadece bir noktada kesişen simetri elemanlarına karşılık gelen işlemleri ele aldığımızı göstermek için kullanılmıştır. Bu nokta hiçbir işlem tarafından hareket ettirilemez. Kristalleri sınıflandırmak için ayrıca öteleyen simetrileri de dikkate almak gerekmektedir ki bu da kristallerin uzay gruplarına göre sınıflandırmaya götürür. [1, 2, 3]

Nokta grubunun adı **Schoenflies sistemi** ya da **Uluslararası sistem** (bazen **Hermann-Mauguin sistemi** olarak da adlandırılır) kullanılarak ifade edilir. Genellikle bunlardan ilki moleküllerin tek başına olduğu durumlarda; ikincisi ise katılar içerisinde bulunan türler dikkate alındığında kullanılır. Burada Schoenflies sistemi tanımlanacak ve kullanılacaktır. Tablo 2.1’de iki sistemin bir karşılaştırılması verilmiştir. [1,3,6]

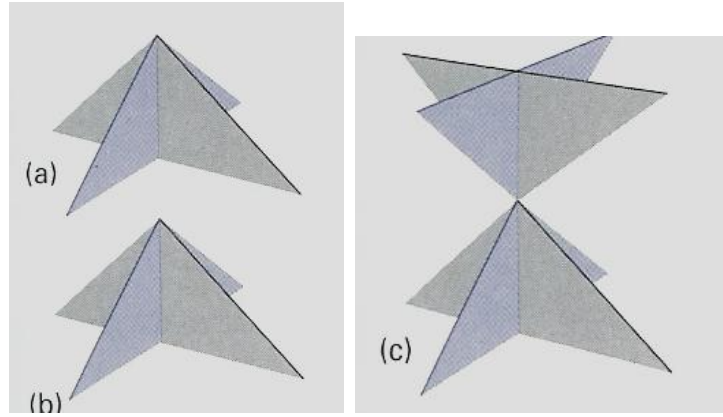
Tablo 2.1 Nokta grupları için Schoenflies ve uluslararası gösterimler

$C_i: \bar{1}$	$C_s: m$			
$C_1: 1$	$C_2: 2$	$C_3: 3$	$C_4: 4$	$C_6: 6$
	$C_{2v}: 2mm$	$C_{3v}: 3m$	$C_{4v}: 4mm$	$C_{6v}: 6mm$
	$C_{2h}: 2/m$	$C_{3h}: \bar{6}$	$C_{4h}: 4/m$	$C_{6h}: 6/m$
	$D_2: 222$	$D_3: 32$	$D_4: 422$	$D_6: 622$
	$D_{2h}: mmm$	$D_{3h}: \bar{6}2m$	$D_{4h}: 4/mmm$	$D_{6h}: 6/mmm$
	$D_{2d}: \bar{4}2m$	$D_{3d}: \bar{3}m$	$S_4: \bar{4}$	$S_6: \bar{3}$
$T: 23$	$T_d: \bar{4}3m$	$T_h: m\bar{3}$	$O: 432$	$O_h: m\bar{3}m$

Bu tablodaki gösterimler ‘‘Schoenflies: Uluslararası’’ şeklinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. $D_2:222$ grubu bazen V ile de gösterilir ve **dördün grubu** adını alır. [2]

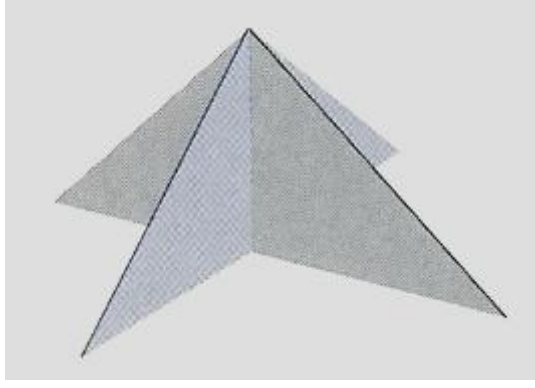
Schoenflies sisteminde nokta grubunun adı, molekülün baskın olan simetri özelliğine dayanır ve bazı durumlarda özelliğin adı gruba da verilir. Bir sembolün bu ikili kullanımını aslında oldukça faydalıdır ve nadiren karışıklığa sebep olmaktadır.

1. C_1 , C_s ve C_i grupları. Bu gruplar yalnızca birim (C_1), birim ve bir yansıma (C_s) ve birim ve bir inversiyon (C_i) içerir.



Şekil 2.1 (a) C_1 , (b) C_s ve (c) C_i gruplarına ait olan nesnelere.

2. C_n grupları. Bu gruplar birim ve n-katlı dönmeden oluşur.
3. C_{nv} grupları. C_n gruplarının işlemlerine ek olarak bu gruplar n adet dikey yansıma da içerir (Şekil 2.2).



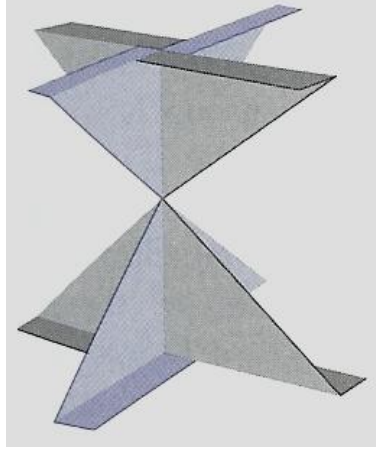
Şekil 2.2 C_{4v} grubuna ait olan bir nesne.

Önemli bir örnek, bir koni ve bir heteronuclear diatomic molekülün ait olduğu $C_{\infty v}$ grubudur.

4. C_{nh} grupları. C_n gruplarının işlemlerine ek olarak bu gruplar, bu işlemlerin varlığının gerektirdiği her işlemle birlikte yatay bir yansıma içerir.

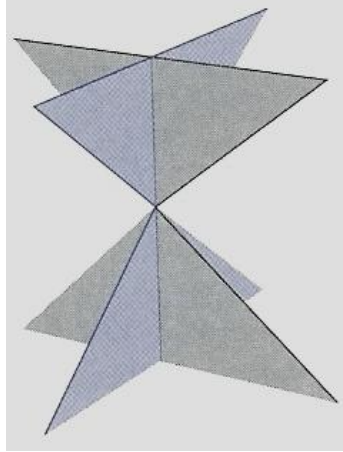
Son tanımda belirtildiği gibi, işlemlerin belirli bir kümesinin varlığı tanımda belirgin bir şekilde bahsedilmeyen diğer işlemlerin varlığını gerektirebilir. Örneğin, C_{2h} otomatik olarak bir inversiyona sahiptir. Her bir gruptaki işlemlerin tam kümesi Ek 1'de listelenen tablolar (karakter tabloları) tarafından bulunabilir. Bu tablolar ek bilgiler içerir.

5. D_n grupları. C_n gruplarının işlemlerine ek olarak bu gruplar, bu işlemlerin varlığının gerektirdiği her işlemle birlikte n -katlı (ana) eksene dik olan n tane 2-katlı dönmeye sahiptir.



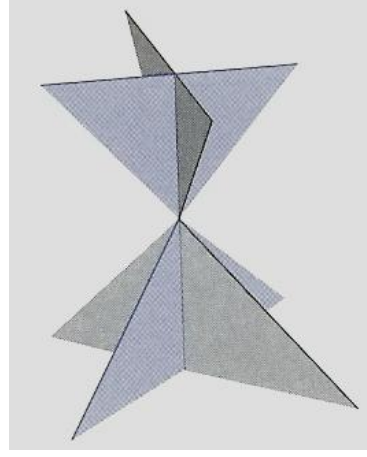
Şekil 2.3 D_4 grubuna ait olan bir nesne.

6. D_{nh} grupları. Bu gruplar, bu işlemlerin varlığının gerektirdiği her işlemle birlikte, bir yatay yansımayla birlikte D_n 'de mevcut işlemlerden oluşur. Önemli bir örnek $D_{\infty h}$, bir uniform silindir ve homonuclear diatomic molekülün ait olduğu gruptur.



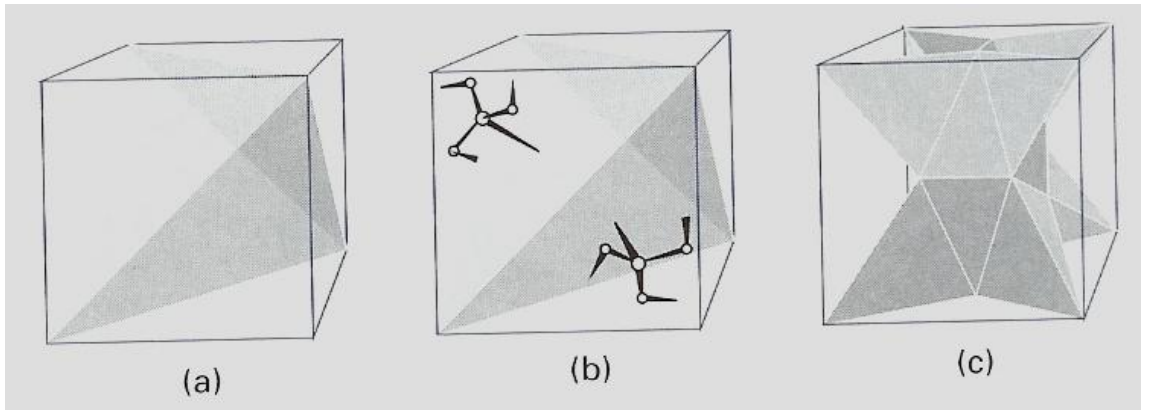
Şekil 2.4 D_{4h} grubuna ait olan bir nesne.

7. D_{nd} grupları. Bu gruplar, bu işlemlerin varlığının gerektirdiği her işlemle birlikte, birim ve bir n -katlı yardımcı dönme içerir.

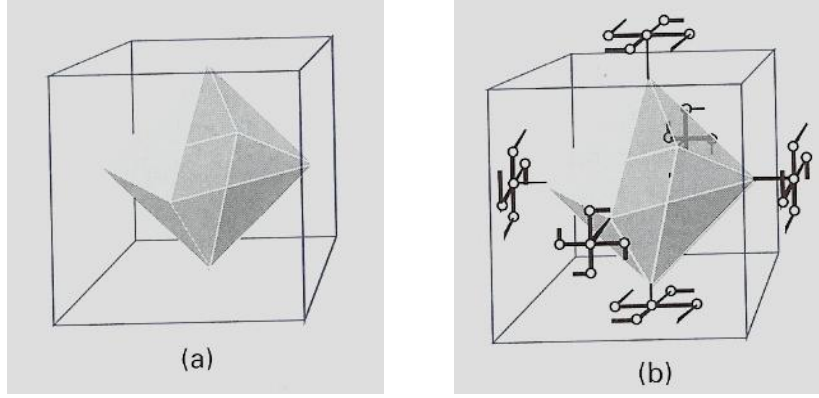


Şekil 2.5 D_{4d} grubuna ait olan bir nesne.

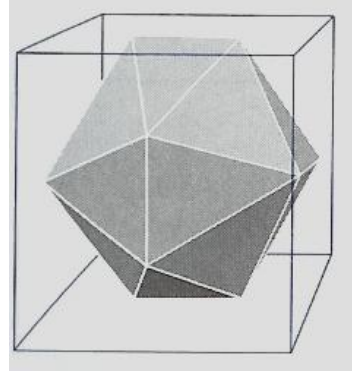
8. S_n , n çift, grupları. Bu gruplar, bu işlemlerin varlığının gerektirdiği her işlemle birlikte, birim ve bir n -katlı yardımcı dönme içerir. Sadece n 'nin çift değerleri göz önüne alınır. Çünkü n sayısının tek olduğu gruplar zaten daha önce sınıflandırdığımız C_{nh} gruplarıyla aynıdır. S_2 grubu da C_i grubuna eşittir.
9. Kübik ve icosahedral gruplar. Bu gruplar, $n \geq 3$ için birden fazla n -katlı dönme içerir. Kübik gruplar T (tetrahedral için) ve O (octahedral için), icosahedral gruplar I ile gösterilir. T_d grubu regular tetrahedronun grubu; T tetrahedronun yansımalarının olmadığı aynı grup; T_h , bir inversiyonlu bir tetrahedral gruptur. Regular octahedron grubu O_h ile; eğer yansımalar eksikse O ile gösterilir. Regular icosahedron grubu I_h ile, inversiyon eksikse I ile gösterilir. Bu grupların bazıları Şekil 2.6, Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'de özetlenmiştir.



Şekil 2.6 (a) T_d , (b) T ve (c) T_h gruplarına ait olan nesnelere.



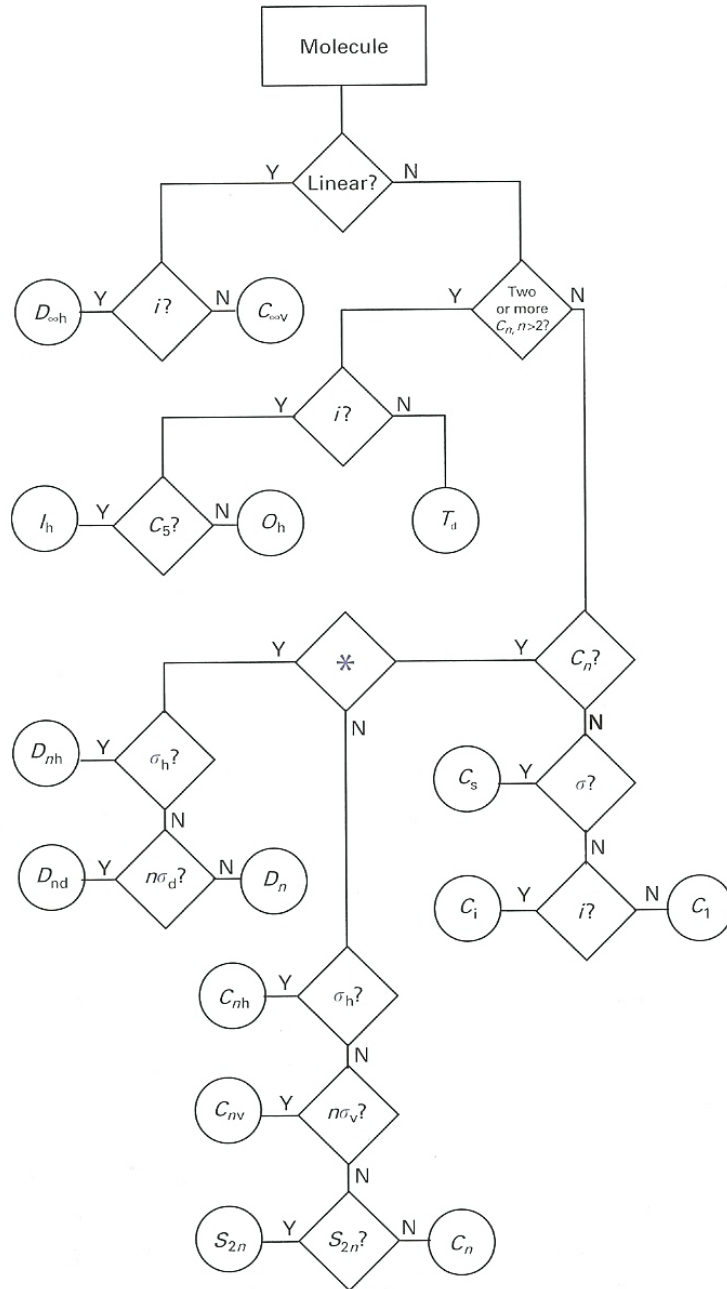
Şekil 2.7 (a) O_h ve (b) O gruplarına ait olan nesnelere.



Şekil 2.8 I grubuna ait olan bir nesne.

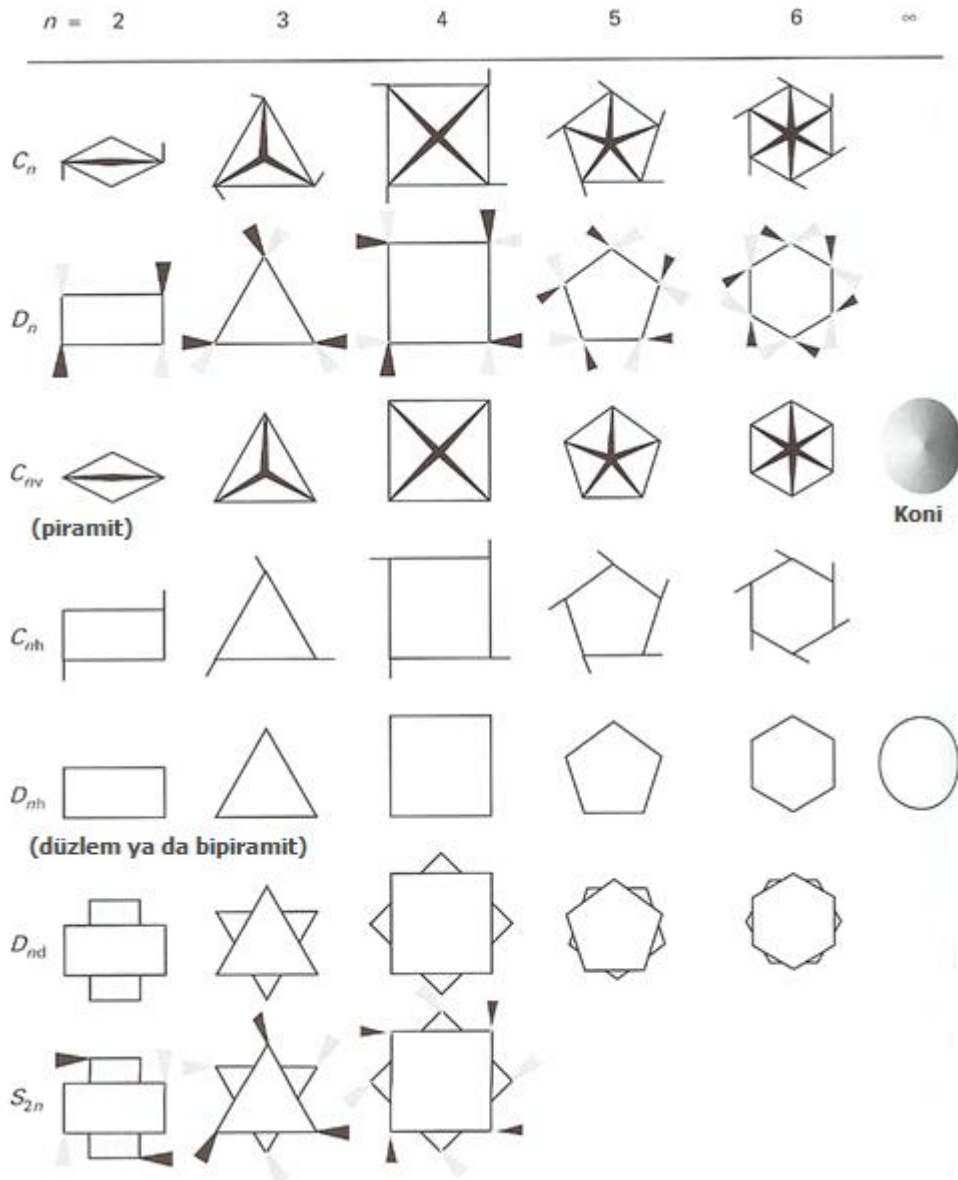
10. R_3 tüm dönme grupları. Bu gruplar herhangi açı ve herhangi yönelme vasıtasıyla tüm dönmeleri içerir. Kürenin simetri gruplarıdır.

Atomlar R_3 'e aittir. Fakat hiçbir molekül bu gruba ait değildir. R_3 'ün özellikleri açısal momentumun özelliklerine dönüşür. Bir molekülün hangi nokta grubuna ait olduğunu tanımlamanın iki basit yolu vardır. Birisi, Şekil.2.9'da gösterilen ağaç diyagramı vasıtasıyla karar vermektir.



Şekil 2.9 Bir nesnenin hangi nokta grubuna ait olduğuna karar vermede kullanılacak bir akış diyagramı.

Diğeri, molekül ile Şekil.2.10'daki objeleri kıyaslayarak grubu tanımdır.



Şekil 2.10 Çeşitli nokta grupları için temsili şekiller.

Grup teorisinin gücü matematiksel yapısından gelmektedir. Simetri hesabı iki aşamada sunulacaktır. İlk olarak simetri işlemleri göz önüne alınacak ve birbirleriyle nasıl birleştirilebileceği gösterilecektir. İkinci aşamada her bir simetri işlemiyle matrislerin nasıl birleşmeli olduğu gösterilecek ve birkaç önemli sonuç saptamak için matrislerin özellikleri kullanılacaktır. [1]

2.2. Bir Grubun Tanımlanması

Simetri işlemleri art arda uygulanabilir. R işlemini takiben uygulanan S işlemi SR ile gösterilir. İşlemlerin mertebesi önemlidir. Çünkü genel olarak SR işleminin sonucu ile RS işleminin sonucu aynı değildir. Bununla birlikte simetri işlemlerinin genel özelliği, eklenmiş bir simetri işleminin sonucu her zaman bir tek simetri işlemine eşittir. 2-katlı bir dönmeyi takiben 2-katlı eksene dik bir düzlemdeki bir yansımanın bir inversiyona eşit olması bu özelliğin bir sonucudur. [1]

$$\sigma_h C_2 = i$$

Genel olarak, bir objenin bütün simetri işlemleri için,

$$RS = T \quad (T \text{ grubun bir işlemidir.}) \quad (1)$$

yazılabilir.

Simetri işlemleriyle ilgili ileri bir nokta, $(RS)T$ işleminin sonucu ile $R(ST)$ 'nin sonucu arasında fark yoktur. Burada (RS) , S işlemi takiben eklenmiş R işleminin sonucu ve (ST) , T 'yi takiben eklenmiş S işleminin sonucudur. Diğer bir ifade ile $(RS)T = R(ST)$ ve simetri işlemlerinin çarpımı birleşmelidir. [1]

Bu gözlemler şu şekilde özetlenebilir:

1. Birim bir simetri işlemidir.
2. Simetri işlemleri, çarpmanın birleşme kanununa göre birleştirilir.
3. R ve S simetri işlemleri ise RS de bir simetri işlemidir.
4. Her bir simetri işleminin tersi de bir simetri işlemidir.

Üçüncü gözlem R^2 'nin (RR için kısaltmadır.) bir simetri işlemi olmasını gerektirir. Dördüncü gözlem de bir R işleminin tersi genellikle R^{-1} ile gösterilir ve

$$RR^{-1} = R^{-1}R = E \quad (2)$$

şeklinde tanımlanır.

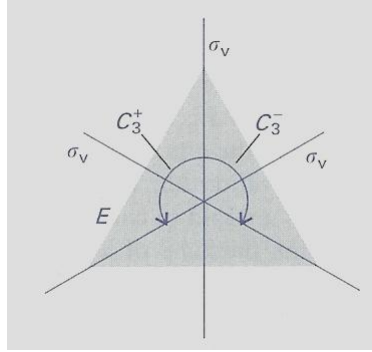
Matematikte elemanlar olarak adlandırılan varlıkların bir kümesi aşağıdaki şartları sağlıyorsa bir grup oluşturur:

1. Birim, kümenin bir elemanıdır.
2. Elemanların çarpımı birleşmelidir.
3. R ve S elemanlar ise RS 'de kümenin bir elemanıdır.
4. Her bir elemanın tersi kümenin bir elemanıdır.

Bir objenin simetri işlemlerinin kümesi, matematiksel anlamda bir grup oluşturmayı sağlayan şartları yerine getirir. Dolayısıyla grup teori olarak adlandırılan grupların matematiksel teorisi moleküllerin simetrisini çalışmak için kullanılabilir.

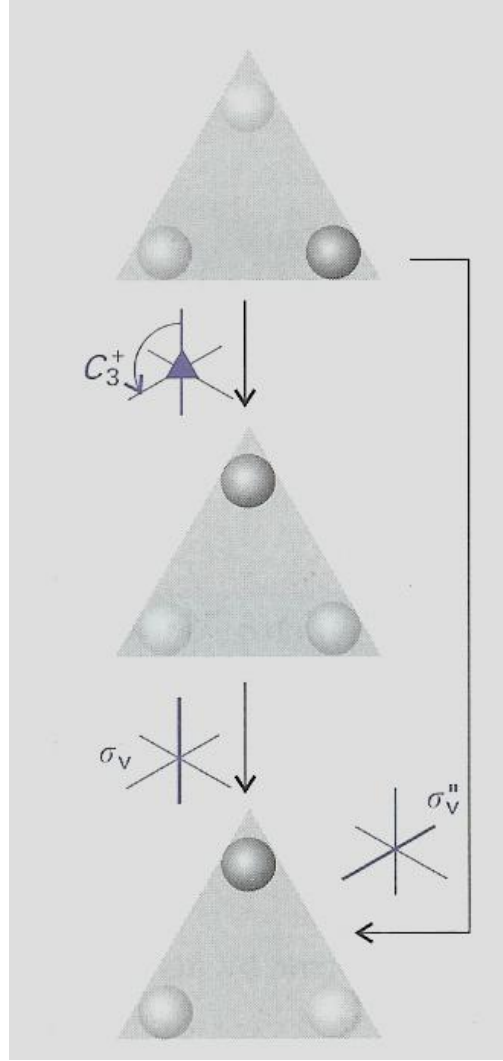
2.3. Grup Çarpım Tablosu

2.3.1. Tanım. Bir grupta bütün simetri işlemleri için RS çarpımlarının sonucunu gösteren tabloya grup çarpım tablosu denir. C_{3v} grubu ile örneklendirilen tablolar gibi yapılıdır. Bu grup için simetri işlemleri Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 C_{3v} grubunun simetri elemanları.

Grubun altı üyesinin olduğu görülür. Bu yüzden mertebenin 6 olduğu söylenir ve $h = 6$ yazılır. Simetri işlemlerinin bir dizisinin sonucunu belirlemek için Şekil 2.12'deki gibi diyagramlar göz önünde bulundurulur.



Şekil 2.12 C_3^+ işlemini takiben uygulanan σ_v işleminin etkisi σ_v'' işlemine eşittir.

Değişiklikler dizisi simetri elemanlarının bir sabitine karşılık gelir. Bu anlamda bir C_3^+ işlemi uygulandığında, σ_v düzlemini gösteren doğru sayfa üzerinde aynı pozisyonda kalır ve C_3^+ operasyonu ile 120° döndürülmez. Böylece,

$$C_3^- C_3^+ = E$$

$$\sigma_v C_3^+ = \sigma_v''$$

$$\sigma_v' \sigma_v = C_3^+$$

36 (genellikle h^2) çarpımının tam kümesi Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

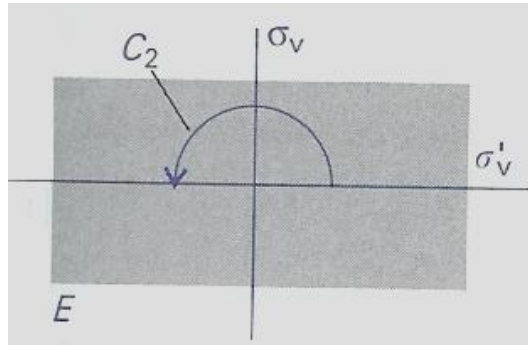
Tablo 2.2 C_{3v} grup çarpım tablosu

First:	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ'_v	σ''_v
Second:						
E	E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ'_v	σ''_v
C_3^+	C_3^+	C_3^-	E	σ'_v	σ''_v	σ_v
C_3^-	C_3^-	E	C_3^+	σ''_v	σ_v	σ'_v
σ_v	σ_v	σ''_v	σ'_v	E	C_3^-	C_3^+
σ'_v	σ'_v	σ_v	σ''_v	C_3^+	E	C_3^-
σ''_v	σ''_v	σ'_v	σ_v	C_3^-	C_3^+	E

Görüldüğü gibi, her bir çarpım, grubun bir tek elemanına eşittir. RS , her zaman SR ile aynı değildir. Benzer tablolar bütün nokta grupları için yapılabilir.

2.3.2. Örnek. Bir grup çarpım tablosunu nasıl oluşturabileceğimizi görelim.

Elemanları Şekil.2.13'de gösterilen C_{2v} grubu için grup çarpım tablosu oluşturalım.

**Şekil 2.13** C_{2v} grubunun simetri elemanları

Bir tek noktayı ve her bir (RS) simetri işlemlerinin etkisini düşünelim. ($RS=T$)'nin sonucunu üreten tek işlem tanımlayıp tabloya girelim. Bütün R 'ler için $ER=R$ 'dir (E birim işlem). Simetri elemanlarının yönü tüm işlemler altında değişmezdir.

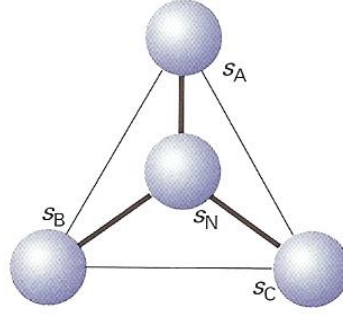
	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

Bu grupta, tablodaki bütün girdiler için $RS=SR$ 'dir. Bu tür gruplar, yani değişmeli olan gruplar, 'Abelian' olarak adlandırılır. C_{3v} grubu 'Abelian olmayan gruba' bir örnektir.

2.4. Matris Gösterimleri

$RS=T$ gibi ilişkiler, nesnelere üzerinde yürütülen hareketlerin sonucunun sembolik özetleridir. Simetri işlemlerinin bu sembolik gösterimi, alışılmış cebirdeki gibi kontrol edilebilen girdilerle gösterilen işlemlerle zenginleştirilebilir. Bununla birlikte simetri işlemlerinin genelde değişmeli olmamasından dolayı basit sayılardan ziyade matris gösterimlerinin kullanılması gerekmektedir. Matris çarpımları da genelde değişmeli değildir. Bir simetri işleminin matris temsili, simetri işleminin sonucunu üreten bir matristir. Bir matris gösterimi, grup çarpım tablosunda özetlendiği gibi birbiriyle çarpılan temsilcilerin bir kümesidir. Grubun her bir elemanı için birdir.

Bir grubun belirli bir işleminde bir matris ifadesi oluşturmak için, işlemin aldığı yer üzerindeki fonksiyonların kümesi baz olarak seçilir. Yöntemi örneklendirmek için C_{3v} grubuna ait olan bir NH_3 molekülündeki s_A, s_B, s_C ve s_N s-orbitallerinin kümesi göz önüne alınabilir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 C_{3v} grubunun temsili için bir baz. Her küre, bir atomda ortalanmış bir s -orbital olarak görülebilir.

Bu bazın boyutu 4'dür (elemanlarının sayısı) ve 4-bileşenli bir (s_N, s_A, s_B, s_C) vektör olarak yazılabilir. Genel olarak d -boyutlu bir bazın \mathbf{f} vektörü,

$$\mathbf{f}=(f_1, f_2, \dots, f_d)$$

şeklinde yazılabilir. σ_v işlemi altında vektör (s_N, s_A, s_B, s_C) 'den

$$\sigma_v(s_N, s_A, s_B, s_C)=(s_N, s_A, s_C, s_B)$$

ye dönüşür. Bu dönüşüm bir matris çarpımı ile gösterilebilir:

$$\sigma_v(s_N, s_A, s_B, s_C)= (s_N, s_A, s_B, s_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Simetri işleminin etkisinin bu tanımlaması, matris çarpımını tamamlamayla gerçekleşir. Bu ifadedeki matris, seçilen baz için σ_v işlemi temsil eder ve $D(\sigma_v)$ ile gösterilir. 4-boyutlu bir bazın 4×4-boyutlu temsili vardır. Genel olarak bir d -boyutlu bazın $d \times d$ -boyutlu temsili vardır. Matris çarpım kurallarına göre, genel \mathbf{f} bazı üzerindeki bir işlemin etkisi, $D(R)$, R işleminin temsili olmak üzere f_i 'leri

$$Rf_i = \sum_j f_j D_{ji}(R) \quad (4)$$

ye dönüştürür. Örneğin,

$$\sigma_v s_B = s_N \times 0 + s_A \times 0 + s_B \times 0 + s_C \times 1 = s_C$$

Aynı yolla grubun diğer işlemlerinin temsilleri de bulunabilir. $E\mathbf{f} = \mathbf{f}$ olduğundan birim işlemin temsili her zaman birim matristir.

2.4.1. Örnek. Bir matris gösterimini nasıl formüle edebileceğimizi görelim.

C_{3v} grubunda yukarıda kullanılan s -orbital bazı için C_3^+ işleminin matris temsilini bulunuz.

Bazın her bir elemanının işlem altında nasıl dönüştürüleceği Şekil 2.14'e bakılarak karar verilir ve $R\mathbf{f} = \mathbf{f}'$ formunda yazılır. Sonra $\mathbf{f}D(R)$ biçimlendirilip çarpıldığı zaman \mathbf{f}' 'nü meydana getiren bir $d \times d$ -boyutlu $D(R)$ matrisi kurulur.

Örneğin kontrolü,

$$C_3^+(s_N, s_A, s_B, s_C) = (s_N, s_B, s_C, s_A)$$

işlemi altında görülür. Bu dönüşüm matris çarpımı şeklinde ifade edilebilir.

$$C_3^+(s_N, s_A, s_B, s_C) = (s_N, s_A, s_B, s_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Bundan dolayı bu ifadedeki 4×4 matrisi bazdaki C_3^+ işleminin temsilidir.

2.4.2. Örnek. Aynı bazdaki C_3^- işleminin matris gösterimini bulalım.

$$C_3^-(s_N, s_A, s_B, s_C) = (s_N, s_A, s_B, s_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Bu ifadedeki 4×4 matrisi bazdaki C_3^- işleminin temsilidir. Bu baz için temsillerin bütün kümesi Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3 $\{s_N, s_A, s_B, s_C\}$ bazında C_{3v} 'nin matris temsili

$D(E)$	$D(C_3^+)$	$D(C_3^-)$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\chi(E) = 4$	$\chi(C_3^+) = 1$	$\chi(C_3^-) = 1$
$D(\sigma_v)$	$D(\sigma_v')$	$D(\sigma_v'')$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\chi(\sigma_v) = 2$	$\chi(\sigma_v') = 2$	$\chi(\sigma_v'') = 2$

Şimdi C_3^+ , σ_v ardışık işlemlerinin etkisi göz önüne alınsın. Grup çarpım tablosundan $\sigma_v C_3^+$ işleminin etkisi ile σ_v'' yansımalarının etkisinin aynı olduğu biliniyor.

$$\sigma_v C_3^+ = \sigma_v''$$

Şimdi bu işlem matris temsillerince göz önüne alınsın.

$$D(\sigma_v)D(C_3^+) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = D(\sigma_v'')$$

Matris temsilleri grup işlemlerinde olduğu gibi birbiriyle çarpılır. Bu göz önüne alınan herhangi işlem için doğrudur. Bu yüzden Tablo 2.3'deki altı tane 4×4 matrisin kümesi grubun bütün elemanları için

$$RS = T \text{ ise } D(R)D(S) = D(T) \quad (5)$$

olacak biçimde seçilen baz için bir matris temsilini oluşturur.

Simetri işlemleri ile aynı yoldan çarpılan temsilleri veren önceki ispat sonraları ihtiyaç duyulacak başka bir kullanım verir. Çarpımları T elemanını veren R ve S elemanları göz önüne alınsın. (4) eşitliğinden \mathbf{f} genel bazı için

$$RSf_i = R \sum_j f_j D_{ji}(S) = \sum_{j,i} f_k D_{kj}(R) D_{ji}(S)$$

dir. $D_{kj}(R)D_{ji}(S)$ 'nin j üstünden toplamı bir matris çarpımının tanımıdır. Bu yüzden,

$$RSf_i = \sum_k f_k \{D(R)D(S)\}_{ki}$$

dir. $RS = T$ olduğundan

$$RSf_i = Tf_i = \sum_k f_k \{D(T)\}_{ki}$$

yazılabilir. İki eşitlik karşılaştırıldığında, bütün k, i 'ler için,

$$\{D(R)D(S)\}_{ki} = \{D(T)\}_{ki}$$

olduğunu görürüz. Bundan dolayı,

$$D(R)D(S) = D(T)$$

dir. Bu temsillerin gerçekten de grup elemanları gibi çarpıldığını gösterir. Bir R işleminin temsilleri ve onun R^{-1} inversi, D^{-1} , D matrisinin inversi olmak üzere;

$$D(R^{-1}) = D(R)^{-1} \quad (6)$$

şeklindedir. Örneğin $R R^{-1} = E$ olduğundan

$$D(R)D(R^{-1}) = D(R) D(R)^{-1} = 1 = D(E)$$

dir.

2.5. Matris Gösterimlerinin Özellikleri

Matris gösterimlerinin içeriğini geliştirmek için bazı özelliklerinin tanıtılması gerekmektedir. Düşünceleri oturtmak için, her durumda C_{3v} için s -orbital bazını

kullanarak kavram tanıtılacak ve sonra herhangi grup için herhangi bazına genelleme yapılacaktır. [1]

Başta, ‘benzerlik dönüşümü’ kavramı tanımlanacaktır. s -orbital bazının yerine bu orbitallerin bir lineer kombinasyonunun seçildiği farz edilsin.

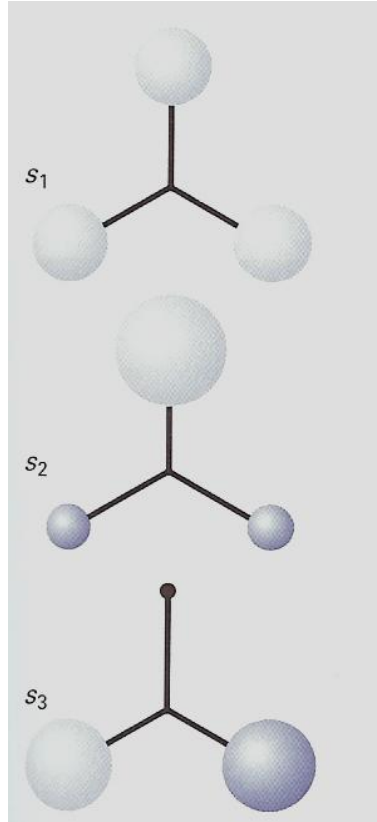
$$s_1 = s_A + s_B + s_C ,$$

$$s_2 = 2s_A - s_B - s_C$$

ve

$$s_3 = s_B - s_C$$

olacak şekilde (s_N, s_1, s_2, s_3) olsun. (Kombinasyon lineer bağımsız ve rastgele seçilmiştir. Fakat daha sonra bu kümenin özel bir öneme sahip olduğu görülecektir). Kombinasyonlar Şekil 2.23’de gösterilmiştir. [1]



Şekil 2.15 Bir C_{3v} molekülünde periferik (çevresel) atom orbitallerinin simetri-uyarlanmış lineer kombinasyonları.

Bu bazın matris gösteriminin orijinal bazın matris gösterimine benzer olması beklenmelidir. Bu benzerlik bir tanımlama ile verilebilir.

$\mathbf{f}' = (f'_1, f'_2, \dots, f'_d)$ yeni bazı, $\mathbf{f}=(f_1, f_2, \dots, f_d)$ orijinal bazının bir lineer kombinasyonu olduğundan herhangi üyesini c_{ji} 'ler katsayılar olmak üzere,

$$f'_i = \sum_j f_j c_{ji} \quad (7)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu genişleme \mathbf{c} , c_{ji} katsayılarının matris formu olmak üzere,

$$\mathbf{f}' = \mathbf{f}\mathbf{c}$$

şeklinde bir matris çarpımı olarak ifade edilebilir. Şimdi R elemanının orijinal bazdaki temsili,

$$Rf_i = \sum_k f_k D_{ki}(R) \quad (8)$$

ya da

$$R\mathbf{f} = \mathbf{f}\mathbf{D}(R) \quad (9)$$

anlamında $\mathbf{D}(R)$ 'dir. Ayrıca dönüşmüş baz kümesinin bir üyesi üzerindeki aynı işleminin etkisi

$$Rf'_i = \sum_k f'_k D'_{ki}(R)$$

ya da

$$R\mathbf{f}' = \mathbf{f}'\mathbf{D}'(R)$$

dir. İki 'benzer' temsilci arasındaki ilişki, son eşitlikte $\mathbf{f}'=\mathbf{f}\mathbf{c}$ değişimi yaparak bulunabilir. Böylece,

$$R\mathbf{f}\mathbf{c} = \mathbf{f}\mathbf{c}\mathbf{D}'$$

olur. Eğer her iki taraf sağdan \mathbf{c}^{-1} ile çarpılırsa,

$$R\mathbf{f} = \mathbf{f}\mathbf{c}\mathbf{D}'(R)\mathbf{c}^{-1}$$

olur. Bu gösterim (9) eşitliği ile karşılaştırılırsa, iki baz için temsilciler,

$$\mathbf{D}(R) = \mathbf{c}\mathbf{D}'(R)\mathbf{c}^{-1} \quad (10)$$

benzerlik dönüşümü ile ilgili olduğunu gösterir. Ters ilişki, sol tarafı \mathbf{c} ile çarparak da elde edilir. Böylece,

$$\mathbf{D}'(R) = \mathbf{c}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{c} \quad (11)$$

olur.

2.5.1. Örnek. Bir benzerlik dönüşümünü nasıl kurabileceğimizi görelim.

s -orbital bazı için C_{3v} deki C_3^+ işleminin temsili Tablo 2.3'de verilmiştir. Bu bölümün başında verilmiş dönüştürülmüş bazdaki temsilci için bir gösterim çıkar.

(11) denklemindeki eşitliği kullanabilmek için \mathbf{c} ve \mathbf{c}^{-1} matrisleri oluşturulmalıdır. Bundan dolayı matris biçimindeki iki baz arasındaki ilişkiyi ifade etmeyle başlanır ($\mathbf{f}' = \mathbf{f}\mathbf{c}$ gibi). \mathbf{c} 'nin karşılığı bulunur. Son olarak $\mathbf{c}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{c}$ matris çarpımı hesaplanır.

İki baz arasındaki ilişki,

$$s_N = s_N$$

$$s_1 = s_A + s_B + s_C$$

$$s_2 = 2s_A - s_B - s_C$$

$$s_3 = s_B - s_C$$

aşağıdaki matrisle ifade edilebilir.

$$(s_N, s_1, s_2, s_3) = (s_N, s_A, s_B, s_C) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

ki \mathbf{c} matrisinin tanımlanmasına izin verir. Bu matrisin karşılığı

$$\mathbf{c}^{-1} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 3 & -3 \end{bmatrix}$$

dir. Yeni bazda C_3^+ 'nın temsili,

$$\begin{aligned} \mathbf{D}'(C_3^+) &= \mathbf{c}^{-1} \mathbf{D}(C_3^+) \mathbf{c} = \frac{1}{6} \begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 3 & -3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & -1/2 \\ 0 & 0 & 3/2 & -3/2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Örnekteki teknik diğer temsilcilere uygulanabilir. Sonuçlar Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4 $\{s_N, s_1, s_2, s_3\}$ bazında C_{3v} 'nin matris temsili

$D(E)$	$D(C_3^+)$	$D(C_3^-)$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$\chi(E) = 4$	$\chi(C_3^+) = 1$	$\chi(C_3^-) = 1$
$D(\sigma_v)$	$D(\sigma'_v)$	$D(\sigma''_v)$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & -\frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$\chi(\sigma_v) = 2$	$\chi(\sigma'_v) = 2$	$\chi(\sigma''_v) = 2$

2.6. Temsilcilerin Karakterleri

Tablo 2.3 ve 2.4'deki iki temsilcinin göze çarpan bir özelliği vardır. İki baz için matrisler farklı olmasına rağmen verilen bir işlem için temsilcinin diagonal elemanlarının toplamı iki bazda da aynıdır. Matris elemanlarının diagonal toplamı matrisin *karakteri* olarak adlandırılır ve $\chi(R)$ ile gösterilir. *Bir işlemin karakteri bazın bir benzerlik dönüşümü altında değişmez kalır.*

Bir bazdaki işlemin karakterinin tanımı;

$$\chi(R) = \sum_i D_{ii}(R) \quad (12)$$

dır. Matris cebirinde, diagonal elemanların toplamı matrisin *izi* olarak adlandırılır ve tr ile gösterilir. Böylece R işleminin karakterinin kısa bir tanımı

$$\chi(R) = tr \mathbf{D}(R) \quad (13)$$

dır. Bir işlemin karakterinin genel ispatında, bir matris çarpımının izinin devirli permütasyon altında değişmez olduğunu kullanarak bir benzerlik dönüşümü altında değişmez olduğu gösterilir:

$$trABC = trCBA = trBCA \quad (14)$$

Bu değişmezliğin ispatı aşağıdaki gibidir:

İlk önce iz, bir diagonal toplam olarak ifade edilir.

$$trABC = \sum_i (ABC)_{ii}$$

Matris çarpım kurallarından matris sonucu genişletilebilir:

$$trABC = \sum_{ijk} A_{ij} B_{jk} C_{ki}$$

Matris elemanları, herhangi sırada çarpılabilen basit sayılardır. Bu ifadedekiler devirli şekilde permüte edilebilirse komşu alt simgeler eşleşmeye devam eder ve böylece matris sonucu bir permüte edilmiş sıradaki matrisle tekrar formüle edilebilir:

$$trABC = \sum_{ijk} B_{jk} C_{ki} A_{ij} = \sum_j (BCA)_{jj} = trBCA$$

şimdi, \mathbf{c} matrisi tarafından meydana getirilen bir benzerlik dönüşümü altında karakterin değişmezliğini kurmak için bu genel sonuç uygulanabilir.

$$\chi(R) = tr\mathbf{D}(R) = tr\mathbf{c}\mathbf{D}'(R)\mathbf{c}^{-1} = tr\mathbf{D}'(R) \mathbf{c}^{-1}\mathbf{c} = tr\mathbf{D}'(R) = \chi'(R) \quad (15)$$

İki gösterimdeki R nin karakterleri $\chi(R)$ ve $\chi'(R)$ birbirine eşittirler.

2.7. Karakterler ve Sınıfları

Tablo 2.3 ve 2.4'de gösterilen karakterlerin bir özelliği, iki dönmenin karakterleri üç yansımanın karakterleri gibi aynıdır. Bu işlemlerin çeşitli sınıflara bölünmesini akla getirir ki karakterleri tarafından ayırt edilebilir. Bir simetri işleminin sınıfının tanımı,

$$R' = S^{-1}RS \quad (16)$$

olacak şekilde grubun bazı S simetri işlemi varsa R ve R' işlemleri aynı sınıfa aittir. R ve R' elemanlarının *konjüğe* oldukları söylenebilir. Konjüğe üyeler (elemanlar) aynı sınıfa aittir. Konjügeliliğin fiziksel yorumu ve bir sınıfın üyeliği, R ve R' aynı tür işlemlerdir (bir dönme gibi). Fakat simetri işlemi ile ilgili simetri elemanları uygulanmıştır.

2.7.1. Örnek. İki simetri işleminin konjüğe olduğunu görelim.

C_{3v} grubunda C_3^+ ve C_3^- simetri işlemlerinin konjüğe olduğunu gösteriniz.

C_3^+ 'yi C_3^- 'ye dönüştüren bir simetri işleminin var olduğunu gösterilmesi gerekmektedir. Sezgisel olarak, bir dikey düzlemde bir dönmenin yansımasının dönme anlamında tersi olduğu biliniyor. Böylece yansımanın gerekli işlem olduğu farz edilebilir. İşlemlerin bir dizisinin etkisini çözmek için grup çarpım tablosundaki (Tablo 2.2) bilgiler kullanılır. Bir işlemin karşılığını bulmak için grup çarpım tablosunda E birimini üreten elemanlara bakılır.

$\sigma_v^{-1}C_3^+\sigma_v$ işlemi göz önüne alınsın. Tablo 2.2'ye göre σ_v 'nin karşılığı kendisidir. Bundan dolayı grup çarpım tablosundan,

$$\sigma_v^{-1}C_3^+\sigma_v = \sigma_v(C_3^+\sigma_v) = \sigma_v\sigma_v' = C_3^-$$

yazılabilir. Böylece iki dönme dönüşümü de aynı sınıfa aittir.

Oluşturulan bu konjüğe kavramı ile verilen bir gösterimde aynı sınıftaki işlemlerinin aynı karaktere sahip olduğu gösterilecektir. Bunu yapmak için temsillerin çarpımının izinin devirli invaryansı kullanılır (Denk.14).

$$\chi(R') = \text{tr}\mathbf{D}(R') = \text{tr}\mathbf{D}^{-1}(S)\mathbf{D}(R)\mathbf{D}(S) = \text{tr}\mathbf{D}(R)\mathbf{D}(S)\mathbf{D}^{-1}(S) = \text{tr}\mathbf{D}(R) = \chi(R)$$

2.7.2 Uyarı: Verilen bir gösterimde aynı sınıfın bütün üyelerinin aynı karaktere sahip olduğu doğru olmasına rağmen farklı sınıfların karakterleri birbirleriyle aynı olabilir. Örneğin bir grubun bir matris gösterimi tek eleman 1 ile 1×1 matris içerir. Böyle bir gösterim grup çarpım tablosunu meydana getirir. Fakat sıradan bir yolla yapılır ve dahası grubun güvenilmez gösterimi denir. Daha sonra bu gösterimin aslında bütün mümkün gösterimlerin en önemlisinden biri olduğu görülecektir. Grubun bütün işlemlerinin karakterleri adi gösterimde 1'dir ve aynı sınıfın üyelerinin aynı karaktere sahip olması doğru olduğu halde farklı sınıflarda bu karaktere sahiptir.

2.8. İndirgenemez Gösterimler

Orijinal s -orbital bazı için Tablo 2.3'deki C_{3v} grubunun gösteriminin incelemesi gösterir ki bütün matrisler bir blok diagonal forma sahiptir.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & . & . & . \\ 0 & . & . & . \\ 0 & . & . & . \end{bmatrix}$$

Sonuç olarak orijinal 4-boyutlu baz ikiye ayrılabilir. Yalnız s_N içeren ve diğeri de 3- boyutlu (S_A, S_B, S_C) bazı:

E	C_3^+	C_3^-	σ_v	σ'_v	σ''_v
1	1	1	1	1	1
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

Her bir durumda ilk satır s_N ile gerilen 1-boyutlu gösterim ve 3-boyutlu (s_A, s_B, s_C) bazı tarafından gerilen 3-boyutlu gösterimden 3×3 matris formudur. Gösterimi daha

az boyutlu matris kümelerine ayırma, gösterimi indirgeme olarak adlandırılır. Bu durumda;

$$D^{(4)} = D^{(3)} \oplus D^{(1)} \quad (17)$$

yazılır ve 4-boyutlu gösterim bir 3-boyutlu ve bir 1-boyutlu gösterimin direk toplamına indirgenmiştir denir. ‘‘Direk toplam’’ terimi kullanılır çünkü matrisler normal yoldan birbirleriyle toplanmaz. Düşük boyutlu matrislerden yüksek boyutlu bir matris elde edilir. İndirgenmeyle ilgili dikkat edilmesi gereken birkaç nokta vardır. Birincisi, daha önce bahsedildiği gibi her durumda bütün gösterimlerin aynı tek eleman 1 ile 1×1 matrislerin olduğu adi gösterim elde edilen gösterimlerden biridir. Diğer nokta, daha önce ispat edildiği gibi aynı sınıfın simetri işlemlerinin temsillerinin karakterleri de aynıdır. Bu, $D^{(4)}$, $D^{(3)}$ ve $D^{(1)}$ için doğrudur. Şimdi uğraşılması gereken problem $D^{(3)}$ ’ün indirgenebilir olup olmadığıdır. Tablo 2.4’deki gösterimler gösterir ki önceden tartışılan benzerlik dönüşümleri $D^{(4)}$ ’ü

$$D^{(4)} = D^{(1)} \oplus D^{(1)} \oplus D^{(2)}$$

indirgemesine karşılık gelen

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & . & . \\ 0 & 0 & . & . \end{bmatrix}$$

yapısının blok-diagonal formuna çevirir. Bu ifadedeki iki 1-boyutlu gösterim yukarıda tanıtılan tek 1-boyutlu (ve adi) gösterimle aynıdır. Bu yüzden elde edilen yeni özellik 3-boyutlu gösterimin indirgemesidir:

$$D^{(3)} = D^{(1)} \oplus D^{(2)}$$

$D^{(1)}$ önceden s_N tek orbitali tarafından gerilirken bu durumda s_1 ’in lineer kombinasyonu tarafından gerilir. Şekil 2.15’e bakılırsa bu benzerliğin fiziksel tabanını gösterir:

s_N orbitali s_1 gibi ‘aynı simetriye’ sahiptir. ‘Aynı simetri’ terimi ile *aynı matris gösteriminin bir baz olarak davranması* kastedilir.

2-boyutlu gösterimin, benzerlik dönüşümünün diğer seçimlerinden iki 1-boyutlu temsillerin direk toplamına indirgenebilir olup olmadığı sorusu ortaya çıkar. Grup teori, $D^{(2)}$ 'nin, aynı zamanda temsilleri blok-diagonal forma çeviren hiçbir benzerlik dönüşümü (Bu, baz fonksiyonların lineer kombinasyonudur.) bulunamadığı anlamında moleküler nokta grubunun bir indirgenemez gösterimi ya da 'irrep' i olduğunu doğrulamak için kullanılabilir. Adi $D^{(1)}$ gösterimi, indirgenemez gösterime başka bir örnektir.

Bir grubun her bir indirgenemez gösterimi *simetri sınıfı* olarak adlandırılan bir sınıfa sahiptir. Simetri sınıfları gösterimlerin karakterlerinin listesinin bazına atfedilir. Böylece adi gösterim (1, 1, 1, 1, 1) karakterler listesine sahip olur ve A_1 ile isimlendirilen simetri sınıfına ait olur. 2- boyutlu indirgenemez gösterim (2, -1, -1, 0, 0, 0) karakterlerine sahiptir ve etiketi E'dir. A ve B harfleri 1-boyutlu indirgenemez gösterimlerin simetri sınıfları için, E, 2-boyutlu indirgenemez gösterimler için ve T, 3-boyutlu indirgenemez gösterimler için kullanılır. A_1 ve E ile gösterilen indirgenemez gösterimler sırası ile $\Gamma^{(1)}$ ve $\Gamma^{(3)}$ olarak da gösterilir (Γ 'nın üstündeki sayılar indirgenemez gösterimin boyutunu kastetmez. Sadece etiketlerdir.). Γ notasyonu genel ifadeler için, A, B, ... özel durumlar için kullanılır. Eğer fonksiyonun özel bir kümesi Γ indirgenemez gösterimi için bir baz ise, baz, indirgenemez gösterimi gerer denir. Bir grubun bütün muhtemel indirgenemez gösterimlerinin karakterlerinin tam listesi *karakter tablosu* olarak adlandırılır. Sonlu mertebeli gruplar için sonlu sayıda indirgenemez gösterim vardır ve bu tabloların çok büyük önemi ve faydası vardır.

Çözülmesi gereken üç problem söz konusudur. İlki, indirgenemez gösterimin simetri sınıflarının hangi grupta olabileceğini belirlemek ve karakterlerini saptamaktır. İkincisi, hangi indirgenemez gösterimlerin direk toplamalarının bir keyfi matrise indirgenebileceğini belirlemektir ki bu, hangi indirgenemez gösterimleri keyfi bir bazın gerdiğine karar vermeye eşittir. Üçüncüsü ise, bir özel indirgenemez gösterimi geren keyfi bir bazın üyelerinin lineer kombinasyonunu tertip etmektir.

2.9. Büyük ve Küçük Diklik Teoremleri

Grup teorisinin nicel gelişimi, büyük diklik teoremine (GOT) dayanır. h mertebeli bir grup göz önüne alınsın ve $D^{(l)}$, grubun $\Gamma^{(l)}$ simetri sınıfının d_l -boyutlu indirgenemez gösteriminde R işleminin temsili olsun.

$$\sum_R D_{ij}^{(l)}(R) * D_{i'j'}^{(l')}(R) = \frac{h}{d_l} \delta_{ll'} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \quad (18)$$

dir. Teoremin bu şekli, bu bölümdeki uygulamalarda temsillerin kompleks elemanlara sahip olma olasılığına izin verir. Bununla birlikte, reel ve kompleks konjüasyonu hiçbir etkiye sahip olmayacaktır. İndirgenemez bir gösterimin bir matrisinde herhangi konum seçilirse ve grubun aynı ya da farklı indirgenemez gösterimin bir matrisinde herhangi konum seçersek bu iki yerde bulunan sayılar birbiriyle çarpılır ve sonra sonuçlar grubun bütün işlemleri üzerinden toplanır. Sonra, elemanların yerleri matrislerin her iki kümesinde de aynı olmadıkça sonuç sıfırdır ve gerçekte matrislerin aynı kümeleri (aynı indirgenemez gösterimler) seçilir. Eğer konumları ve iki indirgenemez gösterimi aynı ise hesaplanan sonucu h/d_l 'dir.

2.9.1. Örnek: Büyük diklik teoremini nasıl kullanabileceğimizi görelim.

Tablo 2.3'den (a) sıfır olmayan ve (b) sıfır olan değere iki örnek seçilerek GOT'nin geçerliliği örneklenir.

Sıfır olmayan bir sonuç için, aynı matris gösteriminde aynı konum seçilmelidir. Basit bir örnek, A_1 1-boyutlu adi gösterimini kullanmak olabilir. Sıfır sonucu için, bir tek indirgenemez gösterimde farklı konumlar ya da iki farklı indirgenemez gösterimde keyfi konumlar seçilebilir. Matris elemanlarının spesifik değerleri için Tablo.2.3'e bakılır.

(a) C_{3v} 'de $h = 6$ için, matrisleri 1, 1, 1, 1, 1, 1 olan A_1 ($d = 1$) indirgenemez denklemi alınsın. Kendisi alınan her bir matris elemanı ile GOT'nin solundaki toplam

$$\sum_R D_{11}^{(A_1)}(R) * D_{11}^{(A_1)}(R) = 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 = 6$$

dır ki teorem gereği $6/1 = 6$ 'ya eşittir.

(b) 2-boyutlu E indirgenemez gösterimde iki farklı konum göz önüne alınsın. Örneğin Tablo 2.3'de 34 ve 33 matris elemanları alınsın:

$$\sum_R D_{34}^{(E)}(R) * D_{33}^{(E)}(R) = D_{34}^{(E)}(E) * D_{33}^{(E)}(E) + D_{34}^{(E)}(C_3^+) * D_{33}^{(E)}(C_3^+) + \dots = 0 \times 1 + 0 \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 0 + 0 \times 0 + 0 \times 1 = 0$$

olur ki teoremle de uyuşmaktadır.

Büyük diklik teoremini indirgenemez gösterimlerin karakterlerinin terimlerindeki daha zayıf ifadeden sağlamak mümkündür. Bu versiyonunu sağlamak için, (18) denkleminin solundaki diagonal elemanları elde etmek için $i = j$ ve $j' = i'$ belirlenir ve sonra bütün bu diagonal elemanlar üzerinden toplanır. (18) denkleminin sol tarafı,

$$\sum_{i,i'} \sum_R D_{ii}^{(l)}(R) * D_{i'i'}^{(l')}(R) = \sum_R \left\{ \sum_i D_{ii}^{(l)}(R) \right\} * \left\{ \sum_{i'} D_{i'i'}^{(l')}(R) \right\} = \sum_R \chi^{(l)}(R) * \chi^{(l')}(R)$$

olur. Aynı işlemler altında, (18)'in sağ tarafı,

$$\sum_{i,i'} \left(\frac{h}{d_l} \right) \delta_{ll'} \delta_{ii'} \delta_{ii'} = \frac{h}{d_l} \delta_{ll'} \sum_i \delta_{ii}$$

olur. d_l -boyutlu bir matrisin, indeksi i olan d_l değerleri vardır ve sağ taraf üzerindeki toplam d_l ya da d_l kez alınan l' 'nin toplamıdır. Böylece denklemin her iki tarafını birleştirirsek, *küçük diklik teoremi* elde edilir.

$$\sum_R \chi^{(l)}(R) * \chi^{(l')}(R) = h \delta_{ll'} \quad (19)$$

Küçük diklik teoremi (LOT), aynı sınıftaki bütün işlemlerin aynı karaktere sahip olduğu gerçeği kullanılarak daha basit bir şekilde ifade edilebilir. Bir c sınıfındaki simetri işlemlerinin sayısının $g(c)$ olduğu farz edilirse, C_{3v} grubunda $g(C_3) = 2$, $g(\sigma_v) = 3$ 'dür. Sonra

$$\sum_c g(c) \chi^{(l)}(c) * \chi^{(l')}(c) = h \delta_{ll'} \quad (20)$$

ki toplam şimdi sınıflar üzerindedir. $l' = l$ olduğunda bu ifade, bir grubun indirgenemeyen herhangi temsilinin karakterlerinin karelerinin toplamı, grubun mertebesine eşit olduğunu belirten

$$\sum_c g(c) |\chi^{(l)}(c)|^2 = h \quad (21)$$

ifadesine dönüşür.

LOT aşağıdaki benzer yapıyı verir. Bir c indeksiyle ayırt edilen her bir bileşenle bir $\mathbf{v}^{(l)}$ vektörünün $v_c^{(l)}$ bileşeni olarak $\sqrt{g(c)}\chi_c^{(l)}$ niceliği yorumlansın. O zaman LOT,

$$\sum_c v_c^{(l)*} v_c^{(l')} = \mathbf{v}^{(l)*} \cdot \mathbf{v}^{(l')} = h\delta_{ll'} \quad (22)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade LOT'un, $l' = l$ olmadıkça iki vektörün ortogonal olduğu ifadesine denk olduğunu gösterir. Bununla birlikte N -boyutlu bir uzayda dik vektörlerin sayısı N^2 'yi aşamaz. Bu durumda vektörler tarafından oluşturulan bir uzayın boyutlandırılması bir grubun sınıflarının sayısına eşittir. Bundan dolayı farklı ortogonal vektörleri ayıran l 'nin değerlerinin sayısı grubun sınıflarının sayısını aşamaz. Çünkü l , grubun indirgenemez temsillerinin simetri türlerinin sayısının grubun sınıflarının sayısını aşamayacağını gösterir. Gerçektende GOT'un daha detaylı analizinden bu iki sayının eşit olduğu anlaşılır. Böylece bir grubun yapısı üzerinde aşağıdaki kısıtlamaya ulaşılır:

Simetri türlerinin sayısı sınıfların sayısına eşittir.

Vektör yorumu GOT'un kendisine uygulanabilir. Bunu yapabilmek için l, i ve j indisleri ile tanımlanan bir \mathbf{v} vektörünün R . bileşeni olarak $D_{ij}^{(l)}(R)$ tanımlansın. Ortogonalite koşulu,

$$\mathbf{v}^{(l,ij)*} \cdot \mathbf{v}^{(l',i',j')} = \frac{h}{d_l} \delta_{ll'} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \quad (23)$$

şeklinde olur. Bu koşul, farklı etiketli vektörlerin herhangi çiftinin dik olduğunu gösterir. Diklik koşulu bir grubun tüm h elemanları üzerinden bir toplamı cinsinden yazılabilir. Böylece vektörler h boyutludur. Verilen bir indirgenemez temsilin

vektörlerinin toplam sayısı d_l^2 'dir. Çünkü i ve j etiketleri bir $d_l \times d_l$ matrisinde her biri d_l değerini alır. Uzayın toplam boyutlandırılması bundan dolayı tüm simetri türleri üzerinden d_l^2 'nin toplamıdır. Sonuç olarak elde edilen $(\sum_l d_l^2)$ sayısı, bu uzayı temsil eden vektörlerin h boyutunu aşamaz ve buradan da bu iki sayının eşit olduğu gösterilebilir. Bundan dolayı grubun yapısı üzerinde aşağıdaki kısıtlama elde edilir:

$$\sum_l d_l^2 = h \quad (24)$$

2.9.2.Örnek: Bir karakter tablosunu nasıl oluşturabileceğimizi görelim.

C_{3v} karakter tablosunu tamamlamak için LOT ve yukarıda türetilmiş kısıtlamalar kullanılır.

6-boyutlu grubun indirgenemez temsillerinin ikisi, A_1 ve E tanımlandı. Yukarıda verilen kısıtlama aranan simetri türlerinin sayısını verecektir ve boyutlarını belirlemek için (24) kullanılabilir. Karakterler zaten bulunan iki indirgenemez temsile dik olduğunu sağlayarak LOT'dan bulunabilir.

Grubun mertebesi $h = 6$ ve işlemlerin üç sınıfı vardır. Bu yüzden indirgenemez temsillerinin üç simetri türünün olması beklenir. Tanımlanmamış indirgenemez temsillerin d boyutlandırılması

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

sağlayacak şekilde olmalıdır. Buradan $d = 1$ ve kayıp indirgenemez temsil 1-boyutludur. Bu A_2 olarak isimlendirilebilir. Bu aşamada üç bilinmeyen karakter için üç denklem kurmada LOT kullanılabilir. $l = l = A_2$ olmak üzere (21) denklemi,

$$\chi^{(A_2)}(E)^2 + 2\chi^{(A_2)}(C_3)^2 + 3\chi^{(A_2)}(\sigma_v)^2 = 6$$

dır. $l = A_2$ ve $l' = A_1$ olmak üzere,

$$\chi^{(A_2)}(E)\chi^{(A_1)}(E) + 2\chi^{(A_2)}(C_3)\chi^{(A_1)}(C_3) + 3\chi^{(A_2)}(\sigma_v)\chi^{(A_1)}(\sigma_v) = 0$$

ve $l = A_2$, $l' = E$ olmak üzere,

$$\chi^{(A_2)}(E)\chi^{(E)}(E) + 2\chi^{(A_2)}(C_3)\chi^{(E)}(C_3) + 3\chi^{(A_2)}(\sigma_v)\chi^{(E)}(\sigma_v) = 0$$

elde edilir. A_1 ve E 'nin karakterlerinin bilinen değerleri yerine konduğu zaman bu iki denklem;

$$\chi^{(A_2)}(E) + 2\chi^{(A_2)}(C_3) + 3\chi^{(A_2)}(\sigma_v) = 0$$

ve

$$2\chi^{(A_2)}(E) - 2\chi^{(A_2)}(C_3) = 0$$

olur. Üç denklem, üç bilinmeyen karakteri belirtmeye yeterlidir.

$$\chi^{(A_2)}(E) = 1$$

$$\chi^{(A_2)}(C_3) = 1$$

ve

$$\chi^{(A_2)}(\sigma_v) = -1$$

bulunur. Karakterlerinin tam kümesi Tablo 2.5'de gösterilmiştir.

Tablo 2.5 C_{3v} karakter tablosu

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

Bir 1-boyutlu indirgenemez temsilde birimin karakteri 1'dir. Böylece değer hiçbir hesaplama yapılmaksızın elde edilmiş olur.

2.10. Temsillerin İndirgenmesi

Şimdi uğraşılacak soru, ‘Genel bir kümesi verilen baz fonksiyonların gerdiği indirgenemez temsillerin simetri türleri nasıl bulunur?’ sorusudur. Sık sık görüleceği gibi, simetri türleri ve karakterleriyle asıl indirgenemez temsilden (matrislerin kümesi) daha fazla ilgilenilir. Matris temsilcilerini aynı zamanda blok-diagonal forma dönüştüren bir benzerlik dönüşümü bularak bir temsilin indirgenemez temsillerinin bir direk toplamı olarak ifade edilebileceği görülmüştü.

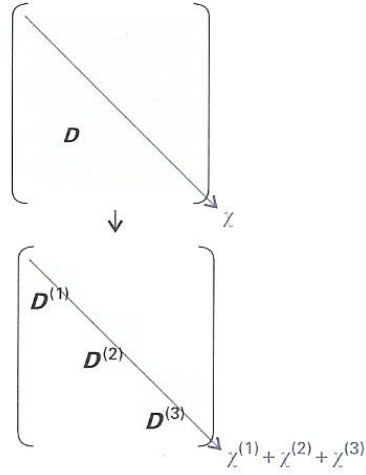
$$D(R) = D^{(\Gamma_1)}(R) \oplus D^{(\Gamma_2)}(R) \oplus \dots \quad (25)$$

Bu indirgemeyi, indirgemede olan indirgenemez temsillerinin simetri türleri şeklinde ifade etmek notasyon olarak daha basittir:

$$\Gamma = \sum_l a_l \Gamma^{(l)} \quad (26)$$

Burada a_l , direk toplamda görülen $\Gamma^{(l)}$ simetri türlerinin indirgenemez temsilinin devir (times) sayısıdır. Örneğin göz önüne alınan s-orbital bazının indirgemesi $\Gamma = 2A_1 + E$ şeklinde yazılabilir.

Yapılacak iş a_l katsayılarını bulmaktır. Bunu yapabilmek için, bir benzerlik dönüşümü altında bir işlemin karakterinin invaryant olduğu gerçeği kullanılarak orijinal temsilcinin karakteri, indirgenmişteki indirgenemez temsillerinin karakterlerinin toplamıdır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Bir matrisin blok-diagonal forma indirgemenin şematik gösterimi.

Bundan dolayı,

$$\chi(R) = \sum_l a_l \chi^{(l)}(R) \quad (27)$$

dır. Şimdi katsayıları belirtmek için LOT kullanılır. Bunu yapabilmek için bu denklemin her iki tarafı $\chi^{(l')}(R)^*$ ile çarpılır ve grubun bütün elemanları üzerinden toplanır:

$$\sum_R \chi^{(l')}(R)^* \chi(R) = \sum_R \sum_l a_l \chi^{(l')}(R)^* \chi^{(l)}(R) = h \sum_l a_l \delta_{ll'} = h a_l'$$

Buradan,

$$a_l = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(l)}(R)^* \chi(R) \quad (28)$$

dır. İşlemin aynı sınıfının üyelerinin karakterleri aynı olduğundan bu denklemin sınıfların karakterleri türünden ifade edilebilir:

$$a_l = \frac{1}{h} \sum_c g(c) \chi^{(l)}(c)^* \chi(c) \quad (29)$$

Son iki ifade, indirgenmiş katsayıları bulmak için formal bir yöntem sağlamasına rağmen birçok durumda inceleyerek de bulmak mümkündür. Örneğin, C_{3v} için s-orbital bazında ($E, 2C_3, 3\sigma_v$) sınıfları için karakterler (4, 1, 2)'dir. Karakter tablosunun (Tablo

2.5) incelenmesi ile indirgemenin $2A_1 + E$ olduğu hemen anlaşılabilir. Bununla birlikte daha karmaşık durumlarda biçimsel yöntem daha kullanışlıdır.

2.10.1.Örnek. Bir temsilin indirgemesini nasıl belirleyebileceğimizi görelim.

Metan T_d grubuna aittir. 4-boyutlu baz (H_a, H_b, H_c, H_d) 'de her bir işlemin karakteri her bir işlemin uygulamasından sonra orijinal konumunda soldaki üyelerinin (N) sayısına dikkat ederek belirlenebilir: 1, her durumda temsilcinin diagonalinde olur ve bundan dolayı karakterler N kez alınan 1'in toplamıdır. Her bir sınıftan yalnızca bir işlem göz önüne alınmalıdır. Çünkü bir sınıfın bütün üyeleri için karakterler aynıdır. İndirgemeyi belirlemek için saptanan $\chi(c)$ karakteri ile birlikte denklem (29) uygulanır.

$E, C_3, C_2, S_4, \sigma_d$ işlemleri altında değişmeyen baz üyelerinin sayıları sırası ile 4, 1, 0, 0, 2'dir. Grubun mertebesi $h = 24$ 'dür. Denklem (29)'dan

$$a(A_1) = \frac{1}{24} \{(4 \times 1) + 8(1 \times 1) + 3(0 \times 1) + 6(0 \times 1) + 6(2 \times 1)\} = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} \{(4 \times 1) + 8(1 \times 1) + 3(0 \times 1) - 6(0 \times 1) - 6(2 \times 1)\} = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24} \{(4 \times 2) - 8(1 \times 1) + 3(0 \times 2) + 6(0 \times 0) + 6(2 \times 0)\} = 0$$

$$a(T_1) = \frac{1}{24} \{(4 \times 3) + 8(1 \times 0) - 3(0 \times 1) + 6(0 \times 1) - 6(2 \times 1)\} = 0$$

$$a(T_2) = \frac{1}{24} \{(4 \times 3) + 8(1 \times 1) - 3(0 \times 1) - 6(0 \times 1) + 6(2 \times 1)\} = 1$$

dir. Bundan dolayı 4 orbital $A_1 + T_2$ 'yi gerer.

Bazı durumlarda bir işlem konumunu değiştirmeksizin bazın bir üyesinin işaretini değiştirir (Bir örnek C_2 işlemi altında H_2O da $O2p_x$ -orbitalidir.). Bu diagonalde görünen -1'in sebebidir. Diğer durumlarda C_{3v} grubuna ait olan bir molekülde merkez atomdaki (p_x, p_y) bazındaki gibi diagonalde bir kesirli değer görülür.

2.11. Simetri-Uyarlanmış Bazlar

Şimdi verilen bir simetri türünün bir indirgenemez temsili gereken bir bazın üyelerinin lineer kombinasyonlarının nasıl bulunduğu belirlenecektir. Bu işlem bir simetri-uyarlanmış baz bulma olarak isimlendirilir.

h mertebeli bir grubun $\Gamma^{(l')}$ simetri türlerinin bir $d_{l'}$ -boyutlu $\mathbf{D}^{(l')}$ indirgenemez temsili için bir baz formu olan $\mathbf{f}' = (f_1^{(l')}, f_2^{(l')}, \dots, f_d^{(l')})$ fonksiyonlar kümesi göz önüne alınsın. Grubun herhangi bir işleminin sonucunu

$$Rf_j^{(l')} = \sum_{i'} f_{i'}^{(l')} D_{i'j}^{(l')}(R) \quad (30)$$

şeklinde ifade edilebilir. Şimdi GOT'a başvurulabilir. İlk önce aynı işlemin bir temsilcisinin bir $D_{ij}^{(l)}(R)$ elemanının kompleks konjügesi ile çarpılır ve sonucu basitleştirmek için GOT'u kullanarak elemanlar üzerinden toplanır:

$$\begin{aligned} \sum_R D_{ij}^{(l)}(R)^* Rf_j^{(l')} &= \sum_R \sum_{i'} D_{ij}^{(l)}(R)^* f_{i'}^{(l')} D_{i'j}^{(l')}(R) = \sum_{i'} f_{i'}^{(l')} \left\{ \sum_R D_{ij}^{(l)}(R)^* D_{i'j}^{(l')}(R) \right\} \\ &= \sum_{i'} f_{i'}^{(l')} \left(\frac{h}{d_{l'}} \right) \delta_{ii'} \delta_{jj'} = \left(\frac{h}{d_{l'}} \right) \delta_{ii'} \delta_{jj'} f_{i'}^{(l')} = \left(\frac{h}{d_{l'}} \right) \delta_{ii'} \delta_{jj'} f_i^{(l')} \end{aligned} \quad (31)$$

Sonra bir iz düşüm operatörü tanımlanır:

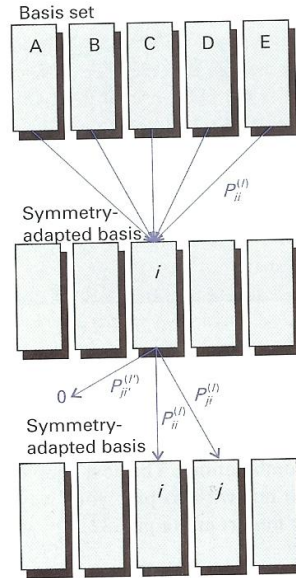
$$P_{ij}^{(l)} = \frac{d_l}{h} \sum_R D_{ij}^{(l)}(R)^* R \quad (32)$$

Bu operatör, temsilin matris elemanlarının değerleri ile verilen bir değerle birlikte grubun işlemlerinin bir karışımı olarak da düşünülebilir. (31) ve (32) denklemlerinden iz düşüm operatörünün sonucu;

$$P_{ij}^{(l)} f_j^{(l')} = f_i^{(l)} \delta_{ll'} \delta_{jj'} \quad (33)$$

dür.

P 'nin neden bir iz düşüm operatörü olarak adlandırıldığı şimdi daha açıktır. Birinci durumda $l \neq l'$ ya da $j \neq j'$ olduğu varsayalım. O zaman $P_{ij}^{(l)}$ bazı $f_j^{(l')}$ üyesi üzerinde hareket ettiği zaman 0 verir. $P_{ij}^{(l)}$, $\Gamma^{(l)}$ 'yi geren kümenin bir üyesi olmayan ya da – üyesi ise – kümede j konumunda bulunmayan bir fonksiyon üzerinde hareket ettiği zaman 0 verir. Diğer taraftan üye, $\Gamma^{(l)}$ 'yi geren kümenin j konumunda ise, j konumunda bulunan fonksiyonu i konumunda bulunan fonksiyona dönüştürür. Bu; P , bir üyeyi bir konumdan başka bir konuma iz düşürür (Şekil 2.17) demektir.



Şekil 2.17. Çeşitli projeksiyon operatörlerinin etkisini örneklemek için bir şematik diyagram.

Bu sonucun önemi şudur: Eğer bir temsilin bir bazının sadece bir üyesi biliniyorsa diğer bütün üyeler onun dışına iz düşürülebilir.

$l = l'$ ve $i = j$ özel durumunda bazın bazı üye üzerindeki iz düşüm operatörünün etkisi,

$$P_{ij}^{(l)} f_j^{(l)} = f_i^{(l)} \delta_{ij} \quad (34)$$

dür. Bu, P , 0'ı ($i \neq j$ ise) üretir ya da orijinal fonksiyonu ($i = j$ ise) yeniden üretir demektir.

Şimdi lineer bağımsız fakat başka keyfi $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots)$ fonksiyonlar kümesinin verilmiş olduğu farz edilsin. Daha önce göz önüne alınan s-orbital bazı bir örnek olabilir. Herhangi bir üye üzerindeki $P_{ii}^{(l)}$ iz düşüm operatörünün etkisi nedir? Tam anlamıyla, simetri-uyarlanmış herhangi bir üyesi keyfi bazın üyelerinin uygun lineer kombinasyonu olarak ifade edilebildiğinden herhangi bir f_j , bütün $f_j^{(l)}$ 'lerin bir lineer kombinasyonu olarak ifade edilebilir:

$$f_j = \sum_{l'j'} f_j^{(l')} \quad (35)$$

(Genişletilmiş katsayılar $f_j^{(l)}$ 'nün içine absorbe edilmiştir.)

Eğer $P_{ii}^{(l)}$ iz düşüm operatörü ile bu genişleme üzerinden işlem yaparsak,

$$P_{ii}^{(l)} f_j = \sum_{l'j'} P_{ii}^{(l)} f_j^{(l')} = \sum_{l'j'} \delta_{ll'} \delta_{ij'} f_j^{(l')} = f_i^{(l)} \quad (36)$$

elde ederiz. Bu, $P_{ii}^{(l)}$, keyfi ilk bazın herhangi bir üyesi üzerinden işlem yapıldığında $\Gamma^{(l)}$ simetri türünün indirgenemez temsili için bazın i . üyesini üretir demektir. Elde edilen üye ile kümenin j . üyesini oluşturmak için $P_{ji}^{(l)}$ ile üzerinde hareket edebiliriz. Bu, bir simetri-uyarlanmış baz bulma problemini çözer.

Yöntem ile ilgili problem indirgenemez temsilin tüm temsilcilerinin bilinmesi gereken elemanlarını veren iz düşüm operatörlerini oluşturmaktadır. Sadece karakterler

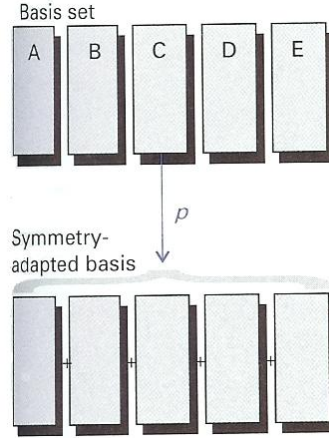
(diagonal elemanların toplamları) mevcuttur ki normal durumdur. Diagonal elemanları üzerinden $P^{(l)}$ toplamı ile oluşturulan $p^{(l)}$ iz düşüm operatörü göz önüne alınsın:

$$p^l = \sum_i P_{ii}^{(l)} = \frac{d_l}{h} \sum_{i,R} D_{ii}^l (R)^* R \quad (37)$$

Bir temsilcinin diagonal elemanları üzerinden toplamı ilgili işlemin karakteridir. Bu yüzden,

$$p^l = \frac{d_l}{h} \sum_R \chi^{(l)} (R)^* R \quad (38)$$

dir. Bu operatör bu yüzden yalnızca karakter tablolarından oluşturulabilir. Etkisi bir indirgenemez temsili geren bir bazın üyelerinin toplamını üretir (Şekil 2.18):



Şekil 2.18. p projeksiyon operatörü orijinal bazın herhangi üyesine uygulandığı zaman simetri-uyarlanmış baz fonksiyonlarının bir toplamını üretir.

$$p^l f_j = \sum_i P_{ii}^{(l)} f_j = \sum_i f_i^{(l)} \quad (39)$$

Gerçekte toplam, 1-boyutlu indirgenemez temsiller için hiç sonuç üretmez. Çünkü bu gibi durumlarda, baz kümesinin sadece bir üyesi vardır. Bununla beraber, iki ya da daha yüksek boyutlu indirgenemez temsiller için iz düşüm operatörü bazın iki ya da daha fazla üyesinin bir toplamını verir. Yine de genellikle sadece düşük boyutlu

indirgenemez temsillerle ilgilenildiğinden dolayı bu nadiren bulunan bir karmaşadır ve aşağıdaki örnek herhangi bir belirsizliğin nasıl çözülebileceğini gösterir.

2.11.1. Örnek. İz düşüm operatörlerini nasıl kullanabileceğimizi görelim.

s -orbital bazını kullanarak C_{3v} grubu için simetri-uyarlanmış bazları oluşturunuz.

Zaten s -orbital bazının $2A_1 + E$ 'yi gerdiği belirlenmişti. Bu yüzden iz düşümle uygun simetri-uyarlanmış bazı oluşturmak için denk. 39 kullanılabilir. Bütün karakterler gerçel olarak alınabilir. Denk.39'u kullanmanın en kolay yolu aşağıda tarif edilmiştir.

1. Üst kısımda bazı ve kolonlarda işlemlerin etkisini gösteren bir tablo çizilir (Verilen bir kolon f_j tarafından başta olur ve tablodaki bir girdi Rf_j 'yi gösterir.).
2. Kolonun her bir üyesi ilgili işlemin karakteri ile çarpılır (Bu adım her konumdaki $\chi(R)Rf_j$ 'yi gösterir.).
3. Her kolondaki girdiler toplanır (Bu verilen bir f_j için $\sum_R \chi(R)Rf_j$ 'yi gösterir.).
4. Boyut/mertebe ile çarpılır (Bu pf_{j*} 'yi gösterir.).

C_{3v} grubu için $h = 6$ 'dır.

Oluşturulan tablo aşağıdaki gibidir:

Orijinal Küme:	s_N	s_A	s_B	s_C
E altında	s_N	s_A	s_B	s_C
C_3^+	s_N	s_B	s_C	s_A
C_3^-	s_N	s_C	s_A	s_B
σ_v	s_N	s_A	s_C	s_B

σ'_v	s_N	s_B	s_A	s_C
σ''_v	s_N	s_C	s_B	s_A

A_1 simetri türünün indirgenemez temsili için $d = 1$ ve bütün $\chi(R) = 1$ 'dir. Bundan dolayı birinci kolon,

$$\frac{1}{6}(s_N + s_N + s_N + s_N + s_N + s_N) = s_N$$

yi verir. İkinci kolon,

$$\frac{1}{6}(s_A + s_B + s_C + s_A + s_B + s_C) = \frac{1}{3}(s_A + s_B + s_C)$$

yi verir. Geriye kalan iki kolon aynı sonucu verir. E için $d = 2$ ve altı işlem için $\chi = (2, -1, -1, 0, 0, 0)$. Birinci kolon,

$$\frac{2}{6}(2s_N - s_N - s_N + 0 + 0 + 0) = 0$$

verir. İkinci kolon

$$\frac{2}{6}(2s_A - s_B - s_C + 0 + 0 + 0) = \frac{1}{3}(2s_A - s_B - s_C)$$

Kalan kolonlar $\frac{1}{3}(2s_B - s_C - s_A)$ ve $\frac{1}{3}(2s_C - s_A - s_B)$ 'yi üretir. Bu üç lineer kombinasyon lineer bağımsız değildir (toplamı sıfırdır). Bu yüzden birinciye ortogonal olan ikinci iki kombinasyonun bir lineer kombinasyonunu oluşturabiliriz.

$$s_3 = \frac{1}{3}(2s_A - s_B - s_C) - \frac{1}{3}(2s_C - s_A - s_B) = s_B - s_C$$

kombinasyonu $s_2 = \frac{1}{3}(2s_A - s_B - s_C)$ 'ye ortogondur. İki s_2 orbitali ve s_3 σ_v altında farklı bir karaktere sahiptir (sırası ile +1 ve -1).

Bu bölümle ilgili daha ayrıntılı bilgi [1], [2], [3], [5] ve [6]'dan elde edilebilir.

BÖLÜM 3

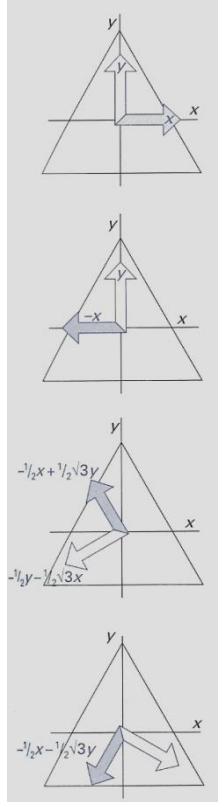
FONKSİYONLARIN SİMETRİ ÖZELLİKLERİ

3.1. p-orbitallerinin dönüşümü

C_{3v} için (p_x, p_y, p_z) bazı göz önüne alınsın. Orbitaler

$$p_x = xf(r) \quad p_y = yf(r) \quad p_z = zf(r) \quad ; \quad r \text{ çekirdekten olan uzaklık}$$

formuna sahip olduğu biliniyor. Bir nokta grubunun bütün işlemleri r 'yi değişmez bırakır ve bu yüzden orbitaller (x, y, z) bazındaki gibi aynı yolla dönüşür. Bu bazın bazı dönüşümleri Şekil 3.1'de örneklendirilmiştir.



Şekil 3.1 x ve y fonksiyonlarında C_{3v} grubunun belli simetri işlemlerinin etkisi.

Bazdaki σ_v 'nin etkisi,

$$\sigma_v(x, y, z) = (-x, y, z) = (x, y, z) \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

dir. Bu ilişki bu bazdaki $D(\sigma_v)$ 'yi tanımlar. C_3^+ dönmesi altında

$$C_3^+(x, y, z) = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}\sqrt{3}y, -\frac{1}{2}\sqrt{3}x - \frac{1}{2}y, z\right) = (x, y, z) \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

ve baz için $D(C_3^+)$ tanımlanabilir. Tam temsil bu yolla oluşturulabilir ve karakterlerle birlikte Tablo 3.1 kurulur.

Tablo 3.1. (x, y, z) bazında C_{3v} 'nin matris temsili

$D(E)$	$D(C_3^+)$	$D(C_3^-)$
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
$\chi(E) = 3$	$\chi(C_3^+) = 0$	$\chi(C_3^-) = 0$
$D(\sigma_v)$	$D(\sigma'_v)$	$D(\sigma''_v)$
$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
$\chi(\sigma_v) = 1$	$\chi(\sigma'_v) = 1$	$\chi(\sigma''_v) = 1$

(x, y, z) bazındaki E , $2C_3$, σ_v işlemlerinin karakterleri sırası ile 3, 0 ve 1 dir. Bu $A_1 + E$ indirgemesi ile ilgilidir. z fonksiyonu A_1 için bir bazdır ve (x, y) çifti E 'yi gerer. Bu yüzden şimdi üç p -orbitallerinin $A_1 + E$ 'yi gerdiği, p_z 'nin A_1 için bir baz olduğu ve (p_x, p_y) 'nin E için bir baz olduğu da biliniyor.

x , y ve z tarafından gerilen indirgenemez temsillerin simetri türlerinin özdeşlikleri oldukça önemlidir. Özellikle karakter tablolarında verilir. Tam olarak aynı süreç, d -orbitalleri kartezyen koordinatlarda ifade edildiği zaman ortaya çıkan x^2 , xy gibi kuadratik formlara uygulanabilir.

$$d_{xy} = xyf(r)$$

$$d_{yz} = yzf(r)$$

$$d_{zx} = zxf(r)$$

$$d_{x^2-y^2} = (x^2 - y^2)f(r)$$

$$d_{z^2} = (3z^2 - r^2)f(r)$$

ve bu fonksiyonları geren simetri türleri de normalde anlatıldığı gibidir: C_{3v} 'de beş fonksiyon $A_1 + E$ 'yi gerer.

3.2. Direk-Çarpım Bazlarının Ayrışımı

d -orbitallerinin simetri özelliklerine hakim olan kuadratik formlar, p -orbitallerinin simetri özelliklerini etkileyen lineer terimlerin çarpımı olarak ifade edilir. Şimdi xy gibi kuadratik formların simetri türlerini bulmanın mümkün olup olmadığı incelenebilir. Örneğin tekrar baştan simetri dönüşümlerini ve temsillerini kurma işini yapmaksızın x ve y 'nin özelliklerinden hemen bulunabilir mi? Daha genel terimlerde, hangi simetri türlerinin bir (f_1, f_2, \dots) bazı tarafından gerildiği bilirse $(f_1^2, f_1 f_2, \dots)$ gibi çarpımları tarafından gerilen simetri türleri belirtilebilir mi? Şimdi bu bilginin karakter tablolarından geçirildiği gösterilecek.

$f_i^{(l)}$ 'nin, d_l boyutlu $\Gamma^{(l)}$ simetri türünün bir indirgenemez temsili için bir bazının bir üyesi ve $f_{i'}^{(l')}$ 'nin, $d_{l'}$ boyutlu $\Gamma^{(l')}$ simetri türünün bir indirgenemez temsili için bir bazının bir üyesi olduğu farz edilsin. Kabulden dolayı, bir grubun bir R işlemi altında aşağıdaki gibi dönüşürler:

$$Rf_i^{(l)} = \sum_j f_j^{(l)} D_{ji}^{(l)}(R) \quad Rf_{i'}^{(l')} = \sum_{j'} f_{j'}^{(l')} D_{j'i'}^{(l')}(R) \quad (40)$$

Çarpımları, $f_j^{(l)} f_{j'}^{(l')}$ çarpımlarının bir lineer kombinasyonu olan

$$R(f_j^{(l)} f_{j'}^{(l')}) = (Rf_j^{(l)})(Rf_{j'}^{(l')}) = \sum_{jj'} f_j^{(l)} f_{j'}^{(l')} D_{ji}^{(l)}(R) D_{j'i'}^{(l')}(R) \quad (41)$$

a dönüşür. Çarpımlar, direk-çarpım temsili adı verilen bir temsil için bir baz teşkil eder. Boyutu $d_l d_{l'}$ 'dür.

Direk-çarpım temsilinin indirgenir olduğunu keşfetmek için karakterlerin çözülmesi gerekir. Direk-çarpım bazındaki R işleminin matris temsilcisi, jj' indisleri

matrisin satırını ve ii' indisleri kolonu göstermek üzere $D_{ji}^{(l)}(R)D_{j'i'}^{(l)}(R)$ 'dir. Diagonal elemanlar $j = i$ ve $j' = i'$ olan elemanlardır. R işleminin karakteri

$$\chi(R) = \sum_{ii'} D_{ii}^{(l)}(R) D_{i'i'}^{(l)}(R) = \left\{ \sum_i D_{ii}^{(l)}(R) \right\} \left\{ \sum_{i'} D_{i'i'}^{(l)}(R) \right\} = \chi^{(l)}(R) \quad (42)$$

dir. Bu da direk-çarpım bazındaki işlemlerin karakterlerinin orijinal bazlar için ilgili karakterlerin çarpımları olduğunu ifade eder. Bu çok basit ve kullanışlı bir sonuçtur. Temsillerin karakterlerini saptamayla temsilin indirgenmesine karar vermek için yukarıda tanımlanan standart teknikler kullanılabilir. Bu süreç aşağıdaki örnekte gösterilmiştir.

3.2.1. Örnek. Bir direk-çarpım temsiline indirgenmesi (a) kuadratik formlar ve (b) C_{3v} grubundaki (xz, yz) bazı tarafından gerilen indirgenemez temsillerin simetri türlerini belirleyelim.

Problemin her iki tarafında, direk-çarpım temsiline karakterlerini saptamak için (42) denkleminde belirtilen sonuç kullanılır ve sonra grubun indirgenemez temsillerinin karakterlerinin bir lineer kombinasyonu olarak karakterler yeniden düzenlenir. Eğer karakterlerin yeni kombinasyonu aşikar değilse 2.12.1.Örnek de belirtilen yöntem kullanılır.

(a) (x, y, z) bazı 3, 0, 1 (alışılmış sırada) bir (indirgenebilir) temsili gerer. Direk-çarpım bazı bundan dolayı 9, 0, 1 karakterli bir temsili gerer. Bu karakterlerin kümesi $2A_1 + A_2 + 3E$ 'ye benzer.

(b) (xy, yz) bazı sırası ile A_1 ve E 'yi geren z ve (x, y) bazlarının direk çarpımıdır. Direk-çarpım bazı bundan dolayı

$$(1 \ 1 \ 1) \times (2 \ -1 \ 0) = (2 \ -1 \ 0)$$

karakterlerine sahiptir ki E 'nin karakterleri kendisi olarak kabul edilir. Bundan dolayı, (xy, yz) , E için bir bazdır.

Aslında A_1 'i geren bazların direk çarpımı ve E 'yi geren E normalde

$$A_1 \times E = E$$

olarak yazılır.

Örnekte $A_1 \times E = E$ olduğu gösterildi ki (xy, yz) direk-çarpım bazı E 'yi gerdiğinden ifade etmenin düzgün (formal) bir yoludur. Aynı yolla (x, y) 'nin kendisi ile direk çarpımı ki (x^2, xy, yx, y^2) bazından oluşur,

$$E \times E = A_1 + A_2 + E$$

yi gerer.

Bunlar gibi direk çarpımların ayrışmalarının tabloları direk-çarpım tabloları olarak adlandırılır. Karakter tabloları çoğu kez kendileri kadar önemlidir. Tablodan not edilmesi gereken önemli bir nokta, $\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(l')}$ çarpımı sadece $l = l'$ ise tamamen simetrik indirgenemez temsil (A_1 birçok grupta) içerir.

Son olarak, direk çarpım bazındaki xy ve yx 'in her ikisinin varlığının açıklanması gereklidir. Alınan bir bazın kendisi ile simetrileştirilmiş direk çarpımı,

$$f_{ij}^+ = \frac{1}{2} \{ f_i^{(l)} f_j^{(l)} + f_j^{(l)} f_i^{(l)} \} \quad (43)$$

ve anti-simetrileştirilmiş direk çarpımı,

$$f_{ij}^- = \frac{1}{2} \{ f_i^{(l)} f_j^{(l)} - f_j^{(l)} f_i^{(l)} \} \quad (44)$$

da grup için bazlar oluşturur. Açıkça, sonuncusu bu durumda özdeş olarak sıfır olur (yok olur). Çünkü $xy - yx = 0$ 'dır. Hangi indirgenemez temsillerin anti-simetrileştirilmiş direk çarpım tarafından gerildiğinin belirlenmesi ve bunların ayrışmadan atılması gereklidir. Çarpımların karakterleri aşağıdaki ifadede verilmiştir (Bir derivasyonu için M. Hamermesh, Group theory and its applications to physical problems, Addison-Wesley, Reading Mass.(1962)'ye bakılabilir.):

$$\chi^+(R) = \frac{1}{2} \{ \chi^{(l)}(R)^2 + \chi^{(l)}(R^2) \} \quad \chi^-(R) = \frac{1}{2} \{ \chi^{(l)}(R)^2 - \chi^{(l)}(R^2) \} \quad (45)$$

Direk-çarpım tablolarında anti-simetrileştirilmiş çarpımın simetri türleri $[I]$ ile gösterilir. Şu anki durumda

$$E \times E = A_1 + [A_2] + E$$

dir ve böylece (x^2, xy, y^2) 'nin $A_1 + E$ yi gerdiği biliniyor.

Bu tip işlemin en önemli uygulamalarından biri seçim kurallarının belirlenmesidir.

3.3. Direk-Çarpım Grupları

Şimdi var olan sonuçları geliştirmek için grup teori kullanımının başka bir örneği göz önüne alınacaktır. Burada daha küçük gruplar için karakter tablolarıyla birlikte birleştirerek daha geniş grupların özelliklerinin nasıl geliştirileceği görülecektir.

R_1, R_2, \dots, R_h elemanlı h -mertebeli bir G grubu ve R'_1, R'_2, \dots, R'_h elemanlı h' -mertebeli G' grubunun var olduğu ve grupların aşağıdaki iki şartı sağladığı farz edilsin:

1. Ortak tek eleman birim elemandır.
2. G grubunun elemanları, G' grubunun elemanları ile değişmelidir.

Buradaki “değişmelilik” işlemlerdeki değişmelilikle aynı anlamdadır. Yani $RR' = R'R$ dir. Bu şekildeki iki grup örneği C_s ve C_{3v} 'dir. Böylece G' nün her bir elemanı ile G nin her bir elemanının RR' çarpımları direk-çarpım grubu adı verilen bir grup oluşturur:

$$G'' = G \otimes G' \quad (46)$$

Bu G'' nün aslında bir grup olduğu elemanlarının bütün çiftleri için grup özelliğine uyduğu kontrol edilerek de sağlanabilir. Böylece, $R_i R_j = R_k$ (çünkü G bir grup) ve $R'_r R'_s = R'_t$ (benzer nedenden dolayı) olduğundan $R_j R'_r$ elemanlı G'' de,

$$(R_i R'_r)(R_j R'_s) = R_i R'_r R_j R'_s = R_i R_j R'_r R'_s = R_k R'_t$$

ve bu şekilde üretilen eleman G'' 'nün bir üyesidir. Direk-çarpım grubunun mertebesi hh' 'dür ($C_s \otimes C_{3v}$ nin mertebesi $2 \times 6 = 12$).

Direk-çarpım grubu elemanlarını tertip ederek tanımlanabilir ($C_s \otimes C_{3v}$, D_{3h} 'i üretecek) ve karakter tablosu bileşen grupların karakter tablolarından yapılabilir. Böyle

devam ederek aşağıdaki gibi ilerlenir. (f_1, f_2, \dots) G 'nin indirgenemez bir temsili için bir baz ve (f'_1, f'_2, \dots) G' 'nin indirgenemez bir temsili için bir baz olsun.

$$Rf_i = \sum_j f_j D_{ji}(R) \qquad R'f'_r = \sum_s f'_s D_{sr}(R')$$

yazılabilir. Direk-çarpım bazındaki RR' 'nin etkisi

$$RR'f_i f'_r = (Rf_i)(R'f'_r) = \sum_{js} f_j f'_s D_{ji}(R)D_{sr}(R')$$

dir. RR' işleminin karakteri, diagonal elemanlarının toplamıdır:

$$\chi(RR') = \sum_{ir} D_{ii}(R)D_{rr}(R') = \chi(R)\chi(R')$$

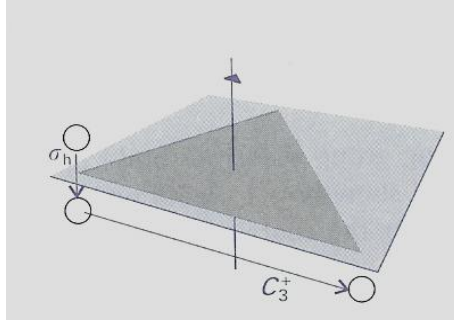
O nedenle direk-çarpım grubunun karakter tablosu katılan iki grubun uygun karakterleri birbirleriyle çarpılarak basitçe yazılabilir.

3.3.1.Örnek. Bir direk-çarpım grubunun karakter tablosu nasıl yapılabilir?

$C_s \otimes C_{3v}$ direk-çarpım grubunu tanımlayın, oluşturun ve bileşen gruplardan karakter tablosunu oluşturun.

Direk-çarpım grubunun elemanlarını oluşturmak için, bir grubun her bir elemanı sırasıyla diğer grubun her bir elemanı ile birleştirilerek oluşturulur. Çoğu kez her bir işlemde ziyade işlemin sınıflarının çarpımlarıyla ilgilenmek yeterlidir. Sonuçta oluşan grup bileşimini tespit ederek tanınır ve Şekil 2.9'a tekabül eder. Karakterler, bileşen her bir işlemdeki karakterleri birbirleriyle çarpılarak oluşturulur.

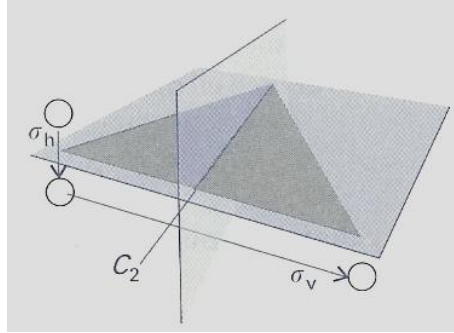
C_s ve C_{3v} grupları sırasıyla 2 ve 3 sınıfa sahiptir. Bu yüzden direk-çarpım grubu $2 \times 3 = 6$ sınıfa sahiptir. Bu da indirgenemez temsillerin altı simetri türüne sahip olduğu anlamına gelir. C_s 'nin sınıfları (E, σ_h) ve C_{3v} 'nin sınıfları $(E, 2C_3, 3\sigma_v)$ 'dir. C_{3v} 'nin her bir sınıfı C_s 'nin birim operasyonu ile çarpıldığı zaman aynı üç sınıf, $(E, 2C_3, 3\sigma_v)$, türetilir. Bu sınıfların her biri σ_h ile de çarpılır. $E\sigma_h$ işlemi σ_h 'in kendisi ile aynıdır. $C_3^+ \sigma_h$ ve $C_3^- \sigma_h$ işlemleri sırası ile S_3^+ ve S_3^- yardımcı dönmeleridir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. σ_h ve C_3^+ işlemlerinin bir kombinasyonu S_3^+ işlemine eşittir.

$\sigma_v\sigma_h$ işlemleri üçgensel objenin açılarının açıortayları ile ilgili 2-katlı dönmelerle aynıdır (Şekil 3.3) ve C_2 ile gösterilir. Direk-çarpım grubu bu nedenle aşağıdaki gibi oluşturulur:

$$\begin{array}{l}
 C_{3v} : \quad E \quad \quad \quad 2 C_3 \quad \quad \quad 3\sigma_v \\
 C_s : \quad E \quad \sigma_h \quad \quad E \quad \sigma_h \quad \quad E \quad \sigma_h \\
 C_{3v} \otimes C_s : E \quad \quad \sigma_h 2C_3 \quad 2C_3 \quad \quad 2S_3 \quad 3\sigma_v \quad \quad 3C_2
 \end{array}$$



Şekil 3.3 σ_h ve σ_v işlemlerinin, bir kombinasyonu C_2 işlemine eşittir.

Bölüm 2.1'de tanımlanan terminoloji sistemine göre işlemlerin bu kümesi D_{3h} grubuna tekabül eder. Bu noktada karakter tablosunu yaparken karakterlerle ilgili kurallar kullanılır. İki bileşen grup karakter tablosu aşağıda gösterilmiştir.

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

Bütün uygun çarpımlar alınarak aşağıdaki tablo elde edilir:

	$E = EE$	$\sigma_h = E\sigma_h$	$2C_3$ $= E(2C_3)$	$2S_3$ $= \sigma_h(2C_3)$	$3\sigma_h$ $= E(3\sigma_v)$	$3C_2$ $= E(3\sigma_v)$
$A_1 (=A_1A_1)$	1	1	1	1	1	1
$A_1 (=A_1A_2)$	1	-1	1	-1	-1	1
$A_2 (=A_2A_1)$	1	1	1	1	-1	-1
$A_2 (=A_2A_2)$	1	-1	1	-1	1	-1
$E (=EA)$	2	2	-1	-1	0	0
$E (=EA)$	2	-2	-1	1	0	0

Bu tablo bu grup için Ek 1'de verilen tablodur.

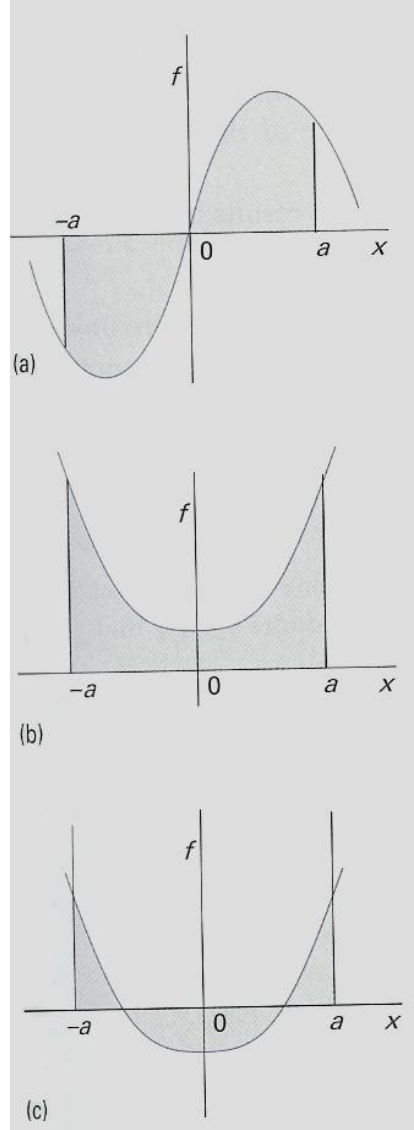
Burada tanımlanan yöntem, $D_{6h} = D_6 \otimes C_i$ ve $O_h = O \otimes C_i$ gibi daha kompleks gruplar için karakter tabloları oluşturmada kolay ve önemli bir yoldur.

3.4. Sıfır İntegraller

Grup teorisinin önemli uygulamalarından biri sistemin simetrisinden dolayı integrallerin ne zaman sıfır olması gerektiğine karar verme problemidir. Bu uygulama,

$f(x)$ ve $g(x)$ fonksiyonlarını ve $x = 0$ civarında bir simetrik aralık üzerinden integrali göz önüne alarak oldukça basit bir şekilde örneklendirilebilir.

$f(x)$, $x \rightarrow -x$ 'e uyan anti-simetrik bir fonksiyon olsun. Böylece $f(-x) = -f(x)$ 'dir. Bu fonksiyonun bir $x = -a$ 'dan $x = a$ aralığı üzerinden integrali sıfırdır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. (a) Orijin çevresinde bir simetrik aralık üzerinden zorunlu olarak sıfır integralli bir anti-simetrik fonksiyon. (b) Bir simetrik aralık üzerinden sıfır olmayan integralli bir simetrik fonksiyon. (c) Bu simetrik fonksiyonun integrali bununla birlikte sıfırdır.

Diğer taraftan eğer $g(x)$, $g(-x) = g(x)$ anlamında bir simetrik fonksiyon ise o zaman aynı aralık üzerinden integrali sıfır olmak zorunda değildir. Dikkat edilmelidir ki g 'nin integrali, f 'nin integrali sıfır olmak zorundayken sıfır olabilir. Şimdi iki fonksiyonu incelemenin başka bir yolu göz önüne alınsın. $(-a, a)$ aralığı iki simetri

elemanlı bir nesnedir. Simetri elemanları, birim ve x -eksenine dik bir ayna düzlemidir (Şekil 3.4). Böyle bir nesne C_s grubuna aittir. f fonksiyonu, A'' simetri türünün indirgenemez temsili gerektirir. Çünkü $Ef = f$ ve $\sigma_h f = -f$ dir. Diğer taraftan g , A' 'nü gerektirir. Çünkü $Eg = g$ ve $\sigma_h g = g$ 'dir. Bu, eğer integrallenen, grubun bütün simetrik indirgenemez temsili için bir baz değilse, o zaman integral sıfır olmak zorundadır demektir. Eğer baz ise sıfır olmak zorunda değildir (Fakat raslantısal olarak olabilir.).

Bu basit örnek bütün gruplara genellenen daha ileri bir noktayı da tanıtır. f^2 ve g^2 'nin integralleri sıfır değildir fakat fg nin integrali sıfır olmak zorundadır. Bu özellik yukarıdaki tartışma ile birbirini tutmaktadır. Çünkü f^2 , bütün simetrik indirgenemez temsili olan $A' \times A' = A'$ için bir bazdır. Bununla birlikte fg tamamen simetrik olmayan $A'' \times A'' = A''$ için bir bazdır. Dolayısıyla integral sıfır olmak zorundadır. Bu sonucu düşünmenin başka bir yolu, f 'nin indirgenemez temsili bir türünü ve g 'nin diğerini gerdiğine dikkat etmektir. O zaman, farklı simetri türlerinin indirgenemez temsillerini gerektiren baz fonksiyonları ortogonaldır.

Daha biçimsel olarak; $f_i^{(l)}$, bir grubun $\Gamma^{(l)}$ simetri türünün indirgenemez temsili gerektiren bir bazın i . üyesi ise ve $f_j^{(l')}$ aynı grubun $\Gamma^{(l')}$ simetri türünün indirgenemez temsili gerektiren bir bazın j . üyesi ise o zaman integrasyonun bir simetrik aralığı için;

$$\int f_i^{(l)*} f_j^{(l')} d\tau \alpha \delta_{ll'} \delta_{ij} \quad (49)$$

olur.

Bu sonucun ispatı GOT'ne dayanır. $l' = l$ ve $i = j$ olmasına rağmen integralin sıfır olabileceğine dikkat ediniz. Çünkü teorem orantılılık sabitinin değeri için bir şey söylemez. Şimdi grup teorisinin en önemli sonuçlarından birisi verilecektir. Bu sonuç aşağıdaki gibi özetlenebilir:

3.4.1. Sonuç. Bir simetrik aralık üzerinden bir $\int f_i^{(l)*} f_j^{(l')} d\tau$ integrali, grubun bütün simetrik indirgenemez temsili için bir baz olmadıkça sıfır olmak zorundadır. Bu sadece $\Gamma^{(l)} = \Gamma^{(l')}$ durumudur.

3.4.2. Örnek.

Sıfır integrallerin tanımlanmasını görelim.

Amonyaktaki azotun hangi orbitallerinin simetri-uyarlanmış lineer kombinasyonları ile yok olmayan örtüşmeye sahip olabileceğini belirleyiniz.

Örtüşen integral, $\int \psi_i^* \psi_j d\tau$ şeklindedir. Bundan dolayı sadece $\Gamma_i \times \Gamma_j$, A_1 içerirse yok olmayandır. N2-s ve N2-p orbitallerinin simetri türlerini tanımlayarak başlanır ve p_x , x gibi dönüştürdüğüne dikkat ediniz. H1s-orbitallerinin simetri-uyarlanmış lineer kombinasyonları ile hangilerinin yok olmayan örtüşüme sahip olabileceğine karar veriniz.

C_{3v} de N2p-orbitalleri A_1 (p_z) ve E (p_x , p_y)'yi gerer. Çünkü $A_1 \times A_1 = A_1$ ve $E \times E = A_1 + A_2 + E$, p_z orbitali s_1 kombinasyonu ile sıfır olmayan örtüşüme ve p_x ve p_y orbitalleri s_2 ve s_3 ile sıfır olmayan örtüşüme sahip olabilir. N2s-orbitali de A_1 'i gerer ve bu yüzden s_1 ile örtüşüme sahip olabilir.

s_1 kombinasyonunun N2pz ile sıfır olmayan örtüşüm olup olmadığı bağ açısına bağlıdır. Molekül düz olduğu zaman s_1 N2pz nin nodal (düğüm) düzleminde bulunur ve örtüşüm sıfırdır.

Bütün uzay üzerinden

$$I = \int f^{(l)*} f^{(l')} f^{(l'')} d\tau \quad (50)$$

biçimindeki bir integralde bütün simetrik indirgenemez temsil (A_1 gibi) için integrasyon bir baz olmadıkça sıfır olmak zorundadır. Böyle olup olmadığını belirlemek için, ilk önce $\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(l')}$ oluşturulur ve normal biçimde genişletilir. Sonra genişlemedeki her bir $\Gamma^{(k)}$ alınır ve $\Gamma^{(k)} \times \Gamma^{(l'')}$ direk çarpımı oluşturulur. Eğer A_1 (ya da eşdeğeri) sonuçta oluşan gösterimde hiçbir yerde bulunmuyorsa o zaman I integrali sıfır olmak zorundadır. Bu sonuç kuantum mekaniğinde çok büyük öneme sahiptir. Çünkü sık sık

$$\langle a | \Omega | b \rangle = \int \psi_a^* \Omega \psi_b d\tau$$

biçiminde integrallere rastlanılacaktır. Bu nedenle matris elemanlarının ne zaman sıfır olmak zorunda olduğuna karar vermek için grup teori kullanılabilir. Bu moleküler orbitallerin yapısı, spektrumun yorumu ve moleküler özelliklerin hesaplanmasında büyük kolaylık sağlar.

3.4.2.Örnek. Yok olan matris elemanlarının tanımlanmasını görelim.

Bir C_{4v} molekülünde (a) $\langle d_{xy} | z | d_{x^2-y^2} \rangle$ ve (b) $\langle d_{xy} | l_z | d_{x^2-y^2} \rangle$ integralleri yok (sıfır) olur mu?

$\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(l')} \times \Gamma^{(l'')}$ 'nin A_1 'i içerip içermediği değerlendirilmelidir. Bunu yapmak için integraldeki her bir fonksiyonun simetri türlerini tanımlamada karakter tabloları kullanılır. Açısal moment, dönmeler gibi dönüştürür (Bu yüzden l_z tabloda listelenen R_z dönmesi gibi dönüştürür.).

C_{4v} de d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ sırasıyla B_2 ve B_1 'i gerer. z , A_1 'i ve l_z , A_2 'yi gerer.

(a) İntegral

$$B_2 \times A_1 \times B_1 = B_2 \times B_1 = A_1$$

i gerer ve dolayısıyla matris eleman yok olmalıdır.

(b) İntegrasyon

$$B_2 \times A_2 \times B_1 = B_2 \times B_2 = A_1$$

i gerer ve dolayısıyla integral sıfır olmak zorunda değildir.

Bu tür matris elemanları elektronik spektrum tartışması için bilhassa önemlidir. Bunların seçim kurallarının formülasyonunda meydan geldiği görülecektir.

3.5. Simetri ve Dejenere Olma

Dejenereasyonun varlığı bir sistemin simetrisinin sonucudur. Bu tartışma için bir sistemin hamiltonianın ilgili nokta grubunun her işlemi altında değişmez olduğuna dikkat edilmelidir.

$$(RH) = H \quad (51)$$

Bu sonucun bir nitel yorumu; hamiltonian enerji için operatördür ve enerji bir simetri işlemi altında değişmezdir. Harmonik osilatör için hamiltonian bir örnektir. Kinetik enerji operatörü için d^2/dx^2 ile orantılıdır ve potansiyel enerji operatörü x^2 ile orantılıdır. Her iki terimde $x \rightarrow -x$ yer değiştirmesi altında değişmez kalır ve bundan dolayı hamiltonian C_s nokta grubunun bütün simetrik indirgenemez temsili gerektirir. Çünkü H , grubun bir benzerlik dönüşümü altında değişmez kalır (Bu, herhangi simetri işlemi değişmez bırakır demektir.).

$$RHR^{-1} = H$$

yazılabilir. Sağ taraftan R ile çarpılırsa $RH = HR$ elde edilir. Bundan dolayı simetri işlemleri hamiltonian ile değişmelidir sonucuna varılabilir.

Şimdi H 'ın E öz değeri ile ψ_i öz fonksiyonu göz önüne alınsın. $H\psi_i = E\psi_i$ dir. Bu denklem soldan R ile çarpılabilir. $RH\psi_i = ER\psi_i$ elde edilir ve özdeşlik için $R^{-1}R$ eklenir.

$$RHR^{-1}R\psi_i = ER\psi_i$$

elde edilir. H 'ın invaryanlığından

$$HR\psi_i = ER\psi_i$$

olur. Bu yüzden ψ_i ve $R\psi_i$ aynı E enerjisine tekabül eder. Böylece sistemin herhangi simetri işlemi tarafından birinden diğeri üretilebilen fonksiyonlar aynı enerjiye sahiptir sonucuna varılır. Bu, sistemin simetri dönüşümleri ile ilgili öz fonksiyonlar dejenere değildir demektir. Bir sistemde verilen simetrisinin meydana gelebilen dejenereasyonun maksimum derecesi için bir kural formüle etmeye devam edilebilir. Sistem için nokta grubunun d -boyutlu indirgenemez temsili için bir bazının bir ψ_j üyesi göz önüne alınsın ve bir E

enerjisine sahip olduğu farz edilsin. Bazın diğer bütün üyelerinin 5.32 denklemde tanımlanan P_{ij} projeksiyon operatörü ile bu fonksiyona etkisi tarafından üretilebildiği görülmüştü. Bununla birlikte, P_{ij} , grubun simetri işlemlerinin bir lineer kombinasyonu olduğundan hamiltonian ile değişmelidir. Bu nedenle, $P_{ij}H\psi_j = HP_{ij}\psi_j = H\psi_i$ ve $P_{ij}H\psi_j = P_{ij}E\psi_j = E\psi_i$ ve dolayısıyla $H\psi_i = E\psi_i$ ve ψ_i, ψ_j ile aynı öz değere sahiptir fakat uygun bir şekilde i indeksi seçerek d -boyutlu bazın bütün d üyeleri üretilebilir ve böylece bütün d baz fonksiyonları aynı enerjiye sahiptir.

“Fonksiyonların bir kümesinin dejenerasyonunun derecesi geldikleri indirgenemez temsilin boyutuna eşittir.”

sonucuna varılır. Bu boyut her zaman birimin karakteri olan $\chi(E)$ ile verilir.

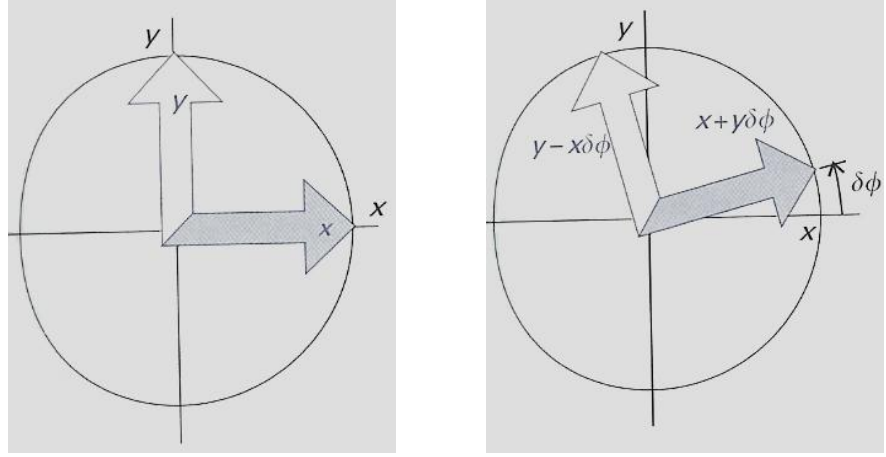
Harmonik osilasyonda, C_s nokta grubu ile sadece indirgenemez temsiller 1-boyutludur ve bu yüzden bütün öz fonksiyonlar dejenere değildirler. C_{4v} nokta grubu ile geometrik olarak bir kare 2-boyutlu square-well potansiyel için 2-boyutlu indirgenemez temsillere izin verilir ve bu yüzden bazı seviyeler iki katlı dejenere olabilir. Üç katlı dejenere seviyeler kübik nokta grup simetri sistemlerinde meydana gelir.

3.6. Tam Dönme Grubu

Şimdi 2- ve 3-boyutluda (R_2 ve R_3) tam dönme grupları göz önüne alınacak ve grup teorisi ve açısal momentumun kuantum mekaniği arasındaki derin ilişki bulunacaktır. Teknikler bu bölümün başlarında verilenlerden temelde farklı değildir. Ancak bazı ilginç noktalar vardır.

3.6.1. Dönmelerin Üreteçleri

İlk önce 2-boyutluda tam dönme grubunu, bir dairesel sistemin nokta grubunu (Şekil 3.5) göz önüne alalım.



Şekil 3.5. z ekseninde sonsuz küçük $\delta\phi$ dönmesinin x ve y fonksiyonları üzerindeki etkisi.

Sonlu ve sonsuz dönme gruplarının davranışı arasındaki benzerliği görmeye eşkenar üçgen (Şekil 3.1) için verilen örnek hatırlanmalıdır. Fark R_2 'de ($C_{\infty v}$ 'nin bir eş anlamlısıdır) herhangi bir açı boyunca bir dönmesi bir simetri işlemidir. Özellikle sonsuz küçük açılar boyunca dönmeler simetri işlemidir.

İlk önce (x, y) bazındaki z -ekseninde sonsuz küçük bir $\delta\phi$ açısı boyunca saat yönünün tersi dönmesinin etkisi oluşturulmalıdır. Polar koordinatlarda çalışmak ve bazı r , grubun bütün işlemleri altında sabit olmak üzere $(r\cos\phi, r\sin\phi)$ olarak yazmak uygun olacaktır. $C_{\delta\phi}$ ile gösterilen sonsuz küçük $\delta\phi$ dönüşü altında baz aşağıdaki gibi dönüşür:

$$\begin{aligned} C_{\delta\phi}(x, y) &= \{r\cos(\phi - \delta\phi), r\sin(\phi - \delta\phi)\} \\ &= \{r\cos\phi\cos\delta\phi + r\sin\phi\sin\delta\phi, r\sin\phi\cos\delta\phi - r\cos\phi\sin\delta\phi\} \\ &= \{r\cos\phi + r\delta\phi\sin\phi + \dots, r\sin\phi - r\delta\phi\cos\phi + \dots\} \\ &= (x + y\delta\phi + \dots, y - x\delta\phi + \dots) = (x, y) - (-y, x)\delta\phi + \dots \end{aligned}$$

$$\sin x = x - \frac{1}{6}x^3 + \dots$$

ve

$$\cos x = 1 - \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

genişlemeleri kullanıldı ve sonsuz küçük $\delta\phi$ açısında sadece en küçük mertebeli terimler alındı. Bu;

$$C_{\delta\phi}(x, y) = (x, y) - (-y, x)\delta\phi + \dots$$

dır. Şimdi önemli bir olgu tanımlanacaktır.

$$l_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (52)$$

açısal momentum operatörünün baz üzerindeki etkisi,

$$l_z(x, y) = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) (x, y) = \frac{\hbar}{i} (-y, x)$$

göz önüne alınsın. Bu sonuç, $C_{\delta\phi}$ 'nin etkisi ile karşılaştırılarak,

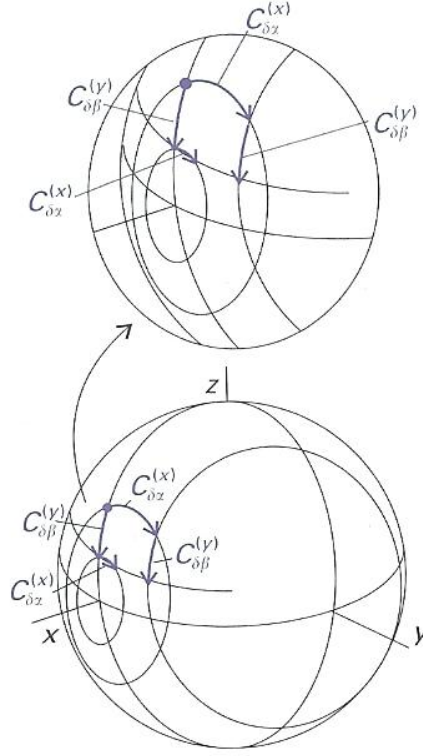
$$C_{\delta\phi}(x, y) = \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\phi l_z + \dots \right\} (x, y) \quad (53)$$

olduğu görülür ve operatörün kendisi

$$C_{\delta\phi} = 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\phi l_z + \dots \quad (54)$$

şeklinde yazılabilir. Bu yüzden l_z operatörüne orantılı olan bir terim tarafından $\delta\phi$ deki birinci mertebeli için sonsuz küçük dönme operatörü birimden farklıdır. $1 - (i/\hbar)\delta\phi l_z$ z-ekseni etrafında sonsuz küçük dönmenin *üreteci* olarak adlandırılır. Benzer şekilde l_x ve l_y operatörleri de R_3 de x-ekseni ve y-ekseni etrafında dönmeler için üreteçlerdir.

Açısal momentum operatörlerinin kamütasyon bağıntılarının bir grubunu sağladığı bilinmektedir. Bu, aşağıdaki gibi farklı bir yoldan da görülebilir. Farklı eksenler etrafındaki dönmelerin bir dizisinin etkisi uygulandıkları sıraya bağlıdır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Düşey dönmelerin değişmezleri. Birleştirilmiş $C_{\delta\beta}^{(y)} C_{\delta\alpha}^{(x)}$ dönmenin sonucu $C_{\delta\alpha}^{(x)} C_{\delta\beta}^{(y)}$ sonucundan farklıdır.

x etrafında $\delta\alpha$ tarafından bir dönmeyi takiben y etrafında $\delta\beta$ tarafından bir dönme,

$$\begin{aligned} C_{\delta\beta}^{(y)} C_{\delta\alpha}^{(x)} &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\beta l_y + \dots\right) \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha l_x + \dots\right) \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} (\delta\beta l_y + \delta\alpha l_x) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \delta\beta \delta\alpha l_y l_x + \dots \end{aligned}$$

dir. Bununla birlikte eğer dönmeler ters sırada uygulanırsa sonuç,

$$\begin{aligned} C_{\delta\alpha}^{(x)} C_{\delta\beta}^{(y)} &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha l_x + \dots\right) \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\beta l_y + \dots\right) \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} (\delta\alpha l_x + \delta\beta l_y) + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \delta\alpha \delta\beta l_x l_y + \dots \end{aligned}$$

dır. Bu iki işlem arasındaki fark,

$$C_{\delta\beta}^{(y)} C_{\delta\alpha}^{(x)} - C_{\delta\alpha}^{(x)} C_{\delta\beta}^{(y)} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \delta\alpha\delta\beta(l_y l_x - l_x l_y) = \frac{i}{\hbar} \delta\alpha\delta\beta l_z \quad (55)$$

dir. Son eşitlik $[l_x, l_y] = i\hbar l_z$ kamütasyon bağıntısından gelmektedir.

Burada elde edilen sonuç, sonsuz küçük iki dönme arasındaki fark z -ekseni etrafında $-\delta\alpha\delta\beta$ açısı boyunca tek bir sonsuz küçük dönmeye eşittir ki geometrik olarak kabul edilebilirdir (Şekil 3.6). Aksi tartışma, geometrik olarak açıktır ki fark, tek bir dönmedir. Üstelik $[l_x, l_y] = i\hbar l_z$ ifade eder. Bundan dolayı açısal momentum kamütasyon bağıntıları bileşik dönmelerin geometrik özelliklerinin doğrudan bir sonucu olarak görülebilir.

3.6.2. Tam Dönme Grubunun Temsili

Şimdi R_3 tam dönme grubunun indirgenemez temsilleri araştırılacaktır. Başlangıç olarak verilen bir l için küresel harmonik Y_{lm_l} 'ler bir dönme altında bir diğerinin lineer kombinasyonlarına dönüştürür (Örneğin p -orbitalleri bir diğerine döner. d -orbitalleri de aynı şeyi yapar. Fakat p -orbitalleri d - orbitallerine dönmez.). Bundan dolayı $Y_{ll}, Y_{l,l-1}, \dots, Y_{l,-l}$ fonksiyonları grubun bir $(2l + 1)$ -boyutlu temsilci için bir baz oluşturur. Her küresel harmonik $Y_{lm_l} = P(\theta)e^{im_l\phi}$ formuna sahiptir ve böylece z -ekseni etrafında α boyunca bir dönmesinin sonucu olarak her biri $P(\theta)e^{im_l(\phi-\alpha)}$ ya dönüştürür. Böylece bütün baz aşağıdaki gibi dönüştürür:

$$C_{\alpha}^{(z)}(Y_{ll}, Y_{l,l-1}, \dots, Y_{l,-l}) = (P(\theta)e^{il(\phi-\alpha)}, P(\theta)e^{i(l-1)(\phi-\alpha)}, \dots, P(\theta)e^{-il(\phi-\alpha)})$$

$$= (Y_{ll}, Y_{l,l-1}, \dots, Y_{l,-l}) \begin{bmatrix} e^{il\alpha} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\alpha} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & e^{-il\alpha} \end{bmatrix} \quad (56)$$

Bu gösterim bazdaki dönmenin matris temsilinin tanınmasına izin verir.

z -ekseni etrafında α açısı boyunca bir dönmenin karakteri (ve bundan dolayı herhangi eksen etrafındaki, çünkü R_3 'de verilen bir açı boyunca tüm dönmeleri aynı sınıfa aittir) aşağıdaki toplamdır:

$$\begin{aligned}\chi(C_\alpha) &= e^{-il\alpha} + e^{-i(l-1)\alpha} + \dots + e^{il\alpha} \\ &= 1 + 2\cos\alpha + 2\cos2\alpha + \dots + 2\cos(l-1)\alpha + 2\cos l\alpha\end{aligned}\quad (57)$$

Bu gösterimi elde etmek için $e^{ix} + e^{-ix} = 2\cos x$ kullanıldı ve baştaki 1, $m_l = 0$ teriminden gelir. Bu basit gösterim bir $(2l+1)$ -boyutlu baz için herhangi bir dönmenin karakterini oluşturmada kullanılabilir. Daha basit bir şekli ilk sıranın bir geometrik seri olduğu düşünülerek elde edilir. Bu nedenle,

$$\chi(C_\alpha) = \sum_{m_l=-l}^l e^{im_l\alpha} = \frac{e^{-il\alpha}(e^{i(2l+1)\alpha}-1)}{e^{i\alpha}-1}\quad (58)$$

Bu kullanılması zor gösterim

$$\chi(C_\alpha) = \frac{\sin\left(l+\frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin\frac{1}{2}\alpha}\quad (59)$$

şekline dönüştürülebilir. $\alpha = 0$ olduğu zaman karakter $2l+1$ (limiti $\alpha \rightarrow 0$ olarak alın) dir ve dolayısıyla l kuantum sayılı seviyeler küresel sistemde $(2l+1)$ -katlı dejeneredir.

3.6.2.1. Örnek. Çeşitli şartlardaki atomların simetri türlerini nasıl belirleyebileceğimizi görelim.

Bir atom bir F terimine neden olan bir konfigürasyona sahiptir. Hangi simetri türleri bir octahedral şarta neden olur?

R_3 ve O her ikisi için ortak olan dönmeler tanımlanmalıdır ve $l = 3$ için denklem 59'dan karakterleri hesaplanır. Sonra Ek 1'de O için karakter tablosuna bakarak indirgenmez simetri şartındaki terim tarafından gerilen simetri türleri tanımlanır.

O 'daki dönme açıları E için $\alpha = 0, \alpha = \frac{2}{3}\pi(C_3), \pi(C_2), \frac{1}{4}\pi(C_4), \pi(C_2')$ 'dir.

Çünkü,

$$\chi(C_\alpha) = \frac{\sin(7\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)}$$

(E, C_3, C_2, C_4, C_2') için $\chi = (7, 1, -1, -1, -1)$ bulunur. $h = 24$ için denklem 29'u kullanmak $a(A_2) = 1$, $a(T_1) = 1$ ve $a(T_2) = 1$ 'i verir. Bundan dolayı $F \rightarrow A_2 + T_1 + T_2$ 'dir.

Bir gruptan alt grubuna inmek 'simetride iniş' olarak adlandırılır. Bu d -metal komplekslerinin spektra ve yapı teorisinde önemli bir tekniktir.

Bu bölümle ilgili ayrıntılı bilgileri [1], [2] ve [3]'den elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] ATKINS, P. W. 1983. Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press.
- [2] LEVINE, I. N. 2006. Quantum Chemistry. Prentice-Hall Press.
- [3] COTTON, F. A. 1963. Chemical Applications of Group Theory. Wiley-Interscience Press.
- [4] Application of point-group symmetries in chemistry and physics: A computer-algebraic approach. International Journal of Quantum Chemistry Volume 106, Issue 1, Date: 2006, Pages: 98-129, S. Fritzsche
- [5] <http://chem-faculty.ucsd.edu/trogler/GroupTheory224/Chap1B.pdf>
- [6] <http://neon.otago.ac.nz/chemlect/chem203/symmetrylectures/molecularsymmetry.pdf>
- [7] http://books.google.com/books?hl=tr&lr=&id=5ak5TwSLreAC&oi=fnd&pg=PA245&dq=+About+Electronic+Reduced+Density+Matrices+and+Their+Determination+by+Wolf+Weyrich&ots=h2HC7QnDnP&sig=FMDqyxTNPWP0VNJzUh_k-Kio6CI#PPA242,M1
- [8] <http://www.tele.ed.nom.br/rx/reta9i.html>
- [10] http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam/Chapter_8/section_6.html
- [11] <http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immell/tutorials/symmetry/index1.html>
- [12] M. Hamermesh, Group theory and its applications to physical problems, Addison-Wesley, Reading Mass.(1962)

EK I

Baz Fonksiyonlarının Dikliği

Bu bölümde iki teorem ispatlanacaktır:

Teorem 1. Eğer iki fonksiyon bir grubun farklı indirgenemez temsilleri için baz fonksiyonları ise ya da satırda farklı konumlarda bulunan, özel bir indirgenemez temsilin bir bazının üyesi ise bu iki fonksiyon diktir.

Teorem 2. $\langle f_i^{(l)} | f_{i'}^{(l')} \rangle$ integrali indeksinden bağımsızdır.

Teorem 1'in ispatı: $i = 1, 2, \dots, d_i$ için $f_i^{(l)}$ fonksiyonlarının kümesi $\Gamma^{(l)}$ simetri türünün bir indirgenemez temsiline bazı ve $i' = 1, 2, \dots, d_{i'}$ için $f_{i'}^{(l')}$ kümesi $\Gamma^{(l')}$ simetri türünün bir indirgenemez temsiline bazı olsun. O zaman grubun bütün R işlemleri için

$$Rf_i^{(l)} = \sum_j f_j^{(l)} D_{ji}^{(l)}(R) \quad Rf_{i'}^{(l')} = \sum_{j'} f_{j'}^{(l')} D_{j'i'}^{(l')}(R) \quad (1)$$

dir. Bir integralin değeri herhangi simetri işleminden bağımsızdır ve bundan dolayı bütün R işlemleri için

$$\langle f_i^{(l)} | f_{i'}^{(l')} \rangle = \langle Rf_i^{(l)} | Rf_{i'}^{(l')} \rangle \quad (2)$$

dir. O yüzden grupta h eleman bulunduğu ve her biri integrali değişmez bırakacağından

$$\langle f_i^{(l)} | f_{i'}^{(l')} \rangle = \frac{1}{h} \sum_R \langle Rf_i^{(l)} | Rf_{i'}^{(l')} \rangle = \frac{1}{h} \sum_R \sum_{j,j'} D_{ji}^{(l)}(R) * D_{j'i'}^{(l')}(R) \langle f_j^{(l)} | f_{j'}^{(l')} \rangle \quad (3)$$

Büyük diklik teoremi bu ilişkiyi,

$$\langle f_i^{(l)} | f_{i'}^{(l')} \rangle = \frac{1}{d_l} \delta_{ll'} \sum_{j,j'} \delta_{jj'} \delta_{ii'} \langle f_j^{(l)} | f_{j'}^{(l')} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{ii'} \frac{1}{d_l} \sum_j \langle f_j^{(l)} | f_j^{(l')} \rangle \quad (4)$$

O yüzden, $\langle f_i^{(l)} | f_{i'}^{(l')} \rangle \propto \delta_{ll'} \delta_{ii'}$ olur ki teoremin ispatını tamamlar.

Teorem 2'nin ispatı: Önceki teoremden

$$\langle f_i^{(l)} | f_i^{(l)} \rangle = \frac{1}{d_l} \sum_j \langle f_j^{(l)} | f_j^{(l)} \rangle \quad (5)$$

elde edilir ve sağ taraftaki toplam i 'den bağımsızdır.

KARAKTER TABLOLARI ve DİREK ÇARPIMLAR

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h=4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz R_y
B_2	2	-1	-1	1	y, yz R_x

$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2), (xz, yz)$ (R_x, R_y)

$C_{4v}, 4mm$	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=8$
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
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	-2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$ (R_x, R_y)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	$h=10, \alpha=72^\circ$
A_1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z
E_1	2	$2 \cos \alpha$	$2 \cos 2\alpha$	0	$(x, y), (xz, yz)$ (R_x, R_y)
E_2	2	$2 \cos 2\alpha$	$2 \cos \alpha$	0	$(xy, x^2 - y^2)$

$C_{6v}, 6mm$	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	$h=12$
A_1	1	1	1	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	-1	1	
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	
E_1	2	-2	-1	1	0	0	$(x, y), (xz, yz)$ (R_x, R_y)
E_2	2	2	-1	-1	0	0	(xy, x^2-y^2)

$C_{\infty v}$	E	$2C_\phi^\dagger$	$\infty\sigma_v$	$h=\infty$
$A_1(\Sigma^+)$	1	1	1	z, z^2, x^2+y^2
$A_2(\Sigma^-)$	1	1	-1	R_z
$E_1(\Pi)$	2	$2 \cos \phi$	0	$(x, y), (xz, yz)$ (R_x, R_y)
$E_2(\Delta)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	(xy, x^2-y^2)
\vdots				

Eğer $\phi=n$ ise bu sınıfın sadece bir üyesi vardır.

$D_2, 222$	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	$h=4$
A_1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, xy R_z
B_2	1	-1	1	-1	y, xz R_y
B_3	1	-1	-1	1	x, yz R_x

$D_3, 32$	E	$2C_3$	$3C_2'$	$h=6$
A_1	1	1	1	z^2, x^2+y^2
A_2	1	1	-1	z R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xz, yz)$ (xy, x^2-y^2) (R_x, R_y)

$D_4, 422$	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	$h=8$
A_1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z R_z
B_1	1	1	-1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	1	-1	-1	1	xy
E	2	-2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$ (R_x, R_y)

$D_{3h}, \bar{6}2m$	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$	$h=12$
A_1'	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
A_2'	1	1	1	1	-1	-1	R_z
A_1''	1	-1	1	-1	1	-1	
A_2''	1	-1	1	-1	-1	1	z
E'	2	2	-1	-1	0	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2)$
E''	2	-2	-1	1	0	0	(xz, yz) (R_x, R_y)

$D_{\infty h}$	E	$2C_\phi$	$\infty\sigma_v$	i	$2iC_\phi$	$\infty C_2'$	$h=\infty$
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	1	1	1	-1	-1	-1	z
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	-1	R_z
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	-1	-1	-1	1	
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2\cos\phi$	0	2	$-2\cos\phi$	0	(xz, yz) (R_x, R_y)
$E_{1u}(\Pi_u)$	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0	(x, y)
$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2\cos 2\phi$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	0	
\vdots							

$T_d, \bar{4}3m$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$h=24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	1	-1	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$

O, 432	E	8C ₃	3C ₂	6C ₂ '	6C ₄	b = 24
A ₁	1	1	1	1	1	x ² + y ² + z ²
A ₂	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	(x ² - y ² , 3z ² - r ²)
T ₁	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (R _x , R _y , R _z)
T ₂	3	0	-1	1	-1	(xy, yz, zx)

O _h , m3m	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d	b = 48
A _{1g}	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	
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	(3z ² - r ² , x ² - y ²)
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R _x , R _y , R _z)
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E _u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Direct products

Genelde $g \times g = g$, $g \times u = u$, $u \times u = g$;

$$\Gamma' \times \Gamma' = \Gamma', \quad \Gamma' \times \Gamma'' = \Gamma'', \quad \Gamma'' \times \Gamma'' = \Gamma'$$

C_2 , C_{2v} , C_{2h} ; C_3 , C_{3v} , C_{3h} ; D_3 , D_{3h} , D_{3d} ; C_6 , C_{6v} , C_{6h} , D_6 , S_6 için,

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E ₁	E ₂
A ₁	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E ₁	E ₂
A ₂		A ₁	B ₂	B ₁	E ₁	E ₂
B ₁			A ₁	A ₂	E ₂	E ₁
B ₂				A ₁	E ₂	E ₁
E ₁					A ₁ + [A ₂] + E ₂	B ₁ + B ₂ + E ₁
E ₂						A ₁ + [A ₂] + E ₂

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1982 tarihinde İzmit'te doğan Aysun YURTTAŞ; ilk, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamladıktan sonra 2000 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2004 yılında lisans öğrenimini tamamlamasının ardından yine aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Anabilim dalı Matematik Öğretmenliği programında tezsiz yüksek lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında bu programı tamamlamasının ardından Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Matematik Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2006 yılının Ocak ayından beri araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalıŐmayı yÖneten; her tÖrlÖ yardım ve desteği esirgemeyen, fikir ve tecrÖbeleri ile her konuda bana yol gÖsteren değerli hocam sayın Prof. Dr. İ. Naci CANGÖL'e, bugÖnlere gelmemde hiçbir fedakÖrlÖkden kaçınmayan ve her zaman arkamda olan aileme en içten teŐekkÖrlerimi sunarım.