

Einführung in die Gruppentheorie

Eine anwendungsorientierte Einführung in die
Gruppentheorie für Physiker und Chemiker

Bálint Aradi

(Version 1. Juli 2026)



Dieses Skript ist unter der [Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) (CC BY-NC-SA 4.0) Lizenz lizenziert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Symmetrien	4
3	Gruppen	7
3.1	Grundlegende Begriffe	7
3.2	Untergruppen	9
3.3	Konjugation	9
3.4	Gruppenrelationen	10
3.5	Nebenklassen	11
3.6	Direktprodukt von Symmetriegruppen	13
4	Darstellung von Punktgruppen	15
4.1	Allgemeine Begriffe	15
4.2	Irreduzible Darstellungen	16
4.3	Großes Orthogonalitätstheorem	17
4.4	Charaktere	17
4.5	Charaktertafel	18
4.6	Reduktion reduzibler Darstellungen	19
4.7	Basis einer Darstellung	20
4.7.1	Allgemeine Begriffe	20
4.7.2	Funktionen als Basis einer Darstellung	21
5	Neumannsches Prinzip	23
6	Schwingungen	26
6.1	Normalkoordinaten	26
6.2	Darstellungen der Normalmoden	27
6.3	Basis der Normalmoden (Symmetriekoordinaten)	31
6.4	Zusammenfassung	34
7	Auswahlregeln	35
7.1	Direktprodukt von Darstellungen	35
7.2	Operatoren als Basis einer Darstellung	37

7.3	Schwingungen in quantenmechanischer Behandlung	38
7.4	Spektroskopie mit elektromagnetischer Strahlung	40
7.4.1	Infrarotspektroskopie	40
7.4.2	Raman-Spektroskopie	41
8	Quantenmechanik	43
8.1	Eigenzustände als Basis irreduzibler Darstellungen	43
8.2	Störungsrechnung	44
8.2.1	Störung mit Beibehaltung der Symmetrie	45
8.2.2	Störung mit Reduzierung der Symmetrie	47
8.3	Linearkombination von Atomorbitalen	47
9	Darstellungen von $O(3)^+$ und $O(3)$	51
9.1	Darstellungen von $O(3)^+$	51
9.2	Darstellungen der Gruppe $O(3)$	53
10	Doppelgruppen	55
10.1	Die $SU(2)$ -Gruppe	55
10.2	Doppelgruppen	56
11	Multipletts der Mehrelektronenspektren	58
11.1	Unabhängige Elektronen	58
11.2	Elektronen mit Coulomb-Wechselwirkung	60
11.2.1	Zwei inäquivalente Elektronen	61
11.2.2	Zwei äquivalente Elektronen	62
11.3	Elektronen mit Spin-Bahn-Kopplung	64
12	Kristallfeld	65
12.1	Zwei inäquivalente Elektronen	65
12.2	Zwei äquivalente Elektronen	67
12.3	Spin-Bahn-Kopplung	70
13	Periodische Strukturen	72
13.1	Raumtransformationen	72
13.2	Darstellungen der Translationgruppe	73
13.3	Darstellungen der Raumgruppe	75
13.4	Bandstruktur des zweidimensionalen quadratischen Gitters	75
13.5	Bandstruktur nicht symmorpher Kristalle	79
13.6	Bandstruktur von Zinkblende- und Diamantgittern	81

Kapitel 1

Einleitung

Es werden hier einige Aspekte der Gruppentheorie behandelt, die aus der Sicht der Molekül- und Festkörperphysik interessant sind. Es werden die Begriffe Punktsymmetrie, Raumsymmetrie, reduzible und irreduzible Darstellung und Charaktertafel erläutert und kurz demonstriert, wie man mit Hilfe dieser Konstrukte über verschiedene Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern eine Aussage machen kann.

Dieser Skript ist nur als Begleitmaterial zur Vorlesung Gruppentheorie gedacht und ist dementsprechend sehr kompakt. Es deckt auch nur jenen (kleinen) Teil der Gruppentheorie und derer Anwendungen in der Physik ab, der im Kurs behandelt wird. Für Vertiefung und Erweiterung sollte die entsprechende Literatur studiert werden. Die Vorlesung wird grundsätzlich aus den folgenden Büchern vorbereitet:

- G. Burns: Introduction to group theory with applications
- M. Tinkham: Group Theory and Quantum Mechanics
- M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and A. Jorio: Group Theory
- J. F. Cornwell: Group theory in physics (Volume I)
- M. Wagner: Gruppentheoretische Methoden in der Physik

In diesem Skript werden die Gleichungen in atomaren Einheitensystem aufgeschrieben, in dem die Masse des Elektrons, die Ladung des Elektrons, das plancksche Wirkungsquantum und der Vorfaktor bei der coulombischen Wechselwirkung den Wert Eins erhalten:

$$\begin{aligned}m_e &= 1 \\q_e &= 1 \\ \hbar &= 1 \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} &= 1\end{aligned}$$

Entsprechend wird die Einheit der Länge (Bohr) ein Bohrradius, und die Einheit der Energie (Hartree) die zweifache der Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms:

$$\begin{aligned}1 \text{ Bohr} &= 0,529177 \dots \text{ eV} \\ 1 \text{ Hartree} &= 27,21138 \dots \text{ eV}.\end{aligned}$$

Kapitel 2

Symmetrien

Definition. Eine *Symmetrioperation* ist eine Transformation, die ein System auf sich selbst abbildet. (Das System mit der entsprechenden *Symmetrie* ist gegenüber dieser Transformation *invariant*.)

In diesem Skript wird sowohl für die Symmetrioperation als auch für die Symmetrie das Wort „Symmetrie“ verwendet, wenn es aus dem Kontext heraus eindeutig ist, welcher der beiden Begriffe gemeint ist.

Beispiele:

- Räumliche Transformationen (Drehung, Spiegelung, etc.)
- Zeittransformationen (Verschiebung in der Zeit, Zeitumkehr)

Ziel der Vorlesung: Welche Aussagen kann man über die physikalischen Eigenschaften eines Systems mit bestimmten räumlichen Symmetrien machen?

Aus dem früheren Studium sollten folgende Symmetrien und deren Konsequenzen schon bekannt sein:

Satz. *Noether-Sätze:*

- Aus der *Homogenität des Raumes* folgt die *Impulserhaltung*.
- Aus der *Isotropie des Raumes* folgt die *Drehimpulserhaltung*.
- Aus der *Homogenität der Zeit* folgt die *Energieerhaltung*.

In dieser Vorlesung werden vorwiegend räumliche Symmetrien behandelt.

Definition. Eine *räumliche Symmetrie* ist eine räumliche Abbildung eines Objektes durch eine abstandsbewahrende Transformation auf sich selbst. (Wenn V ein beliebiger Vektorraum ist und $x_1, x_2 \in V$, so ist $T : V \rightarrow V$ abstandsbewahrend, wenn $\|Tx_1 - Tx_2\| = \|x_1 - x_2\|$.)

Beispiele:

- Symmetrien eines NH_3 -Moleküls: Drehung um 120° und 240° Grad, Spiegelungen, bei denen die Drehachse des Moleküls und ein Wasserstoff fest bleibt.
- Symmetrien eines einfach kubischen Gitters: Diverse Drehungen und Spiegelungen; Verschiebungen mit ganzzahliger Linearkombination der primitiven Gittervektoren.

Definition. Eine räumliche Symmetrie wird als eine **Punktsymmetrie** bezeichnet, wenn bei der Symmetrietransformation mindestens ein Punkt im Raum fest bleibt. ($\exists x \in V : Tx = x$)

Es gibt folgende Punktsymmetrien im dreidimensionalen Raum:

- C_n : Drehung um eine Achse mit einem Winkel von $\frac{2\pi}{n}$. Falls ein Objekt Drehachsen mit unterschiedlicher Zähligkeit besitzt, wird die Achse mit der höchsten Zähligkeit als **Hauptachse** genannt. (Gibt es mehrere Achsen mit der selben höchsten Zähligkeit, so gibt es keine Hauptachse.)
- σ : Spiegelung an einer Ebene.
 - σ_v : vertikale Spiegelebene, enthält die Hauptachse.
 - σ_h : horizontale Spiegelebene, orthogonal auf die Hauptachse.
 - σ_d : diagonale Spiegelebene, halbiert den Winkel zwischen zwei C_2 Achsen, die orthogonal auf die Hauptachse sind (sog. C'_2 Achsen). Wenn es keine Hauptachse gibt (z. B. bei kubischer Symmetrie), halbiert σ_d den Winkel zwischen zwei äquivalenten Achsen.
- i : Inversion (Spiegelung an einem Kreis), bildet (x, y, z) in $(-x, -y, -z)$ ab.
- S_n : Drehspiegelung, bestehend aus einer Drehung um $\frac{2\pi}{n}$ und einer anschließenden Spiegelung auf die orthogonale Ebene ($C_n + \sigma_h$). Ein System kann S_n Symmetrie besitzen, auch wenn weder die C_n noch die σ_h Symmetrie vorhanden ist (z.B. CH_4 -Molekül).

Definition. Ein **allgemeiner Punkt** ist ein Punkt, der bis auf die Identität durch keine Punktsymmetrieeoperationen eines Systems auf sich selbst abgebildet wird.

Die Punktsymmetrien eines Systems können durch die **stereographische Projektion** in zwei Dimensionen dargestellt werden. Dabei wählt man einen allgemeinen Punkt auf der Oberfläche der nördlichen Hemisphäre einer Kugel und verbindet diesen mit dem Südpol. Der Schnittpunkt dieser Strecke mit der Äquatorebene stellt die stereographische Abbildung des Punktes dar. Man wendet dann nach und nach die Punktsymmetrieeoperationen des Systems auf die Kugel an, und zeichnet die Projektion des Punktes nach jeder Transformation ein. Wird der Punkt durch die Symmetrieeoperation auf die südliche Hemisphäre der Kugel abgebildet, muss er mit dem Nordpol verbunden werden und es wird der Schnittpunkt dieser Strecke mit der Äquatorebene eingezeichnet, allerdings mit einem anderem Symbol (z.B. Kreuz statt Kreis). Die einzelnen Symmetrietransformationen werden durch spezielle Symbole (σ_v – durchgezogene Linie, σ_h – durchgezogener Kreis etc.) dargestellt.

Definition. Eine **Translationsymmetrie** ist eine Verschiebung im Raum, die ein Objekt (einen Kristall) auf sich abbildet.

Der Verschiebungsvektor lässt sich als ganzzahlige Linearkombination der primitiven Gittervektoren aufschreiben:

$$\mathbf{t} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

Definition. Eine **Raumsymmetrie** ist eine allgemeine Symmetrietransformation eines Kristalls, die aus einer Punktsymmetrie-Transformation und einer darauffolgender Translation besteht.

Bezeichnung nach Seitz:

$$\mathbf{R} = \{R | \tau\} \quad \implies \quad \{R | \tau\} \mathbf{r} = R\mathbf{r} + \tau,$$

wobei R eine Punktsymmetrie-Transformation und τ eine Translation ist. Die Raumsymmetrie(transformationen) enthalten sowohl die reinen Translationen $\{E | \mathbf{t}\}$ als auch die Punktsymmetrien $\{R | \mathbf{0}\}$.

- Der Translationsteil τ einer Raumsymmetrie muss nicht unbedingt eine ganzzahlige Linearkombination der primitiven Gittervektoren sein, sie kann auch gebrochene Verschiebungen enthalten, die in sich alleine keine Translationssymmetrie des Systems darstellen. Genauso kann die Raumsymmetrie $\{R|\tau\}$ eine Punktsymmetrie-Transformation R enthalten, die ohne Translation $\{R|\mathbf{0}\}$ keine Symmetrie des Gitters darstellt (z. B. bei sog. nicht symmorphen Kristallen).

Beispiel: Schraubendrehungen und Gleitebenen. Für letzteres ist das Diamantgitter ein Beispiel, bei dem $\{\sigma_{xy}|a(1/4, 1/4, 1/4)\}$ eine Symmetrietransformation ist, obwohl das Gitter weder durch $\{E|a(1/4, 1/4, 1/4)\}$ noch durch $\{\sigma_{xy}|\mathbf{0}\}$ auf sich selbst abgebildet wird. (σ_{xy} ist eine Spiegelung an der xy -Ebene, E ist die Identität, a ist die Gitterkonstante.)

- Es sind nur Drehungen um $\frac{2\pi}{n}$ für $n = 1, 2, 3, 4, 6$ mit der Translationssymmetrie vereinbar \Rightarrow In klassischen Kristallen kommen nur Drehachsen mit dieser Zähligkeit vor. (Es gibt allerdings Quasikristalle mit z.B. fünfzähligen Symmetrieachsen.)

Kapitel 3

Gruppen

3.1 Grundlegende Begriffe

Definition. Gegeben sei eine endliche oder unendliche Menge $\mathcal{G} = \{A, B, C, \dots\}$ und eine Abbildung $\cdot : \mathcal{G} \times \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}$ (**Gruppenoperation** oder **Gruppenmultiplikation**), die zu jeweils zwei Gruppenelementen ein drittes zuordnet. Die Menge \mathcal{G} mit der Operation \cdot bildet eine **Gruppe**, wenn folgende vier Bedingungen erfüllt sind:

- *Geschlossenheit:*

$$\text{für } \forall A, B \in \mathcal{G} \exists C \in \mathcal{G}, \text{ sodass } A \cdot B = C$$

- *Assoziativität:*

$$(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C) \text{ für } \forall A, B, C \in \mathcal{G}$$

- *Existenz eines Einheitselementes:*

$$\exists! E \in \mathcal{G}, \text{ sodass } A \cdot E = E \cdot A = A \text{ für } \forall A \in \mathcal{G}$$

- *Existenz des Inverses:*

$$\text{für } \forall A \in \mathcal{G} \exists! A^{-1}, \text{ sodass } A^{-1} \cdot A = A \cdot A^{-1} = E$$

Beispiel:

- $\{1, -1\}$ mit Multiplikation ($E = 1, (1)^{-1} = 1, (-1)^{-1} = -1$)
- Reelle Zahlen ohne Null ($\mathbb{R} \setminus \{0\}$) und Multiplikation ($E = 1, X^{-1} = \frac{1}{X}$)
- \mathbb{R} oder \mathbb{Z} und Addition ($E = 0, X^{-1} = -X$)
- 3×3 orthogonale Matrizen, mit Matrizenmultiplikation als Gruppenoperation – sogenannte $O(3)$ Gruppe (Einheitselement ist die Einheitsmatrix, das Inverselement wird durch Matrixinversion gebildet, das jedoch wegen der Orthogonalität dem Transponierten gleich ist.)
- Punktsymmetrietransformationen eines Moleküls. Die Gruppenoperation ist das Nacheinanderanwenden der Symmetrietransformationen, das Einheitselement ist die Identität. Natürlich bilden diejenigen 3×3 orthogonalen Matrizen, die diese Symmetrietransformationen in kartesischen Koordinaten angeben, die selbe Gruppe, allerdings mit der Matrizenmultiplikation als Gruppenoperation.
- Translationen (mit Nacheinanderanwenden) bzw. die Translationsvektoren (mit Vektoraddition).

Definition. Die *Ordnung* der Gruppe \mathcal{G} ($|\mathcal{G}|$) ist die Anzahl der Elemente in der Gruppe.

Die Struktur einer **endlichen Gruppe** (mit endlicher Anzahl von Gruppenelementen) lässt sich z. B. anhand ihrer Multiplikationstafel repräsentieren. (Siehe z. B. Tabelle 3.1 für die Symmetrieoperationen, die das NH_3 -Molekül auf sich abbilden. (Gruppe C_{3v}))

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
E	E	C_3	C_3^2	σ_{v1}	σ_{v2}	σ_{v3}
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_{v2}	σ_{v3}	σ_{v1}
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_{v3}	σ_{v1}	σ_{v2}
σ_{v1}	σ_{v1}	σ_{v3}	σ_{v2}	E	C_3^2	C_3
σ_{v2}	σ_{v2}	σ_{v1}	σ_{v3}	C_3	E	C_3^2
σ_{v3}	σ_{v3}	σ_{v2}	σ_{v1}	C_3^2	C_3	E

Tabelle 3.1: Multiplikationstabelle der Gruppe C_{3v} .

Satz. *Umordnungstheorem:* Jedes Element einer endlichen Gruppe kommt in jeder Spalte und jeder Zeile der Gruppenmultiplikationstafel genau einmal vor.

Anders ausgedrückt, in der Folge

$$E \cdot A_k, A_2 \cdot A_k, \dots, A_h \cdot A_k$$

kommt jedes Element $A_i \in \mathcal{G}$ genau einmal vor ($|\mathcal{G}| = h$).

Beweis: für gegebenes A_i und A_k muss in der Gruppe wegen den Gruppenaxiomen (Existenz des Inverses und Geschlossenheit) das Element $A_r = A_i \cdot (A_k)^{-1}$ existieren. Ist das aber der Fall, so ist $A_i = A_r \cdot A_k$, es muss also das Element A_i in der Folge mindestens einmal vorkommen. Die Folge hat aber h Elemente, deswegen kann jedes Element $A_i, i = 1 \dots h$ genau einmal vorkommen.

Definition. Die kleinstmögliche Menge solcher Gruppenelemente einer Gruppe \mathcal{G} , aus deren Multiplikation alle andere Gruppenelemente erzeugt werden können, nennt man die **Generatoren** der Gruppe \mathcal{G} . Die Wahl der Generatoren ist nicht immer eindeutig.

Beispiel:

- Gruppe C_{2v} : C_2 und σ_v^x oder C_2 und σ_v^y oder σ_v^x und σ_v^y .

Definition. Eine Gruppe mit nur einem Generator nennt man **zyklische Gruppe**.

Beispiel:

- Gruppe C_n : $\varepsilon = \frac{2\pi}{n} \rightarrow \mathcal{G} = \{\varepsilon, \varepsilon^2, \varepsilon^3, \dots, \varepsilon^{n-1}, \varepsilon^n = E\}$

Definition. Eine Gruppe mit kommutativer Gruppenmultiplikation ist eine **Abelsche Gruppe**.

Beispiel: Alle zyklischen Gruppen sind Abelsche Gruppen.

Satz. *Inverses des Produktes:*

$$(ABC \dots FG)^{-1} = G^{-1}F^{-1} \dots C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

Wichtige Gruppen

Raumgruppen Alle Gruppen, die aus den Symmetrieoperationen $\{R|\mathbf{t}\}$ der Kristalle gebildet werden können.
(230)

Kristallographische Punktgruppen Punktsymmetriegruppen, die aus dem Punktsymmetrieteil $\{R|\mathbf{0}\}$ der Symmetrieoperationen der Raumgruppen gebildet werden können (32).

Translationsgruppe Gruppe, die aus den möglichen Translationen der Kristalle gebildet werden kann.

3.2 Untergruppen

Definition. Eine Untermenge \mathcal{H} von \mathcal{G} ist eine **Untergruppe** von \mathcal{G} ($\mathcal{H} \subseteq \mathcal{G}$), wenn \mathcal{H} mit der selben Gruppenmultiplikation wie \mathcal{G} eine Gruppe bildet.

Beispiele:

- $\mathcal{H} = \mathcal{G}$ – Die Gruppe selbst ist auch eine Untergruppe
- $\mathcal{H} = E$ – Identität bildet immer eine Untergruppe
- Untergruppen von C_{3v} : $\{E\}$, $\{E, C_3, C_3^2\}$, $\{E, \sigma_{v1}\}$, $\{E, \sigma_{v2}\}$, $\{E, \sigma_{v3}\}$.

Satz. Lagrange-Theorem: Die Ordnung der Untergruppe ist ein Teiler der Ordnung der Gruppe.

Folge: Wenn $|\mathcal{G}|$ eine Primzahl ist, kann es nur eine Untergruppe $\mathcal{H} = \{E\}$ geben.

3.3 Konjugation

Definition. Zwei Gruppenelemente $A, B \in \mathcal{G}$ sind zueinander konjugiert ($A \sim B$), wenn $\exists X \in \mathcal{G}$, sodass $A = X^{-1}BX$.

Satz. Die Konjugation ist eine Äquivalenzrelation:

- reflexiv ($A \sim A$)
- symmetrisch ($A \sim B \Rightarrow B \sim A$)
- transitiv ($A \sim B, B \sim C \Rightarrow A \sim C$)

Äquivalenzrelationen erlauben die disjunkte Aufteilung einer Menge.

Definition. Die Menge aller zueinander konjugierten Elemente einer Gruppe wird als **konjugierte Klasse** bezeichnet.

Beispiel:

- C_{2v} kann auf vier konjugierte Klassen aufgeteilt werden: $\{E\}$, $\{C_2\}$, $\{\sigma_1\}$, $\{\sigma_2\}$.
- C_{3v} kann auf drei konjugierte Klassen aufgeteilt werden: $\{E\}$, $\{C_3, C_3^2\}$, $\{\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}\}$.

Satz. Das Einheitslement bildet immer eine eigene konjugierte Klasse. (Da E mit allen Gruppenelementen vertauschbar ist.)

Satz. In einer Abelschen Gruppe bildet jedes Element eine eigene konjugierte Klasse. (Da alle Elemente miteinander vertauschbar sind.)

Sind die Gruppenelemente Symmetrietransformationen, so bilden diejenigen Elemente eine konjugierte Klasse, die äquivalente Symmetrietransformationen beschreiben, wie z. B. Spiegelungen an äquivalenten Ebenen oder Drehungen um äquivalente Achsen. Aber nur dann, wenn die Ebenen an denen gespiegelt wird, oder die Achsen, um die gedreht wird, mit Hilfe von Gruppenoperationen ineinander transformiert werden können.

- C_{2v} : Die Spiegelungen an den beiden Spiegelebenen sind in getrennten Klassen, da es keine Gruppenoperation gibt, die sie ineinander transformieren kann.
- Gruppe C_{3v} : Die Spiegelungen an den drei Spiegelebenen bilden eine konjugierte Klasse, da sie durch die C_3 Drehungen ineinander gedreht werden können. (Auch die Drehungen C_3 und C_3^2 bilden eine eigene Klasse, da es sich um 'äquivalente' Drehungen um die selbe Achse handelt.)

3.4 Gruppenrelationen

Definition. Zwei Gruppen \mathcal{G} und \mathcal{G}' sind **isomorph**, wenn es zwischen ihren Elementen eine **eins zu eins** Abbildung $\varphi: \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}'$ existiert, sodass

$$\varphi(A \cdot B) = \varphi(A) \cdot \varphi(B)$$

wobei $A, B \in \mathcal{G}$, $\varphi(A), \varphi(B) \in \mathcal{G}'$ und \cdot auf der linken bzw. rechten Seite die Gruppenmultiplikation für die Gruppe \mathcal{G} bzw. \mathcal{G}' bezeichnet.

Beispiel:

- Die Gruppen $C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}\}$ und $D_2 = \{E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}\}$ sind mit der folgenden Zuordnung der Elemente isomorph: $\varphi(E) = E$, $\varphi(C_2) = C_{2x}$, $\varphi(\sigma_{v1}) = C_{2y}$, $\varphi(\sigma_{v2}) = C_{2z}$
- Die Gruppe C_{2v} ist isomorph zur Gruppe jener Matrizen, die die entsprechenden Symmetrietransformationen als Transformationsmatrizen für kartesische Koordinaten angeben:

$$\varphi(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \varphi(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\varphi(\sigma_{v1}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \varphi(\sigma_{v2}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Da isomorphe Gruppen zwar verschiedene Sachen repräsentieren können, ihre innere Struktur jedoch gleich ist, werden wir in diesem Skript die Bezeichnung

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}'$$

für die Isomorphie der Gruppen \mathcal{G} und \mathcal{G}' verwenden.

Definition. Die Gruppe \mathcal{G}' ist eine **homomorphe Abbildung** der Gruppe \mathcal{G} , wenn zwischen den Gruppenelementen eine Abbildung $\varphi: \mathcal{G} \rightarrow \mathcal{G}'$ existiert, sodass

$$\varphi(A \cdot B) = \varphi(A) \cdot \varphi(B)$$

wobei $A, B \in \mathcal{G}$, $\varphi(A), \varphi(B) \in \mathcal{G}'$ und \cdot auf der linken bzw. rechten Seite die Gruppenmultiplikation für die Gruppe \mathcal{G} bzw. \mathcal{G}' bezeichnet. Die Abbildung φ muss **keine eins zu eins Abbildung** sein.

Beispiele:

- Triviale Abbildung: Jede Gruppe kann auf die Gruppe $\{1\}$ (mit Gruppenoperation Multiplikation) abgebildet werden, wenn $\varphi(A) = 1$ für $\forall A \in \mathcal{G}$.
- Gruppe C_{2v} auf die Gruppe $\{1, -1\}$ mit Multiplikation, wobei $\varphi(E) = 1$, $\varphi(C_2) = 1$, $\varphi(\sigma_{v1}) = -1$, $\varphi(\sigma_{v2}) = -1$.

3.5 Nebenklassen

Definition. Die Untergruppe \mathcal{H} von \mathcal{G} ist eine **invariante Untergruppe (normale Untergruppe, Normalteiler)**, wenn

$$X^{-1}HX \in \mathcal{H} \quad \text{für} \quad \forall X \in \mathcal{G} \text{ und } \forall H \in \mathcal{H}$$

Beispiel:

- Die Untergruppe $\{E, C_3, C_3^2\}$ ist eine invariante Untergruppe von C_{3v} .

Definition. Wenn \mathcal{H} eine Untergruppe von \mathcal{G} ist, und $T \in \mathcal{G}$, dann wird die Menge

$$T\mathcal{H} = \{TH \mid H \in \mathcal{H}\}$$

(mit $|\mathcal{H}|$ Elementen) als **Linksnebenklasse** von \mathcal{H} mit dem Element T genannt. Analog wird

$$\mathcal{H}T = \{HT \mid H \in \mathcal{H}\}$$

als **Rechtsnebenklasse** von \mathcal{H} mit dem Element T bezeichnet.

Beispiel:

- $\mathcal{G} = C_{2v}$, $\mathcal{H} = \{E, C_2\}$

$$\begin{aligned} E\mathcal{H} &= \{EE, EC_2\} = \{E, C_2\} \\ C_2\mathcal{H} &= \{C_2E, C_2C_2\} = \{C_2, E\} \\ \sigma_{v1}\mathcal{H} &= \{\sigma_{v1}E, \sigma_{v1}C_2\} = \{\sigma_{v1}, \sigma_{v2}\} \\ \sigma_{v2}\mathcal{H} &= \{\sigma_{v2}E, \sigma_{v2}C_2\} = \{\sigma_{v2}, \sigma_{v1}\} \end{aligned}$$

Wie man sieht, sind die Nebenklassen $E\mathcal{H}$ und $C_2\mathcal{H}$ bzw. $\sigma_{v1}\mathcal{H}$ und $\sigma_{v2}\mathcal{H}$ identisch.

Im weiteren werden wir uns vorwiegend nur mit Linksnebenklassen beschäftigen, aber jeder Satz und Aussage kann genauso auch für Rechtsnebenklassen aufgestellt werden. Die konkreten Linksnebenklassen einer Gruppe bezüglich einer Untergruppe \mathcal{H} sind im Allgemeinen von den Rechtsnebenklassen (bezüglich \mathcal{H}) unterschiedlich.

Satz. Zwei Linksnebenklassen der Untergruppe \mathcal{H} von \mathcal{G} sind entweder disjunkt oder identisch.

Folge: Jede Gruppe kann auf Linksnebenklassen aufgespalten werden.

Satz. Wenn \mathcal{H} eine Untergruppe von \mathcal{G} ist, so kann \mathcal{G} auf $|\mathcal{G}|/|\mathcal{H}|$ Linksnebenklassen von \mathcal{H} aufgespalten werden.

Satz. Rechts- und Linksnebenklassen einer Gruppe \mathcal{G} bezüglich der Untergruppe \mathcal{H} sind genau dann identisch, wenn \mathcal{H} eine invariante Gruppe ist.

Beispiel:

- $\mathcal{G} = C_{2v}$, $\mathcal{H} = \{E, C_2\}$:

$$\begin{aligned}\sigma_{v1}\mathcal{H} &= \sigma_{v1}\{E, C_2\} = \{\sigma_{v1}, \sigma_{v2}\} \\ \mathcal{H}\sigma_{v1} &= \{E, C_2\}\sigma_{v1} = \{\sigma_{v1}, \sigma_{v2}\}\end{aligned}$$

Definition. Das **Produkt der Linksnebenklassen** $T\mathcal{H}$ und $S\mathcal{H}$ ($T, S \in \mathcal{G}$) wird als

$$T\mathcal{H}S\mathcal{H} = \{TH_1SH_2 \mid H_1, H_2 \in \mathcal{H}\}$$

definiert.

Satz. Wenn \mathcal{H} eine invariante Untergruppe von \mathcal{G} ist, bilden die Nebenklassen von \mathcal{H} mit der Nebenklassenmultiplikation als Gruppenoperation eine Gruppe. Diese Gruppe wird als Faktorgruppe von \mathcal{G} bezüglich \mathcal{H} genannt (\mathcal{G}/\mathcal{H}).

Es muss gezeigt werden, dass die Nebenklassen die Gruppenkriterien erfüllen:

- Geschlossenheit (Produkt zweier Nebenklassen ergibt eine Nebenklasse)

$$T\mathcal{H}S\mathcal{H} = \{TH_1SH_2\} = \{TSH_3H_2\} = \{QH_1H_2\} = \{QH\} = Q\mathcal{H},$$

wobei $Q = TS$ und $H_1, H_2, H_3 \in \mathcal{H}$. Der zweite Schritt ist nur deswegen erlaubt, weil \mathcal{H} eine *invariante* Untergruppe von \mathcal{G} ist:

$$S^{-1}H_1S = H_3 \quad \Rightarrow \quad H_1S = SH_3.$$

- Assoziativität wird wegen der Assoziativität der Gruppenmultiplikation in \mathcal{G} und \mathcal{H} automatisch erfüllt.
- Einheitsselement:

$$E\mathcal{H}T\mathcal{H} = \{EH_1TH_2\} = \{H_1TH_2\} = \{TH_1H_2\} = \{TH_3\} = T\mathcal{H}$$

- Inverses Element:

$$T\mathcal{H}T^{-1}\mathcal{H} = \{TH_1T^{-1}H_2\} = \{TT^{-1}H_1H_2\} = \{EH_3\} = E\mathcal{H}$$

Beispiel:

- $\mathcal{G} = C_{2v}$, $\mathcal{H} = C_2 = \{E, C_2\}$. Tabelle 3.2 zeigt die Multiplikationstabelle für die Nebenklassen von \mathcal{H} . Anhand der Multiplikationstabelle ist es ersichtlich, dass die Gruppe der Nebenklassen zur Gruppe $C_{1h} = \{E, \sigma\}$ isomorph ist, die nur aus der Identität und einer Spiegelung besteht:

$$C_{2v}/C_2 = C_{1h}.$$

	$E\mathcal{H}$	$\sigma_{v1}\mathcal{H}$
$E\mathcal{H}$	$E\mathcal{H}$	$\sigma_{v1}\mathcal{H}$
$\sigma_{v1}\mathcal{H}$	$\sigma_{v1}\mathcal{H}$	$E\mathcal{H}$

Tabelle 3.2: Multiplikationstabelle für die Nebenklassen von C_{2v} bezüglich C_2 .

- Man kann leicht zeigen, dass die Gruppe der Translationen \mathcal{T} eines Kristalles eine invariante Untergruppe von der Raumgruppe \mathcal{G} des Kristalles bilden:

$$\{R|\mathbf{t}_1\}^{-1}\{E|\mathbf{t}_2\}\{R|\mathbf{t}_1\} = \{E|\mathbf{t}_3\}$$

Die Faktorgruppe \mathcal{G}/\mathcal{T} wird als **Punktgruppe des Kristalles** (oder **Punktgruppe der entsprechenden Raumgruppe**) bezeichnet.

Satz. Die Punktgruppe einer Raumgruppe ist isomorph zu einer der 32 kristallographischen Punktgruppen.

Satz. Die Faktorgruppe \mathcal{G}/\mathcal{T} (Punktgruppe der Raumgruppe) kann auch dadurch gebildet werden, dass man den Translationsteil der Elemente der Raumgruppe \mathcal{G} mit der Nulltranslation ersetzt:

$$\mathcal{G}/\mathcal{T} = \left\{ \{R|\mathbf{0}\} \mid \{R|\mathbf{t}\} \in \mathcal{G} \right\}$$

Definition. Bei den Raumgruppen, in denen **keine** Schraubendrehungen oder Gleitspiegelungen vorkommen, sind alle Elemente der Punktgruppe gleichzeitig auch Elemente der Raumgruppe. Diese Raumgruppen nennt man **symmorphe Raumgruppen**.

Definition. Bei den Raumgruppen, in denen Schraubendrehungen oder Gleitspiegelungen vorkommen, sind nicht alle Elemente der Punktgruppe auch Elemente der Raumgruppe. Diese Raumgruppen nennt man **nicht symmorphe Raumgruppen**.

Beispiel:

- In der Wurzitstruktur (z. B. GaN oder 2H-SiC) ist $\{C_2|(0,0,\frac{c}{2})\}$ eine Symmetrie des Kristalles, wobei c die Länge der Einheitszelle entlang der z -Achse (Hauptachse) bezeichnet. Dementsprechend ist die Drehung um 180° (C_2) ein Element der Punktgruppe, jedoch kein Element der Raumgruppe, da ohne die Translation $(0,0,\frac{c}{2})$ bildet C_2 den Kristall nicht auf sich selbst ab.
- Im Diamant ist die Gleitspiegelung $\{\sigma_{xy}|\frac{a}{4},\frac{a}{4},\frac{a}{4}\}$ eine Symmetrie des Gitters, die Spiegelung um die xy -Ebene σ_{xy} jedoch nicht.

3.6 Direktprodukt von Symmetriegruppen

Satz. Seien \mathcal{G} und \mathcal{G}' zwei Symmetriegruppen, die nur E als gemeinsames Element haben und für deren Elemente gilt, dass

$$AA' = A'A \quad \text{für} \quad \forall A \in \mathcal{G} \text{ und } \forall A' \in \mathcal{G}'.$$

In diesem Fall bilden die zusammenmultiplizierten Elementpaare eine Gruppe mit $|\mathcal{G}||\mathcal{G}'|$ Elementen, die **Direktprodukt** der Gruppen \mathcal{G} und \mathcal{G}' genannt wird.

$$\mathcal{G} \otimes \mathcal{G}' = \{AA' \mid A \in \mathcal{G}, A' \in \mathcal{G}'\}$$

Zum Beweis müssen die Gruppenaxiome für die Direktproduktgruppe geprüft werden:

- Geschlossenheit: (Multiplikation von zwei Elementenpaaren ergibt wieder ein Elementpaar)

$$(AA')(BB') = AA'BB' = ABA'B' = CC' \quad A, B, C \in \mathcal{G} \quad A', B', C' \in \mathcal{G}'$$

- Assoziativität: wird von den ursprünglichen Gruppen geerbt.
- Einheitsselement: $(EE')(AA') = EE'AA' = EA EA' = AA'$
- Invers

$$(A^{-1}A'^{-1})(AA') = A^{-1}A'^{-1}AA' = A^{-1}AA'^{-1}A = EE'$$

Bemerkung: Die Elemente E und E' bezeichnen das selbe Element, da die beiden Gruppen das Einheitsselement gemeinsam haben.

Die Definition der Produktgruppen in dieser Form ist nur ein spezieller Fall der allgemeinen Definition, der jedoch für unsere Zwecke ausreichend ist.

Beispiel:

- Das Direktprodukt der Gruppe $C_2 = \{E, C_2\}$ mit der Gruppe $C_i = \{E, i\}$ ist eine 4 elementige Gruppe:

$$C_2 \otimes C_i = \{EE, C_2E, Ei, C_2i\} = \{E, C_2, i, \sigma_h\} = C_{2h}$$

Kapitel 4

Darstellung von Punktgruppen

4.1 Allgemeine Begriffe

Definition. Die **Darstellung** Γ einer Gruppe ist eine Homomorphie der Gruppe auf quadratische, nicht singuläre Matrizen (mit Matrixmultiplikation als Gruppenoperation). Ist die Abbildung eine Isomorphie, handelt es sich um eine **getreue Darstellung**.

Beispiel:

- C_{3v} auf 1×1 -Matrizen (Skalare):

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &= \Gamma(C_3) = \Gamma(C_3^2) = 1 \\ \Gamma(\sigma_{v1}) &= \Gamma(\sigma_{v2}) = \Gamma(\sigma_{v3}) = -1\end{aligned}$$

Diese Darstellung ist nicht getreu.

- Zu jedem Element einer Gruppe wird der Skalar 1 zugeordnet. Diese Darstellung nennt man auch **triviale** oder **völlig symmetrische Darstellung**.
- Zu jeder Punktsymmetrietransformation eine 3×3 orthogonale Matrix, die die entsprechende Transformation in kartesischen Koordinaten angibt:

$$x'_i = \sum_j x_j \Gamma_{ji}$$

- Das vorangehende Beispiel für die Gruppe C_{3v} :

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \Gamma(C_3) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & (4.1) \\ \Gamma(C_3^2) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \Gamma(\sigma_{v1}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \Gamma(\sigma_{v2}) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \Gamma(\sigma_{v3}) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.\end{aligned}$$

- Multipliziert man die Matrizen im vorangehenden Beispiel miteinander, stellt man fest, dass die Elemente im oberen Block nur untereinander transformiert werden. Man kann dementsprechend diesen Block in jeder Matrix abspalten, und die resultierenden 2×2 Matrizen als Darstellung Γ_3 verwenden:

$$\begin{aligned}\Gamma_3(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, & \Gamma_3(C_3) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \Gamma_3(C_3^2) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, & \Gamma_3(\sigma_{v1}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \\ \Gamma_3(\sigma_{v2}) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, & \Gamma_3(\sigma_{v3}) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.\end{aligned}\tag{4.2}$$

Spaltet man den 1×1 Block ab, bekommt man die triviale Darstellung Γ_1 :

$$\Gamma_1(E) = \Gamma_1(C_{3v}) = \Gamma_1(C_{3v}^2) = \Gamma_1(\sigma_{v1}) = \Gamma_1(\sigma_{v2}) = \Gamma_1(\sigma_{v3}) = 1\tag{4.3}$$

Bemerkung: Die Symbole Γ_i, Γ_j etc. bezeichnen die verschiedenen Darstellungen, während $\Gamma_i(R)$ für die dem Gruppenelement R in der Darstellung Γ_i zugeordnete quadratische Matrix steht. (Das Element in Zeile n und Spalte m wird als $\Gamma_i(R)_{nm}$ bezeichnet.)

Definition. Die **Dimension einer Darstellung** ist die Dimension der quadratischen Matrizen in dieser Darstellung.

Definition. Zwei Darstellungen Γ und Γ' einer Gruppe \mathcal{G} sind **äquivalent**, wenn es eine nicht singuläre Matrix S gibt, sodass

$$\Gamma'(A) = S^{-1}\Gamma(A)S \quad \text{für } \forall A \in G.$$

Definition. Eine Darstellung ist eine **unitäre Darstellung**, wenn jede der darstellenden Matrizen unitär ist.

Satz. Jede Darstellung ist äquivalent zu einer unitären Darstellung

Wir werden uns im weiteren nur mit **unitären Darstellungen** beschäftigen. Im folgenden wird der Begriff Darstellung immer für unitäre Darstellung stehen.

4.2 Irreduzible Darstellungen

Definition. Eine (unitäre) Darstellung ist **reduzibel**, wenn sie sich auf blockdiagonale Form transformieren lässt: $\exists S$, sodass $S^{-1}\Gamma(A)S$ die selbe blockdiagonale Form für $\forall A \in \mathcal{G}$ hat. (Alternativ: eine Darstellung ist unitär, wenn sie äquivalent zu einer Darstellung mit blockdiagonalen Matrizen ist.)

Definition. Eine (unitäre) Darstellung ist **irreduzibel**, wenn sie sich nicht auf blockdiagonale Form transformieren lässt.

Ist eine Darstellung Γ reduzibel, bilden die einzelnen Blöcke der blockdiagonalen Form (Γ_i) selber Darstellungen der Gruppe. Die Darstellung Γ ist dann eine sog. **Direktsumme** der einzelnen Darstellungen Γ_i :

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \dots$$

Beispiel:

- Die 3×3 Matrizen für die Darstellung Γ der Gruppe C_{3v} auf Seite 15 sind blockdiagonal und enthalten zwei Blöcke. Die Darstellung ist also eine Direktsomme zweier Darstellungen. (Es lässt sich zeigen, dass diese Darstellungen schon irreduzibel sind.)

Die unitären Darstellungen sind die Grundbausteine der Darstellungstheorie.

Eine Gruppe kann nicht beliebig viele inäquivalente irreduzible Darstellungen haben:

Satz. Die Anzahl der inäquivalenten irreduziblen Darstellungen einer Gruppe ist gleich der Anzahl der konjugierten Klassen in der Gruppe.

4.3 Großes Orthogonalitätstheorem

Satz. Seien Γ_i und Γ_j zwei (unitäre) irreduzible Darstellungen der Gruppe \mathcal{G} . Dann gilt, dass

$$\sum_{R \in \mathcal{G}} \Gamma_i(R)_{mn}^* \Gamma_j(R)_{op} = \frac{|\mathcal{G}|}{l_i} \delta_{ij} \delta_{mo} \delta_{np},$$

wobei die Summe über alle Gruppenelemente gebildet werden muss und l_i die Dimension der Darstellung Γ_i bezeichnet.

Der Beweis dieses zentralen Satzes geht über die **Schur-Lemmas** und ist in den meisten Gruppentheoriebüchern zu finden. Dieser Satz bildet die Grundlage für die Beweise vieler wichtiger darstellungstheoretischer Sätze.

Beispiel:

- Die eindimensionale (triviale) Darstellung (4.3) der Gruppe C_{3v} (Γ_1) und die zweidimensionale Darstellung (4.2) (Γ_3), sodass $i = 1, j = 3$. Da Γ_1 eindimensional ist, können die Indizes m und n nur den Wert 1 annehmen. Bei Γ_3 hingegen kann o und p jeweils 1 oder 2 annehmen. Für $o, p = 1$ ergibt das Orthogonalitätstheorem:

$$1^* \cdot 1 + 1^* \cdot -\frac{1}{2} + 1^* \cdot -\frac{1}{2} + 1^* \cdot 1 + 1^* \cdot -\frac{1}{2} + 1^* \cdot -\frac{1}{2} = 0.$$

Wie es sich leicht nachrechnen lässt, ergibt die Summe für alle möglichen o und p Werte Null.

- Γ_1 von C_{3v} mit sich selbst ($i = 1, j = 1, m = n = 1, o = p = 1$):

$$1^* \cdot 1 + 1^* \cdot 1 + 1^* \cdot 1 + 1^* \cdot 1 + 1^* \cdot 1 + 1^* \cdot 1 = 6 = \frac{6}{1}$$

($|\mathcal{G}| = 6$ und die Dimension von Γ_1 ist 1)

- Γ_3 von C_3 mit sich selbst ($i = 3, j = 3$). Seien $m = 1, n = 2, o = 1, p = 2$, so ergibt sich

$$0^* \cdot 0 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} + -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot -\frac{\sqrt{3}}{2} + 0^* \cdot 0 + -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot -\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 3 = \frac{6}{2}$$

4.4 Charaktere

Die Matrizen der irreduziblen Darstellungen spielen bei den gruppentheoretischen Betrachtungen vieler physikalischen Anwendungen eine wichtige Rolle. Allerdings ist es oft unbequem, mit Matrizen zu arbeiten oder

Matrizen zu tabellieren. Der Konzept des Charakters ermöglicht es, jedem Element statt einer Matrix einen Skalar – den Charakter – zuzuweisen, und anhand dieses Charakters wichtige Eigenschaften zu ermitteln, ohne dabei die Matrizen der irreduziblen Darstellung verwenden zu müssen.

Definition. Der Charakter $\chi_i(A)$ des Gruppenelementes A der Gruppe \mathcal{G} in der Darstellung Γ_i ist die Spur der entsprechenden darstellenden Matrix:

$$\chi_i(A) = Sp(A) = \sum_{m=1}^{l_i} \Gamma_i(A)_{mm}.$$

Satz. Die Spur eines Matrixproduktes verändert sich mit der zyklischen Permutation der Multiplikatoren nicht: $Sp(ABC) = Sp(BCA) = Sp(CAB)$.

Daraus ergeben sich die folgenden Sätze:

Satz. Charaktere der Elemente in einer konjugierten Klasse sind gleich.

Beweis: Seien A und B zueinander konjugiert. Dann $\exists C \in \mathcal{G}$, sodass $A = C^{-1}BC$, folglich gilt für die Charaktere

$$\chi(A) = \chi(C^{-1}BC) = \chi(BCC^{-1}) = \chi(BE) = \chi(B).$$

Analog dazu:

Satz. Charaktere der Gruppenelemente in äquivalenten Darstellungen sind gleich.

Dieser Satz lässt sich auch umkehren:

Satz. Zwei irreduzible Darstellungen sind genau dann äquivalent, wenn ihre Charaktere gleich sind.

Für die Dimension der möglichen irreduziblen Darstellungen einer Gruppe gilt der folgende Satz:

Satz. Die Quadratsumme der Dimensionen der möglichen (nicht äquivalenten) irreduziblen Darstellungen Γ_i einer Gruppe \mathcal{G} ist gleich der Ordnung der Gruppe.

$$\sum_i l_i^2 = |\mathcal{G}| \quad \text{oder} \quad \sum_i \chi_i(E)^2 = |\mathcal{G}|,$$

4.5 Charaktertafel

Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen werden für jede Gruppe in der sogenannten **Charaktertafel** zusammengefasst, wobei jede Zeile einer Darstellung und jede Spalte einer konjugierten Klasse entspricht (innerhalb einer konjugierten Klasse sind die Charaktere gleich). Es wird für jede konjugierte Klasse nur ein repräsentierendes Element und die Anzahl der Elemente in der Klasse angegeben. Die Charaktertafel für die wichtigsten Gruppen sind in diversen gruppentheoretischen Büchern angegeben.

Beispiel:

- Tabelle 4.1 enthält die Charaktertafel für die Gruppe C_{3v} .

Aus dem großen Orthogonalitätssatz lassen sich zwei Orthogonalitätssätze für die Charaktertafel herleiten:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

Tabelle 4.1: Charaktertafel für die Gruppe C_{3v} .

Satz. Die Zeilen der Charaktertafel einer Gruppe \mathcal{G} sind aufeinander orthogonal im folgenden Sinn:

$$\sum_k \chi_i(A_k)^* \chi_j(A_k) N_k = |\mathcal{G}| \delta_{ij},$$

wobei die Summe über die konjugierten Klassen der Gruppe \mathcal{G} geht, und A_k jeweils ein beliebiges Element der konjugierten Klasse k bezeichnet. N_k steht für die Anzahl der Elemente der konjugierten Klasse k .

Satz. Die Spalten der Charaktertafel einer Gruppe \mathcal{G} sind aufeinander orthogonal:

$$\sum_i \chi_i(A_k)^* \chi_i(A_l) N_k = |\mathcal{G}| \delta_{kl},$$

wobei die Summe über die irreduziblen Darstellungen der Gruppe \mathcal{G} läuft, A_k und A_l jeweils ein beliebiges Element der konjugierten Klassen k und l bezeichnen, und N_k für die Anzahl der Elemente in der konjugierten Klasse k steht.

Für die Benennung der irreduziblen Darstellungen gibt es leider einen ganzen Schar von Nomenklaturen. In diesem Skript werden hauptsächlich die folgenden Bezeichnungen verwendet:

- Bethe-Nomenklatur: Die irreduziblen Darstellungen werden fortlaufend nummeriert: Γ_1, Γ_2 , etc.. Der Nachteil dieses Systems besteht in der Willkürlichkeit der Zuordnung. (Γ_1 bezeichnet jedoch immer die triviale Darstellung.)
- Mulliken-Nomenklatur: Die irreduziblen Darstellungen werden mit indizierten Buchstaben bezeichnet (a_1, a_2, b_1, e_2, t_1 etc.). Wie wir später sehen werden, gibt die Bezeichnung einen gewissen Auskunft über die Eigenschaften der Darstellung. (a_1 bzw. a_g bezeichnen immer die triviale Darstellung, die Buchstaben e bzw. t stehen immer für zwei bzw. dreidimensionale irreduzible Darstellungen.)

4.6 Reduktion reduzierbarer Darstellungen

Wenn eine Darstellung reduzibel ist, ist sie eine Direktsumme mehrerer irreduzibler Darstellungen.

$$\Gamma(R) = \bigoplus_i n_i \Gamma_i(R) \quad \text{bzw. für die Charaktere:} \quad \chi(R) = \sum_i n_i \chi_i(R)$$

Satz. Die Häufigkeit n_i einer irreduziblen Darstellung Γ_i in einer Darstellung Γ lässt sich mit folgender Formel ermitteln:

$$n_i = \frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi_i(R)^* \chi(R) \quad \text{oder} \quad n_i = \frac{1}{|\mathcal{G}|} \sum_k N_k \chi_i(R_k)^* \chi(R_k), \quad (4.4)$$

Im ersten Fall läuft die Summe über alle Elemente der Gruppe, im zweiten Fall über die konjugierten Klassen der Gruppe, wobei R_k ein repräsentatives Element der konjugierten Klasse k darstellt.

Beispiel:

- Die Darstellung Γ von der Gruppe C_{3v} wie in (4.1). Tabelle 4.2 enthält die Charaktere dieser Darstellung. Vergleicht man das mit der Charaktertafel der Gruppe in Tabelle 4.1, so stellt man fest, dass die Cha-

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	3	0	1

Tabelle 4.2: Charaktere für die Gruppe C_{3v} in der 3×3 Darstellung (4.1).

raktere in Tab. 4.2 mit keiner irreduziblen Darstellung übereinstimmen. Folglich muss diese Darstellung reduzibel sein. Die Häufigkeit der einzelnen irreduziblen Darstellungen in dieser Darstellung wird mit Hilfe von (4.4) ermittelt:

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{1}{6}(1 \cdot 1^* \cdot 3 + 2 \cdot 1^* \cdot 0 + 3 \cdot 1^* \cdot 1) = 1 \\ n_2 &= \frac{1}{6}(1 \cdot 1^* \cdot 3 + 2 \cdot 1^* \cdot 0 + 3 \cdot 1^* \cdot -1) = 0 \\ n_3 &= \frac{1}{6}(1 \cdot 2^* \cdot 3 + 2 \cdot 1^* \cdot 0 + 3 \cdot 0^* \cdot 1) = 1 \end{aligned}$$

Demnach ist Γ eine Direktsumme der irreduziblen Darstellungen Γ_1 und Γ_3 .

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3$$

4.7 Basis einer Darstellung

4.7.1 Allgemeine Begriffe

Definition. Der durch die Elemente f_1, \dots, f_n eines Vektorraumes V aufgespannte Unterraum ist invariant gegen die Symmetrietransformation R , wenn

$$\exists \Gamma(R)_{ji} \quad \text{sodass} \quad R f_i = \sum_{j=1}^n f_j \Gamma(R)_{ji} \quad i = 1 \dots n.$$

Satz. Wenn der durch die Elemente f_1, \dots, f_n aufgespannte Unterraum gegen jedes Element der Symmetriegruppe \mathcal{G} invariant ist

$$R f_i = \sum_{j=1}^n f_j \Gamma(R)_{ji} \quad \forall R \in \mathcal{G},$$

dann bilden die Matrizen $\Gamma(R)_{ji}$ eine n -dimensionale Darstellung von \mathcal{G} . (Ein invarianter Unterraum erzeugt eine Darstellung.)

Beweis: später

Definition. Die Basis eines (gegen die Transformationen einer Symmetriegruppe) invarianten Unterraumes nennt man die **Basis** der durch den Unterraum erzeugten Darstellung.

Beispiel:

- Gruppe C_{3v} , $n = 2$, $f_1 = \mathbf{e}_x$, $f_2 = \mathbf{e}_y$.

$$C_3 \mathbf{e}_x = -\frac{1}{2} \mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_y$$

$$C_3 \mathbf{e}_y = -\frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_x - \frac{1}{2} \mathbf{e}_y$$

$$\Rightarrow C_3 \begin{pmatrix} \mathbf{e}_x \\ \mathbf{e}_y \end{pmatrix} = (\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \Rightarrow \Gamma(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Analog lässt sich zeigen, dass für alle Gruppenelemente der Gruppe jeweils eine Matrix wie in (4.2) existiert.

4.7.2 Funktionen als Basis einer Darstellung

Da auch Funktionen (z.B. die quadratisch integrierbaren Funktionen) einen Vektorraum bilden, können sie auch invariante Unterräume für eine Gruppe bilden und dadurch Darstellungen erzeugen. Es muss vorher allerdings die Wirkung einer Symmetrietransformation R auf eine Funktion definiert werden.

Definition. Die Wirkung einer Symmetrieoperation R auf eine Funktion $\psi(\mathbf{r})$ soll als die Funktion in einem Koordinatensystem definiert werden, das vom ursprünglichen Koordinatensystem mit der inversen Operation R^{-1} erzeugt wird:

$$R \psi(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1} \mathbf{r}).$$

Beispiel:

- Die d -Orbitale $d_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(x^2 - y^2)f(r)$ und $d_2(\mathbf{r}) = xyf(r)$, wobei $r = |\mathbf{r}|$, bilden eine Darstellung für die Gruppe C_{3v} :

$$\begin{aligned} C_3 d_1(\mathbf{r}) &= d_1(C_3^2 \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left[\left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \right)^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \right)^2 \right] f(r) \\ &= \left[-\frac{1}{2} \frac{1}{2} (x^2 - y^2) + \frac{\sqrt{3}}{2} xy \right] = -\frac{1}{2} d_1(\mathbf{r}) + \frac{\sqrt{3}}{2} d_2(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_3 d_2(\mathbf{r}) &= d_2(C_3^2 \mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \right) \left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \right) f(r) \\ &= \left[-\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{1}{2} (x^2 - y^2) - \frac{1}{2} xy \right] f(r) = -\frac{\sqrt{3}}{2} d_1(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} d_2(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_3 \begin{pmatrix} d_1(\mathbf{r}) \\ d_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = (d_1(\mathbf{r}), d_2(\mathbf{r})) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Analog lässt sich für alle Gruppenelemente zeigen, dass sie $d_1(\mathbf{r})$ und $d_2(\mathbf{r})$ untereinander transformieren, sodass diese Funktionen eine Darstellung der Gruppe C_{3v} erzeugen. Aus den Matrizen sieht man, dass diese zweidimensionale Darstellung die irreduzible Darstellung E (Γ_3) ist.

Satz. Sind die Funktionen $\psi_1(\mathbf{r}), \dots, \psi_n(\mathbf{r})$ aufeinander orthogonal und auf die selbe Konstante normiert, so ist die erzeugte Darstellung unitär.

Definition. Erzeugen die Funktionen $\psi_1^m, \dots, \psi_{l_m}^m$ die irreduzible Darstellung Γ_m der Gruppe \mathcal{G} :

$$R \psi_i^m = \sum_{j=1}^{l_m} \psi_j^m \Gamma_m(R)_{ji},$$

so nennt man $\psi_1^m, \dots, \psi_{l_m}^m$ **Partner** der irreduziblen Darstellung Γ_m der Gruppe \mathcal{G} .

Definition. Die Funktion ψ_i^m gehört zur ***i*-ten Zeile** der irreduziblen Darstellung Γ_m der Gruppe \mathcal{G} bzw. die Funktion ψ_i^m wird als die *i*-te Zeile von Γ_m durch die Elemente der Gruppe \mathcal{G} transformiert.

Satz. Zwei **Basisfunktionen**, die zur Basis **unterschiedlicher irreduziblen Darstellungen** der Gruppe \mathcal{G} gehören oder zur **unterschiedlichen Zeile** der selben Darstellung, sind **orthogonal** aufeinander.

Beispiel:

- Die Funktionen $d_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(x^2 - y^2)\frac{1}{r^2}$ bzw. $d_2(\mathbf{r}) = xy\frac{1}{r^2}$ gehören zur ersten bzw. zweiten Zeile der irreduziblen Darstellung E der Gruppe C_{3v} . Dementsprechend sind sie orthogonal, sodass

$$\langle d_1 | d_2 \rangle = \int d_1^*(\mathbf{r}) d_2(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = 0.$$

Definition. Wenn $Rf = f$ für $\forall R \in \mathcal{G}$, dann ist f eine **invariante Funktion** (gegen die Symmetrietransformationen in \mathcal{G}).

Satz. Eine invariante Funktion bildet immer die Basis für die völlig symmetrische Darstellung Γ_1 .

Der Beweis des Satzes ist trivial. Da $Rf = f$ für $\forall R \in \mathcal{G}$, sind alle darstellende Matrizen $\Gamma(R) = 1$. Folglich ist der Charakter jedes Gruppenelementes in dieser Darstellung 1.

Satz. Für jede irreduzible Darstellung Γ_m ist die Funktion $f = \sum_{i=1}^{l_m} |\psi_i^m|^2$ eine invariante Funktion.

Beispiel:

- Die Funktionen $\frac{1}{2}(x^2 - y^2)$ und xy bilden eine Basis für die Darstellung E (Γ_3) der Gruppe C_{3v} . So ist die Funktion $f = \left[\frac{1}{2}(x^2 - y^2)\right]^2 + (xy)^2 = \frac{1}{4}(x^2 + y^2)^2$ eine invariante Funktion:

$$C_3 \left[\frac{1}{4}(x^2 + y^2)^2 \right] = \frac{1}{4} \left[\left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \right)^2 \right]^2 = \frac{1}{4}(x^2 + y^2)^2.$$

Kapitel 5

Neumannsches Prinzip

Satz. Neumannsches Prinzip: Jede makroskopische Eigenschaft eines Systems muss eine Invariante bezüglich der Symmetrietransformationen der Punktgruppe des Systems sein. (Oder: Jede physikalische Eigenschaft muss eine Basisfunktion für die völlig symmetrische Darstellung sein.)

Wir werden die Konsequenzen dieses Prinzips anhand von Tensoreigenschaften untersuchen.

Definition. Ein Tensor ist eine Größe $T_{ijk\dots}$, deren Komponenten beim Koordinatensystemwechsel $x'_i = \sum_{j=1}^3 A_{ij}x_j$ als das Produkt

$$T'_{ijk\dots} = \sum_{m,n,o,\dots} A_{im}A_{jn}A_{ko}\dots T_{mno\dots}$$

transformiert werden.

Definition. Die Anzahl der Indizes eines Tensors nennt man die Stufe des Tensors.

Beispiel:

- Stufe 0: Temperatur T
- Stufe 1: Polarisationsvektor P_i
- Stufe 2: Polarisierbarkeitstensor a_{ij} : $P_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij}E_j$.
- Stufe 3: Piezoelektrizitätstensor d_{ijk} : $\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 d_{ijk}E_k$
- Stufe 4: Elastizitätstensor c_{ijkl} : $\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl}\epsilon_{kl}$

Satz. Die Komponenten eines Tensors der Stufe r werden wie das Produkt der r entsprechenden kartesischen Koordinaten transformiert.

Beweis: ($r = 2$) Laut Definition hat der neue Tensor T'_{ij} nach dem Koordinatenwechsel $x'_i = \sum_j A_{ij}x_j$ die Form

$$T'_{ij} = \sum_k \sum_l A_{ik}A_{jl}T_{kl}.$$

Das Produkt zweier Koordinaten $x_i x_j$ wird aber genauso transformiert:

$$(x'_i x'_j) = \left(\sum_k A_{ik}x_k \right) \left(\sum_l A_{jl}x_l \right) = \sum_k \sum_l A_{ik}A_{jl}(x_k x_l).$$

Die neuen Tensor­komponenten nach einem Koordinatensystemwechsel bekommt man also mit der selben Linearkombination, wie man Koordinatenprodukte im neuen System mit Koordinatenprodukten vom ursprünglichen System ausdrücken kann.

Beispiel:

- Polarisation P_i (Stufe 1). Nach dem Koordinatentransformation $x'_i = \sum_j A_{ij}x_j$ sind die neuen Tensor­komponenten $P'_i = \sum_j A_{ij}P_j$.

Mit Hilfe des Neumannschen Prinzips lässt sich anhand der Transformationseigenschaften feststellen, welche Komponenten eines Tensors für ein System mit bestimmter Symmetrie Null sein müssen. Es können nämlich nur Tensor­komponenten ungleich Null sein, die invariant gegen die Symmetrietransformationen der Punktgruppe des Systems sind, andererseits wäre das Prinzip verletzt. (Es reicht, wenn man die Transformation der Tensor­komponenten für die Generatoren der Gruppe untersucht.)

Beispiel:

- Polarisation P_i , Symmetrie C_{3v} mit Generatoren C_3 und σ_v :

$C_3\mathbf{e}_x = -\frac{1}{2}\mathbf{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_y$, $C_3\mathbf{e}_y = -\frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_x - \frac{1}{2}\mathbf{e}_y$, $C_3\mathbf{e}_z = \mathbf{e}_z$. Die Tensor­komponenten gehorchen der selben Transformationsregeln: $P'_x = -\frac{1}{2}P_x + \frac{\sqrt{3}}{2}P_y$, $P'_y = -\frac{\sqrt{3}}{2}P_x - \frac{1}{2}P_y$, $P'_z = P_z$. Die Forderungen des Neumannschen Prinzips $P'_x = P_x$, $P'_y = P_y$, $P'_z = P_z$ sind nur mit den Bedingungen $P_x = 0$, $P_y = 0$ zu erfüllen. Ein System mit C_{3v} Symmetrie kann also nur eine Polarisation entlang der z -Achse besitzen, nicht jedoch entlang der x - oder y -Achse. Der Wert von P_z ist aus gruppentheoretischer Sicht beliebig. (Die Untersuchung des zweiten Generators σ_v bringt keine neuen Einschränkungen.)

- Polarisierbarkeitstensor a_{ij} für die Gruppe C_{3v} :

Nach einer C_3 Drehung sind die neuen Tensor­komponenten, wie folgt (einfachheitshalber wird das Koordinatenprodukt statt des Tensor­komponenten angegeben): $x'^2 = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 = \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}xy$, $y'^2 = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right)^2 = \frac{3}{4}x^2 + \frac{1}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{2}xy$, $z'^2 = z^2$, $x'y' = \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) = \frac{\sqrt{3}}{4}x^2 - \frac{1}{2}xy - \frac{\sqrt{3}}{4}y^2$, $x'z' = -\frac{1}{2}xz + \frac{\sqrt{3}}{2}yz$, $y'z' = -\frac{\sqrt{3}}{2}xz - \frac{1}{2}yz$, $z'^2 = z^2$. Die Forderungen des Neumannschen Prinzips ($a'_{xx} = a_{xx}$, $a'_{yy} = a_{yy}$, $a'_{zz} = a_{zz}$, $a'_{xy} = a_{xy}$, $a'_{xz} = a_{xz}$, $a'_{yz} = a_{yz}$ und $a'_{zz} = a_{zz}$) können demnach nur erfüllt werden, wenn $a_{xy} = a_{xz} = a_{yz} = a_{yx} = a_{zx} = a_{zy} = 0$ und $a_{xx} = a_{yy}$. Für ein System mit C_{3v} Symmetrie muss also ein Tensor zweiter Stufe die Form

$$a = \begin{pmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{pmatrix}$$

haben. Über die Größe der zwei unabhängigen Komponenten a_{xx} und a_{zz} gibt die Gruppentheorie keine Auskunft, sie hängen vom tatsächlichen physikalischen System ab. (Die Untersuchung der Transformation der Komponenten für den zweiten Generator σ_v ergibt keine neue Einschränkungen.)

Mit Hilfe der in den Charakter­tafeln angegebenen Basis­funktionen lässt sich (zumindest für Tensoren erster und zweiter Stufe) auch ohne explizites Rechnen feststellen, welche Tensor­komponenten erlaubt sind. Es können bei einer gegebenen Punktgruppe nur jene Tensor­komponenten von Null verschieden sein, für die das entsprechende Koordinatenprodukt eine Basis­funktion für die völlig symmetrische Darstellung bildet. Ist die Funktion $x^2 + y^2$ bzw. $x^2 + y^2 + z^2$ eine Basis­funktion für Γ_1 , so müssen die Tensor­komponenten xx und yy bzw. xx und yy und zz identisch sein.

Definition. Ein Axialtensor ist eine Größe $T_{ijk\dots}$, deren Komponenten beim Koordinatensystemwechsel $x'_i = \sum_{j=1}^3 A_{ij}x_j$ als das Produkt

$$T'_{ijk\dots} = \pm \sum_{m,n,o,\dots} A_{im}A_{jn}A_{ko}\dots T_{mno\dots}$$

transformiert werden, wobei das Vorzeichen bei Drehungen positiv, bei Spiegelungen, Drehspiegelungen und Inversion negativ ist.

Beispiele:

- Stufe 1: Axialvektoren, die als Vektorprodukt zweier (Polar)Vektoren entstehen: $\mathbf{R} = \mathbf{u} \times \mathbf{v}$. Solche Vektoren (z.B. magnetisches Moment) behalten Ihre Richtung, wenn das Koordinatensystem um eine auf diesen Vektor orthogonale Ebene gespiegelt wird. Die entsprechenden Basisfunktionen sind als R_x , R_y und R_z in den Charaktertafeln angegeben. Studiert man die Charaktertafel der 32 kristallographischen Punktgruppen, so läßt es sich feststellen, dass Kristalle mit nur einer Inversionssymmetrie (Gruppe S_2) ein beliebiges magnetisches Moment, Kristalle mit C_n und C_{nh} Punktsymmetriegruppen nur ein magnetisches Moment entlang der z -Achse, alle andere Kristalle überhaupt kein magnetisches Moment haben können.
- Stufe 2: Antisymmetrische Tensoren der Form

$$\begin{pmatrix} 0 & a & b \\ -a & 0 & c \\ -b & -c & 0 \end{pmatrix}.$$

Kapitel 6

Schwingungen

6.1 Normalkoordinaten

Es sollen die Schwingungen der Atome eines Moleküls um ihre Gleichgewichtspositionen untersucht werden. Gegeben seien N Atome mit den Massen m_k , $k = 1 \dots N$. Die Gleichgewichtspositionen werden durch die Vektoren $\mathbf{x}(k)$ bzw. $x_\alpha(k)$ (in Komponentenschreibweise) angegeben, während die Auslenkungen mit $\mathbf{u}(k)$ bzw. $u_\alpha(k)$ bezeichnet sind, wobei $\alpha = 1 \dots 3$.

Die kinetische Energie T eines schwingenden Systems lässt sich als

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k |\dot{\mathbf{u}}(k)|^2$$

aufschreiben. Nimmt man an, dass die Atome um ihre Gleichgewichtspositionen schwingen, und dass der Konstante Term V_0 in der potentiellen Energie V Null gesetzt wird, so ist diese in einer Näherung bis zweiter Ordnung

$$V \approx \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{k'=1}^N \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(k) \partial u_\beta(k')} \Big|_{u=0} u_\alpha(k) u_\beta(k'),$$

wobei Φ die gesamte – von den Atompositionen abhängige – Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomen angibt, und die zweite Ableitung bei der Gleichgewichtsposition der Atom berechnet wird.

Führt man die Größen

$$w_\alpha(k) = \sqrt{m_k} u_\alpha(k) \quad \text{und} \quad D_{\alpha\beta}(k, l) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(k) \partial u_\beta(l)} \quad (6.1)$$

ein, so nehmen die kinetische und potentielle Energie die Form

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_k \sum_\alpha \dot{w}_\alpha(k)^2 \\ V &= \frac{1}{2} \sum_k \sum_\alpha \sum_l \sum_\beta D_{\alpha\beta}(k, l) w_\alpha(k) w_\beta(l) \end{aligned}$$

an. (Die Grenzen für die Summierungen werden einfachheitshalber nicht mehr angegeben.)

Bildet man die Lagrange-Funktion $L = T - V$ und schreibt die Euler-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{w}_\alpha(k)} = \frac{\partial L}{\partial w_\alpha(k)}$$

auf, so erhält man die Bewegungsgleichung für die gewichteten Auslenkungen:

$$\ddot{w}_\alpha(k) = -\sum_{l,\beta} D_{\alpha\beta}(k,l)w_\beta(l).$$

Fasst man die Indizes k und α bzw. l und β zu den neuen Indizes j und j' zusammen ($j, j' = 1 \dots 3N$), so schreibt sich diese Gleichung als

$$\ddot{w}_j = -\sum_{j'=1}^{3N} D_{jj'} w_{j'}.$$

Diese Bewegungsgleichung wird gewöhnlich mit dem harmonischen Ansatz

$$w_j = A_j \cos(\omega t + \varphi)$$

gelöst, wobei A_j die Auslenkung entlang der Komponente j angibt. Setzt man diesen Ansatz in die Bewegungsgleichung ein, erhält man

$$\omega^2 A_j = \sum_{j'} D_{jj'} A_{j'},$$

die eine Eigenwertgleichung für die Matrix $D_{jj'}$ ist. Löst man die Eigenwertgleichung, erhält man $3N$ Eigenwerte ($\omega_{(l)}^2$, $l = 1 \dots 3N$), die die Quadrate der möglichen Schwingungsfrequenzen angeben. Die zu den verschiedenen Eigenwerten gehörenden $3N$ Eigenvektoren $A_j^{(l)}$ geben die Richtung an, entlang deren die einzelnen Atome in der entsprechenden Schwingungsmode jeweils ausgelenkt werden.

Satz. Zeilen und Spalten der $N \times N$ Matrix der Eigenvektoren sind aufeinander orthogonal:

$$\sum_l A_j^{(l)} A_{j'}^{(l)} = \delta_{jj'} \quad \text{bzw.} \quad \sum_j A_j^{(l)} A_j^{(l')} = \delta_{ll'}. \quad (6.2)$$

Dieser Satz folgt aus dem Rayleigh-Satz für symmetrische Matrizen. Es folgt ferner noch, dass die dynamische Matrix $D_{jj'}$ im Koordinatensystem der Eigenvektoren diagonal ist, wobei die Eigenwerte (die Kreisfrequenzquadrate) in der Diagonale stehen. Die Koordinaten in diesem Koordinatensystem q_j nennt man die **Normalkoordinaten**. Schreibt man die Schwingung in diesem Koordinatensystem auf, so ergibt sich diese als Summe voneinander unabhängiger Oszillatoren:

$$V = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 q_j^2$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_j p_j^2,$$

wobei p_j die zur Normalkoordinate q_j gehörender kanonischer Impuls ist:

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial q_j}.$$

6.2 Darstellungen der Normalmoden

Es soll nun untersucht werden, wie das System auf eine Symmetrietransformation aus der Punktgruppe des Moleküls reagiert, wenn die Atome sich nicht in ihrer Gleichgewichtspositionen befinden, sondern wegen der Schwingung ausgelenkt sind. Nach der Symmetrietransformation erhält man das selbe Molekül, die Auslenkungen zeigen jedoch jeweils in die symmetrietransformierten Richtungen (als würde man das selbe Molekül aus

einer anderen Richtung anschauen). Da aber weder die potentielle noch die kinetische Energie davon abhängen kann, aus welcher Richtung wir das Molekül betrachten (der Raum ist isotrop), müssen diese Energiebeiträge gleich bleiben.

Schreibt man nun die potentielle Energie in Vektorschreibweise auf

$$\langle \mathbf{w} | D \mathbf{w} \rangle ,$$

wobei $\mathbf{w} = w_j$ und $D = D_{jj'}$, so muss diese auch mit symmetrietransformierten Auslenkungen unverändert bleiben, sodass

$$\langle \mathbf{w} | D \mathbf{w} \rangle = \langle R \mathbf{w} | D R \mathbf{w} \rangle = \langle \mathbf{w} | R^{T*} D R \mathbf{w} \rangle = \langle \mathbf{w} | R^{-1} D R \mathbf{w} \rangle ,$$

wobei die Unitarität des Transformationsoperators R ausgenutzt wurde. Dies zeigt, dass die Operatoren D und R miteinander vertauschbar sein müssen:

$$R^{-1} D R = D \quad \Rightarrow \quad D R = R D .$$

Satz. *Vertauschbare Operatoren besitzen ein gemeinsames System von Eigenvektoren.*

Finden wir also die Eigenvektoren, die den Symmetrieoperator R diagonalisieren, so wird im Koordinatensystem dieser Eigenvektoren nicht nur der Operator R diagonal, sondern auch die Matrix D , bzw. wenn der Operator R entartete Eigenvektoren besitzt, so wird die Matrix D zumindest blockdiagonal. Die Größen der Blöcke in D entsprechen den Entartungsgraden der einzelnen Eigenwerte für R .

Die Matrixdarstellung der Symmetrieoperatoren einer Gruppe läßt sich diagonalisieren (oder zumindest blockdiagonal machen), indem man sie in irreduzible Darstellungen zerlegt. Im Koordinatensystem der Basisvektoren der enthaltenen irreduziblen Darstellungen werden die Matrizen der Symmetrieoperatoren blockdiagonal. *Man muss also die Symmetrietransformationen der Punktgruppe im Koordinatensystem der Auslenkungen aufschreiben, die so erhaltene Darstellung reduzieren, und die Basisfunktionen für die irreduziblen Darstellungen suchen. Diese Basisfunktionen sind wegen der Vertauschbarkeit von D und R gleichzeitig die Auslenkungen in den einzelnen Normalmoden.*

Als Beispiel wird im weiteren das H_2O -Molekül (Gruppe C_{2v}) betrachtet. Die (gewichteten) Auslenkungen der Wasserstoffatome sollen die Vektoren $w_\alpha(1)$ und $w_\alpha(2)$, die Auslenkungen des Sauerstoffatoms der Vektor $w_\alpha(3)$ angeben, wobei die Drehachse des Moleküls die z -Achse sein soll, und die x -Achse orthogonal auf die Ebene des Moleküls sei. Die Wirkung der Symmetrieoperatoren auf diese Vektoren lässt sich mit folgenden Matrizen beschreiben:

$$E \begin{pmatrix} w_x(1) \\ w_y(1) \\ w_z(1) \\ w_x(2) \\ w_y(2) \\ w_z(2) \\ w_x(3) \\ w_y(3) \\ w_z(3) \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} w_x(1) \\ w_y(1) \\ w_z(1) \\ w_x(2) \\ w_y(2) \\ w_z(2) \\ w_x(3) \\ w_y(3) \\ w_z(3) \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_2 \begin{pmatrix} w_x(1) \\ w_y(1) \\ w_z(1) \\ w_x(2) \\ w_y(2) \\ w_z(2) \\ w_x(3) \\ w_y(3) \\ w_z(3) \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} w_x(1) \\ w_y(1) \\ w_z(1) \\ w_x(2) \\ w_y(2) \\ w_z(2) \\ w_x(3) \\ w_y(3) \\ w_z(3) \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{yz} \begin{pmatrix} w_x(1) \\ w_y(1) \\ w_z(1) \\ w_x(2) \\ w_y(2) \\ w_z(2) \\ w_x(3) \\ w_y(3) \\ w_z(3) \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} w_x(1) \\ w_y(1) \\ w_z(1) \\ w_x(2) \\ w_y(2) \\ w_z(2) \\ w_x(3) \\ w_y(3) \\ w_z(3) \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_{xz} \begin{pmatrix} w_x(1) \\ w_y(1) \\ w_z(1) \\ w_x(2) \\ w_y(2) \\ w_z(2) \\ w_x(3) \\ w_y(3) \\ w_z(3) \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} w_x(1) \\ w_y(1) \\ w_z(1) \\ w_x(2) \\ w_y(2) \\ w_z(2) \\ w_x(3) \\ w_y(3) \\ w_z(3) \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Wie ersichtlich ist, kann die Wirkung der Symmetrieeoperatoren auf die Auslenkungen als Linearkombination der Auslenkungen aufgeschrieben werden

$$Rw_j = \sum_{j'} w_{j'} \Gamma(R)_{j'j} \quad \text{bzw.} \quad Rw_\alpha(k) = \sum_{l\beta} w_\beta(l) \Gamma(R)_{l\beta k\alpha}. \quad (6.3)$$

Die Koeffizienten in den Linearkombinationen werden durch die aufgeschriebenen Matrizen angegeben. **Die Matrizen der Symmetrietransformation der Punktgruppe auf der Basis der Auslenkungen bilden also eine Darstellung der Gruppe.** Reduziert man diese Darstellung und sucht man die Basisvektoren der irreduziblen Darstellungen, so bekommt man die Basis, in der sowohl die Symmetrieeoperatoren als auch (wegen der Vertauschbarkeit) die Matrix $D_{\alpha\beta}(k, l)$ blockdiagonal werden.

Wir zerlegen die aufgeschriebene Darstellung für die Gruppe C_{2v} : Die Charaktere für unsere Darstellung für die einzelnen konjugierten Klassen der Gruppe sind in Tabelle 6.1 angegeben. Vergleicht man das mit den Charakteren der irreduziblen Darstellungen in Tabelle 6.2, sieht man, dass diese Darstellung reduzibel ist.

	E	C_2	σ_{yz}	σ_{xz}
Γ	9	-1	3	1

Tabelle 6.1: Charaktere für die Gruppe C_{2v} für eine Darstellung auf der Basis der Auslenkungen der Atome des H_2O -Moleküls.

C_{2v}	E	C_2	σ_{yz}	σ_{xz}	Basisfunktionen	
$A_1 (\Gamma_1)$	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
$A_2 (\Gamma_2)$	1	1	-1	-1	R_z	xy
$B_1 (\Gamma_3)$	1	-1	-1	1	x, R_y	xz
$B_2 (\Gamma_4)$	1	-1	1	-1	y, R_x	yz

Tabelle 6.2: Charaktertafel der Gruppe C_{2v} .

Reduziert man diese Darstellung mit Hilfe von (4.4), so ergibt sich

$$\Gamma = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2. \quad (6.4)$$

Die irreduziblen Darstellungen, die in dieser Darstellung vorkommen, sind für alle Freiheitsgrade des Moleküls zuständig. Um die irreduziblen Darstellungen für die Schwingungsmoden zu bekommen, müssen wir jene für die Translation und die Rotation abziehen.

Eine Translation entlang der x -, y - oder z -Achse entsteht dadurch, dass alle Auslenkungen gleichzeitig entlang der entsprechenden Achse zeigen und den selben Betrag haben. Für die x -Achse heiße das (abgesehen von Vorfaktoren) $w_x(1) = w_x(2) = w_x(3)$ und $w_y(1) = w_y(2) = w_y(3) = w_z(1) = w_z(2) = w_z(3) = 0$. Im Koordinatensystem der Auslenkungen entspräche dies (abgesehen von Vorfaktoren) dem Vektor

$$(1, 0, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 0).$$

Da alle Komponenten in die Richtung der x -Achse zeigen, verhält sich dieser Vektor gegen die Transformationen von C_{2v} genauso wie die x -Koordinate selbst. Dieser Vektor wird also Basis für die selbe irreduzible Darstellung der Gruppe C_{2v} bilden, wie die Funktion x selbst. Aus der Charaktertafel 6.2 ist es ersichtlich, dass die Funktion x eine Basis der irreduziblen Darstellung B_1 bildet. Demzufolge muss auch die Translation des H_2O -Moleküls entlang der x -Achse zur Darstellung B_1 gehören. Analog gehören die Translationen entlang der y - und der z -Achse zu den irreduziblen Darstellungen B_2 und A_1 . Die Darstellung für die Translation ist also

$$\Gamma_T = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2. \quad (6.5)$$

Analog lassen sich auch die Darstellungen für die Rotation feststellen. Die Rotationen entlang der Koordinatenachsen werden als die Komponenten des Axialvektors (R_x, R_y, R_z) transformiert. Die infinitesimale Bewegung eines Atomes bei einer Drehung lässt sich nämlich als Vektorprodukt zweier Polarvektoren aufschreiben:

$$\delta \mathbf{r} = \delta \boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{r},$$

wobei $\delta \boldsymbol{\varphi}$ die Richtung und die Größe der Drehung festlegt, während \mathbf{r} der Ortsvektor zum Atom ist. So ist es aus Tabelle 6.2 ersichtlich, dass die Darstellung für die Rotationsfreiheitsgrade als

$$\Gamma_R = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2 \quad (6.6)$$

geschrieben werden kann.

Die restlichen irreduziblen Darstellungen beschreiben die Symmetrie der Schwingungen:

$$\Gamma_V = 2A_1 \oplus B_2. \quad (6.7)$$

Um die Charaktere der Darstellung auf der Basis der Auslenkungen schnell, ohne die Matrizen aufzuschreiben, zu bekommen, sollten folgende Regeln beachtet werden:

- Es geben nur die Blöcke auf der Hauptdiagonale einen Beitrag zum Charakter. Man braucht also nur die Transformationseigenschaften der Auslenkungen jener Atome anzuschauen, die bei der gegebenen Transformation ihre Positionen nicht verändern.
- Die Spiegelung um die xy -Ebene hat die Matrix

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mit dem Charakter $\chi(\sigma_{xy}) = 1$. Folglich müssen alle Spiegelungen in der Basis der Auslenkungen den Charakter $\chi(\sigma) = 1$ haben.¹

- Zur Drehung mit dem Winkel $\frac{2\pi}{n}$ um die z -Achse gehört die Matrix

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & \sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

mit dem Charakter $\chi(C_n) = 1 + 2 \cos \frac{2\pi}{n}$, folglich muss jede Drehung den selben Charakter haben.

- Analog gehört zur Drehspiegelung S_n um die z -Achse die Matrix

$$\begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & \sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ -\sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mit dem Charakter $\chi(S_n) = -1 + 2 \cos \frac{2\pi}{n}$, der für jede Drehspiegelung auf der Basis der Auslenkungen diesen Wert haben muss.

6.3 Basis der Normalmoden (Symmetriekoordinaten)

Gegeben sei die irreduzible Darstellung Γ_m für die Gruppe \mathcal{G} mit den Basisfunktionen $\psi_1^m, \psi_2^m, \dots, \psi_{l_m}^m$, wobei l_m die Dimension der Darstellung angibt. So wird laut Definition die Wirkung eines Gruppenelements $R \in \mathcal{G}$ auf eine der Basisfunktionen als eine Linearkombination

$$R \psi_i^m = \sum_{j=1}^{l_m} \psi_j^m \Gamma_m(R)_{ji}$$

¹Dies folgt aus der geometrischen Überlegung, dass eine Spiegelung um eine beliebige Ebene (σ) immer als $S^{-1}\sigma_{xy}S$ ausgeführt werden kann, wobei S die Koordinatentransformation angibt, die die Spiegelebene in die xy -Ebene transformiert. Da jedoch die Konjugation den Charakter nicht ändert, müssen alle Spiegelungen (auf der Basis der Auslenkungen) den selben Charakter haben.

aus den Basisfunktionen erzeugt. Multipliziert man diese Gleichung mit $\Gamma_n(R)_{op}^*$, summiert man dann auf alle Gruppenelemente auf und nützt man das große Orthogonalitätstheorem aus, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}\sum_{R \in \mathcal{G}} \Gamma_n(R)_{op}^* R \psi_i^m &= \sum_{j=1}^{l_m} \sum_{R \in \mathcal{G}} \Gamma_n(R)_{op}^* \Gamma_m(R)_{ji} \psi_j^m \\ &= \sum_{j=1}^{l_m} \frac{|\mathcal{G}|}{l_m} \delta_{nm} \delta_{ij} \delta_{pi} \psi_j^m \\ &= \frac{|\mathcal{G}|}{l_m} \delta_{nm} \delta_{pi} \psi_o^m.\end{aligned}$$

Drückt man für den Fall $p = i, n = m$ die Funktion ψ_o^m aus, so bekommt man

$$\psi_o^m = \frac{l_m}{|\mathcal{G}|} \sum_{R \in \mathcal{G}} \Gamma_m(R)_{oi}^* R \psi_i^m.$$

Führt man den Operator

$$P_{oi}^m = \frac{l_m}{|\mathcal{G}|} \sum_{R \in \mathcal{G}} \Gamma_m(R)_{oi}^* R$$

ein, so ist

$$\psi_o^m = P_{oi}^m \psi_i^m.$$

Der Projektoroperator P_{oi}^m transformiert eine Funktion, die sich wie die Zeile i der irreduziblen Darstellung Γ_m transformiert, in eine Funktion, die sich wie die Zeile o der selben irreduziblen Darstellung transformiert.

Satz. *Wendet man den Operator P_{oo}^m auf eine beliebige Funktion $F(\mathbf{r})$ an, so ist das Ergebnis entweder eine Funktion, die zur Zeile o der irreduziblen Darstellung Γ_m gehört oder Null.*

$$P_{oo}^m F(\mathbf{r}) = \begin{cases} \psi_o^m \\ 0 \end{cases}$$

Mit Hilfe des Operators P_{oo}^m lässt sich also aus jeder beliebigen Funktion die Komponente herausprojizieren, die zur Zeile o von Γ_m gehört. Um diesen Operator zu erzeugen, braucht man lediglich die darstellenden Matrizen der irreduziblen Darstellungen. Um das zu vermeiden, führt man den Operator

$$\begin{aligned}P^m &= \sum_{i=1}^{l_m} P_{ii}^m & (6.8) \\ &= \frac{l_m}{|\mathcal{G}|} \sum_{R \in \mathcal{G}} \sum_{i=1}^{l_m} \Gamma_m(R)_{ii}^* \\ &= \frac{l_m}{|\mathcal{G}|} \sum_{R \in \mathcal{G}} \chi_m(R)^* R.\end{aligned}$$

Der Projektor P^m beinhaltet nur die Charaktere der irreduziblen Darstellung Γ_m , die man in der entsprechenden Charaktertafel nachschauen kann. Wendet man P^m auf eine beliebige Funktion an, so bekommt man jedoch nicht eine Komponente, die zu einer bestimmten Zeile von Γ_m gehört, sondern die Linearkombination aller Komponenten, die Partner für die Darstellung Γ_m sind. Für eindimensionale Darstellung macht dies natürlich keinen Unterschied, und in den meisten Fällen ist das bei mehrdimensionalen Darstellungen auch ausreichend.

Für das Beispiel der Auslenkungen des H₂O-Moleküls sollen nun die einzelnen Projektoren erstellt, und auf

die einzelnen Auslenkungen angewandt werden. Da ein konstanter Vorfaktor die Transformationseigenschaften einer Funktion nicht verändert, werden diese Vorfaktoren in der Zukunft weggelassen.

$$P^{A_1} = \frac{1}{4} (E + C_2 + \sigma_{xz} + \sigma_{xy})$$

$$\begin{aligned} P^{A_1} w_x(1) &\propto w_x(1) - w_x(2) + w_x(2) - w_x(1) = 0 \\ P^{A_1} w_x(2) &\propto w_x(2) - w_x(1) + w_x(1) - w_x(2) = 0 \\ P^{A_1} w_x(3) &\propto w_x(3) - w_x(3) + w_x(3) - w_x(3) = 0 \\ P^{A_1} w_y(1) &\propto w_y(1) - w_y(2) - w_y(2) + w_y(1) \propto w_y(1) - w_y(2) \\ P^{A_1} w_y(2) &\propto w_y(2) - w_y(1) - w_y(1) + w_y(2) \propto w_y(2) - w_y(1) \\ P^{A_1} w_y(3) &\propto w_y(3) - w_y(3) - w_y(3) + w_y(3) = 0 \\ P^{A_1} w_z(1) &\propto w_z(1) + w_z(2) + w_z(2) + w_z(1) \propto w_z(1) + w_z(2) \\ P^{A_1} w_z(2) &\propto w_z(2) + w_z(1) + w_z(1) + w_z(2) \propto w_z(2) + w_z(1) \\ P^{A_1} w_z(3) &\propto w_z(3) + w_z(3) + w_z(3) + w_z(3) \propto w_z(3) \end{aligned}$$

Die irreduzible Darstellug A_1 kommt in der Darstellung der Auslenkungen laut (6.4) dreimal vor. Dementsprechend sind nur drei von den projizierten Funktionen voneinander linear unabhängig: $w_y(1) - w_y(2)$, $w_z(1) + w_z(2)$, $w_z(3)$. Jede Funktion, die in den durch diese drei Vektoren aufgespannten Unterraum fällt, transformiert sich als die irreduzible Darstellung A_1 . Wie in (6.5), (6.6), (6.7) angegeben, sind nur zwei der A_1 Darstellungen für Schwingungsmoden zuständig, die dritte beschreibt die Translation entlang der z -Achse. Kombiniert man die projizierten Basisfunktionen entsprechend, lässt sich die Basis für letztere erzeugen:

$$\psi_{\text{transl}}^{A_1} = \left[\frac{1}{\sqrt{m_H}} (w_z(1) + w_z(2)) + \frac{1}{\sqrt{m_O}} w_z(3) \right],$$

wobei m_H bzw. m_O die Masse des Wasserstoff- bzw. des Sauerstoffatoms bezeichnet. Hierbei finden alle Auslenkungen (mit der selben Größe) entlang der selben Richtung (z -Achse) statt, sodass es sich um eine Translation entlang der z -Achse handelt.²

Kombiniert man noch aus den drei Funktionen zwei auf die Funktion $\psi_{\text{transl}}^{A_1}$ orthogonale Funktionen, so kann man die zwei möglichen Schwingungsmoden erzeugen. Jedes Molekül besitzt eine sogenannte Atmungsmode, bei der sich das Molekül mit Beibehaltung der Symmetrie sich vergrößert bzw. verkleinert. Darauf orthogonal entsteht im Fall des Wassermoleküls eine Mode, bei der die zwei Wasserstoffatome zusammenklappen, während das Sauerstoffatom sich entlang der Drehachse vom Massenmittelpunkt entfernt. (Die tatsächlichen Schwingungsmoden können nur durch die explizite Lösung des Schwingungsproblems ermittelt werden. Sie müssen jedoch eine Linearkombination der oben ermittelten Moden sein.)

Analog lassen sich die Basisfunktionen durch Projektion für die anderen irreduziblen Darstellungen bestimmen. Im Falle von A_2 ergibt sich die Basis zum Beispiel aus

$$P^{A_2} = \frac{1}{4} (E + C_2 - \sigma_{xz} - \sigma_{xy})$$

$$P^{A_2} w_x(1) \propto (w_x(1) - w_x(2)).$$

²Die Vorfaktoren sind deshalb nötig, da die Funktionen $w_i(n)$ die mit der Wurzel der Massen gewichteten Auslenkungen sind. (S. (6.1))

Dabei bewegen sich die zwei Wasserstoffatome orthogonal zur Molekülebene in entgegengesetzten Richtungen. Das entspricht einer Drehung entlang der z -Achse. Bei der irreduziblen Darstellung B_1

$$P^{B_1} = \frac{1}{4} (E - C_2 + \sigma_{xz} - \sigma_{xy})$$

sind nur die Projektionen

$$P^{B_1} w_x(1) \propto w_x(1) + w_x(3)$$

$$P^{B_1} w_x(3) \propto w_x(3)$$

ungleich Null. Die beiden Basisfunktionen lassen sich zu den orthogonalen Basisfunktionen

$$\frac{1}{\sqrt{m_H}} (w_x(1) + w_x(2)) + \frac{1}{\sqrt{m_O}} w_x(3)$$

$$\frac{1}{\sqrt{m_H}} (w_x(1) + w_x(2)) - \sqrt{\frac{m_H}{m_O}} w_x(3)$$

linearkombinieren. Die erste beschreibt die Translation entlang der x -Achse, während die zweite die Rotation um die y -Achse beschreibt. Schließlich bekommt man für die irreduzible Darstellung B_2

$$P^{B_2} = \frac{1}{4} (E - C_2 - \sigma_{xz} + \sigma_{xy})$$

die Basisfunktionen aus den Projektionen

$$P^{B_2} w_y(1) \propto w_y(1) + w_y(2)$$

$$P^{B_2} w_y(3) \propto w_y(3)$$

$$P^{B_2} w_z(1) \propto w_z(1) + w_z(2).$$

Aus diesen Basisfunktionen läßt sich die Translation entlang der y -Achse, eine Rotation um die x -Achse und eine Schwingungsmode kombinieren.

6.4 Zusammenfassung

Es wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass die Auslenkungen der Atome um ihre Gleichgewichtspositionen in einem Molekül eine Basis für eine Darstellung der Punktgruppe des Moleküls bilden. Diese Darstellung ist im Allgemeinen reduzibel (ist eine Direktsumme von irreduziblen Darstellungen) und läßt sich mit gruppentheoretischen Methoden in irreduzible Darstellungen zerlegen. Die Basis der irreduziblen Darstellungen macht sowohl die darstellenden Matrizen der Elemente der Punktsymmetriegruppe als auch die Hamiltonmatrix, die die Schwingungen beschreibt, blockdiagonal. Entsprechend gibt die Basis der irreduziblen Darstellungen (im Vektorraum der Auslenkungen) gleichzeitig die Auslenkungen der einzelnen Normalmoden zurück.

Kapitel 7

Auswahlregeln

7.1 Direktprodukt von Darstellungen

Definition. Das Direktprodukt zweier Matrizen $c = a \otimes b$ wird als

$$c_{ik,jl} = a_{ij}b_{kl}$$

definiert, wobei bei $c_{ik,jl}$ die ersten zwei Indizes die Zeilen, die letzten zwei die Spalten indizieren. (Analog: die Matrix c bekommt man, in dem man jedes Element der Matrix a mit der gesamten Matrix b multipliziert.)

Beispiel:

$$a = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad b = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$

$$\implies c = a \otimes b = \begin{pmatrix} a_{11}b & a_{12}b \\ a_{21}b & a_{22}b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{pmatrix}$$

Satz. Seien $\psi_1^m, \dots, \psi_{l_m}^m$ und $\varphi_1^n, \dots, \varphi_{l_n}^n$ die Basis der irreduziblen Darstellung Γ_m und Γ_n von \mathcal{G} . Dann bilden die Produkte $\psi_i^m \varphi_j^n$, $i = 1 \dots l_m$, $j = 1 \dots l_n$ auch eine Basis für eine (im Allgemeinen reduzible) Darstellung von \mathcal{G} . Die Matrizen dieser Darstellung entstehen als Direktprodukte der Matrizen der zwei irreduziblen Darstellungen.

Beweis: ψ_i^m ist eine Basisfunktion für die irreduzible Darstellung Γ_m , sodass

$$R\psi_i^m = \sum_{j=1}^{l_m} \psi_j^m \Gamma_m(R)_{ji}$$

und analog

$$R\varphi_k^n = \sum_{l=1}^{l_n} \varphi_l^n \Gamma_n(R)_{lk},$$

wobei R ein Symmetrieelement der Gruppe \mathcal{G} ist. Wendet man nur die Transformation R auf die Produktfunktion $\psi_i^m \varphi_k^n$ an, so ergibt sich

$$R(\psi_i^m \varphi_k^n) = (R\psi_i^m)(R\varphi_k^n) = \sum_{j=1}^{l_m} \sum_{l=1}^{l_n} \psi_j^m \varphi_l^n \Gamma_m(R)_{ji} \Gamma_n(R)_{lk} = \sum_{j=1}^{l_m} \sum_{l=1}^{l_n} \psi_j^m \varphi_l^n [\Gamma_m(R) \otimes \Gamma_n(R)]_{jl,ik}.$$

Die darstellenden Matrizen der Direktproduktarstellung sind also die Direktprodukte der Matrizen der ursprünglichen Darstellungen.

Satz. *Der Charakter der Elemente in der Direktproduktarstellung entsteht als Produkt der Charaktere in den ursprünglichen Darstellungen:*

$$\chi_{i \otimes j}(R) = \chi_i(R)\chi_j(R) \quad R \in \mathcal{G},$$

wobei $\chi_{i \otimes j}(R)$, $\chi_i(R)$ und $\chi_j(R)$ die Charaktere des Gruppenelementes R in den Darstellungen $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$, Γ_i und Γ_j bezeichnen.

Beweis: Man bildet die Spur der Direktproduktmatrix, die das Element R in der Darstellung $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ repräsentiert:

$$\chi_{i \otimes j}(R) = \sum_{k,l} [\Gamma_i(R) \otimes \Gamma_j(R)]_{kl,kl} = \left(\sum_k \Gamma_i(R)_{kk} \right) \left(\sum_l \Gamma_j(R)_{ll} \right) = \chi_i(R)\chi_j(R).$$

Beispiel: Das Direktprodukt der irreduziblen Darstellung E (Γ_3) der Gruppe C_{3v} mit sich selbst. Die Charaktere in der Direktproduktarstellung sind das Produkt der ursprünglichen Charaktere (die Charaktertafel der Gruppe C_{3v} ist in Tabelle 4.1 angegeben):

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$	2 · 2	-1 · -1	0 · 0

Tabelle 7.1: Charaktere der Direktproduktarstellung $\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$ der Gruppe C_{3v} .

Die Direktproduktarstellung ist reduzibel (die Charaktere stimmen mit keinen der irreduziblen Darstellungen überein). Reduziert man diese Darstellung mit Hilfe von (4.4), erhält man

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3.$$

Die Definition der Direktproduktarstellung wurde für zwei Darstellungen der selben Gruppe definiert. Man kann auch ein Direktprodukt von Darstellungen unterschiedlicher Gruppen definieren, sofern mit Hilfe dieser zwei Gruppen eine Direktproduktgruppe gebildet werden kann. (Siehe Abschnitt 3.6.)¹

Satz. *Sei die Gruppe \mathcal{H} das Direktprodukt der Gruppen \mathcal{G} und \mathcal{G}' ($\mathcal{H} = \mathcal{G} \otimes \mathcal{G}'$) und Γ_m und Γ'_n jeweils eine irreduzible Darstellung von \mathcal{G} und \mathcal{G}' . Die Matrizen*

$$\tilde{\Gamma}(RR') = [\Gamma_m(R) \otimes \Gamma'_n(R)]$$

bilden eine irreduzible Darstellung der Gruppe $\mathcal{H} = \{RR' | R \in \mathcal{G}, R' \in \mathcal{G}'\}$ mit den Charakteren

$$\tilde{\chi}(RR') = \chi_m(R)\chi'_n(R).$$

Satz. *Alle irreduziblen Darstellungen der Produktgruppe $\mathcal{H} = \mathcal{G} \otimes \mathcal{G}'$ lassen sich auf diese Art und Weise erzeugen.*

Beispiel: Die Gruppe C_{2h} ist das Direktprodukt der Gruppen C_2 und C_i (siehe Beispiel auf S. 14). Die Charaktertafel dieser Gruppen sind in Tabelle 7.2 angegeben. Die Charaktertafel für die Gruppe C_{2h} entsteht als Produkt dieser Charaktertafel und ist in Tabelle 7.3 zu sehen.

¹Eigentlich sind die hier eingeführten Definitionen spezielle Fälle einer allgemeinen Definition, die hier nicht behandelt wird.

C_2	E	C_2	C_i	E	i
Γ_1	1	1	Γ'_1	1	1
Γ_2	1	-1	Γ'_2	1	-1

Tabelle 7.2: Charaktertafel der Gruppen C_2 und C_i .

C_{2h}	EE	C_2E	Ei	C_2i
	E	C_2	i	σ_h
$\tilde{\Gamma}_1 = \Gamma_1 \otimes \Gamma'_1$	1	1	1	1
$\tilde{\Gamma}_2 = \Gamma_1 \otimes \Gamma'_2$	1	1	-1	-1
$\tilde{\Gamma}_3 = \Gamma_2 \otimes \Gamma'_1$	1	-1	1	-1
$\tilde{\Gamma}_4 = \Gamma_2 \otimes \Gamma'_2$	1	-1	-1	1

Tabelle 7.3: Charaktertafel der Gruppe $C_{2h} = C_2 \otimes C_i$.

7.2 Operatoren als Basis einer Darstellung

Ähnlich, wie die Funktionen eine Basis für eine irreduzible Darstellung bilden können, können auch Operatoren Basis einer Darstellung sein. Die Grundidee ist dieselbe: Eine Menge von Objekten bildet eine Basis für eine Darstellung, wenn die Wirkung einer Symmetrieoperation R der Gruppe \mathcal{G} auf eines dieser Objekte als eine Linearkombination dieser Objekte aufgeschrieben werden kann. Dabei müssen die Koeffizienten der Linearkombination den Matrixelementen entsprechen, die in der gegebenen Darstellung dem Gruppenelement R zugeordnet werden.

Definition. Die Wirkung einer Symmetrieoperation R auf einen Operator O wird als ROR^{-1} definiert.

Definition. Die Operatoren $O_1^m, \dots, O_{l_m}^m$ bilden eine **Basis** der l_m dimensionalen irreduziblen Darstellung Γ_m der Gruppe \mathcal{G} , wenn

$$RO_i^m R^{-1} = \sum_{j=1}^{l_m} O_j^m \Gamma_m(R)_{ji}$$

Satz. Jede Funktion (bzw. jeder Operator) kann als Linearkombination der Basisfunktionen (Basisoperatoren) der irreduziblen Darstellungen einer Gruppe \mathcal{G} aufgeschrieben werden:

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{l_m} c_{mi} \Psi_i^m(\mathbf{r}) \quad \text{bzw.} \quad O = \sum_{m=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{l_m} c_{mi} O_i^m,$$

wobei Ψ_i^m bzw. O_i^m die zur Zeile i gehörende Basisfunktionen bzw. Basisoperatoren der irreduziblen Darstellung Γ_m der Gruppe \mathcal{G} sind und der Koeffizient c_{mi} 0 oder 1 ist, abhängig davon, ob die Basisfunktion (Basisoperator) mit der entsprechenden Transformationseigenschaft in der Linearkombination vorkommt. Die Summe über m läuft über alle irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G} (das der Anzahl der konjugierten Klassen N_k gleicht).

Satz. Die Funktion $|\psi\rangle = O_i^m |f_j^m\rangle$ gehört zur Zeile ij der Darstellung $\Gamma_m \otimes \Gamma_n$. (Hier wurde die Bracket-Notation verwendet, um den Operator O von der Funktion f deutlich abzugrenzen.)

Definition. Die **konjugierte Darstellung** Γ_i^* zu einer irreduziblen Darstellung Γ_i der Gruppe \mathcal{G} ist eine Darstellung, bei der die Matrizen (und die Charaktere) der ursprünglichen Darstellung komplex konjugiert sind.

Beispiel: Die irreduziblen Darstellungen der kristallographischen Punktgruppen sind reell, sodass jede Darstellung mit seiner konjugierten identisch ist. Bei den irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppen ist das jedoch nicht zwingend der Fall.

Satz. Das Integral $\langle f_i^m | O_j^n | g_k^o \rangle$ kann nur dann ungleich Null sein, wenn eine der folgenden beiden äquivalenten Kriterien erfüllt sind:

- Die Direktprodukt Darstellung $\Gamma_n \otimes \Gamma_o$ enthält die Darstellung Γ_m^* . (Äquivalent kann man diese Aussage durch Permutation der Darstellungen aussagen, z.B. die Direktprodukt Darstellung $\Gamma_m^* \otimes \Gamma_n$ enthält Γ_o , etc.)
- Die Direktprodukt Darstellung $\Gamma_m \otimes \Gamma_n \otimes \Gamma_o$ enthält die völlig symmetrische Darstellung Γ_1 .

Dieser Satz ist ein spezieller Fall des allgemeineren Wigner-Eckart-Theorems, das noch weitere Bedingungen stellt, die ein Integral erfüllen muss, um nicht aus Symmetriegründen verschwinden zu müssen. Dementsprechend ist es möglich, dass ein Integral die oben spezifizierten Bedingungen erfüllt, und eventuell trotzdem aus Symmetriegründen Null ergibt.

Beispiel: Das Integral $\langle d_{x^2+y^2} | \hat{x} | d_{z^2} \rangle$ für die Symmetriegruppe C_{3v} . Die beiden d -Orbitale transformieren sich wie die irreduzible Darstellung A_1 . Der Ortsoperator $\hat{x} = x \cdot$ transformiert sich wie die x -Koordinate, gehört also zur irreduziblen Darstellung E . Das Direktprodukt $A_1^* \otimes E \otimes A_1 = A_1 \otimes E \otimes A_1 = E$ enthält A_1 nicht, das Integral ist also aus Symmetriegründen gleich Null.

7.3 Schwingungen in quantenmechanischer Behandlung

Im Koordinatensystem der Normalkoordinaten q_i können die Schwingungen eines Moleküls als Summe unabhängiger Oszillatoren aufgeschrieben werden. In diesem Koordinatensystem ist der Hamiltonoperator der Schwingung eine Summe aus voneinander unabhängigen harmonischen Oszillatoren:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N-6} \hat{H}_i, \quad \text{wobei} \quad \hat{H}_i = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \omega_i^2 q_i^2$$

und ω_i die Kreisfrequenz der einzelnen Oszillatoren ist. (Die Summe geht über die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade, die für ein nichtlineares Molekül $3N - 6$ beträgt.)

Das Eigenwertproblem des harmonischen Oszillators ist aus der Quantenmechanik bekannt:

$$\hat{H}_i \psi_{n_i}(q_i) = E_{n_i} \psi_{n_i}(q_i) \quad \Rightarrow \quad E_{n_i} = \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad \psi_{n_i} = K_{n_i} e^{-\alpha_i^2 q_i^2} h_{n_i}(\alpha_i q_i),$$

wobei $\alpha_i = \sqrt{\omega_i}$, K_{n_i} ein konstanter Vorfaktor und h_{n_i} ein Hermite-Polynom der Ordnung n_i ist. (Die Quantenzahl n_i gibt die Quantenzahl des Oszillators i an.) Die ersten drei Hermite-Polynome sind wie folgt:

$$h_0(\alpha q) = 1, \quad h_1(\alpha q) = 2\alpha q, \quad h_2(\alpha q) = 4(\alpha q)^2 - 2. \quad (7.1)$$

Die Wellenfunktion für die Gesamtschwingung ist das Produkt der Wellenfunktionen der unabhängigen Oszillatoren:

$$\Psi_{n_1 n_2 \dots n_{3N-6}}(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}) = \prod_{i=1}^{3N-6} \psi_{n_i}(q_i) = \left(\prod_{i=1}^{3N-6} K_{n_i} \right) e^{-\sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i^2 q_i^2} \left(\prod_{i=1}^{3N-6} h_{n_i}(\alpha_i q_i) \right) \quad (7.2)$$

Um im nächsten Abschnitt Aussagen über die Anregung der Schwingungsmoden (Auswahlregeln) treffen zu können, sollen hier die Transformationseigenschaften der Schwingungswellenfunktion untersucht werden

(nach welcher irreduziblen Darstellung sich die Schwingungswellenfunktion transformiert). Es soll also ermittelt werden, wie sich die Wellenfunktion Ψ verhält, wenn eine Symmetrieoperation R (aus der Punktsymmetriegruppe des Systems) auf sie wirkt. Die Transformation kann einzeln auf die Terme in (7.2) angewendet werden:

$$R\Psi_{n_1\dots n_{3N-6}}(q_1, \dots, q_{3N-6}) = \left[R \left(\prod_{i=1}^{3N-6} K_{n_i} \right) \right] \left[Re^{-\sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i^2 q_i^2} \right] \left[R \left(\prod_{i=1}^{3N-6} h_{n_i}(\alpha_i q_i) \right) \right]$$

Eine skalare Größe wird bei einer Symmetrietransformation nicht verändert, dementsprechend ist

$$R \left(\prod_{i=1}^{3N-6} K_{n_i} \right) = \prod_{i=1}^{3N-6} K_{n_i}.$$

Der zweite Term wird bei der Transformation auch nicht verändert. Ist nämlich q_i die Symmetriekoordinate für eine eindimensionale Darstellung, so geht sie durch die Transformation entweder in sich oder in das Negative über. In der Summe kommt aber q_i nur quadriert vor, sodass dieses sich nicht verändern wird. Gehört eine Symmetriekoordinate zur Basis einer n -dimensionalen Darstellung, so ist das dazugehörige α_i genau dasselbe als für die anderen $n - 1$ Symmetriekoordinaten, die die Basis dieser Darstellung bilden (die Schwingung ist n -fach entartet). Für diese Symmetriekoordinaten hat man also

$$e^{\sum_i^n \alpha_i^2 q_i^2} = e^{\alpha \sum_i^n q_i^2}$$

Die Summe über die Betragsquadrate der Basisfunktionen aller Zeilen einer Darstellung ergibt aber eine invariante Funktion (s. Abschnitt 4.7.2), sodass insgesamt

$$R \left[e^{-\sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i^2 q_i^2} \right] = e^{-\sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i^2 q_i^2}.$$

Da die ersten zwei Terme in (7.2) also sich invariant gegenüber den Symmetrietransformationen verhalten, wird die Transformationseigenschaft der Schwingungswellenfunktion Ψ nur durch die Transformationseigenschaft des letzten Termes bestimmt.

Das soll nun für verschiedene Fälle untersucht werden:

- Grundzustand ($\forall n_i = 0$): Im letzten Term kommen nur Hermite-Polynome nullter Ordnung vor ($h_0(\alpha_i q_i)$), ihr Produkt ist also eine Konstante, sodass $\Psi_{00\dots 0}(q_1, \dots, q_{3N-6})$ invariant gegen die Transformation R ist. **Die Wellenfunktion der Schwingung transformiert sich im Schwingungsgrundzustand also wie die völlig symmetrische Darstellung.**
- Einfache Anregung einer Mode ($n_i = 0$ für $i \neq k$, $n_k = 1$): Das Produkt der Hermite-Polynome ist

$$\left(\prod_{i \neq k} h_0(\alpha_i q_i) \right) h_1(\alpha_k q_k) = 2\alpha_k q_k,$$

sodass die Transformationseigenschaften von q_k bestimmt werden: **Wenn nur eine Schwingungsmode und nur einfach angeregt ist, transformiert sich die Schwingungswellenfunktion nach der selben irreduziblen Darstellung wie die angeregte Mode.**

- Einfache Anregung zweier Moden ($n_i = 0$ für $i \neq k, i \neq j, n_k = n_j = 1$): Das Produkt der Hermite-

Polynome ist

$$\left(\prod_{i \neq k, j} h_0(\alpha_i q_i) \right) h_1(\alpha_k q_k) h_1(\alpha_j q_j) = 4\alpha_k \alpha_j q_k q_j,$$

sodass die Transformationseigenschaften vom Produkt der Symmetriekoordinaten q_k und q_j bestimmt sind. Gehören die Moden k und j zu den irreduziblen Darstellungen Γ_m und Γ_n , so transformiert sich die Schwingungswellenfunktion wie die Direktprodukt Darstellung $\Gamma_m \otimes \Gamma_n$.

- Zweifache Anregung einer Mode ($n_i = 0$ für $i \neq k$, $n_k = 2$): Das entsprechende Produkt der Hermite-Polynome ist:

$$\left(\prod_{i \neq k} h_0(\alpha_i q_i) \right) h_2(\alpha_k q_k) = 4\alpha_k^2 q_k^2 - 2.$$

Da der konstante Teil invariant ist, hängen die Transformationseigenschaften also vom Produkt $q_k \cdot q_k$ ab. Gehört die Mode k zur irreduziblen Darstellung Γ_m , so transformiert sich die Schwingungswellenfunktion in diesem Fall also wie die Produktdarstellung $\Gamma_m \otimes \Gamma_m$.

Analog zu diesen Überlegungen lässt sich folgende allgemeine Aussage formulieren:

Satz. Die Schwingungswellenfunktion transformiert sich wie das Direktprodukt der irreduziblen Darstellungen der angeregten Moden. Ist eine Mode mehrfach angeregt, muss ihre irreduzible Darstellung im Direktprodukt entsprechend oft berücksichtigt werden.

7.4 Spektroskopie mit elektromagnetischer Strahlung

Es sollen hier die Auswahlregeln hergeleitet werden, die für die Untersuchung der Molekülschwingungen durch Infrarot- (IR) und Raman-Spektroskopie wichtig sind. Wir werden hierbei auf die Behandlung der Rotationszustände der Moleküle verzichten, und annehmen, dass die Anregung durch elektromagnetische Strahlung nur die Schwingungszustände, nicht aber die Rotationszustände des Moleküls verändert.

7.4.1 Infrarotspektroskopie

Die Wechselwirkung eines Oszillators mit dem Licht lässt sich als Perturbation mit dem Störoperator

$$\hat{H}' = \mathbf{A} \mathbf{p}$$

aufschreiben, wobei \mathbf{A} das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes und \mathbf{p} der Impulsoperator ist. Bei der Wechselwirkung mit einer ebenen Welle ist jede Komponente von \mathbf{A} proportional zu $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, wobei \mathbf{k} der Wellenvektor ist.

In der Molekülspektroskopie spielen die elektromagnetischen Wellen mit einer sehr kleinen Wellenzahl (Infrarotstrahlen) die wichtigste Rolle, für die $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r}$, sodass der Störoperator mit der Form

$$H' \approx \mathbf{p} + i(\mathbf{k}\mathbf{r})\mathbf{p}$$

genähert werden kann. Der erste Term ist für die elektrischen Dipolübergänge, der zweite für die elektrischen Quadrupol- und für die magnetischen Dipolübergänge verantwortlich.

Demnach ist ein Dipolübergang zwischen dem Anfangsschwingungszustand Ψ_g und dem Endzustand Ψ_e in erster Ordnung nur dann erlaubt, wenn der Integralvektor $\langle \Psi_e | \mathbf{p} | \Psi_g \rangle$ eine von Null verschiedene Komponente

hat. Es lässt sich zeigen, dass dieses Integral sich (von konstanten Vorfaktoren abgesehen) auf das Integral $\langle \Psi_e | \mathbf{r} | \Psi_g \rangle$ umschreiben lässt.

Gemäß Abschnitt 7.2 kann dieses Integral nur dann von Null verschieden sein, wenn das Direktprodukt der Darstellungen für Ψ_g und Ψ_e eine von den Darstellungen enthält, nach denen sich die Komponenten des Ortsoperators \mathbf{r} transformieren. Im Schrödingerbild entspricht der i -ten Komponente des Ortsoperators die Multiplikation mit der Koordinate x_i . Dementsprechend ist **ein Übergang zwischen den Schwingungszuständen Ψ_g und Ψ_e durch IR-Absorption nur dann erlaubt, wenn das Direktprodukt der Darstellungen der beiden Wellenfunktionen $\Gamma_e^* \otimes \Gamma_g$ eine Darstellung enthält, die sich wie eine Koordinate x_i transformiert.**

Spezieller Fall: Ausgangszustand Ψ_g ist der Schwingungsgrundzustand. In diesem Fall ist das Produkt $\Gamma_e^* \otimes \Gamma_g = \Gamma_e^* \otimes \Gamma_1 = \Gamma_e^*$. **Der Übergang vom Schwingungsgrundzustand in einen (einfach) angeregten Schwingungszustand ist nur dann möglich, wenn der Endzustand sich wie x_i transformiert.** In diesem Fall sagt man, dass die entsprechende Schwingung **infrarotaktiv** ist.

7.4.2 Raman-Spektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie spielt die Veränderung des Polarisationsensors des Moleküls eine Rolle. Es kann gezeigt werden, dass ein Schwingungszustandswechsel nur dann erlaubt ist, wenn das Integral $\langle \Psi_e | \alpha_{ij} | \Psi_g \rangle$ ungleich Null ist, wobei α_{ij} der Polarisationsensor ist. Die Komponenten eines Tensors zweiter Stufe transformieren sich wie die Koordinatenprodukte $x_i x_j$. Demnach ist **Raman-Absorption erlaubt, wenn $\Gamma_e^* \otimes \Gamma_g$ sich wie $x_i x_j$ transformiert.**

Spezieller Fall: Ausgangszustand Ψ_g ist der Schwingungsgrundzustand. Analog zum Gedankengang bei der IR-Spektroskopie lässt sich feststellen, dass nur **jene Schwingungen aus dem Grundzustand aus mit Raman-Absorption (einfach) angeregt werden können, die sich wie eines der Koordinatenprodukte $x_i x_j$ transformieren.** Diese Schwingungen nennt man **Raman-aktive Schwingungen**.

Beispiel: H₂O-Molekül mit C_{2v} Symmetrie. Die Schwingungsnormalmode des Moleküls transformieren sich wie

$$\Gamma_v = 2A_1 \oplus B_2$$

(siehe (6.7)). Sei der Ausgangszustand Ψ_g der Schwingungsgrundzustand, dann transformiert sich diese Wellenfunktion als A_1 . Wir wollen die folgenden Endzustände untersuchen:

- $\Psi_e = \Psi_e(n_{A_1} = 1)$ (Alle Moden im Grundzustand, bis auf eine A_1 Mode, die einfach angeregt ist.) Die Direktprodukt Darstellung für Anfang- und Endzustand ist

$$\Gamma_e^* \otimes \Gamma_g = A_1 \otimes A_1 = A_1$$

Dementsprechend muss sich eine der Ortskoordinaten (x , y oder z) als A_1 transformieren, damit ein IR-Übergang erlaubt ist. Aus der Charaktertafel für die Gruppe C_{2v} (s. Tabelle 6.2) ist es zu entnehmen, dass die Funktion z sich als A_1 transformiert. Es ist also die einfache Anregung einer A_1 -Mode durch Infrarotspektroskopie (aus dem Grundzustand) möglich, die A_1 Mode des Wassermoleküls ist also IR-aktiv.

Für die Raman-Anregung müssen die Produktfunktionen $x_i x_j$ sich als die entsprechende Mode (hier A_1) transformieren. Laut Charaktertafel sind x^2 , y^2 , z^2 Basisfunktionen für die irreduzible Darstellung A_1 , sodass die A_1 -Mode des Wassermoleküls nicht nur IR-, sondern auch Raman-aktiv ist.

- $\Psi_e = \Psi_e(n_{B_2} = 1)$ Direktprodukt Darstellung für Anfangs- und Endzustand ist

$$\Gamma_e^* \otimes \Gamma_g = B_2 \otimes A_1 = B_2.$$

Da die y -Koordinate sich wie die irreduzible Darstellung B_2 transformiert, ist ein IR-Übergang zwischen dem Grundzustand und diesem Schwingungszustand möglich (wenn das Licht entlang der y -Achse polarisiert ist), die B_2 -Mode ist also IR-aktiv. Die Produktfunktion yz transformiert sich auch als B_2 , sodass diese Mode auch Raman-aktiv ist.

- $\Psi_e = \Psi_e(n_{A_1} = 1, n_{B_2} = 1)$ (Ein A_1 und ein B_2 -Mode einfach angeregt.) Die Darstellung des Endzustandes ist ein Direktprodukt der Darstellungen der zwei angeregten Moden, sodass

$$\Gamma_e^* \otimes \Gamma_g = (A_1 \otimes B_2) \otimes A_1 = B_2 \otimes A_1 = B_2.$$

Auch diese Mode kann also sowohl mit IR- als auch Raman-Spektroskopie gemessen werden. (Da es sich aber um eine „Zweiphononen“-Anregung handelt, ist die Anregungswahrscheinlichkeit kleiner als für einfache Anregungen.)

- $\Psi_e = \Psi_e(n_{A_1} = 2)$ (Eine A_1 -Mode zweifach angeregt.)

$$\Gamma_e^* \otimes \Gamma_g = (A_1 \otimes A_1) \otimes A_1 = A_1 \otimes A_1 = A_1.$$

Auch diese Zweiphononemode kann aus dem Grundzustand aus sowohl mit IR- als auch mit Raman-Anregung angeregt werden.

Satz. *In einem inversionssymmetrischen Molekül sind IR-aktive Moden Raman-inaktiv und umgekehrt.*

Beweis: Bei Punktgruppen mit Inversionssymmetrie werden die Darstellungen als gerade (g) oder ungerade (u) klassifiziert, je nach dem, ob der Charakter für die Inversion positiv oder negativ ist (Parität der Darstellung). Direktmultipliziert man zwei Darstellungen mit der selben Parität, bekommt man eine Darstellung, die gerade ist, oder (wenn reduzibel) die Direktsumme geraden Darstellungen ist ($g \otimes g = g, u \otimes u = g$). Multipliziert man Darstellungen mit unterschiedlichen Paritäten, ist das Ergebnis ungerade ($g \otimes u = u, u \otimes g = u$). Die Koordinaten (da sie bei der Inversion das Vorzeichen wechseln) transformieren sich immer wie eine ungerade Darstellung, während die Zweierprodukte der Koordinaten (da ihr Vorzeichen bei der Inversion nicht verändert wird) sich immer wie eine gerade Darstellung transformieren. Dementsprechend gibt es keine irreduzible Darstellung für eine inversionssymmetrische Punktgruppe, die sowohl Koordinaten als auch Produkte zweier Koordinaten als Basisfunktion hätte. Es kann also keine der Moden eines inversionssymmetrischen Moleküls gleichzeitig Raman- und IR-aktiv sein.

Kapitel 8

Quantenmechanik

8.1 Eigenzustände als Basis irreduzibler Darstellungen

Definition. Ein Operator O ist *invariant* gegen die Symmetrietransformationen der Gruppe \mathcal{G} , wenn

$$O' = ROR^{-1} = O \quad \forall R \in G.$$

Satz. Der Hamiltonoperator eines Systems ist invariant gegen die Symmetrietransformationen der Punktgruppe des Systems.

Beweis: Die allgemeine Form eines Mehrteilchen-Hamilton-Operators (ohne relativistische Korrekturen) ist

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|},$$

wobei \mathbf{R}_I und \mathbf{r}_i die Koordinaten der Kerne und Elektronen angeben. Die Summen mit Großbuchstaben laufen über alle Kerne, die mit Kleinbuchstaben über alle Elektronen. Z_I ist die Atomzahl des Kernes I . Die Summe der Laplace-Operatoren $\sum_i \nabla_i^2$ ist invariant gegen jegliche Koordinatensystemdrehungen und -spiegelungen. Die anderen Anteile hängen auch nur vom Abstand der Teilchen im System ab, sodass sie unverändert bleiben, wenn das System so auf sich selbst abgebildet wird, dass alle Teilchen mit der gleichen Transformation gedreht werden.

Definition. Die Gruppe jener Symmetrieoperationen R , mit denen der Hamiltonoperator \hat{H} vertauschbar ist, nennt man die *(Symmetrie)gruppe des Hamiltonoperators* \mathcal{G}_H .

Die Gruppe \mathcal{G}_H muss nicht nur Punktsymmetrien erhalten (Translation, Zeitumkehr, etc.), wir werden uns jedoch im weiteren nur auf die Punktsymmetrien beschränken.

Satz. Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators zu einem bestimmten Eigenwert bilden eine Basis für eine irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Hamilton-Operators.

Beweis: Sei ψ_i eine Eigenfunktion von \hat{H}

$$\hat{H}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i.$$

Wendet man auf beide Seiten eine Symmetrietransformation R aus \mathcal{G}_H an, so bekommt man

$$\begin{aligned} R(\hat{H}\psi_i) &= R(\varepsilon_i \psi_i) \\ R\hat{H}\psi_i &= \varepsilon_i R\psi_i \\ \hat{H}(R\psi_i) &= \varepsilon_i (R\psi_i), \end{aligned}$$

wobei die Vertauschbarkeit von R und \hat{H} ausgenutzt wurde. Es ist also auch $R\psi$ eine Eigenfunktion von \hat{H} . War ψ_i eine n -fach entartete Eigenfunktion ($n \geq 1$), muss die Eigenfunktion, die zum selben Eigenwert gehört, als eine Linearkombination der n entarteten (und orthonormierten) Eigenfunktionen ausgedrückt werden können:

$$R\psi_i = \sum_{j=1}^n \Gamma(R)_{ji} \psi_j.$$

Das ist aber gerade die Definition einer Darstellung, sodass die Eigenfunktionen Basis für Darstellungen von \mathcal{G}_H bilden müssen. Schreibt man den Hamiltonoperator auf der Basis der Eigenfunktionen auf, wird die entsprechende Matrix $\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$ diagonal. Wegen der Vertauschbarkeit von \hat{H} und $R \in \mathcal{G}_H$ sind auch die Matrizen für die Symmetrioperationen auf dieser Basis blockdiagonal, wobei die einzelnen Blöcke nicht mehr zerlegt werden können. Dementsprechend sind die Darstellungen, die die Eigenfunktionen ψ_i bilden, irreduzible Darstellungen.

Die einzelnen Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamiltonoperators können mit der irreduziblen Darstellung charakterisiert werden, für die die Eigenfunktion (oder Eigenfunktionen, wenn es sich um ein mehrfach entartetes Eigenwert handelt) eine Basis bilden. Die Dimension der Darstellung entspricht der Entartung des Eigenwertes.

Definition. Wenn ein Eigenwert entartet ist und die Eigenfunktionen eine Basis für mehrere irreduziblen Darstellungen bilden, spricht man von einer nicht symmetriebedingten **zufälligen Entartung**. Solche Entartungen lösen sich aber meistens auf, wenn man das System ein wenig mit Beibehaltung der Symmetrie verändert.

Der Grad der höchsten Entartung wird durch die höchstmögliche Dimension der irreduziblen Darstellungen für die Punktgruppe des Systems bestimmt. Dementsprechend können sich z.B. in Molekülen mit C_{2v} Symmetrie überhaupt keine symmetriebedingt entarteten Eigenzustände bilden.

8.2 Störungsrechnung

Es soll die Perturbation durch ein Störpotential \hat{V} auf ein ursprünglich ungestörtes System \hat{H}_0 untersucht werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (8.1)$$

Wir nehmen an, dass die Lösungen ψ_{0i} des ungestörten Systems schon bekannt sind:

$$\hat{H}_0 \psi_{0i} = \epsilon_{0i} \psi_{0i}.$$

Schreibt man Gleichung (8.1) in der Matrixform in der Basis der Eigenfunktionen des ungestörten Systems auf, so ergibt sich

$$H_{ij} = \langle \psi_{0i} | \hat{H} | \psi_{0j} \rangle = \langle \psi_{0i} | \hat{H}_0 | \psi_{0j} \rangle + \langle \psi_{0i} | \hat{V} | \psi_{0j} \rangle = \epsilon_{0i} \delta_{ij} + \langle \psi_{0i} | \hat{V} | \psi_{0j} \rangle,$$

wobei hier ausgenutzt wurde, dass die Eigenfunktionen des hermiteschen Operators \hat{H}_0 orthonormiert sind.

Aus den vorangehenden Kapiteln ist es bekannt, dass Integrale der Form

$$V_{ij} = \langle \psi_{0i} | \hat{V} | \psi_{0j} \rangle \quad (8.2)$$

nur dann von Null verschieden sein können, wenn das Direktprodukt der irreduziblen Darstellungen für ψ_{0i}^* , ψ_{0j} und \hat{V} die völlig symmetrische Darstellung enthält. (Siehe Abschnitt 7.2.) Wir wollen diesen Störungsterm für zwei verschiedene Fälle untersuchen.

8.2.1 Störung mit Beibehaltung der Symmetrie

Wenn die Symmetrie des Hamiltonoperators durch die Störung nicht verändert wird ($\mathcal{G}_{H_0} = \mathcal{G}_H$), so ist auch \hat{V} mit allen Symmetrietransformationen R der Gruppe \mathcal{G}_{H_0} vertauschbar. \hat{V} ist also ein invarianter Operator für die Gruppe \mathcal{G}_{H_0} , oder anders ausgedrückt, \hat{V} transformiert sich wie die völlig symmetrische Darstellung Γ_1 . Bildet man also das Direktprodukt der irreduziblen Darstellungen für den Störungsterm (8.2), bekommt man

$$\Gamma_{\psi_{0i}}^* \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_{\psi_{0j}} = \Gamma_{\psi_{0i}}^* \otimes \Gamma_{\psi_{0j}},$$

wobei $\Gamma_{\psi_{0i}}$ und $\Gamma_{\psi_{0j}}$ die irreduziblen Darstellungen bezeichnen, nach denen die Funktionen ψ_{0i} und ψ_{0j} transformiert werden. Die Störungsmatrixelemente V_{ij} werden dementsprechend nur dann ungleich Null sein, wenn $\Gamma_{\psi_{0i}}^* \otimes \Gamma_{\psi_{0j}}$ die völlig symmetrische Darstellung Γ_1 enthält.

Satz. *Das Direktprodukt der irreduziblen Darstellungen Γ_i und Γ_j der Gruppe \mathcal{G} enthält nur dann die völlig symmetrische Darstellung, wenn es sich um die selben irreduziblen Darstellungen handelt ($\Gamma_i = \Gamma_j$).*

Es werden also nur jene Elemente der Störmatrix ungleich Null sein, für die ψ_{0i} und ψ_{0j} sich wie die selbe irreduzible Darstellung transformieren. Diese Bedingung lässt sich sogar noch ein bisschen verschärfen. Wenn ψ_{0j} sich wie die Zeile m der irreduziblen Darstellung $\Gamma_{\psi_{0j}}$ transformiert, so tut dies auch die Funktion $\tilde{\psi}_{0j} = \hat{V}\psi_{0j}$, da \hat{V} sich als Γ_1 transformiert. Das Integral $\langle \psi_{0i} | \tilde{\psi}_{0j} \rangle$ ist aber laut Abschnitt 7.2 nur dann ungleich Null, wenn ψ_{0i} und $\tilde{\psi}_{0j}$ zur selben Zeile der selben irreduziblen Darstellung gehören. Es können also nur jene Matrixelemente von Null verschieden sein, bei denen ψ_{0i} und ψ_{0j} zur selben Zeile der selben irreduziblen Darstellung gehören.

Wechselwirkung der Niveaus

Es soll die Perturbation auf zwei Niveaus im ungestörten System untersucht werden. Wir nehmen an, dass beide Niveaus zur selben irreduziblen Darstellung gehören, sodass die Störmatrix zwischen ihnen ungleich Null sein kann. Der entsprechende Ausschnitt aus der Hamiltonmatrix ergibt sich aus den folgenden Integralen:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \psi_{01} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi_{01} \rangle = \varepsilon_{01} + \langle \psi_{01} | \hat{V} | \psi_{01} \rangle \\ H_{12} &= \langle \psi_{01} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi_{02} \rangle = \langle \psi_{01} | \hat{V} | \psi_{02} \rangle \\ H_{22} &= \langle \psi_{02} | \hat{H}_0 + \hat{V} | \psi_{02} \rangle = \varepsilon_{02} + \langle \psi_{02} | \hat{V} | \psi_{02} \rangle, \end{aligned}$$

wobei die Orthogonalität der Wellenfunktion ψ_{01} und ψ_{02} ausgenutzt wurde. Wenn man annimmt, dass die beiden Niveaus nur miteinander und mit keinen anderen Niveaus wechselwirken, dann schaut die Eigenwertgleichung für dieses Zweiniveausystem wie folgt aus:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix},$$

wobei c_1 und c_2 den Anteil von ψ_{01} und ψ_{02} im Eigenvektor angeben. Das Eigenwertproblem kann gelöst werden, wenn

$$\det \left[\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - \varepsilon \end{pmatrix} \right] = 0.$$

Daraus lässt sich der Wert für die beiden möglichen Eigenwerte berechnen:

$$\varepsilon_{\pm} = \frac{1}{2} (H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \quad (8.3)$$

Ist die Störung klein, sodass $|H_{12}| \ll |H_{11} - H_{22}|$, dann lässt sich die Wurzel in eine Taylorreihe entwickeln, sodass man für die Eigenwerte

$$\begin{aligned} \varepsilon_+ &= H_{11} + \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}} \\ \varepsilon_- &= H_{22} - \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}} \end{aligned}$$

erhält. Zeichnet man die Niveaus in Abhängigkeit der durch die Störung entstandene Kopplung H_{12} auf, so sieht man, dass diese sich voneinander entfernen. Auf diesem Ergebnis basierend kann folgendes ausgesagt werden:

Satz. *Eigenwerte, deren Eigenfunktionen zur selben Zeile der selben irreduziblen Darstellung gehören, stoßen sich ab, wenn eine Wechselwirkung zwischen ihnen existiert. Solche Eigenwerte kreuzen sich also nicht.*

Was passiert aber, wenn die Perturbation gerade so wirkt, dass sie das ursprünglich tiefere Niveau anhebt und das höhere absenkt? Setzt man $H_{22} = \kappa H_{11}$ und sucht man in (8.3) nach dem Minimum der Aufspaltung (Minimum der Wurzel) in Abhängigkeit von κ , so sieht man, dass diese bei $H_{11} = H_{22}$ ($\kappa = 1$) erreicht wird. Der kleinste Abstand der beiden Niveaus entsteht also bei einer Perturbation, die H_{11} in H_{22} überführt. Setzt man entsprechend $H_{11} = H_{22}$ in (8.3)

$$\varepsilon_{\pm} = H_{11} \pm |H_{12}|, \quad (8.4)$$

sieht man, dass der Abstand der Niveaus in diesem Fall $2|H_{12}|$ beträgt.

Die Wellenfunktionen können mit Hilfe des Ansatzes

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha^2}} (\psi_{02} + \alpha \psi_{01}) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha^2}} (\psi_{01} - \alpha \psi_{02}) \end{aligned}$$

berechnet werden, wobei ψ_+ und ψ_- die Wellenfunktionen für das höher bzw. tiefer liegendes Eigenwert angeben. (Im ungestörtem Fall ist $\alpha = 0$, und $\psi_+ = \psi_{02}$, $\psi_- = \psi_{01}$.) Schreibt man nun ε_+ mit Hilfe von ψ_+ auf, so bekommt man

$$\varepsilon_+ = \langle \psi_+ | \hat{H} | \psi_+ \rangle = \frac{1}{1 + \alpha^2} \langle \psi_1 + \alpha \psi_2 | \hat{H} | \psi_1 + \alpha \psi_2 \rangle = \frac{1}{1 + \alpha^2} (H_{11} + 2\alpha H_{12} + H_{22}).$$

Setzt man nun entsprechend der Perturbation $H_{11} = H_{22}$, so stimmt dieser Ausdruck bei $\alpha = 1$ mit (8.4) überein. Schaltet man also eine Perturbation ein, die die Niveaus zueinander zu schieben versucht, mischt sich die Wellenfunktion des höheren Niveaus in die Wellenfunktion des tieferen Niveaus, und umgekehrt. Die maximale Mischung $\alpha = 1$ wird gerade beim minimalen Niveauabstand erreicht, dann sind die Wellenfunktionen des

gestörten Systems

$$\begin{aligned}\psi_+(\alpha = 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{02} + \psi_{01}) \\ \psi_-(\alpha = 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{01} - \psi_{02}).\end{aligned}$$

Wird die Perturbation weiter verstärkt, nimmt α zu, und die Wellenfunktion des unteren Niveaus wird mehr und mehr von der Wellenfunktion des ursprünglich höheren Niveaus dominiert und umgekehrt.

Es soll noch einmal betont werden, dass nur solche Niveaus sich abstoßen, die *zur selben Zeile der selben irreduziblen Darstellung* gehören. Niveaus, die sich wie unterschiedliche irreduzible Darstellungen transformieren oder zur unterschiedlichen Zeile der selben irreduziblen Darstellung gehören, wechselwirken nicht miteinander. Dementsprechend kann es in solchen Fällen durchaus vorkommen, dass sich diese Niveaus bei entsprechender Perturbation kreuzen.

8.2.2 Störung mit Reduzierung der Symmetrie

Hat das gestörte System eine niedrigere Symmetrie als das ungestörte ($\mathcal{G}_H \subset \mathcal{G}_{H_0}$), so könnten je nach Symmetrierniedrigung die mehrdimensionalen irreduziblen Darstellungen, nach denen sich die entarteten Niveaus (falls vorhanden) im ungestörten System transformierten, in der niedrigeren Symmetrie reduzibel sein. Da die Eigenfunktionen sich immer als die irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G}_H transformieren müssen, werden diese Niveaus im gestörten System aufgespaltet. Die neu entstehenden Niveaus werden sich nach jenen irreduziblen Darstellungen transformieren, deren Direktsumme die zum ursprünglichen Niveau gehörende in der niedrigeren Symmetrie reduzible Darstellung ausmacht. Abgesehen von dieser Aufspaltung verhalten sich die Niveaus genauso wie im vorigen Abschnitt beschrieben: Niveaus, die zur selben irreduziblen Darstellung gehören, kreuzen sich nicht, egal wie groß die Störung ist.

8.3 Linearkombination von Atomorbitalen

Bei der LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) Methode werden Moleküle und Festkörper mit Hilfe von Atomorbitalen als Basisfunktionen berechnet, die an den Atomen im Molekül zentriert sind:

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{i\alpha}\phi_{\alpha}(\mathbf{r}).$$

Die Summe über α läuft über die Orbitale im Basissatz. Kennt man die Atomorbitale, so reduziert sich das Problem auf die Ermittlung der Koeffizienten der einzelnen Orbitale in den Molekülorbitalen. Analog zum vorherigen Abschnitt bildet man die Hamiltonmatrix und löst das Eigenwertproblem durch Diagonalisierung. Es muss jedoch beachtet werden, dass die an verschiedenen Atomen zentrierte Orbitale aufeinander nicht orthogonal sind, sodass das verallgemeinerte Eigenwertproblem gelöst werden muss:

$$\sum_{\beta} H_{\alpha\beta}c_{i\beta} = \varepsilon_i \sum_{\gamma} S_{\alpha\gamma}c_{i\gamma},$$

wobei

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta} &= \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\beta \rangle \\ S_{\alpha\gamma} &= \langle \phi_\alpha | \phi_\gamma \rangle. \end{aligned}$$

Sowohl H als auch S sind mit allen Symmetrietransformationen der Gruppe des Hamiltonians vertauschbar:

$$HR = RH \quad SR = RS \quad \forall R \in \mathcal{G}_H.$$

Analog, wie im Abschnitt 6.2 für die dynamische Matrix, macht hier eine Basis, die die Symmetrietransformationsmatrizen blockdiagonal macht, auch H und S blockdiagonal, sodass die rechenaufwendige Diagonalisierung blockweise ausgeführt werden kann. Um diese Basis zu finden, muss man die Darstellung für \mathcal{G}_H , die sich auf der Basis der Atomorbitale ergibt, reduzieren, und mit den Projektionsoperatoren die Basis für die irreduziblen Darstellungen herausprojizieren.

Beispiel: H_2O -Molekül mit minimaler Basis: Die Basis soll von jenen Atomorbitalen gebildet werden, die im neutralen Atom mit Valenzelektronen besetzt sind: $1s$ Orbitale an den zwei Wasserstoffatomen (s_1, s_2), $2s$ Orbital und die drei $2p$ Orbitale am Sauerstoffatom (s_O, x_O, y_O, z_O). Untersucht man nun, wie die Symmetrioperationen der C_{2v} Gruppe diese Orbitale ineinander transformieren, so ergibt sich eine Darstellung

$$R \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_O \\ x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix} = (s_1, s_2, s_O, x_O, y_O, z_O) \Gamma(R)$$

mit folgenden darstellenden Matrizen:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \Gamma(C_2) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \Gamma(\sigma_{xz}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \Gamma(\sigma_{yz}) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Die Charaktere dieser Darstellung sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ	6	0	4	2

Tabelle 8.1: Charaktere für die Gruppe C_{2v} mit einer minimalen LCAO-Basis eines H_2O -Moleküls.

Die Darstellung lässt sich mit Hilfe von (4.4) auf die irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 2B_2$$

reduzieren. Projiziert man die Basisfunktionen mit dem Projektionsoperator (6.8) heraus, so bekommt man folgende unabhängige Basisfunktionen:

$$P^{A_1} s_1 \propto s_1 + s_2$$

$$P^{A_1} s_O \propto s_O$$

$$P^{A_1} z_O \propto z_O$$

$$P^{B_1} x_O \propto x_O$$

$$P^{B_2} s_1 \propto s_1 - s_2$$

$$P^{B_2} y_O \propto y_O$$

Schreibt man die Matrizen H und S in dieser Basis auf, werden sie blockdiagonal. Es entsteht ein 3×3 Block für die drei A_1 Darstellungen, ein 1×1 Block für die B_1 Darstellung und ein 2×2 Block für die zwei B_2 Darstellungen. Diese Blöcke können nun einzeln diagonalisiert werden. Für den A_1 Block müsste man zum Beispiel die Eigenwertgleichung

$$H^{A_1} \begin{pmatrix} c_{s_1+s_2} \\ c_{s_O} \\ c_{z_O} \end{pmatrix} = \epsilon^{A_1} S^{A_1} \begin{pmatrix} c_{s_1+s_2} \\ c_{s_O} \\ c_{z_O} \end{pmatrix}$$

lösen, wobei ϵ^{A_1} die drei Eigenwerte angibt, die sich aus dieser Eigenwertgleichung für die Molekülorbitale ergeben, die sich als die irreduzible Darstellung A_1 transformieren. Die Koeffizienten $c_{s_1+s_2}$, c_{s_O} , c_{z_O} geben die Anteile der entsprechenden Basisfunktionen in den Molekülorbitalen an, und die Matrizen H^{A_1} und S^{A_1} enthalten die folgenden Integrale:

$$H^{A_1} = \begin{pmatrix} \langle s_1 + s_2 | \hat{H} | s_1 + s_2 \rangle & \langle s_1 + s_2 | \hat{H} | s_O \rangle & \langle s_1 + s_2 | \hat{H} | s_O \rangle \\ \langle s_O | \hat{H} | s_1 + s_2 \rangle & \langle s_O | \hat{H} | s_O \rangle & \langle s_O | \hat{H} | s_O \rangle \\ \langle s_O | \hat{H} | s_1 + s_2 \rangle & \langle s_O | \hat{H} | s_O \rangle & \langle s_O | \hat{H} | s_O \rangle \end{pmatrix}$$

$$S^{A_1} = \begin{pmatrix} \langle s_1 + s_2 | s_1 + s_2 \rangle & \langle s_1 + s_2 | s_O \rangle & \langle s_1 + s_2 | s_O \rangle \\ \langle s_O | s_1 + s_2 \rangle & \langle s_O | s_O \rangle & \langle s_O | s_O \rangle \\ \langle s_O | s_1 + s_2 \rangle & \langle s_O | s_O \rangle & \langle s_O | s_O \rangle \end{pmatrix}$$

Für die irreduziblen Darstellungen B_1 und B_2 muss man analog vorgehen. Molekülorbitale mit einer bestimmten irreduziblen Darstellung werden immer aus der Linearkombination von (symmetrieadaptierten) Basisfunktionen der selben Darstellung erzeugt.

Da die Matrixdiagonalisierung als N^3 skaliert, wobei N die Anzahl der Zeilen bzw. Spalten bezeichnet, bringt

eine derartige Zerlegung bei großen Systemen beachtliche Geschwindigkeitsvorteile.

Kapitel 9

Darstellungen von $O(3)^+$ und $O(3)$

9.1 Darstellungen von $O(3)^+$

Satz. Die orthogonalen 3×3 -Matrizen, deren Determinante 1 ist, bilden mit der Matrixmultiplikation als Operation eine Gruppe (die sogenannte $O(3)^+$ -Gruppe).¹

Diese Gruppe enthält alle Drehungen des dreidimensionalen Raumes, die eine Kugel auf sich abbilden. Da die Determinante der Matrizen +1 sein muss, sind nur solche Transformationen in der Gruppe $O(3)^+$ enthalten, die die Drehung der Koordinatenachsen nicht verändern (rechtsdrehend bleibt rechtsdrehend). Es sind also nur reine Drehungen, aber keine Inversion, Spiegelungen oder Drehspiegelungen enthalten.

Satz. Der Laplace-Operator ist mit jeder Symmetrieoperation der Gruppe $O(3)^+$ vertauschbar:

$$\nabla^2 R = R \nabla^2 \quad \forall R \in O(3)^+ \quad \left(\nabla^2 = \frac{\partial^2}{x^2} + \frac{\partial^2}{y^2} + \frac{\partial^2}{z^2} \right).$$

Da die Operatoren der Gruppe $O(3)^+$ mit dem Laplace-Operator vertauschbar sind, haben sie mit diesem Operator ein gemeinsames System von Eigenvektoren. Die Lösungen des Eigenwertproblems von ∇^2 sind aber bekannt:

$$\nabla^2 \psi = E \psi \quad \implies \quad \psi = Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sin^{l|m|} \vartheta P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi},$$

wobei Y_l^m die sogenannten Kugelfunktionen sind. P_l^m bezeichnet die assoziierten Legendre-Polynome. Die Variablen ϑ und φ geben die Polarwinkelkoordinaten an. Es wurde angenommen, dass das System kugelsymmetrisch ist. Der Index l kann Null oder ganzzahlige positive Werte annehmen ($l = 0, 1, 2, \dots$), während m bei einem bestimmten l ganzzahlige Werte zwischen $-l$ und l annehmen kann ($m = -l, \dots, l$).

Die Eigenwerte des Laplace-Operators mit einem bestimmten l sind $2l + 1$ -fach entartet:

$$\nabla^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) = E_l Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad m = -l, \dots, l$$

Wegen des gemeinsamen Eigenvektorsystems bilden die Eigenfunktionen von ∇^2 (Y_l^m) auch eine Basis für die Darstellungen von $O(3)^+$. Wirkt man zum Beispiel mit $R \in O(3)^+$ auf eine Eigenfunktion von ∇^2 mit einem bestimmten l , erhält man wegen der Vertauschbarkeit eine Eigenfunktion mit dem selben Eigenwert E_l , die dann aber entweder eine von den Kugelfunktionen sein muss, die zum selben Energieeigenwert E_l gehören,

¹Diese Gruppe wird oft auch als $SO(3)$ genannt.

oder eine Linearkombination von denen:

$$RY_l^m(\vartheta, \varphi) = \sum_{m'=-l}^l D^l(R)_{m'm} Y_l^{m'}(\vartheta, \varphi) \quad R \in \mathcal{G}, \quad (9.1)$$

wobei $D^l(R)_{m'm}$ die Koeffizienten der Linearkombination für ein bestimmtes Element R und für einen bestimmten Wert von l angeben. Laut Definition bedeutet dies aber gerade, dass die Kugelfunktionen Basis für verschiedene Darstellungen von $O(3)^+$ bilden. Diese Aussage lässt sich noch mit Hilfe des folgenden Satzes verfeinern:

Satz. Die Kugelfunktionen Y_l^m bilden Basis für alle **irreduziblen** Darstellungen der Gruppe $O(3)^+$.

Die verschiedene l Werte in (9.1) indizieren die möglichen irreduziblen Darstellungen von $O(3)^+$. Die Dimension der Darstellungen ist jeweils $2l + 1$, sodass die Gruppe $O(3)^+$ nur Darstellungen mit ungerader Dimension hat.

Es sollen nun die Charaktere dieser Darstellungen bestimmt werden. Eine Drehung $R_{\mathbf{w}}(\gamma)$ um eine beliebige Achse \mathbf{w} mit dem Winkel γ kann auch als Nacheinanderfolge dreier Drehungen

$$R_{\mathbf{w}}(\gamma) = A^{-1}R_z(\gamma)A$$

ausgeführt werden, wobei A eine Drehung angibt, die die Achse \mathbf{w} in die z -Achse dreht, und $R_z(\gamma)$ die Drehung um die z -Achse bezeichnet. Sowohl A als auch A^{-1} sind Elemente der Gruppe $O(3)^+$. Die Charaktere lassen sich dann als

$$\chi^l(R_{\mathbf{w}}(\gamma)) = \chi^l(A^{-1}R_z(\gamma)A) = \chi^l(R_z(\gamma))$$

aufschreiben, wobei ausgenutzt wurde, dass $R_z(\gamma)$ und $R_{\mathbf{w}}(\gamma)$ zueinander konjugiert sind, und dass die Charaktere zueinander konjugierter Elemente gleich sind.

Aus der Definition der Kugelfunktionen (9.1) ist es ersichtlich, dass

$$R_z(\gamma)Y_l^m(\vartheta, \varphi) = Y_l^m(\vartheta, \varphi - \gamma) = Y_l^m(\vartheta, \varphi)e^{im\gamma},$$

sodass die darstellende Matrix für die irreduzible Darstellung mit dem Index l eine Diagonalmatrix sein muss, wobei in der Diagonale die Faktoren $e^{im\gamma}$ stehen ($m = -l, \dots, l$):

$$D_{m'm}^l = \begin{pmatrix} e^{-i(-l)\gamma} & & & \\ & e^{-i(-l+1)\gamma} & & \\ & & \ddots & \\ & & & e^{-il\gamma} \end{pmatrix}$$

Berechnet man die Spur der Matrix, so bekommt man für den Charakter der Drehung um γ :

$$\chi^l(\gamma) = \sum_{m=-l}^l e^{-im\gamma} = \frac{\sin[(l + \frac{1}{2})\gamma]}{\sin(\frac{1}{2}\gamma)}. \quad (9.2)$$

Da alle Drehungen mit dem selben Winkel sich in der selben konjugierten Klasse befinden, gibt es per Winkel eine konjugierte Klasse. Da aber der Drehwinkel ein kontinuierlicher Parameter zwischen 0 und π ist,² ist die Charaktertafel auch „kontinuierlich“ (siehe Tabelle 9.1).

²Lässt man alle mögliche Richtungen im Raum als Drehachsen zu, muss der Drehwinkel auf $0 \leq \gamma < \pi$ eingeschränkt werden,

$O(3)^+$		E	\dots	$R(\gamma)$	\dots	$R(\gamma')$	\dots
D^0	S	1	\dots	$\chi^0(\gamma)$	\dots	$\chi^0(\gamma')$	\dots
D^1	P	3	\dots	$\chi^1(\gamma)$	\dots	$\chi^1(\gamma')$	\dots
D^2	D	5	\dots	$\chi^2(\gamma)$	\dots	$\chi^2(\gamma')$	\dots
D^3	F	7	\dots	$\chi^3(\gamma)$	\dots	$\chi^3(\gamma')$	\dots
D^4	G	9	\dots	$\chi^4(\gamma)$	\dots	$\chi^4(\gamma')$	\dots
\vdots	\vdots	\vdots		\vdots		\vdots	

Tabelle 9.1: Charaktertafel der Gruppe $O(3)^+$. Es gibt für jeden Drehwinkel zwischen 0 und π eine konjugierte Klasse. Der Charakter für den Drehwinkel γ in Darstellung D^l kann mit Formel (9.2) berechnet werden. In der zweiten Spalte stehen die alternativen (spektroskopischen) Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen.

9.2 Darstellungen der Gruppe $O(3)$

Die Darstellungen der Gruppe $O(3)$ lassen sich sehr leicht erzeugen, wenn man bedenkt, dass $O(3)$ ein Direktprodukt der Gruppe $O(3)^+$ und der Gruppe S_2 ist:

$$O(3) = O(3)^+ \otimes S_2 = \{RR' | R \in O(3)^+; R' \in \{E, i\}\}.$$

Beim Direktprodukt zweier Gruppen müssen auch die Charaktertafel direktmultipliziert werden. Die Charaktertafel für die Gruppe S_2 ist in Tabelle 9.2 zu sehen. Aus dem Direktprodukt der beiden Charaktertafel entsteht die Charaktertafel für die Gruppe $O(3)$, die in Tabelle 9.3 angegeben ist.

S_2	E	i
A_g	1	1
A_u	1	-1

Tabelle 9.2: Charaktertafel der Gruppe S_2

$O(3)$		E	\dots	$R(\gamma)$	\dots	$R(\gamma')$	\dots	i	\dots	$iR(\gamma)$	\dots	$iR(\gamma')$	\dots
$D^0_{g_s}$	S_g	1	\dots	$\chi^0(\gamma)$	\dots	$\chi^0(\gamma')$	\dots	1	\dots	$\chi^0(\gamma)$	\dots	$\chi^0(\gamma')$	\dots
$D^1_{g_s}$	P_g	3	\dots	$\chi^1(\gamma)$	\dots	$\chi^1(\gamma')$	\dots	3	\dots	$\chi^1(\gamma)$	\dots	$\chi^1(\gamma')$	\dots
$D^2_{g_s}$	D_g	5	\dots	$\chi^2(\gamma)$	\dots	$\chi^2(\gamma')$	\dots	5	\dots	$\chi^2(\gamma)$	\dots	$\chi^2(\gamma')$	\dots
$D^3_{g_s}$	F_g	7	\dots	$\chi^3(\gamma)$	\dots	$\chi^3(\gamma')$	\dots	7	\dots	$\chi^3(\gamma)$	\dots	$\chi^3(\gamma')$	\dots
$D^4_{g_s}$	G_g	9	\dots	$\chi^4(\gamma)$	\dots	$\chi^4(\gamma')$	\dots	9	\dots	$\chi^4(\gamma)$	\dots	$\chi^4(\gamma')$	\dots
\vdots	\vdots	\vdots		\vdots		\vdots		\vdots		\vdots		\vdots	
$D^0_{u_s}$	S_u	1	\dots	$\chi^0(\gamma)$	\dots	$\chi^0(\gamma')$	\dots	-1	\dots	$-\chi^0(\gamma)$	\dots	$-\chi^0(\gamma')$	\dots
$D^1_{u_s}$	P_u	3	\dots	$\chi^1(\gamma)$	\dots	$\chi^1(\gamma')$	\dots	-3	\dots	$-\chi^1(\gamma)$	\dots	$-\chi^1(\gamma')$	\dots
$D^2_{u_s}$	D_u	5	\dots	$\chi^2(\gamma)$	\dots	$\chi^2(\gamma')$	\dots	-5	\dots	$-\chi^2(\gamma)$	\dots	$-\chi^2(\gamma')$	\dots
$D^3_{u_s}$	F_u	7	\dots	$\chi^3(\gamma)$	\dots	$\chi^3(\gamma')$	\dots	-7	\dots	$-\chi^3(\gamma)$	\dots	$-\chi^3(\gamma')$	\dots
$D^4_{u_s}$	G_u	9	\dots	$\chi^4(\gamma)$	\dots	$\chi^4(\gamma')$	\dots	-9	\dots	$-\chi^4(\gamma)$	\dots	$-\chi^4(\gamma')$	\dots
\vdots	\vdots	\vdots		\vdots		\vdots		\vdots		\vdots		\vdots	

Tabelle 9.3: Charaktertafel der Gruppe $O(3)$.

Es gibt zwei Gruppen von Darstellungen für $O(3)$. In der ersten Gruppe sind die Charaktere für die Elemente, um jede Drehung nur einmal zu zählen. Das Ergebnis einer Drehung mit dem Winkel $\pi + \delta$ um die Achse \mathbf{w} ist nämlich gleich dem Ergebnis einer Drehung mit $\pi - \delta$ um die Achse $-\mathbf{w}$.

die eine Inversion beinhalten, gleich den Charakteren der Elemente ohne Inversion. Diese Darstellungen nennt man **gerade Darstellungen** und bezeichnet mit einem „g“ im Index. Die Darstellungen, bei denen die Charaktere der Elemente mit Inversion ein negatives Vorzeichen bekommen, nennt man **ungerade Darstellungen**. Diese werden meistens mit einem Index „u“ versehen.

Kapitel 10

Doppelgruppen

10.1 Die $SU(2)$ -Gruppe

Wie im vorigen Kapitel besprochen, sind die Kugelfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der $O(3)^+$ -Gruppe. Sie sind auch gleichzeitig Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z :

$$\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1)Y_l^m \quad \text{bzw.} \quad \hat{L}_z Y_l^m = mY_l^m,$$

wobei $l = 0, 1, \dots$, $m = -l, \dots, l$, sodass der Drehimpuls und dessen z -Komponente nur ganzzahlige Werte annehmen kann.

In der Quantenphysik kommen jedoch auch halbzahlige Drehimpulse vor. Bekanntes Beispiel ist der Spin eines Elektrons, der einen halbzahligen Drehimpuls verursacht. Es lässt sich zeigen, dass die Systeme mit halbzahligem Drehimpuls mit den irreduziblen Darstellung der Gruppe $SU(2)$ verknüpft sind. Diese Gruppe besteht aus 2×2 unitären Matrizen, deren Determinante gleich eins ist.

Solche Systeme können ungewöhnliche Eigenschaften gegen die räumlichen Symmetrietransformationen aufweisen. Aus der Quantenmechanik sollte es bekannt sein, dass zum Beispiel die Richtung des Elektronspins umgekehrt wird, wenn man eine 2π -Drehung um eine beliebige Achse ausführt.

Es wird hier auf eine mathematisch detaillierte Herleitung der irreduziblen Darstellungen der $SU(2)$ -Gruppe verzichtet. Um jedoch den entsprechenden Satz über die Charaktere dieser Darstellungen zu motivieren, soll das Verhalten der Charaktere der Darstellungen von $O(3)$ aus (9.2) gegen eine 2π -Drehung untersucht werden. Dabei sollten auch halbzahlige l -Werte erlaubt sein, obwohl diese zu keinen irreduziblen Darstellungen von $O(3)$ gehören:

$$\chi^l(\alpha + 2\pi) = \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) (\alpha + 2\pi) \right]}{\sin \left(\frac{\alpha + 2\pi}{2} \right)} = (-1)^{2l} \chi^l(\alpha).$$

Nimmt man also die Charaktere mit ganzzahligem l (Charaktere der irreduziblen Darstellungen von $O(3)$), so ändert sich der Charakter mit der 2π -Drehung nicht. Für halbzahlige l Werte wechselt er jedoch das Vorzeichen. Führt man eine Drehung um 4π aus

$$\chi^l(\alpha + 4\pi) = \chi^l(\alpha),$$

so bleibt der Charakter auch für halbzahlige l -Werte unverändert.

Satz. Die Charaktere der Drehungen an Systemen mit ganzzahligem ($l = n$) und halbzahligem ($l = n + \frac{1}{2}$) Drehimpuls lassen sich als

$$\chi^l(\alpha) = \frac{\sin \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \alpha \right]}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

berechnen.

10.2 Doppelgruppen

Will man nun die Symmetrieeigenschaften von Systemen mit halbzahligem Drehimpuls untersuchen, muss man die ursprünglichen Punktgruppen erweitern, da $C(2\pi)$ keine Identität mehr ist. Dazu führt man das neue Element

$$R = C(2\pi)$$

ein. Die Identität E entspricht der Drehung $C(4\pi)$. Die Punktgruppen werden dann erweitert, indem man jedes Element sowohl mit der Identität, als auch mit der neuen Drehoperation R multipliziert. Diese erweiterten Punktgruppen sind die sog. **Doppelgruppen**.

Beispiel: Die Doppelgruppe C_{3v}^* , die durch die Erweiterung von C_{3v} entsteht, enthält die Elemente

$$C_{3v}^* = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}, R, C_3R, C_3^2R, \sigma_{v1}R\sigma_{v2}R, \sigma_{v3}R\}.$$

Die konjugierten Klassen werden mit der selben Methode gebildet, wie bei den normalen Punktgruppen. Es muss allerdings beachtet werden, dass die 2π -Drehung nicht E sondern R gleicht. So ist zum Beispiel

$$C_3^2C_3^2 = C_3C_3C_3^2 = C_3C_3^3 = C_3R.$$

Ähnlich ist C_3^{-1} nicht C_3^2 , sondern C_3^2R .

Die konjugierten Klassen der C_{3v}^* Gruppe sind demnach die folgenden:

$$\{E\}, \{R\}, \{C_3, RC_3^2\}, \{C_3^2, RC_3\}, \{\sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}\}, \{\sigma_{v1}R, \sigma_{v2}R, \sigma_{v3}R\}.$$

Mit der Zunahme der konjugierten Klassen nimmt auch die Anzahl der irreduziblen Darstellungen zu. Die Darstellungen der normalen Punktgruppen bleiben erhalten. Da die Basisfunktionen dieser Darstellungen invariant gegen $C(2\pi)$ sind, gehört in diesen Darstellungen zu einem beliebigen Element A und zum Produkt AR der selbe Charakter. In den neuen Darstellungen haben die Charaktere für A und AR entgegengesetztes Vorzeichen. Die Transformationseigenschaften eines Elektrons wird durch irreduzible Darstellung mit dem Index $\frac{1}{2}$ beschrieben.

Als Beispiel sind die irreduziblen Darstellungen der C_{3v}^* -Gruppe in Tabelle 10.1 gegeben:

Gibt es zwei Darstellungen, die zueinander komplex konjugiert sind, werden sie oft unter einem Namen (als eine Darstellung mit der doppelten Dimension) zusammengefasst. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass eine Wellenfunktion selbst keine makroskopisch messbare Größe ist, nur ihr Betragsquadrat. Bei einer makroskopischen Messung kann man also nicht feststellen, ob eine Wellenfunktion ψ durch eine entsprechende Symmetrieeoperation in $i\psi$ oder in $-i\psi$ übergeht. Man findet also physikalisch eine zweifache Entartung, obwohl die entsprechenden Darstellungen im mathematischen Sinne unterschiedlich sind.

C_{3v}^*	E	R	C_3 C_3^2R	C_3^2 C_3R	$3\sigma_v$	$3\sigma_vR$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
E	2	2	-1	-1	0	0
$E_{1/2}$	2	-2	1	-1	0	0
$E_{3/2}$	1	-1	-1	1	i	$-i$
$E_{3/2}$	1	-1	-1	1	$-i$	i

Tabelle 10.1: Darstellungen der Doppelgruppe C_{3v}^* . Die letzten zwei eindimensionalen Darstellungen werden unter dem Namen $E_{3/2}$ zusammengefasst.

Kapitel 11

Multipletts der Mehrelektronenspektren

Der Hamiltonoperator für ein Atom mit mehreren Elektronen kann, sofern man von den relativistischen Effekten nur die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt, als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_C + \hat{H}_{SO} = \left[\sum_{j=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}_j|} \right) \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] + \left[\sum_{j=1}^N \zeta(|\mathbf{r}_j|) \hat{\mathbf{l}}_j \hat{\mathbf{s}}_j \right] \quad (11.1)$$

aufgeschrieben werden. \hat{H}_0 ist der Hamilton-Operator für nicht wechselwirkende Elektronen, \hat{H}_C beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung und \hat{H}_{SO} gibt die Spin-Bahn-Kopplung an. Die Anzahl der Elektronen im System ist N . $\hat{\mathbf{l}}_i$ und $\hat{\mathbf{s}}_i$ sind die Bahn- und Spindrehimpulsoperatoren der einzelnen Elektronen, und ζ ist eine radialsymmetrische Funktion. Gesucht wird die von den Raum- und Spinkoordinaten der Elektronen abhängige Mehrteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N)$, die die Eigenwertgleichung

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N)$$

erfüllt.

11.1 Unabhängige Elektronen

Lässt man die Coulomb- und die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen außer acht, muss die Schrödinger-Gleichung für ein System unabhängiger Elektronen gelöst werden:

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) = \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N),$$

wobei

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|}$$

der Hamiltonoperator für ein Elektron in einem kugelsymmetrischen Coulombfeld ist. Da der Hamiltonoperator des Systems \hat{H}_0 die Summe der Einteilchenoperatoren ist, und keine Kopplung zwischen den Teilchen besteht, kann die Mehrteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N)$ als Produkt der Eigenfunktionen der Einteilchenoperatoren aufgeschrieben werden:

$$\Psi_{v_1 \dots v_N}(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{v_i}(\mathbf{r}_i), \quad \text{wobei} \quad \hat{h}_i \psi_{v_i}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_{v_i}(\mathbf{r}_i). \quad (11.2)$$

Die Haupt-, Neben-, magnetische und Spinquantenzahlen der einzelnen Elektronen werden im Index ν erfasst:

$$\nu = (n, l, m, m_s).$$

Die Einteilchenwellenfunktionen können als Produkt einer raumkoordinatenabhängigen Funktion $\varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ und einer spinabhängigen Funktion $\chi_{m_s}(\mathbf{s})$ aufgeschrieben werden:

$$\Psi_{\nu_i}(\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i) = \varphi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i) \chi_{m_{s_i}}(\mathbf{s}_i), \quad (11.3)$$

wobei die raumabhängige Funktion das Produkt einer radialsymmetrischen Funktion und einer Kugelfunktion ist:

$$\varphi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i) = R_{n_i l_i}(|\mathbf{r}_i|) Y_{l_i}^{m_i}(\vartheta_i, \varphi_i).$$

Die Mehrteilchenwellenfunktion $\Psi_{\nu_1 \dots \nu_N}$ kann durch die Quantenzahlen der einzelnen Elektronen charakterisiert werden. Wegen des Pauli-Prinzips müssen die Wellenfunktionen von Mehrelektronensystemen gegen Vertauschung zweier Elektronen antisymmetrisch sein, sodass man statt (11.2) ein antisymmetrisiertes Produkt in Form einer Slater-Determinante nehmen muss:

$$\Psi_{\nu_1 \dots \nu_N}(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1) & \dots & \Psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) & \dots & \Psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N \mathbf{s}_N) \end{vmatrix}.$$

Der Kommutator des Einteilchenhamiltonoperators mit dem Bahndrehimpuls ist Null

$$[\hat{h}_i, \hat{\mathbf{l}}_i] = 0,$$

deshalb sind die Wellenfunktionen Ψ_{ν_i} Eigenfunktionen des Bahndrehimpulsoperators:

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 \Psi_{n_i l_i m_i m_{s_i}} &= l_i(l_i + 1) \Psi_{n_i l_i m_i m_{s_i}} \\ \hat{l}_z \Psi_{n_i l_i m_i m_{s_i}} &= m_i \Psi_{n_i l_i m_i m_{s_i}} \end{aligned}$$

Dasselbe gilt auch für den Spin

$$[\hat{h}_i, \hat{\mathbf{s}}_i] = 0,$$

sodass

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 \Psi_{n_i l_i m_i m_{s_i}} &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \Psi_{n_i l_i m_i m_{s_i}} \\ \hat{s}_z \Psi_{n_i l_i m_i m_{s_i}} &= m_{s_i} \Psi_{n_i l_i m_i m_{s_i}} \end{aligned}$$

Da das System aus unabhängigen Elektronen besteht, ist auch der Mehrteilchen-Hamilton-Operator mit den

Operatoren für die Bahn- und Spindrehimpulse der einzelnen Elektronen vertauschbar

$$[\hat{H}_0, \hat{\mathbf{l}}_i] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{H}_0, \hat{\mathbf{s}}_i] = 0.$$

Dementsprechend befindet sich in dieser Näherung jedes Elektron des Mehrteilchensystems in Bahndrehimpuls- und Spineigenzustand.

11.2 Elektronen mit Coulomb-Wechselwirkung

Betrachtet man die bislang vernachlässigte coulombsche Wechselwirkung zwischen den Elektronen, so muss die Mehrteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N)$ die Eigenfunktion des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_C$$

sein, wobei die \hat{H}_0 und \hat{H}_C in Gleichung (11.1) definiert sind. Die Operatoren der elektrostatischen Wechselwirkung und des Bahndrehimpulses der einzelnen Teilchen sind nicht miteinander vertauschbar

$$\left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \hat{\mathbf{l}}_j \right] \neq 0,$$

dementsprechend sind die einzelnen Teilchen dieses Systemes nicht mehr in Drehimpulseigenzustand

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_C, \hat{\mathbf{l}}_i] \neq 0.$$

Der Gesamtbahndrehimpuls des Systems

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{l}}_j$$

ist hingegen mit dem Hamiltonoperator vertauschbar

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_C, \hat{\mathbf{L}}] = 0.$$

Es müssen also die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators auch Drehimpulseigenfunktionen sein, sodass jeder Zustand, der auftreten kann, einen scharf bestimmten Gesamtmdrehimpuls (mit Längenquadrat $L(L+1)$ und z-Komponente M) besitzen muss:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N) &= L(L+1) \Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N) \\ \hat{L}_z \Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N) &= M \Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N). \end{aligned}$$

Es ist auch der Gesamtspinnoperator

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{s}}_j$$

mit dem Hamiltonoperator vertauschbar

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_C, \hat{\mathbf{S}}] = 0,$$

sodass die Mehrteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N)$ auch eine Eigenfunktion des Gesamtspinnoperators sein muss, und dementsprechend dieses System in jedem Zustand einen scharf definierten Gesamtspin besitzen

muss

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N) &= S(S+1)\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N) \\ \hat{S}_z\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N) &= M\Psi(\mathbf{r}_1\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N\mathbf{s}_N).\end{aligned}$$

Wegen der Hermitizität der Hamiltonoperatoren kann man jede Eigenfunktion eines gestörten Systems (hier ein System mit elektrostatischer Wechselwirkung zwischen den Elektronen) als Linearkombination der Wellenfunktionen des ungestörten Systems aufschreiben. Die Linearkombinationen müssen jedoch so gebildet werden, dass die entstehende Wellenfunktionen Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ sein müssen. Da in den Lösungen des ungestörten Systems der räumliche Anteil und der Spinanteil der Wellenfunktionen separiert ist (s. (11.3)), und der Hamiltonoperator $\hat{H}_0 + \hat{H}_C$ den Spinoperator explizit nicht enthält, kann man getrennt aus den räumlichen Anteilen Linearkombination für den Drehimpulseigenzustand und aus den spinabhängigen Anteilen Linearkombination für den Spineigenzustand machen. Das sollte hier für den Fall mit zwei Elektronen kurz wiederholt werden.

11.2.1 Zwei inäquivalente Elektronen

Laut dem Satz der Drehimpulsaddition kann man die Produkte von zwei Einteilchenfunktionen, die Eigenfunktionen des Einteilchendrehimpulsoperators sind

$$\begin{aligned}\hat{l}_1^2\phi_{l_1m_1}(\mathbf{r}_1) &= l_1(l_1+1)\phi_{l_1m_1}(\mathbf{r}_1) \\ \hat{l}_z\phi_{l_1m_1}(\mathbf{r}_1) &= m_1\phi_{l_1m_1}(\mathbf{r}_1) \\ \hat{l}_2^2\phi_{l_2m_2}(\mathbf{r}_2) &= l_2(l_2+1)\phi_{l_2m_2}(\mathbf{r}_2) \\ \hat{l}_z\phi_{l_2m_2}(\mathbf{r}_2) &= m_2\phi_{l_2m_2}(\mathbf{r}_2),\end{aligned}$$

zu Zweiteilcheneigenzuständen von \hat{L}^2 und L_z linear kombinieren. Die entstehenden Funktionen Φ_{LM} habe dabei die folgenden Eigenwerte:

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\Phi_{LM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= L(L+1)\Phi_{LM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 \\ \hat{L}_z\Phi_{LM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= M\Phi_{LM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad M = -L, \dots, L.\end{aligned}$$

Ganz analog kann man aus dem Produkt zweier Einteilchen-Spinfunktionen $\chi_{s_1m_{s_1}}(\mathbf{s}_1)\chi_{s_2m_{s_2}}(\mathbf{s}_2)$

$$\begin{aligned}\hat{s}_1^2\chi_{s_1m_{s_1}}(\mathbf{s}_1) &= s_1(s_1+1)\chi_{s_1m_{s_1}}(\mathbf{s}_1) \\ \hat{s}_{1z}\chi_{s_1m_{s_1}}(\mathbf{s}_1) &= m_{s_1}\chi_{s_1m_{s_1}}(\mathbf{s}_1) \\ \hat{s}_2^2\chi_{s_2m_{s_2}}(\mathbf{s}_2) &= s_2(s_2+1)\chi_{s_2m_{s_2}}(\mathbf{s}_2) \\ \hat{s}_{2z}\chi_{s_2m_{s_2}}(\mathbf{s}_2) &= m_{s_2}\chi_{s_2m_{s_2}}(\mathbf{s}_2)\end{aligned}$$

Eigenfunktionen des Gesamtspins (H_{SM_S}) mit folgenden Eigenwerten erzeugen:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2H_{SM_S}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) &= S(S+1)H_{SM_S}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \quad S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 \\ \hat{S}_zH_{SM_S}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) &= MH_{SM_S}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) \quad M_S = -S, \dots, S.\end{aligned}$$

Die Zweiteilchenwellenfunktionen bekommt man dann, indem man die Funktionen Φ_{LM} und H_{SM_S} zusammenmultipliziert.

Beispiel: $np^1n'p^1$ -Konfiguration (zwei p -Einteilchenfunktionen, die zur verschiedenen Hauptquantenzahlen gehören): $l_1 = 1, l_2 = 1, s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$. Der räumliche Anteil der Zweiteilchenfunktion, die aus dem Produkt der raumabhängigen Anteile der Einteilchenfunktionen erzeugt wird, muss eine Drehimpulsquantenzahl

$$L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 = 0, 1, 2$$

haben, während der spinabhängiger Anteil die Spinquantenzahl

$$S = |s_1 - s_2|, \dots, |s_1 + s_2| = 0, 1$$

haben muss. Da die Zweiteilchenwellenfunktion ein Produkt dieser beiden Anteile sein muss, kann sie jede beliebige Kombination der angegebenen Drehimpulse und Spins enthalten.

In der spektroskopischen Notation werden die Mehrteilchenwellenfunktionen mit der Notation ^{2S+1}L bezeichnet, wobei links oben die Spinartung (Spinmultiplizität) der Wellenfunktion angegeben wird, und $L = S, P, D, F, G, \dots$ den Bahndrehimpuls angibt ($S = 0, L = 1, \dots$). In dieser Notation kann aus der Kombination zwei p -artiger Einteilchenwellenfunktionen eine Zweiteilchenwellenfunktion erzeugt werden, die zu einem der folgenden Termen gehören muss:

$$^1S(1), ^3S(3), ^1P(3), ^3P(9), ^1D(5), ^3D(15).$$

Die Zahlen in den Klammern geben die Entartung der einzelnen Zustände an. Die Entartung ist das Produkt der Entartung des räumlichen Anteiles (Entartung der Drehimpulses) und der Entartung des Spinanteiles. Ein Drehimpuls mit der Quantenzahl L ist $2L + 1$ -fach entartet ($M = -L, \dots, L$).

Die Gesamtanzahl der Zustände ist 36. Genau diese Zahl bekommt man durch die Überlegung, dass ein Elektron 6 verschiedene Möglichkeiten hat, ein p -Orbital zu besetzen, wenn man den Spin auch beachtet. Es gibt also für die Besetzung zweier voneinander unabhängigen p -Orbitale mit jeweils ein Elektron $6 \cdot 6 = 36$ Möglichkeiten.

11.2.2 Zwei äquivalente Elektronen

Will man die Transformationseigenschaften der Zustände untersuchen, die sich für zwei Elektronen auf dem selben Orbital ergeben, muss man ähnlich vorgehen wie im letzten Abschnitt. Die möglichen Drehimpulse und Spins, die die Zweiteilchenwellenfunktion haben kann, sind genau die selben, wie im Fall der inäquivalenten Elektronen. Allerdings ist nicht jeder Spin-Drehimpuls-Kombination erlaubt, da das Pauli-Prinzip beachtet werden muss.

Beispiel: np^2 -Konfiguration (zwei Elektronen auf p -Orbitalen mit gleicher Hauptquantenzahl). Tabelle 11.1 zeigt die möglichen Anordnungen, wie man zwei Elektronen auf p -Orbitalen mit der selben Hauptquantenzahl anordnen kann. Zusätzlich sind für jede Konfiguration die z -Komponenten des Gesamtbahndrehimpulses und des Gesamtspins angegeben. (Da $\hat{L}_z = \sum_{i=1}^N \hat{l}_{i_z}$ bzw. $\hat{S}_z = \sum_{i=1}^N \hat{s}_{i_z}$ müssen die Werte m und m_s für die einzelnen Elektronen nur addiert werden.

m m_s	+1		0		-1		$M = \sum_i m_i$	$M_s = \sum_i m_{s_i}$	
	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$			
	+	+					2	0	1D
	+		+				1	1	3P
	+			+			1	0	1D
	+				+		0	1	3P
	+					+	0	0	1D
		+	+				1	0	3P
		+		+			1	-1	3P
		+			+		0	0	3P
		+				+	0	-1	3P
			+	+			0	0	1S
			+		+		-1	1	3P
			+			+	-1	0	1D
				+	+		-1	0	3P
				+		+	-1	-1	3P
					+	+	-2	0	1D

Tabelle 11.1: Mögliche Besetzung von p -Orbitalen mit zwei Elektronen. In der letzten Spalte ist angegeben, zu welchem spektroskopischen Term die einzelnen Zustände zugeordnet werden können.

Es soll nun untersucht werden, welche Dreihimpuls- und Spineigenzustände (mit welchen L und S) aus Zweiteilchenfunktionen mit diesen M und M_s -Werten erzeugt werden können. Der höchste Wert für die z -Komponente des Bahndrehimpulses ist $M = 2$, sodass der dazugehörige L zwei sein muss. Beim $M = 2$ kommt nur $M_s = 0$ vor, sodass zu diesem Bahndrehimpuls nur ein $S = 0$ Spin gehören kann. Es ist also ein 1D Zustand. Zum $L = 2$ gehören die z -Komponenten $M = 2, 1, 0, -1, -2$, sodass man in der Tabelle die fünf entsprechenden Zustände zu diesem spektroskopischen Term zuordnen kann. Die Zuordnung ist nicht eindeutig, da es z.B. mehrere Zustände mit $M = 0, M_s = 0$ existieren. Da es hier nur um das Abzählen der Zustände geht, ordnen wir willkürlich einen von denen dem entsprechenden Term zu.

Danach soll untersucht werden, welche Drehimpuls- und Spineigenzustände aus den restlichen Konfigurationen erzeugt werden können. Höchster M -Wert ist 1, sodass es sich um einen $L = 1$ -Zustand handeln muss. Dazugehöriger höchster M_s -Wert in der Tabelle ist 1, es handelt sich also um ein Spin-Triplett ($S = 1$), mit den möglichen z -Komponenten $M_s = 1, 0, -1$. Es ist also ein 3P -Zustand. Man muss von der Tabelle insgesamt 3×3 Konfigurationen streichen bei denen $M = 1, 0, -1$ und $M_s = 1, 0, -1$. Es bleibt dann nur ein einziger Zustand übrig, bei dem $M = 0, M_s = 0$. Es handelt sich also um einen Spin-Singlett Zustand, mit $L = 0$, in der Spektroskopischen Notation: 1S .

Aus den Produktfunktionen von zwei Einteilchenwellenfunktionen mit p -Charakter kann man also mit Beachtung des Pauli-Prinzipes, wenn die p -Orbitale die selbe Hauptquantenzahl haben, solche Zweiteilchenwellenfunktionen bilden, deren Spin und Bahndrehimpuls durch folgende spektroskopische Terme beschrieben ist:

$$^1D(5), ^3P(9), ^1S(1).$$

In Klammern wurde die Entartung der einzelnen Zustände angegeben. Dies muss der Anzahl der Möglichkeiten entsprechen, wie man zwei ununterscheidbare Objekte auf 6 verschiedene Plätze verteilen kann (p -Orbital ist dreifach entartet, jeweils mit Spin auf und ab), also $6 \cdot 5/2 = 15$.

11.3 Elektronen mit Spin-Bahn-Kopplung

Nimmt man zu der elektrostatischen Wechselwirkung der Elektrone auch die Spin-Bahn-Kopplung dazu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_C + \hat{H}_{SO},$$

so stellt sich heraus, dass die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators weder einen scharfen Gesamtbahndrehimpuls noch einen scharfen Gesamtspin haben müssen:

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_C + \hat{H}_{SO}, \hat{\mathbf{L}}] \neq 0 \quad [\hat{H}_0 + \hat{H}_C + \hat{H}_{SO}, \hat{\mathbf{S}}] \neq 0.$$

Bildet man jedoch den Gesamtdrehimpuls des Systems $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$, bekommt man eine Größe, die mit dem der Hamiltonoperator vertauschbar ist:

$$[\hat{H}_0 + \hat{H}_C + \hat{H}_{SO}, \hat{\mathbf{J}}] = 0.$$

Die Mehrteilchenwellenfunktionen müssen also einen scharfen Gesamtdrehimpulswert haben, ohne dass der Gesamtbahndrehimpuls und der Gesamtspin scharf bestimmt wäre. Die möglichen Werte für J können wieder durch den Additionssatz der Drehimpulse bestimmt werden. Für zwei Elektronen gilt:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \quad \Rightarrow \quad J = |L - S|, \dots, |L + S|.$$

Ist die Spin-Bahn-Kopplung klein, kann diese als Perturbation gegenüber der elektrostatischen Wechselwirkung betrachtet werden, bei der die Spin-Bahn-Kopplung die entarteten Zustände aufspaltet. Es lässt sich einsehen, dass keine Zustände aufgespalten werden, bei denen $S = 0$ oder $L = 0$.

Beispiel: np^2 -Konfiguration mit Spin-Bahn-Kopplung. Die Zustände 1D und 1S bleiben im Sinne des letzten Absatzes unaufgespalten. Der 3P Zustand wird jedoch aufgespalten. Die möglichen Gesamtdrehimpulswerte sind laut Addition der Drehimpulse

$$J = |1 - 1|, \dots, 1 + 1 = 0, 1, 2,$$

sodass der neunfach entartete Zustand in drei neue Zustände mit $J = 0, 1, 2$ aufspaltet. In der spektroskopischen Notation gibt man den Gesamtdrehimpuls rechts unten als Index an, während man die Notation für L und S beibehält. Dementsprechend werden die aus 3P entstehenden drei neue Zustände und die nicht aufgespaltenen 1D und 1S Zustände in dieser Notation als

$$^1D_2(5), ^3P_0(1), ^3P_1(3), ^3P_2(5), ^1S_0(1)$$

angegeben. Die Zahlen in den Klammern geben die Entartung an. Die Entartung wird dabei durch die Entartung des Gesamtdrehimpulses bestimmt ($2J + 1$).

Kapitel 12

Kristallfeld

In diesem Kapitel sollen die Spektren der Atome mit gruppentheoretischen Methoden untersucht werden. Zusätzlich wird vorgeführt, wie ein kristallines Umfeld die Atomniveaus aufspaltet. Es werden immer nur zwei Elektronen (im Fall der Spin–Bahn–Kopplung nur eines) behandelt. Diese Überlegungen sind also direkt nur auf solche Fälle anwendbar, bei denen nur zwei Elektronen sich außerhalb der abgeschlossenen Ionenrümpfen befinden. Allerdings können die hier demonstrierten Methoden leicht auf die Wechselwirkung mehrerer Elektronen verallgemeinert werden.

12.1 Zwei inäquivalente Elektronen

Die Wellenfunktion eines Elektrons in einem radialsymmetrischen Coulombfeld muss sich als eine irreduzible Darstellung der Gruppe $O(3)$ transformieren, da die Punktsymmetriegruppe dieses Systems die Gruppe $O(3)$ ist. Hat man zwei Elektronen in einem radialsymmetrischen Coulombfeld, ist das System noch immer invariant gegen jegliche Symmetrioperationen aus $O(3)$, vorausgesetzt, dass man die Symmetrietransformationen immer gleichzeitig auf die Koordinaten beider Elektronen anwendet, sodass der Abstand zwischen ihnen sich nicht verändert. Dementsprechend muss sich auch die Zweiteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ als eine irreduzible Darstellung von $O(3)$ transformieren.

Da der Hamiltonoperator des Einteilchenproblems hermitisch ist, bilden die Eigenfunktionen ψ_i dieses Operators

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi_i(\mathbf{r})$$

ein vollständiges System. Die Lösungen des Zweiteilchen–Hamilton–Operators Ψ_α

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{Z}{|\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_\alpha \Psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

können deshalb als eine Linearkombination von Produktfunktionen aus den Einteilchen–Wellenfunktionen aufgeschrieben werden:

$$\Psi_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_i \sum_j C_{ij}^\alpha \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2).$$

Die Summe aus den Produkten der Basisfunktionen irreduzibler Darstellungen transformiert sich als die Direktprodukt Darstellung dieser Darstellungen. Nimmt man an, dass die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen miteinander als Perturbation behandelt werden kann, werden nur jene Koeffizienten C_{ij}^α wesentlich von Null abweichen, die zu den Produkten der ursprünglichen Wellenfunktionen gehören.

Beispiel: $np^1 n'p^1$ -Konfiguration. Die elektrostatische Wechselwirkung der zwei p -Elektronen mit verschiede-

nen Quantenzahlen soll als Perturbation betrachtet werden. In der Entwicklung der Zweiteilchenwellenfunktion werden dann nur Terme vorkommen, bei denen das Produkt zweier p -Orbitalen vorkommt. Die resultierende Wellenfunktion transformiert sich dementsprechend als das Direktprodukt der ursprünglichen Darstellung mit sich selbst: $D^1 \otimes D^1$.

Satz. Das Direktprodukt zweier Darstellungen von $O(3)^+$ lassen sich folgenderweise als Direktsumme der irreduziblen Darstellungen von $O(3)^+$ aufschreiben:

$$D^{l_1} \otimes D^{l_2} = \sum_{J=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} D^J.$$

Anhand dieses Satzes transformiert sich die Zweiteilchenwellenfunktion der $np^1n'p^1$ -Konfiguration als $D^0 \oplus D^1 \oplus D^2$. Nimmt man noch die Parität der Orbitale in Betracht, damit man mit den irreduziblen Darstellungen der Gruppe $O(3)$ arbeiten kann, stellt man fest, dass ein p -Orbital bei der Inversion sein Vorzeichen wechselt, sich also wie D_u^1 transformiert. Das Direktprodukt dieser Darstellung mit sich ergibt:

$$D_u^1 \otimes D_u^1 = D_g^0 \oplus D_g^1 \oplus D_g^2.$$

Die möglichen Zweiteilchenzustände transformieren sich also als diese irreduziblen Darstellungen. In Abbildung 12.1 links sind diese Möglichkeiten mit der spektroskopischen Notation (mit zusätzlicher Angabe der Parität) angegeben. In Klammern ist für jedes Niveau auch der Grad der Entartung angegeben. Es ist zu beachten, dass **die eingezeichnete Reihenfolge der einzelnen Niveaus willkürlich ist**. Die Gruppentheorie sagt nichts über die konkreten Energien der einzelnen Zustände aus. Sie gibt nur die möglichen Symmetrien vor.

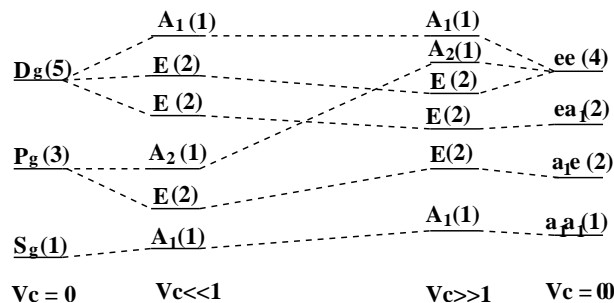


Abbildung 12.1: Niveaudiagramm für zwei inäquivalente Elektronen bei einem Kristallfeld mit C_{3v} -Symmetrie.

Legt man nun das Atom in ein schwaches kristallines Umfeld mit z.B. C_{3v} -Symmetrie, so müssen sich die Zweiteilchenwellenfunktion wie eine irreduzible Darstellung von C_{3v} transformieren, da die Punktsymmetrie des Systems von $O(3)^+$ auf C_{3v} erniedrigt wird. Die entarteten Niveaus werden abhängig davon aufspalten, wie man die ursprüngliche Darstellung als Direktsumme der irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{3v} aufschreiben kann. Tabelle 12.1 enthält die Charaktere der Elemente in C_{3v} für die Darstellungen D_g^0 , D_g^1 , D_g^2 und ihre Reduktion nach den irreduziblen Darstellungen von C_{3v} . Daraus ergeben sich die Aufspaltungen für ein schwaches Kristallfeld mit C_{3v} -Symmetrie. Die entsprechenden Niveaus sind in Abbildung 12.1 in der zweiten Spalte von links ($V_C \ll 1$) angegeben.

Ist die Größe des Kristallfeldes groß genug, kann die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigt werden, da ihre Wechselwirkung mit dem Kristallfeld viel stärker ist. In unserem Beispiel hat man also ein System von zwei unabhängigen Elektronen auf zwei p -Orbitalen, die mit dem Kristallfeld wechselwirken. Ein p -Orbital transformiert sich wie die irreduzible Darstellung D_u^1 der Gruppe $O(3)$. Erniedrigt man die Symmetrie von $O(3)$ auf C_{3v} , muss die Darstellung reduziert werden. Wie aus Tabelle 12.2 ersichtlich, zerfällt

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Reduktion
D_g^0, S_g	1	1	1	A_1
D_g^1, P_g	3	0	-1	$A_2 \oplus E$
D_g^2, D_g	5	-1	1	$A_1 \oplus 2E$

Tabelle 12.1: Charaktere der irreduziblen Darstellungen D_g^0, D_g^1, D_g^2 der Gruppe $O(3)$ für die Elemente der Gruppe C_{3v} und ihre Reduktion nach den irreduziblen Darstellungen von C_{3v} . (Es ist auch die spektroskopische Bezeichnung der Darstellungen angegeben.)

D_u^1 in $A_1 \oplus E$, sodass jedes der beiden p -Niveaus separat in ein e und ein a_1 Niveau zerfällt.¹ Jedes Elektron kann entweder auf sein a_1 oder auf sein e Niveau gesetzt werden, sodass vier verschiedene Möglichkeiten mit verschiedenen Entartungen entstehen (Abbildung 12.1 rechts).

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Reduktion
D_u^1, P_u	3	0	1	$A_1 \oplus E$

Tabelle 12.2: Charaktere der irreduziblen Darstellungen D_u^1 der Gruppe $O(3)$ für die Elemente der Gruppe C_{3v} und ihre Reduktion nach den irreduziblen Darstellungen von C_{3v} . (Es ist auch die spektroskopische Bezeichnung der Darstellungen angegeben.)

Verringert man jetzt die Stärke des Kristallfeldes, so kann die Wechselwirkung der Elektronen nicht mehr vernachlässigt werden. Die Wellenfunktion der wechselwirkenden Elektronen transformiert sich wie das Direktprodukt der irreduziblen Darstellungen der einzelnen Elektronen. Dies ergibt

$$a_1 \otimes a_1 = A_1, \quad a_1 \otimes e = E, \quad e \otimes a_1 = E, \quad e \otimes e = A_1 \oplus A_2 \oplus E.$$

Die entsprechenden Niveaus sind in Abbildung 12.1 eingezeichnet ($V_C \gg 1$).

Für die Bereiche, wo das Kristallfeld weder sehr schwach, noch sehr stark ist, kann man die Niveaus auf der rechten und auf der linken Seite miteinander verbinden. Das muss allerdings so erfolgen, dass sich keine Niveaus mit der selben irreduziblen Darstellung kreuzen. (Siehe Abschnitt 8.2.1)

Bei der Betrachtung des Problems wurde von der expliziten Beachtung des Elektronenspins abgesehen. Da die beiden Elektronen voneinander unabhängig sind, können sich ihre Spins unabhängig voneinander ausrichten. Dementsprechend, gibt es zu jeder der oben angegebenen Konfiguration jeweils ein Spin-Singlett (¹) und ein Spin-Triplett (³) Zustand, die aber energetisch gleich sind.

12.2 Zwei äquivalente Elektronen

Betrachtet man zwei äquivalente Elektronen im radialsymmetrischen Coulomb-Feld, so muss man explizit die Spinkonfigurationen beachten. Das Ergebnis für eine np^2 -Konfiguration ist auf Abbildung 12.2 zu sehen.

Die möglichen Niveaus ohne Kristallfeld sind die selben, die in Abschnitt 11.2.2 ermittelt wurden. Schaltet man ein schwaches Kristallfeld ein, muss man die Aufspaltung dieser Niveaus durch das Reduzieren der entsprechenden irreduziblen Darstellungen der $O(3)$ -Gruppe auf die Direktsumme der irreduziblen Darstellungen der C_{3v} -Gruppe ermitteln. Das Vorgehen ist das selbe, wie im vorherigen Abschnitt. Die aufgespalteten Niveaus haben die selbe Spinmultiplizität wie die entarteten Niveaus.

¹Es ist allgemein üblich, die Namen der irreduziblen Darstellungen klein zu schreiben, sofern sie die Transformationseigenschaften von Orbitalen beschreiben, und große Buchstaben zu verwenden, wenn es sich um die Transformationseigenschaften einer Mehrteilchenwellenfunktion handelt.

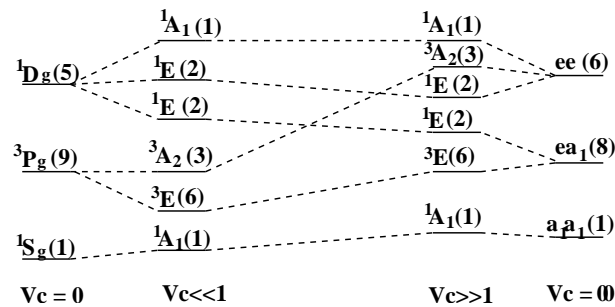


Abbildung 12.2: Zwei Elektronen in der np^2 -Konfiguration in Wechselwirkung mit einem Kristallfeld mit der Punktsymmetrie C_{3v} .

Betrachtet man den Grenzfall des unendlich großen Kristallfeldes, so muss man das aufgespaltete p -Orbital mit zwei Elektronen besetzen. Wie vorher schon ermittelt, spaltet ein (ohne Spinentartung) dreifach entartetes p -Orbital (D_u^1) bei C_{3v} -Symmetrie auf ein a_1 - und ein e -Niveau auf. Da wir im Gegensatz zu vorher ein zweifach besetztes p -Orbital (und nicht zwei einfach besetzte p -Orbitale) haben, müssen die beiden Elektronen auf zwei Niveaus untergebracht werden, die bei der Aufspaltung entstanden sind. Man kann entweder beide Elektronen auf das a_1 -Orbital setzen, oder ein Elektron auf a_1 und eines auf e , oder beide Elektronen auf das e -Orbital. Dementsprechend gibt es drei verschiedene Möglichkeiten für das unendlich große Kristallfeld. Bei der Entartungsgrad der Niveaus muss man beachten, dass ein a_1 Niveau mit Spinentartung insgesamt zweifach entartet ist, sodass die zwei Elektronen nur auf eine einzige Art und Weise auf dieses Niveau gepackt werden können. (Das eine Elektron spin-auf, das andere spin-ab.) Will man beide Elektronen auf das e -Niveau setzen, hat man $\frac{1}{2} \cdot 4 \cdot 3 = 6$ Möglichkeiten. (Dabei soll beachtet werden, dass die Elektronen nicht unterscheidbar sind, deswegen der Faktor von $\frac{1}{2}$.) Wenn ein Elektron auf das a_1 und ein Elektron auf das e -Niveau gesetzt wird, dann können sich ihre Spins unabhängig voneinander ausrichten, so dass die Anzahl der möglichen Kombinationen $2 \cdot 4 = 8$ ist.

Geht man nun zum Fall des sehr starken Kristallfeldes über, so ist die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen nicht mehr vernachlässigbar. Die Transformationseigenschaft der Zweiteilchenwellenfunktion wird, wie im vorangehenden Abschnitt, durch das Direktprodukt der irreduziblen Darstellungen der Orbitale bestimmt, auf denen sich die Elektronen beim unendlich großen Kristallfeld befanden. Dabei muss allerdings auf die Spinmultiplizität geachtet werden.

Es soll zuerst die Konfiguration betrachtet werden, in der sich beide Elektronen auf das a_1 -Niveau befinden. Die Wellenfunktion der wechselwirkenden Elektronen transformiert sich wie

$$a_1 \otimes a_1 = A_1.$$

Da die Elektronen auf das ursprüngliche A_1 -Orbital nur entgegengesetzte Spins haben konnten, war das Gesamtspinn Null. Die Spinmultiplizität wird durch die Kristallfeldstärke nicht beeinflusst, sodass die Multiplizität des durch die Coulomb-Wechselwirkung entstandenen A_1 Zustandes 1 ist. Der entsprechende Zustand ist also ein 1A_1 Zustand.

Die Konfiguration a_1e geht durch die Wechselwirkung der Elektronen in

$$a_1 \otimes e = E$$

über. Da die Elektronen beim unendlich großen Kristallfeld auf unterschiedliche Niveaus waren, konnten ihre

Spins sich sowohl als Singlett, als auch als Tripletts ausrichten. Da die Spinmultiplizität durch die coulombsche Wechselwirkung nicht verändert wird, ist für die Zweiteilchenwellenfunktion sowohl ein 1E als auch ein 3E -Zustand möglich.

Wenn sich beide Elektronen auf das selbe e -Orbital befinden, muss durch die Wechselwirkung der beiden ein Zustand mit einer der irreduziblen Darstellungen

$$e \otimes e = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

entstehen. Die Multiplizität der Zustände muss so gewählt werden, dass die Anzahl der Zustände der Entartung des ursprünglichen Zustandes entspricht. Dementsprechend gibt es die Möglichkeiten

$${}^3A_1 \oplus {}^1A_2 \oplus {}^1E \quad \text{und} \quad {}^1A_1 \oplus {}^3A_2 \oplus {}^1E.$$

Um zu entscheiden, welche der beiden Aufspaltungen tatsächlich auftritt, reduzieren wir die Symmetrie (als ein Gedankenexperiment) auf C_{1h} , wobei die irreduziblen Darstellungen von C_{3v} in folgende irreduzible Darstellungen von C_{1h} übergehen:

$$A_1 \rightarrow A' \quad A_2 \rightarrow A'' \quad E \rightarrow A' \oplus A''.$$

Da die Reduzierung der räumlichen Symmetrie die Spinmultiplizität nicht verändert, haben wir dementsprechend in C_{1h} folgende zwei Möglichkeiten für die Aufspaltung der ee -Konfiguration:

$${}^3A_1 \oplus {}^1A_2 \oplus {}^1E \rightarrow {}^3A' \oplus {}^1A'' \oplus {}^1A' \oplus {}^1A'' \quad \text{bzw.} \quad {}^1A_1 \oplus {}^3A_2 \oplus {}^1E \rightarrow {}^1A' \oplus {}^3A'' \oplus {}^1A' \oplus {}^1A''. \quad (12.1)$$

Andererseits spaltet sich das e -Orbital im unendlich großen Kristallfeld auf ein a' und ein a'' -Orbital auf, wenn man die Symmetrie von C_{3v} auf C_{1h} reduziert. Besetzt man diese zwei Orbitale mit zwei Elektronen, hat man die Möglichkeiten $a'a'$, $a'a''$, $a''a''$. Wechselwirken nun die zwei Elektronen miteinander (großes Kristallfeld), entstehen folgende Zustände:

$$\begin{aligned} a' \otimes a' &= A' & \longrightarrow & {}^1A' \\ a' \otimes a'' &= A'' & \longrightarrow & {}^1A'' \oplus {}^3A'' \\ a'' \otimes a'' &= A' & \longrightarrow & {}^1A' \end{aligned}$$

Ein Tripletts-Zustand ist wieder nur in dem Fall erlaubt, wenn die beiden Elektronen ursprünglich auf verschiedenen Orbitalen waren. Es entstehen also durch die coulombsche Wechselwirkung die Zustände

$${}^1A' \oplus {}^1A'' \oplus {}^3A'' \oplus {}^1A'$$

Vergleicht man das mit den Konfigurationen in (12.1), so stellt man fest, dass es der zweiten Konfiguration entspricht. Dementsprechend ist die Aufspaltung bei der ursprünglichen C_{3v} -Symmetrie

$${}^1A_1 \oplus {}^3A_2 \oplus {}^1E.$$

Die Zustände zwischen den Grenzfällen müssen so miteinander verbunden, dass sich keine Zustände mit der selben irreduziblen Darstellung und der selben Spinmultiplizität kreuzen.

12.3 Spin-Bahn-Kopplung

Nimmt man zusätzlich zum Coulomb-Wechselwirkung auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in Betracht, ergeben sich weitere Aufspaltungen. Dies soll hier in der Russel-Sanders-Kopplung behandelt werden. Dabei entsteht der Gesamtdrehimpuls des Atoms J aus der Summe des Gesamtbahndrehimpulses L und des Gesamtspins S :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad \implies \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}.$$

Die Transformationseigenschaften der Mehrteilchenwellenfunktion werden durch das Direktprodukt der irreduziblen Darstellungen für den Drehimpuls und den Spin bestimmt:

$$D^L \otimes D^S = \sum_{J=|L-S|}^{L+S} D^J.$$

Beispiel: np^1 -Konfiguration, mit Beachtung der Spin-Bahn-Kopplung. Gesamtbahndrehimpuls $L = 1$, Gesamtspin $S = \frac{1}{2}$.

$$D^1 \otimes D^{\frac{1}{2}} = D^{\frac{1}{2}} \oplus D^{\frac{3}{2}}.$$

Gibt es also kein Kristallfeld, gibt es zwei Zustände für das System: ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$. (Abbildung 12.3). Schaltet man ein schwaches Kristallfeld mit C_{3v} -Symmetrie ein, muss man die irreduziblen Darstellungen $D^{\frac{1}{2}}$ und $D^{\frac{3}{2}}$ als Direktsumme der irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppe C_{3v}^* aufschreiben. Das Ergebnis ist in Tabelle 12.3 angegeben. Demnach spaltet das vierfach entartete ${}^2P_{3/2}$ -Zustand in zwei zweifach entartete Zustände auf mit der Symmetrien $E_{1/2}$ und $E_{3/2}$ auf. Das zweifach entartete Zustand ${}^2P_{1/2}$ geht in einen zweifach entarteten Zustand über, der sich wie die irreduzible Darstellung $E_{1/2}$ transformiert.

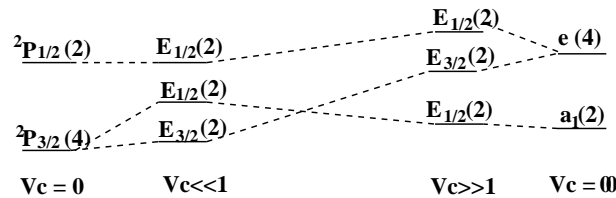


Abbildung 12.3: Korrelationsdiagramm für die np^1 -Konfiguration mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Das Kristallfeld hat C_{3v} -Symmetrie.

C_{3v}^*	E	R	C_3	C_3^2	$3\sigma_v$	$3\sigma_v R$	Reduzierung
			$C_3^2 R$	$C_3 R$			
$D^{\frac{1}{2}}$	2	-2	1	-1	0	0	$E_{1/2}$
$D^{\frac{3}{2}}$	4	-4	-1	1	0	0	$E_{1/2} \oplus E_{3/2}$

Tabelle 12.3: Reduzierung der irreduziblen Darstellungen $D^{\frac{1}{2}}$ und $D^{\frac{3}{2}}$ der Gruppe $O(3)^+$ in Direktsumme der irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppe C_{3v}^* .

Ist das Kristallfeld unendlich groß, kann die Wechselwirkung zwischen Bahndrehimpuls und Spin vernachlässigt werden. Das p -Orbital spaltet auf ein a_1 und ein e -Orbital auf. Verringert man das Kristallfeld, sodass man die Spin-Bahn-Wechselwirkung wieder berücksichtigen muss, werden die Transformationseigenschaften der neuen Zustände durch die Direktprodukte

$$a_1 \otimes e_{1/2} = E_{1/2} \quad \text{bzw.} \quad e \otimes e_{1/2} = E_{1/2} \oplus E_{3/2}$$

bestimmt. (Die Darstellung $E_{1/2}$ beschreibt die Transformationseigenschaften des Spins.) Aus dem vierfach entarteten e -Orbital entstehen also zwei zweifach entartete Zustände, während der zweifach entartete Zustand, in dem das Elektron auf das a_1 -Orbital sitzt, in einen Zustand mit $E_{1/2}$ -Symmetrie übergeht.

Kapitel 13

Periodische Strukturen

13.1 Raumtransformationen

Die Symmetrietransformationen des dreidimensionalen Raumes können (in der Seitz-Notation) als

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r} + \mathbf{t} = \{R|\mathbf{t}\}\mathbf{r}$$

geschrieben werden, wobei R eine Punktsymmetrieoperation aus $O(3)$ ist, und \mathbf{t} eine beliebige Translation.

Satz. Die Raumtransformationen bilden eine Gruppe, die sogenannte **affine Gruppe**. Die Gruppenoperation ist das Nacheinanderausführen der Transformationen.

Der Beweis ist ziemlich trivial:

- Geschlossenheit:

$$\{R|\mathbf{t}\}\{S|\mathbf{u}\}\mathbf{r} = \{RS|R\mathbf{u} + \mathbf{t}\}\mathbf{r}$$

Das Produkt zweier Raumtransformationen ist wieder eine Raumtransformation.

- Assoziativität: Punktsymmetrieoperationen und Translationen sind assoziativ.
- Einheitsselement: $\{E|0\}$

$$\{E|0\}\{R|\mathbf{t}\} = \{R|\mathbf{t}\}$$

- Inverselement: $\{R^{-1}|-R^{-1}\mathbf{t}\}$

$$\{R^{-1}|-R^{-1}\mathbf{t}\}\{R|\mathbf{t}\} = \{E|0\}$$

Satz. Die Translationen $\{E|\mathbf{t}\}$ bilden eine invariante Untergruppe der affinen Gruppe.

Beweis:

$$\{R|\mathbf{u}\}^{-1}\{E|\mathbf{t}\}\{R|\mathbf{u}\} = \{E|R^{-1}\mathbf{t}\}$$

Das Konjugierte von einer Translation ist also wieder eine Translation.

Definition. Eine Gruppe von Raumtransformationen mit diskretisierten Translationsvektoren

$$\mathbf{t} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

nennt man eine **Raumgruppe**.

Beispiel: Die Symmetrietransformationen, die ein bestimmtes Kristall auf sich Abbilden, bilden eine Raumgruppe

Definition. Die *Punktgruppe der Raumgruppe* \mathcal{G} enthält alle Elemente der Raumgruppe, wobei bei jedem Element die Translation Null gesetzt wird.

$$P_{\mathcal{G}} = \{ \{R|0\} \mid \{R|\mathbf{t}\} \in \mathcal{G} \}.$$

Definition. Jene Raumgruppen, bei denen die Punktgruppe der Raumgruppe eine Untegruppe der Raumgruppe ist, nennt man *symmorphe* Raumgruppen.

Definition. Jene Raumgruppen, bei denen die Punktgruppe der Raumgruppe keine Untegruppe der Raumgruppe ist, nennt man *nicht symmorphe* Raumgruppen.

Beispiel: Ein einfach kubisches Gitter hat eine symmorphe Raumgruppe. Das Diamantgitter dagegen nicht. Die Gleitspiegelung $\{ \sigma_{xy} \mid (\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})a \}$ ist eine Symmetrietransformation des Gitters auf sich, und somit Element der Raumgruppe. Das entsprechende Element der Punktgruppe $\{ \sigma_{xy} \mid \mathbf{0} \}$ ist jedoch in der Raumgruppe nicht enthalten.

Insgesamt gibt es 230 Raumgruppen, davon sind 73 symmorph und 157 nicht symmorph.

Satz. Die Faktorgruppe einer Raumgruppe \mathcal{G} nach der Gruppe der Translationen T ist isomorph zur Punktgruppe der Raumgruppe.

Satz. In den Raumgruppen kommen als Drehungen nur C_1, C_2, C_3, C_4 und C_6 vor.

13.2 Darstellungen der Translationengruppe

Wir wollen zuerst die Translationen eines Kristalls entlang seinen ersten primitiven Gittervektor \mathbf{a}_1 untersuchen. Diese Translationsoperatoren (die den Kristall verschieben) bilden die **Gruppe der reinen Translationen** T , wobei die Gruppenoperation die Ausführung zweier Translation nacheinander (also eine Verschiebung um die Vektorsumme der beiden Verschiebungen) ist. Will man für diese Gruppe die Darstellungen bestimmen, so braucht man Abbildungen der Translationsoperatoren auf unitäre Matrizen Γ , sodass

$$\mathbf{t}_1 + \mathbf{t}_2 = \mathbf{t}_3 \quad \implies \quad \Gamma(\mathbf{t}_1)\Gamma(\mathbf{t}_2) = \Gamma(\mathbf{t}_3) \quad \forall \mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3 \in T.$$

Da die Translationsgruppe wegen der Kommutivität der Vektoraddition eine *abelsche Gruppe* ist, sind die Darstellungen eindimensional. (Es sind also Skalare, auf die die Translationsoperatoren abgebildet werden müssen.)

Wie in der Festkörperphysik üblich, wird als Randbedingung für den Kristall die periodische Randbedingung von Born und Kármán angenommen. Demnach soll die N_1 -fache Anwendung des Translationsoperators \mathbf{a}_1 der Identität (keine Verschiebung) gleich sein. Das muss natürlich auch für die Skalare der Darstellungen gelten:

$$N_1 \mathbf{a}_1 = \mathbf{0} \quad \implies \quad [\Gamma(\mathbf{a}_1)]^{N_1} = 1$$

woraus folgt, dass

$$\Gamma(\mathbf{a}_1) = \sqrt[N_1]{1} \quad \implies \quad \Gamma(\mathbf{a}_1) = e^{-2\pi i m_1 / N_1} \quad 0 \leq m_1 \leq N_1 - 1.$$

Die Form der darstellenden Skalare ist also festgelegt. Beachtet man noch, dass es N_1 verschiedene Gruppenelemente gibt ($\mathbf{0}, \mathbf{a}_1, \dots, (N_1 - 1)\mathbf{a}_1$), und dass es wegen der Kommutivität der Gruppenoperation genauso viele Darstellungen geben muss, so lässt sich die Charaktertafel für die Gruppe der reinen Translationen entlang des primitiven Gittervektors \mathbf{a}_1 konstruieren (s. Tabelle 13.1).

	\mathbf{a}_1	$2\mathbf{a}_1$	$3\mathbf{a}_1$	\dots	$(N_1 - 1)\mathbf{a}_1$	$N_1\mathbf{a}_1 = \mathbf{0}$
$m_1 = 0$	1	1	1	\dots	1	1
$m_1 = 1$	ε	ε^2	ε^3	\dots	ε^{N_1-1}	$\varepsilon_1^N = 1$
$m_1 = 2$	ε^2	ε^4	ε^6	\dots	$\varepsilon^{2(N_1-1)}$	$\varepsilon^{2N_1} = 1$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots	\vdots	\vdots
$m_1 = N_1 - 1$	ε^{N_1-1}	$\varepsilon^{2(N_1-1)}$	$\varepsilon^{3(N_1-1)}$	\dots	$\varepsilon^{(N_1-1)(N_1-1)}$	$\varepsilon^{N_1^2 - N_1} = 1$

Tabelle 13.1: Irreduzible Darstellungen der Gruppe der (eindimensionalen) Translationen eines Kristalls entlang des primitiven Gittervektors \mathbf{a}_1 . Die irreduziblen Darstellungen werden durch m_1 durchnummeriert. Da es sich um eine abelsche Gruppe handelt, sind die konjugierten Klassen die Elemente selbst. Der Faktor ε bezeichnet die Größe $e^{2\pi i/N_1}$.

Erweitert man die Gruppe T auf beliebige Translationen des Gitters

$$\mathbf{t} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$$

so ergibt sich für die möglichen darstellenden Skalare analog zur vorherigen Herleitung (oder wenn man realisiert, dass die Translationsgruppe des Kristalls ein Direktprodukt der Translationsgruppen entlang der drei Basisvektoren ist)

$$\Gamma(\mathbf{t}) = \left(e^{-2\pi i m_1/N_1}\right)^{n_1} \left(e^{-2\pi i m_2/N_2}\right)^{n_2} \left(e^{-2\pi i m_3/N_3}\right)^{n_3}$$

oder

$$\Gamma(\mathbf{t}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{t}} \quad \text{wobei} \quad \mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i.$$

Die Vektoren \mathbf{b}_i sind die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters, und \mathbf{k} bezeichnet gerade diejenigen diskreten Punkte in der Brillouinzone, die mit der periodischen Randbedingung kompatibel sind. Genauso, wie vorher für den eindimensionalen Fall, charakterisieren die Indizes m_1, m_2, m_3 oder der Vektor \mathbf{k} die $N_1 N_2 N_3$ verschiedenen Darstellungen der Gruppe der allgemeinen Translationen des Gitters. *Die Punkte in der Brillouinzone eines Gitters charakterisieren also die verschiedenen irreduziblen Darstellungen der Translationsgruppe dieses Gitters.*

Da der Hamilton-Operator mit den Translationsoperatoren des Gitters vertauschbar ist, müssen die Wellenfunktionen der Eielektronen Basis für verschiedene irreduzible Darstellungen der Translationsgruppe bilden. Da die Darstellungen der Translationsgruppe eindimensional sind, ist jede Wellenfunktion alleine eine Basisfunktion für eine irreduzible Darstellung dieser Gruppe. Man kann also die Wellenfunktionen in einem Kristall mit einem Index \mathbf{k} versehen, der angibt, für welche Darstellung diese Funktion die Basis bildet. Wendet man dann eine Translation auf eine Wellenfunktion an, so bekommt man:

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{t}) = \hat{\mathbf{t}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{t})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{t}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Schreibt man das in der üblichen Schreibweise als

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

so erkennt man, dass das die **Bloch-Bedingung** ist. Die Bloch-Bedingung gibt also das Transformationsverhalten der Basisfunktionen für die irreduzible Darstellungen der Translationsgruppe des Kristalls an.

13.3 Darstellungen der Raumgruppe

Auch für die Raumgruppe des Kristalls, die alle räumlichen Symmetrietransformationen $\{R|\mathbf{t}\}$ des Kristalls enthält, lassen sich die Darstellungen und eine Charaktertafel konstruieren. Dieser Prozess wird hier nicht detailliert erläutert, da es die Rahmen dieses Skriptes sprengen würde. Es sollen nur die nötigen Begriffe und Konsequenzen aufgeführt werden, die zur Analyse einer Bandstruktur nötig sind.

Definition. Die **Punktgruppe eines \mathbf{k} -Punktes im reziproken Raum \mathbf{k}_0** beinhaltet jene Symmetrietransformationen aus der Punktgruppe des Gitters, die diesen \mathbf{k} -Punkt in sich selbst oder in einen äquivalenten \mathbf{k} -Punkt abbilden:

$$P_{\mathbf{k}_0} = \{ \{R|\mathbf{0}\} \in G_H \mid R\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_0 + \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{b}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z} \}^1$$

Diese Gruppe wird auch als die **kleine Gruppe** von \mathbf{k}_0 bezeichnet.

Satz. Die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der kleinen Gruppe $P_{\mathbf{k}_0}$ sind gleichzeitig auch Basisfunktionen irreduzibler Darstellungen der Raumgruppe des Kristalls.

Satz. Eine Punktsymmetrie des Kristalls $R (\{R|\mathbf{0}\} \in G_H)$ transformiert die Blochfunktionen mit symmetrisch äquivalenten \mathbf{k} -Punkten ineinander:

$$R\phi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{(R\mathbf{n})(R\mathbf{k})}(\mathbf{r}), \quad (13.1)$$

wobei die Abkürzung $R\mathbf{n}$ für die Indizes des gedrehten Reziprogittervektors $R\mathbf{G}_{\mathbf{n}}$ steht.

Will man nun die Entartungen einer Bandstruktur in einem ausgewählten \mathbf{k} -Punkt \mathbf{k}_0 berechnen, muss man folgende Schritte ausführen:

- Man muss die kleine Gruppe für \mathbf{k}_0 bestimmen.
- Man bildet eine Darstellung für diese Gruppe in dem Funktionenraum, in dem man die Einelektronenfunktionen beschreibt. (Man nimmt z.B. die Wellenfunktionen in Näherung der freien Elektronen.)
- Man zerlegt diese Darstellung in irreduzible Darstellungen. Da die Basis für die irreduziblen Darstellungen der kleinen Gruppe, gleich auch Basis für die irreduziblen Darstellungen der gesamten Raumgruppe ist, kann man aus der Dimension dieser Darstellungen die Entartung der Bandstruktur in \mathbf{k}_0 ablesen.

Im nächsten Abschnitt soll diese Vorgehensweise an zwei Beispielen demonstriert werden.

13.4 Bandstruktur des zweidimensionalen quadratischen Gitters

Als erstes, sollte die Bandstruktur des zweidimensionalen quadratischen Gitters mit Hilfe der Näherung der freien Elektronen erstellt werden. Die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators $\epsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$ können als

$$\epsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mathbf{n}})^2 \quad \mathbf{G}_{\mathbf{n}} = \mathbf{G}_{(n_1, n_2)} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

geschrieben werden, wobei der Vektor \mathbf{k} ein Vektor in der Brillouinzone des Gitters ist und \mathbf{b}_1 bzw. \mathbf{b}_2 die primitiven Reziprogittervektoren bezeichnen. Zum Eigenwert $\epsilon_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$ gehört die Blochfunktion

$$\varphi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

¹Die Definition in dieser Form ist eigentlich nur für symmorphe Raumgruppen gültig.

als Eigenfunktion, wobei $u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ eine gitterperiodische Funktion ist.

Die Bandstruktur ist also eine Parabel im reziproken Raum, die durch entsprechende Reziprokgittervektoren ($-\mathbf{G}_{\mathbf{n}}$) in die Brillouinzone zurückgefaltet wird. Die einzelnen Äste (Bänder) der zurückgefalteten Dispersionsrelation können mit \mathbf{n} indiziert werden, wobei \mathbf{n} den Index desjenigen Reziprokgittervektors $-\mathbf{G}_{\mathbf{n}}$ angibt, der den entsprechenden Teil der Parabel in die Brillouinzone schiebt. Gibt es mehrere Indizen $\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)}, \dots, \mathbf{n}^{(N)}$, sodass

$$\varepsilon_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{k}_0) = \varepsilon_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{k}_0) = \dots = \varepsilon_{\mathbf{n}^{(N)}}(\mathbf{k}_0),$$

so ist das entsprechende Band im Punkt \mathbf{k}_0 N -fach entartet.

Abbildung 13.1 zeigt die Brillouinzone des quadratischen Gitters und die angrenzenden Einheitszellen. Es sind zwei Linien in der Brillouinzone eingezeichnet: Γ - X (horizontale, sog. Δ Linie) und Γ - M (diagonale, sog. Σ Linie). In den angrenzenden Zellen sind jene Linien eingezeichnet, die durch eine Verschiebung mit $-\mathbf{G}_{\mathbf{n}}$ auf diese zwei Linien in die Brillouinzone geschoben werden können. Zu den Linien mit gleicher Farbe gehören gleiche Eigenenergien ($\varepsilon_{\mathbf{n}^{(1)}}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{n}^{(2)}}(\mathbf{k})$), sodass die entsprechenden Bänder entartet sind. Abbildung 13.2 zeigt die Bandstruktur entlang der Γ - X und Γ - M Linien. Die Farbkodierung der Bänder entspricht der Farbkodierung der Linien in Abbildung 13.1. (Die einzelnen Bänder stammen von den Eigenenergien der \mathbf{k} -Punkte mit der gleichen Farbe.)

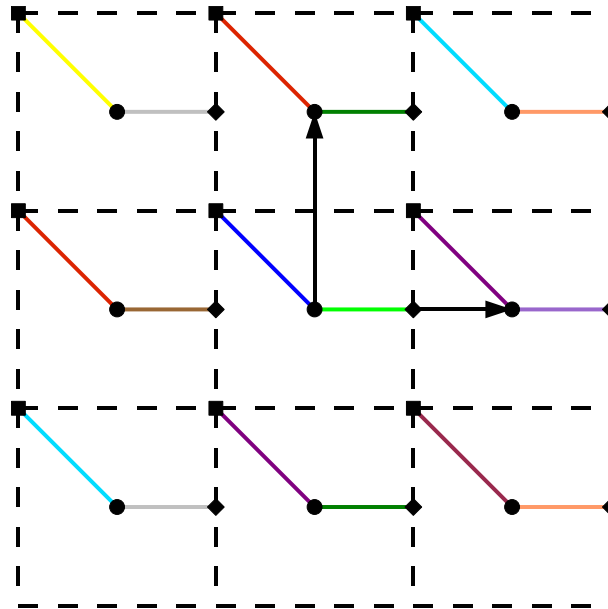


Abbildung 13.1: Reziprokgitter eines quadratischen Gitters. Es sind die Brillouinzone und die acht angrenzenden Einheitszellen des reziproken Gitters dargestellt. Linien mit der gleichen Farbkodierung werden auf die selbe Linie in der Brillouinzone gefaltet, und ihre Punkte haben den selben Abstand vom Origo. (Die dazugehörigen Eigenenergien sind punktweise identisch.) Es sind auch die Punkte Γ (Kreis), X (aufgestelltes Quadrat) und M (Quadrat) und ihre Äquivalenten in den angrenzenden Zellen eingezeichnet.

Jetzt sollte nun mit Hilfe der Gruppentheorie geklärt werden, ob den Entartungen in der Bandstruktur in Abbildung 13.2 etwas wesentliches zu Grunde liegt (symmetriebedingte Entartungen), oder ob sie als Artefakte der Näherung der freien Elektronen betrachtet werden sollten. Wir wählen als Beispiel das dritte Band entlang der Γ - X Linie (dunkelgrüne Linie). Das Band ist zweifach entartet; es repräsentiert die eingefalteten Eigenenergien $\varepsilon_{(0,1)}(\mathbf{k})$ und $\varepsilon_{(0,-1)}(\mathbf{k})$, während \mathbf{k} entlang der Γ - X Linie in der Brillouinzone läuft:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} (\mu \mathbf{e}_x + 0 \mathbf{e}_y) \quad 0 < \mu < \frac{1}{2},$$

wobei \mathbf{e}_x und \mathbf{e}_y die Koordinateneinheitsvektoren im reziproken Raum sind und a die Gitterkonstante des qua-

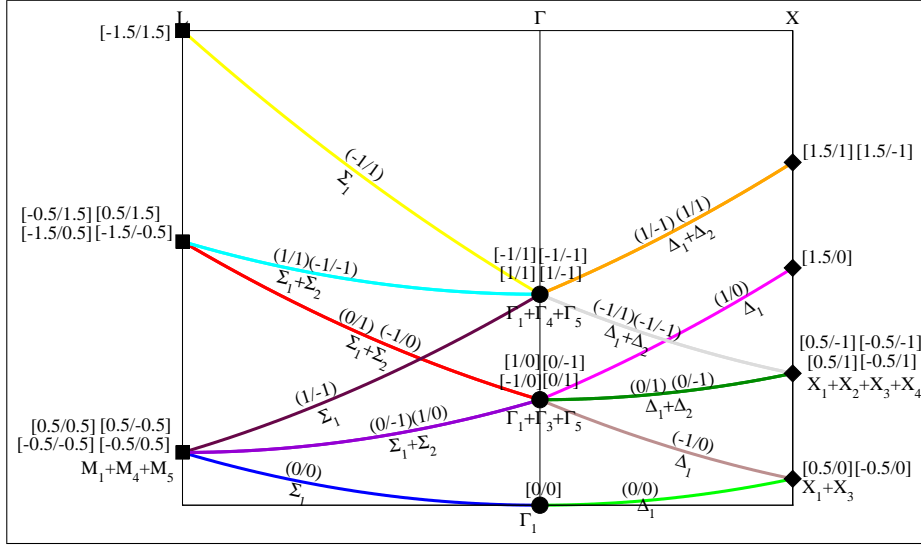


Abbildung 13.2: Bandstruktur des zweidimensionalen quadratischen Gitters in der Näherung der freien Elektronen entlang der Σ und der Δ Linie. Die Farbkodierung der einzelnen Bänder weist auf jene \mathbf{k} -Punkte in Abbildung 13.1 hin, die das entsprechende Band (durch zurückfalten in die Brillouinzone) erzeugen. Indizes in runden Klammern geben Komponenten des Reziprokgittervektors $-\mathbf{G}_n$ an, mit dem das Band zurückgefaltet wurde. Indizes in den eckigen Klammern geben die Koordinaten der Punkte an, die in die Punkte Γ , X und M gefaltet werden. Es sind auch für jeden Punkt und jedes Band die irreduziblen Darstellungen angegeben.

dratischen Gitters bezeichnet.

Um die Art der Entartung zu prüfen, sollte die Darstellung der kleinen Gruppe für diese \mathbf{k} -Punkte auf der Basis der entarteten Eigenfunktionen gebildet werden. Die Punktgruppe des quadratischen Gitters C_{4v} enthält folgende Symmetrioperationen:

$$C_{4v} = \{E, C_4, C_4^{-1}, C_2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{d1}, \sigma_{d2}\}$$

Die kleine Gruppe für einen \mathbf{k} -Punkt mit den Koordinaten $\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{a} \mu \mathbf{e}_x$ ($0 < \mu < \frac{1}{2}$) enthält von diesen Symmetrien nur die Identität und eine vertikale Spiegelung (Spiegelung auf die x -Achse):

$$P_{\mathbf{k}_0} = C_s = \{E, \sigma_v\}.$$

Es soll dementsprechend untersucht werden, welche Darstellung von den Eigenfunktionen

$$\varphi_{(0,1)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \propto e^{i\frac{2\pi}{a}(\mu x+y)} \quad \text{und} \quad \varphi_{(0,-1)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \propto e^{i\frac{2\pi}{a}(\mu x-y)}$$

(die zu den entarteten Eigenwerten im dritten Band gehören) für die kleine Gruppe $P_{\mathbf{k}_0}$ induziert wird:²

Die Identität transformiert die beiden Funktionen in sich selbst, während die Spiegelung die beiden Funktionen ineinander transformiert. So schauen die Matrizen der Darstellung der kleinen Gruppe auf der Basis dieser zwei Funktionen folgenderweise aus:

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \Gamma(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

²Den gitterperiodischen Anteil der Wellenfunktionen habe ich weggelassen, weil dieser durch die Elemente der Punktgruppe genauso transformiert wird, wie der exponentielle Teil. Es reicht also, wenn wir die Transformationseigenschaften nur anhand der exponentiellen Teile untersuchen.

Die dazu gehörenden Charaktere sind in Tabelle 13.2 zu sehen.

	E	σ_v
Γ	2	0

Tabelle 13.2: Charaktertafel für die (reduzible) Darstellung der kleinen Gruppe der \mathbf{k} -Punkte $\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{a}\mu\mathbf{e}_x$ ($0 < \mu < \frac{1}{2}$) auf der Basis der dazu gehörenden entarteten Eigenfunktionen im dritten Band.

Vergleicht man Γ mit der Charaktertafel für die irreduzible Darstellung der kleinen Gruppe (Tabelle 13.3), so stellt man fest, dass diese zweidimensionale Darstellung in Tabelle 13.2 reduzibel sein muss, da sie mit keiner der irreduziblen übereinstimmt.

C_s	E	σ_v
Γ_1	1	1
Γ_2	1	-1

Tabelle 13.3: Charaktertafel für die irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_s .

Zerlegt man die Darstellung Γ in irreduzible Komponenten, so ergibt sich

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2.$$

Die Darstellung ist demnach die Direktsumme zwei eindimensionaler Darstellungen. Die Entartung ist also *nicht symmetrieebedingt*. Geht man also von der Näherung der freien Elektronen zu einem genaueren Modell, so spaltet sich diese Entartung mit grosser Wahrscheinlichkeit auf.³

Da außer den Endpunkten Γ und X zu jedem Punkt entlang der Δ Linie die kleine Gruppe C_s gehört, und diese Gruppe nur eindimensionale Darstellungen hat, lässt es sich generell behaupten, dass in einem zweidimensionalen quadratischen Gitter *keine der Bänder entlang die Δ -Linie eine symmetrieebedingte Entartung haben kann*.

Als zweites Beispiel soll die Entartung der Bandstruktur im Punkt Γ ($\mathbf{k}_0 = 0\mathbf{e}_x + 0\mathbf{e}_y$) bestimmt werden, wobei wir uns den energetisch zweitniedrigsten Punkt auswählen. Wie man in Abbildung 13.2 anhand der Entartungen der sich kreuzenden Bänder feststellen kann, ist die Bandstruktur in diesem Punkt vierfach entartet. Wie man ferner aus der Abbildung entnehmen kann, gehören zu diesem vierfach entarteten Energieeigenwert die Eigenfunktionen:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &:= \varphi_{(-1,0)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \propto e^{i\frac{2\pi}{a}(-x)} \\ \varphi_2 &:= \varphi_{(0,1)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \propto e^{i\frac{2\pi}{a}(y)} \\ \varphi_3 &:= \varphi_{(0,-1)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \propto e^{i\frac{2\pi}{a}(-y)} \\ \varphi_4 &:= \varphi_{(1,0)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) \propto e^{i\frac{2\pi}{a}(x)} \end{aligned}$$

Die Punktgruppe des Γ -Punktes ist immer identisch mit der Punktgruppe des Gitters. Es muss jetzt also untersucht werden, welche Darstellung sich für die Gruppe C_{4v} auf der Basis dieser vier Funktionen ergibt. Da wir die Matrizen selbst nicht, nur ihre Spuren brauchen, ist es ausreichend anzuschauen, wieviele der Funktionen durch die verschiedenen Symmetrietransformationen auf sich selbst abgebildet werden. Da die Charaktere der

³Die Aussage gilt natürlich nur, wenn man die Lösungen im genaueren Modell im selben Funktionenraum sucht, wie im einfacheren Fall. Da aber die Lösungen des Hamiltonoperators (egal für welche Näherung aufgeschrieben) ein vollständiges orthonormiertes System bilden, verlassen wir den von diesen Funktionen aufgespannten Raum nicht, solange wir die Eielektronnäherung beibehalten.

Elemente in der selben konjugierten Klasse identisch sind, werden wir das nur für jeweils ein repräsentatives Element jeder konjugierten Klasse untersuchen. Die konjugierten Klassen und die repräsentativen Elemente entnimmt man aus der Charaktertafel für die Gruppe C_{4v} (Tabelle 13.4).

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	1	-1	1	1	-1
Γ_4	1	-1	1	-1	1
Γ_5	2	0	-2	0	0

Tabelle 13.4: Charaktertafel der irreduziblen Darstellungen für die Gruppe C_{4v} .

Die Identität bildet alle vier Funktionen auf sich selbst ab, so ist der Charakter für sie 4. Die Drehung C_4 transformiert keine der Funktionen auf sich selbst, so ist ihr Charakter 0. Genau das selbe gilt für die Drehung C_2 und die diagonale Spiegelung σ_d . Die Spiegelung an einer der Achsen lässt jeweils zwei Funktionen unberührt, so ist ihr Charakter 2. (Die Spiegelung an der x -Achse zum Beispiel bildet φ_1 und φ_4 auf sich selbst ab, während φ_2 auf φ_3 abgebildet wird und vica versa.) Demnach schauen die Charaktere dieser Darstellung wie in Tabelle 13.5 angegeben aus.

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	4	0	0	2	0

Tabelle 13.5: Charaktere der Darstellung für die kleine Gruppe des Γ -Punktes auf der Basis der entarteten Eigenfunktionen $\varphi_{(-1,0)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$, $\varphi_{(0,1)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$, $\varphi_{(0,-1)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$, $\varphi_{(1,0)\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$.

Die Darstellung kann wieder reduziert werden, und man erhält:

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5$$

Die Darstellung auf der Basis der zu den entarteten Eigenwerten gehörenden Basisfunktionen ist die Direktsumme zwei eindimensionaler und ein zweidimensionaler Darstellung. Das vierfach entartete Niveau in diesem Punkt wird sich also auf zwei einfach entartete Niveaus und auf ein zweifach entartetes Niveau aufspalten, wenn man über die Näherung der freien Elektronen hinausgeht.

13.5 Bandstruktur nicht symmorpher Kristalle

Die im vorigen Abschnitt erläuterte Vorgehensweise ist streng genommen nur für symmorphe Kristalle gültig. Bei nicht symmorphen Kristallen kann diese in speziellen Punkten ihre Gültigkeit verlieren. Das soll anhand des folgenden Beispiels demonstriert werden.

Es soll der nicht symmorphe Kristall in Abbildung 13.3 betrachtet werden. Es gibt im System vier Symmetrioperationen:

$$\{E | \mathbf{0}\} = e \quad \{C_2 | \mathbf{0}\} = c \quad \{\sigma_{vy} | \mathbf{a}_1/2\} = v \quad \{\sigma_{vx} | \mathbf{a}_2/2\} = u$$

Die Spiegelung σ_{vx} bzw. σ_{vy} ist eine Spiegelung auf die Ebene, die orthogonal zur x - bzw. y -Achse ist. Von den Symmetrioperationen u und v ist nur v eine wahre Gleitspiegelung, u enthält nur deshalb einen Translationsteil, weil die Spiegelebenen nicht durch das Origo verlaufen (sondern durch die Punkte $\pm \mathbf{a}_1/2$ gehen). Das reziproke

Gitter ist auch rechteckig, wobei die Reziproggittervektoren

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_1|}(1/0) \quad \text{und} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}_2|}(0/1)$$

sind.

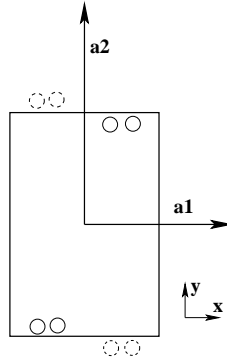


Abbildung 13.3: Nicht symmorpher zweidimensionaler Kristall.

Nehmen wir an, wir hätten eine Eigenfunktion des Systems $X(x, y)$, die zum \mathbf{k} -Punkt $(\frac{\pi}{|\mathbf{a}_1|}/0)$ gehört, also an den Rand der Brillouin-Zone fällt. Wendet man die Symmetrioperationen des Gitters auf diese Funktion an, so erhält man

$$\begin{aligned} cX(x, y) &= X(-x, -y) \\ uX(x, y) &= X(-x + \frac{|\mathbf{a}_1|}{2}, y) \\ vX(x, y) &= X(x + \frac{|\mathbf{a}_1|}{2}, -y) \end{aligned}$$

Nehmen wir an, diese Funktion ist eine Basis für eine eindimensionale Darstellung der Punktgruppe dieses \mathbf{k} -Punktes, und damit für eine eindimensionale Darstellung der Raumgruppe. (Jede Punktgruppe hat ja mindestens eine eindimensionale irreduzible Darstellung, die völlig symmetrische Darstellung.) Dann müssen folgende Relationen bestehen:

$$\begin{aligned} cX(x, y) &= \pm X(x, y) \\ uX(x, y) &= \pm X(x, y) \\ vX(x, y) &= \pm X(x, y) \end{aligned}$$

Es gilt noch die Relation:

$$vX(x, y) = X(x + \frac{|\mathbf{a}_1|}{2}, -y) = ucX(x, y),$$

sodass

$$v^2X(x, y) = ucucX(x, y) = (\pm 1)^2(\pm 1)^2X(x, y) = X(x, y). \quad (13.2)$$

Andererseits kann man auch ausnützen, dass die Funktion $X(x, y)$ eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators des

Kristalles ist, folglich eine Bloch-Funktion sein muss:

$$v^2 X(x, y) = vX\left(x + \frac{|\mathbf{a}_1|}{2}, -y\right) = X\left(x + |\mathbf{a}_1|, y\right) = e^{i\frac{\pi}{|\mathbf{a}_1|}\mathbf{a}_1} X(x, y) = -X(x, y). \quad (13.3)$$

Die Gleichungen (13.2) und (13.3) widersprechen einander, es kann also *keine eindimensionale Darstellung* für die Punktgruppe dieses \mathbf{k} -Punktes geben.

Um die irreduziblen Darstellungen solcher speziellen \mathbf{k} -Punkten richtig beschreiben zu können, braucht man die sogenannten Strahldarstellungen, bei denen

$$\Gamma(A)\Gamma(B) = \varepsilon\Gamma(AB) \quad |\varepsilon| = 1.$$

Beispiel: Die Bandstruktur der Kristalle mit Diamantstruktur (Diamant, Silizium) muss in X -Punkt immer zweifach entartet sein, da es zu diesem Punkt nur zweidimensionale Darstellungen gibt. (Siehe nächsten Abschnitt.)

13.6 Bandstruktur von Zinkblende- und Diamantgittern

Die Entartungen in der Bandstruktur eines Zinkblendegitters lassen sich analog zum quadratischen Gitter untersuchen. Die Bandstruktur eines Zinkblendegitters in der Näherung der freien Elektronen entlang die Λ und Δ Linien ist in Abbildung 13.4 zu sehen. (Die Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Gitters und die speziellen Punkte und Linien darin sind in Abbildung 13.5 dargestellt.) In der Abbildung sind auch die irreduziblen Darstellungen angegeben, die zu den einzelnen Bänder gehören.⁴

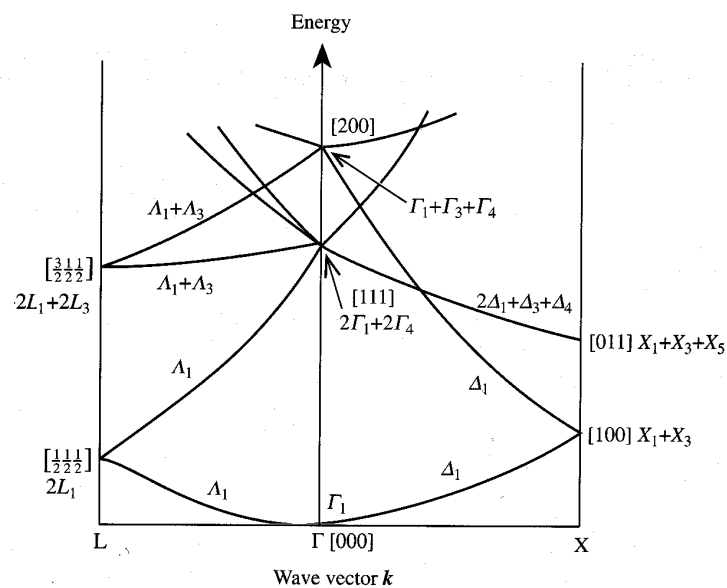


Abbildung 13.4: Bandstruktur eines Zinkblendegitters in Näherung der freien Elektronen. In den eckigen Klammern stehen die Koordinaten der eingefalteten Punkte. Entlang die Linien und in den speziellen Punkten sind die irreduziblen Darstellungen der Bänder angegeben. (Aus Cardona's Buch, aber korrigiert.)

Die Dimension (der Charakter des Einheitselementes) der einzelnen Darstellungen sind in Tabelle 13.6 aufgeführt. Wie man daraus entnehmen kann, können in einem Zinkblendegitter entlang die Λ -Linie keine symmetriebedingt entartete Bänder vorkommen. Entlang die Δ -Linie können die Bänder entweder einfach oder

⁴Die hier verwendete Konvention zur Benennung der irreduziblen Darstellungen benützt das Symbol des speziellen Punktes oder der speziellen Linie in der Brillouinzone, das von einem Index gefolgt wird, der die irreduziblen Darstellungen für die kleine Gruppe dieses Punktes oder dieser Linie durchnummeriert.

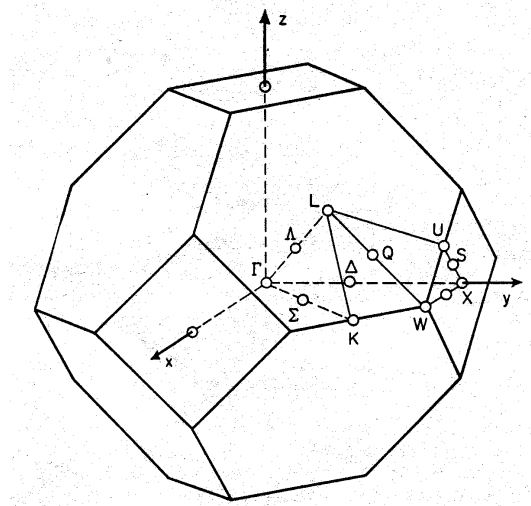


Abbildung 13.5: Brillouinzone eines kubisch flächenzentrierten Gitters mit einigen speziellen Punkten. (Aus dem Koster-Paper.)

zweifach entartet sein. Genau das selbe gilt für die Punkte L und X . Im Γ -Punkt hingegen können die Bänder einfach, zweifach oder auch dreifach entartet sein.

Γ_1	1	Γ_2	1	Γ_3	2	Γ_4	3	Γ_5	3
X_1	1	X_2	1	X_3	1	X_4	1	X_5	2
L_1	1	L_2	1	L_3	2				
Δ_1	1	Δ_2	1	Δ_3	1	Δ_4	1		
Λ_1	1	Λ_2	1	Λ_3	2				

Tabelle 13.6: Dimension einiger irreduziblen Darstellungen für das Zinkblendegitter.

Bei der Erzeugung der Bandstruktur in der Näherung der freien Elektronen spielt nur das Typ des Bravaisgitters, nicht aber die Basis des Gitters eine Rolle. Dementsprechend schaut die Bandstruktur für den Diamanten in dieser Näherung (Abbildung 13.6) genauso aus, wie für das Zinkblendegitter (Abb. 13.4).

Die Symmetrien der beiden Gitter unterscheiden sich jedoch. Das Diamantgitter ist inversionssymmetrisch und seine Raumgruppe ist eine nicht symmorphie Raumgruppe, die auch Gleitspiegelungen enthält. Die Punktgruppe des Zinkblendegitters ist die T_d Gruppe, die 24 Symmetrieoperationen (jedoch keine Inversion) enthält. Die Punktgruppe des Diamantgitters⁵ ist die O_h Gruppe, die 48 Symmetrietransformationen (unter anderen auch die Inversion) enthält.

Da die Punktgruppen der beiden Gitter sich voneinander unterscheiden, gibt es auch Unterschiede in den kleinen Gruppen *gewisser* (aber nicht aller) \mathbf{k} -Punkten. Und dementsprechend gibt es auch Unterschiede in den irreduziblen Darstellungen für diese kleinen Gruppen.⁶ Die irreduziblen Darstellungen der einzelnen Bänder sind in Abbildung 13.6 aufgeführt, während die Dimensionen der einzelnen Darstellungen in Tabelle 13.7 zusammengefasst sind.

Wie man aus der Tabelle (und der Abbildung) entnehmen kann, sind die Entartungen der Bänder im Diamantgitter denen im Zinkblendegitter sehr ähnlich. Es gibt jedoch zwei wichtige Unterschiede:

- Die Bänder im Diamantgitter können entlang die Δ -Linie zweifach entartet sein, während im Zinkblen-

⁵Die bisher verwendete Definition der Punktgruppe gilt nur für symmorphie Gitter, und müsste eigentlich für nicht symmorphie Gitter noch verallgemeinert werden (Faktorgruppe der Raumgruppe nach der Gruppe der reinen Translationen).

⁶Um die Darstellungen für die Punktgruppen der nicht symmorphie Raumgruppen herzuleiten, müsste die bisher benützte Definition der Darstellung verallgemeinert werden (projektive Darstellung). Da dies den Rahmen dieser Zusammenfassung sprengen würde, wird hier nur kurz auf die wichtigsten Konsequenzen für das Diamantgitter hingewiesen.

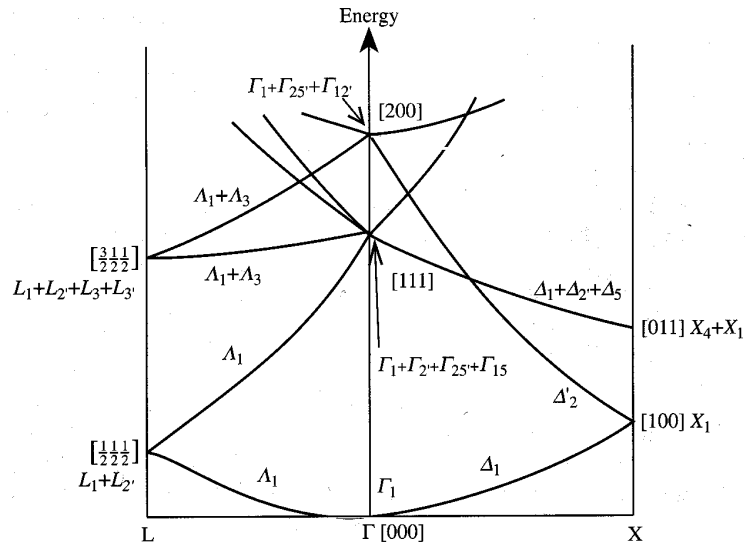


Abbildung 13.6: Bandstruktur eines Diamantgitters in Näherung der freien Elektronen. In den eckigen Klammern stehen die Koordinaten der eingefalteten Punkte. Entlang die Linien und in den speziellen Punkten sind die irreduziblen Darstellungen der Bänder angegeben. (Aus Cardona's Buch, aber korrigiert.)

Γ_1	1	Γ_2	1	Γ_{12}	2	Γ_{15}	3	Γ_{25}	3
$\Gamma_{1'}$	1	$\Gamma_{2'}$	1	$\Gamma_{12'}$	2	$\Gamma_{15'}$	3	$\Gamma_{25'}$	3
X_1	2	X_2	2	X_3	2	X_4	2		
L_1	1	L_2	1	L_3	2				
$L_{1'}$	1	$L_{2'}$	1	$L_{3'}$	2				
Δ_1	1	Δ_2	1	$\Delta_{1'}$	1	$\Delta_{2'}$	1	Δ_5	2
Λ_1	1	Λ_2	1	Λ_3	2				

Tabelle 13.7: Dimension einiger irreduziblen Darstellungen für das Diamantgitter.

degitter entlang diese Linie symmetriebedingt nur nicht entartete Bänder vorkommen können.

- Im Diamantgitter sind *alle* Darstellungen der kleinen Gruppe für den Punkt X zweidimensional. Dementsprechend müssen *im Diamantgitter im Punkt X alle Bänder zweifach entartet sein.*⁷

⁷Dies gilt nicht nur im Punkt X , sondern auch entlang einige spezielle Linien.