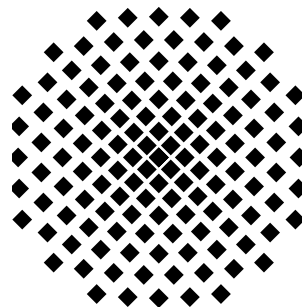


Gruppentheorie und Symmetrie in der Chemie

Martin Schütz

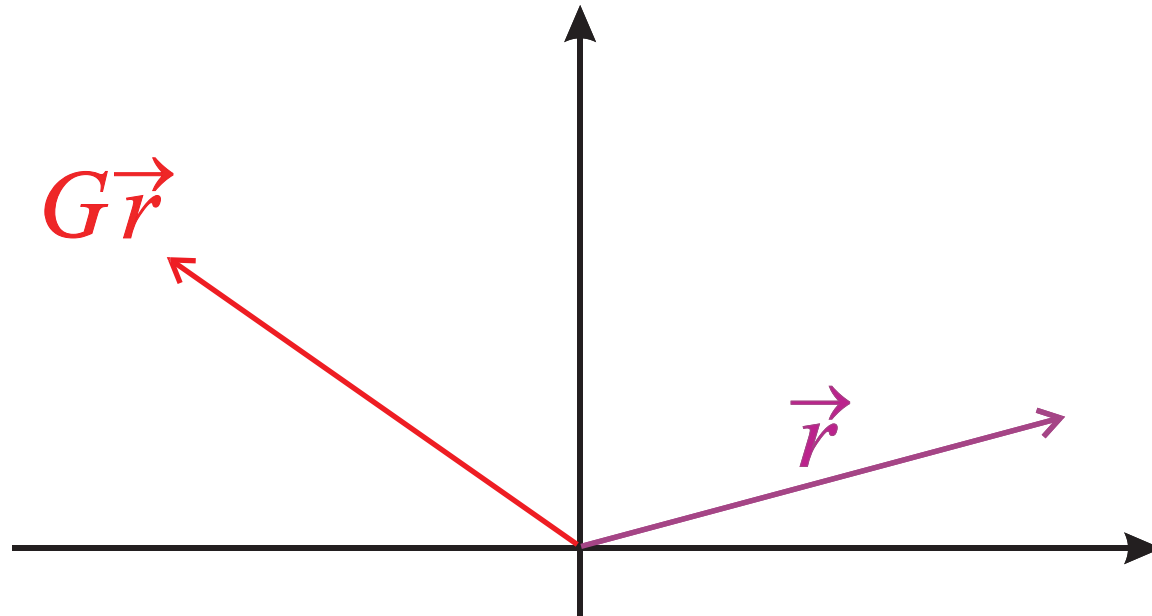
Institut für theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart



Stuttgart, 3. Mai 2002

Gruppen von Transformationsoperatoren

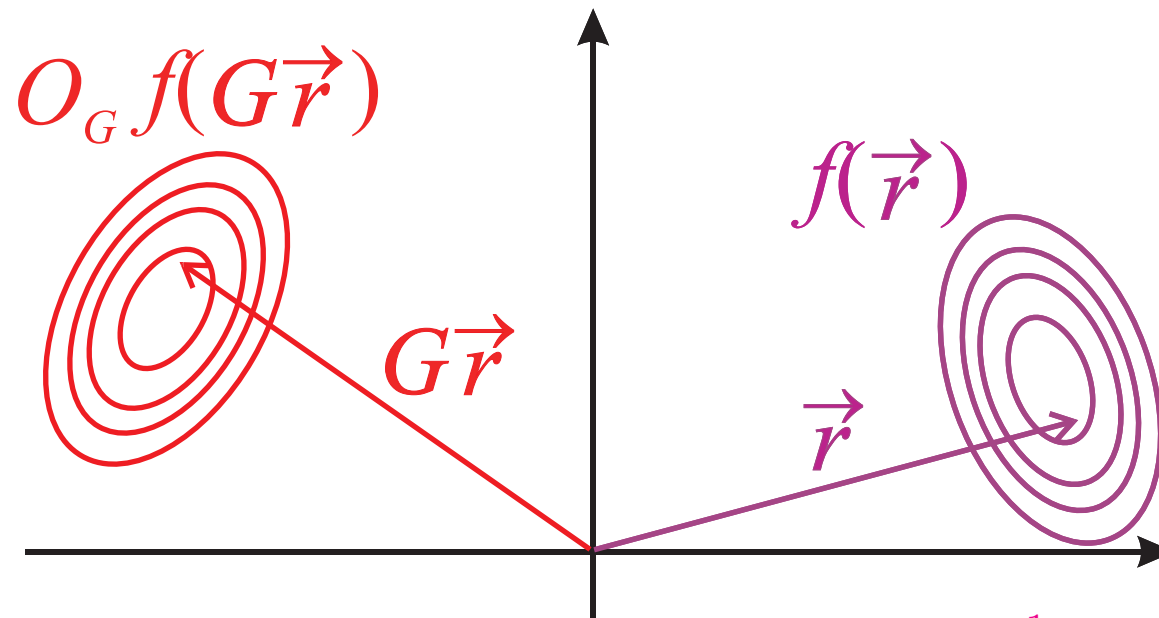
- Gegeben sei eine Gruppe \mathcal{G} von Transformationsoperatoren $G \in \mathcal{G}$, die auf einen Vektor $\vec{r} \in \mathcal{L}$ wirken (\mathcal{L} entspricht etwa einem 2-D ($\mathcal{L} \equiv E_2$) oder 3-D ($\mathcal{L} \equiv E_3$) Raum von Ortskoordinaten):



- Die Operatoren $G \in \mathcal{G}$ wirken nur auf Ortskoordinaten in E_3 , nicht etwa auf andere Objekte, wie etwa auf *Funktionen* $f(\vec{r})$ dieser Koordinaten.
- Um etwa *Funktionen* transformieren zu können, müssen neue Operatoren O_G definiert werden. Wie hängen diese neuen Operatoren O_G mit den $G \in \mathcal{G}$ zusammen ?

Gruppen von Transformationsoperatoren

- O_G sei ein Transformationsoperator, der auf die Funktion $f(\vec{r})$ wirkt. Die transformierte Funktion soll am Punkt $G\vec{r}$ denselben Wert haben, wie die ursprüngliche Funktion an \vec{r} .



- es soll also gelten: $O_G f(\vec{r}') = O_G f(G\vec{r}) = f(\vec{r}) = f(G^{-1}\vec{r}')$,
und nach Umbenennung von \vec{r}' auf \vec{r} : $O_G f(\vec{r}) = f(G^{-1}\vec{r})$. Dies beschreibt das Transformationsverhalten von Funktionen.

Man hätte vielleicht intuitiv so etwas erwartet wie $O_G f(\vec{r}) = f(G\vec{r})$. Dies ist aber falsch!

Gruppen von Transformationsoperatoren

- Öfters ist es notwendig, ein *Produkt zweier Funktionen* zu transformieren

$$O_G f(\vec{r}) g(\vec{r}) = O_G h(\vec{r}) = h(G^{-1}\vec{r}) = f(G^{-1}\vec{r}) g(G^{-1}\vec{r}) = O_G f(\vec{r}) O_G g(\vec{r}).$$

- **Beispiel:**

$$f(\vec{r}) = X(\vec{r}) = \langle e_1 | \vec{r} \rangle$$

$$g(\vec{r}) = Y(\vec{r}) = \langle e_2 | \vec{r} \rangle$$

$$\mathbf{D}(G) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}(G^{-1}) = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$\begin{aligned} O_G X(\vec{r}) Y(\vec{r}) &= O_G X(\vec{r}) O_G Y(\vec{r}) = X(G^{-1}\vec{r}) Y(G^{-1}\vec{r}) \\ &= X([x \ y \ z] \mathbf{D}(G^{-1})) Y([x \ y \ z] \mathbf{D}(G^{-1})) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} (x(\vec{r}) - y(\vec{r})) \frac{\sqrt{2}}{2} (x(\vec{r}) + y(\vec{r})) = \frac{1}{2} (x(\vec{r})^2 - y(\vec{r})^2) \end{aligned}$$

Gruppen von Transformationsoperatoren

- Betrachte zwei aufeinanderfolgende Transformationen $HG\vec{r} = F\vec{r}$. Für die Funktion $f(\vec{r})$ gilt dann:

$$\begin{aligned}O_H O_G f(\vec{r}) &= O_H f(G^{-1}\vec{r}) = f(G^{-1} [H^{-1}\vec{r}]) = f([HG]^{-1} \vec{r}) \\ &= f(F^{-1}\vec{r}) = O_F f(\vec{r})\end{aligned}$$

⇒ $HG = F$ impliziert also $O_H O_G = O_F$.

- Fortan werden wir nicht mehr O_G (für Funktionen) und G (für Vektoren) verwenden, sondern nur noch G . Man sollte sich aber des Unterschieds zwischen Transformationen von Funktionen und Transformationen von Vektoren bewusst sein!

Basisfunktionen von Irreps

- $\{f_1, \dots, f_n\}$ sei eine Menge von Funktionen $f(\vec{r})$ mit dem *Skalarprodukt*

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int_a^b f_i^*(\vec{r}) f_j(\vec{r}) d\omega.$$

- Die Funktionen $(f_1 \dots f_n)$ leben in einem n -dimensionalen Vektorraum, dem *Hilbertraum* \mathcal{L} .
- Die Funktionen $(f_1 \dots f_n)$ transformieren unter dem linearen Operator $G \in \mathcal{G}$ (oder eigentlich O_G) untereinander wie

$$G(f_1 \dots f_n) = (f_1, \dots, f_n) \mathbf{D}(G).$$

- Eine Teilmenge von n_α Funktionen $\{f_1^\alpha, \dots, f_{n_\alpha}^\alpha\}$, die untereinander wie

$$G(f_1^\alpha \dots f_{n_\alpha}^\alpha) = (f_1^\alpha \dots f_{n_\alpha}^\alpha) \mathbf{D}^\alpha(G)$$

transformieren, nennt man *Basisfunktionen der irreduzible Darstellung* α .

- Die i te Partnerfunktion in der Menge $\{f_1^\alpha, \dots, f_i^\alpha, \dots, f_{n_\alpha}^\alpha\}$ wird als *Symmetriespezies* (α, i) bezeichnet.

Projektionsoperatoren

- Die Funktionen $\{f_1^\alpha, \dots, f_{n_\alpha}^\alpha\}, \forall \alpha$ bilden eine neue Basis für den n -dim. Hilbertraum \mathcal{L} : Für eine beliebige Funktion $f \in \mathcal{L}$ gilt deshalb

$$f = \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{n_\alpha} c_i^\alpha f_i^\alpha, \text{ und es gilt: } Gf = \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{n_\alpha} c_i^\alpha Gf_i^\alpha. \quad (1)$$

- Andererseits gilt für die einzelnen Symmetriespezies

$$Gf_i^\alpha = \sum_{j=1}^{n_\alpha} f_j^\alpha D_{ji}^\alpha(G). \quad (2)$$

- Einsetzen von (2) in (1) ergibt: $Gf = \sum_{\alpha} \sum_{i,j=1}^{n_\alpha} c_i^\alpha f_j^\alpha D_{ji}^\alpha(G).$ (3)

- Multiplikation von (3) mit $D_{kl}^\beta(G)^*$ und Summation über $G \in \mathcal{G}$:

$$\begin{aligned} \sum_G D_{kl}^\beta(G)^* Gf &= \sum_{\alpha} \sum_{i,j=1}^{n_\alpha} c_i^\alpha \sum_G D_{kl}^\beta(G)^* D_{ji}^\alpha(G) f_j^\alpha \\ &\stackrel{\text{GOT}}{=} \sum_{\alpha} \sum_{i,j=1}^{n_\alpha} c_i^\alpha \delta_{\alpha\beta} \delta_{kj} \delta_{li} \frac{g}{n_\alpha} f_j^\alpha = c_l^\beta \frac{g}{n_\beta} f_k^\beta \end{aligned}$$

Projektionsoperatoren

- Wie wir gerade gesehen haben gilt: $\sum_G \mathbf{D}_{ij}^\alpha(G)^* G f = \frac{g}{n_\alpha} f_i^\alpha$.
- Wir definieren nun *Projektionsoperatoren (Projectors)*

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

- und *Schiebeoperatoren (Shift Operators)*

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

- Für einen Projektionsoperator gilt: $\mathcal{P}_{ii}^\alpha f = f_i^\alpha$ (oder 0),
projiziert die (α, i) te Symmetriespezies aus f heraus.
 \mathcal{P}_{ii}^α ist hermitisch und *idempotent*: $\mathcal{P}_{ii}^\alpha \mathcal{P}_{ii}^\alpha = \mathcal{P}_{ii}^\alpha$.
- Für einen Schiebeoperator gilt: $\mathcal{P}_{ji}^\alpha f_i^\alpha = f_j^\alpha$
erzeugt die Partnerfunktion f_j^α zu f_i^α .

Projektions- und Schiebeoperatoren, Beispiel: \mathcal{I}_3

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_{11}^1 XYZ &= \frac{1}{6}\{(123) + (312) + (231) + (132) + (321) + (213)\}XYZ \\
 &= \frac{1}{6}\{XYZ + ZXY + YZX + XZY + ZYX + YXZ\} = \chi_1 \\
 \mathcal{P}_{11}^2 XYZ &= \frac{1}{6}\{(123) + (312) + (231) - (132) - (321) - (213)\}XYZ \\
 &= \frac{1}{6}\{XYZ + ZXY + YZX - XZY - ZYX - YXZ\} = \chi_2 \\
 \mathcal{P}_{11}^3 XYZ &= \frac{1}{6}\{2(123) - (312) - (231) + 2(132) - (321) - (213)\}XYZ \\
 &= \frac{1}{6}\{2XYZ - ZXY - YZX + 2XZY - ZYX - YXZ\} = \chi_3 \\
 \mathcal{P}_{21}^3 \chi_3 &= \frac{2\sqrt{3}}{6} \frac{1}{2} \{(312) - (231) - (321) + (213)\} \chi_3 \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{1}{6} \{ 2ZXY - YZX - XYZ + 2YXZ - XZY - ZYX \} \\
 &+ \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{1}{6} \{ -2YZX + XYZ + ZXY - 2ZYX + YXZ + XZY \} \\
 &+ \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{1}{6} \{ -2ZYX + YXZ + XZY - 2YZX + XYZ + ZXY \} \\
 &+ \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{1}{6} \{ 2YXZ - XZY - ZYX + 2ZXY - YZX - XYZ \} \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \{ ZXY - YZX + YXZ - ZYX \} = \chi_4
 \end{aligned}$$

Projektions- und Schiebeoperatoren

- Durch kombiniertes Anwenden eines Projektionsoperators \mathcal{P}_{ii}^α und $n_\alpha - 1$ Schiebeoperatoren \mathcal{P}_{ji}^α , $j \neq i$ auf eine beliebige Funktion f im Hilbertraum \mathcal{L} kann eine *vollständige Basis* (bestehend aus n_α Symmetriespezies) für Irrep α erzeugt werden.
- i kann frei gewählt werden. Es können deshalb n_α Basissätze erzeugt werden, wovon man durch Wahl von i einen selektiert.
- Alternativ kann ein Projektionsoperator auch über die *Charakter* $\chi^\alpha(G)$ der Irrep α , anstatt über die Elemente ihrer Darstellungsmatrizen $\mathbf{D}^\alpha(G)$ definiert werden:

$$\mathcal{P}^\alpha = \frac{n_\alpha}{g} \sum_G \chi^\alpha(G)^* G.$$

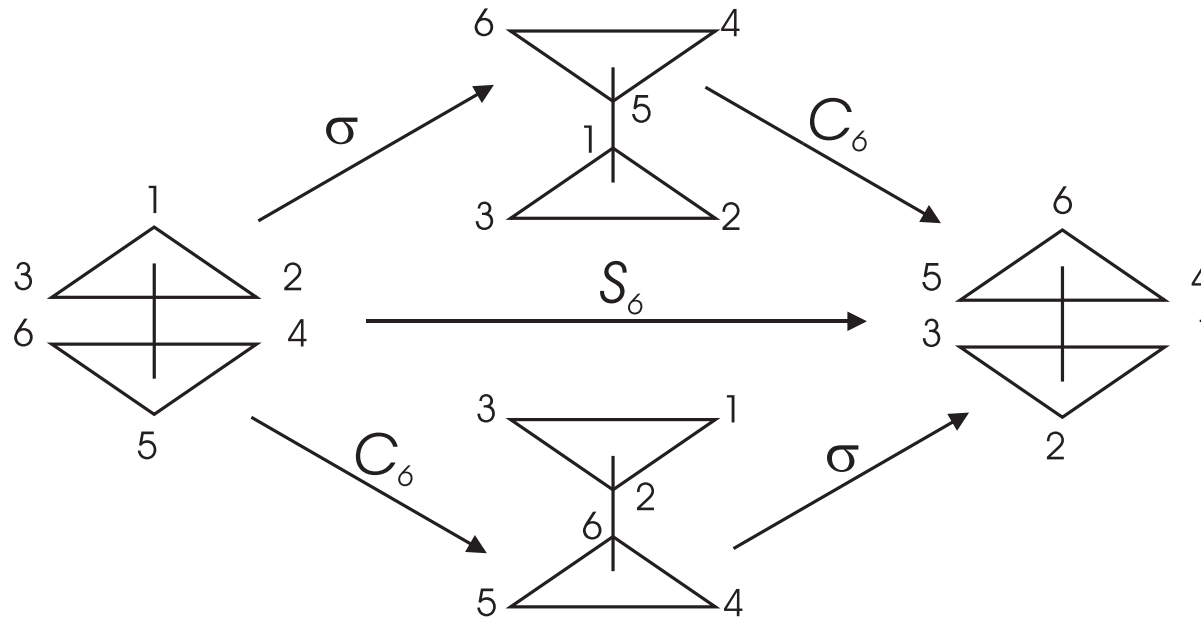
Partnerfunktionen können so allerdings nicht erzeugt werden (keine Schiebeoperatoren).

Räumliche Symmetrie von Molekülen

- **Voraussetzung: Born-Oppenheimer Approximation:** Separation von Kern- Elektronenbewegung (ein Molekül wird als fixes Kerngerüst betrachtet, um das sich die Elektronen bewegen).
- **Symmetrietransformationen:** *Transformationen im Raume der Ortskoordinaten, die das Kerngerüst nicht verändern.*
- **Räumliche Transformationen:**
 - C_n Rotation von $2\pi/n$ um Drehachse
 - C_n^k Rotation von $2k\pi/n$ um Drehachse
 - S_n Rotation von $2\pi/n$ um Drehachse plus Spiegelung an Ebene senkrecht zur Drehachse (*Drehspiegelachse, Drehspiegelung*)
 - S_n^k Drehspiegelung von $2k\pi/n$ um Drehspiegelachse
 - σ Spiegelung an einer Ebene
 - i Inversion bezüglich des Ursprungs (*Punktspiegelung*)
- Ein Molekül ist *chiral*, falls es als einzige Symmetrieelemente nur Drehachsen enthält.

Drehspiegelungen

- Beispiel Aethan (“staggered”): C–C Bindungsachse ist C_3 und S_6 Achse:



- Die Existenz einer S_n , n gerade Drehspiegelachse impliziert die Existenz einer $C_{n/2}$ Drehachse, nicht aber die Existenz einer C_n Drehachse und einer σ Spiegelebene.
- Die Existenz einer S_n , n ungerade impliziert die Existenz einer C_n Drehachse und einer σ Spiegelebene und ist deshalb **uninteressant**.
- $S_2 = i$

Molekulare Punktgruppen

- **Axiale Systeme:**

Eine Hauptdrehachse (höchster Zähligkeit, eventuell unendlicher Ordnung):

C_n	nur eine n -zählige Drehachse C_n
C_{nv}	nur eine Drehachse C_n plus Spiegelebenen, die C_n enthalten
C_{nh}	nur eine Drehachse C_n plus Spiegelebene senkrecht zu C_n
S_{2n}	$2n$ -zählige Drehspiegelachse
D_n	Drehachse C_n plus 2-zählige Drehachsen senkrecht zu C_n
D_{nh}	D_n plus Spiegelebene senkrecht zu Hauptdrehachse
D_{nd}	D_n plus $2n$ -zählige Drehspiegelachse

- **Kubische und ikosahedrische Gruppen:**

\mathcal{I}	Rotationsuntergruppe des Tetraeders
\mathcal{I}_d	Symmetrie des Tetraeders
\mathcal{I}_h	Rotationsuntergruppe des Tetraeders plus Inversion
\mathcal{O}	Rotationsuntergruppe des Würfels
\mathcal{O}_h	Symmetrie des Würfels
\mathcal{I}	Rotationsuntergruppe des Ikosaeders
\mathcal{I}_h	Symmetrie des Ikosaeders

Symmetrie und Quantenmechanik, der Hamiltonoperator

- Nach der Born-Oppenheimer Näherung wird der Gesamt-Hamiltonoperator in einen *elektronischen Hamiltonoperator*

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i>j} r_{ij}^{-1} - \sum_{i,A} Z_A r_{iA}^{-1} + \sum_{A>B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1},$$

mit *fixen* Kernkoordinaten $\{R_A\}$ und einen *Hamiltonoperator der Kernbewegung*

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{el}}^k(\{R_A\})$$

zerlegt. $E_{\text{el}}^k(\{R_A\})$ in \hat{H}_{nuc} ist die elektronische Energie des k ten Zustands (k ter Eigenwert von \hat{H}_{el}) als Funktion der Kerngeometrie $\{R_A\}$.

- \hat{H}_{el} ist invariant bezüglich Transformationen G , die $\{R_A\}$ unverändert lassen. Solche Transformationsoperatoren G kommutieren mit \hat{H}_{el} : $[\hat{H}_{\text{el}}, G] = 0$
- \hat{H}_{el} ist auch invariant bezüglich Permutationen von Elektronen.
 \hat{H}_{nuc} ist invariant bezüglich Permutationen von Kernen gleichen Typs.
- \hat{H}_{el} und \hat{H}_{nuc} kommutieren mit Spinoperatoren \Rightarrow zusätzliche Symmetrien.

Symmetrie und Quantenmechanik

- Zeitunabhängige Schrödingergleichung für stationären Zustand Ψ_k

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k$$

(\hat{H} ist der Hamiltonoperator des Systems).

- Gegeben sei eine Gruppe \mathcal{G} von Transformationsoperatoren $G \in \mathcal{G}$, die mit \hat{H} kommutieren

$$\hat{H}G = G\hat{H}, \text{ und } G\hat{H}G^{-1} = \hat{H}.$$

⇒ \hat{H} ist *invariant* unter \mathcal{G} , oder anders ausgedrückt *totalsymmetrisch* bezüglich der Elemente $G \in \mathcal{G}$.

- Es gilt:

$$\hat{H}G\Psi_k = G\hat{H}G^{-1}G\Psi_k = G\hat{H}\Psi_k = GE_k\Psi_k = E_kG\Psi_k$$

⇒ Die transformierte Wellenfunktion $G\Psi_k$ ist also *Eigenfunktion* von \hat{H} mit *Eigenwert* E_k .

Symmetrie und Quantenmechanik

1. Der Eigenwert E_k sei **nicht entartet**. Es gilt dann:

$$G\Psi_k = \chi^\alpha(G)\Psi_k,$$

wobei α für eine nicht entartete (1-dimensionale) Irrep von \mathcal{G} steht.

2. Der Eigenwert E_k sei **n -fach entartet**

es existieren dann n Partnerfunktionen $\Psi_k^p, p = 1 \dots n$, und es gilt:

$$G\Psi_k^p = (\Psi_k^1 \dots \Psi_k^q \dots \Psi_k^n) \mathbf{D}^\kappa(G) = \sum_q \Psi_k^q \mathbf{D}_{qp}^\kappa(G).$$

- **Annahme:** κ sei reduzibel: \Rightarrow neue Basis $(\Phi_k^{\alpha 1} \dots \Phi_k^{\alpha n}) = \hat{X}(\Psi_k^1 \dots \Psi_k^n)$, in der $\mathbf{D}^{\kappa'}(G) = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{D}^\kappa(G) \mathbf{X}$ blockdiagonal ist (verschiedene Blöcke α). Es gilt

$$\begin{aligned} G(\Phi_k^{\alpha 1} \dots \Phi_k^{\alpha n}) &= G\hat{X}(\Psi_k^1 \dots \Psi_k^n) = (\Psi_k^1 \dots \Psi_k^n) \mathbf{D}^\kappa(G) \mathbf{X} \\ &= (\Psi_k^1 \dots \Psi_k^n) \mathbf{X} \mathbf{X}^{-1} \mathbf{D}^\kappa(G) \mathbf{X} = (\Phi_k^{\alpha 1} \dots \Phi_k^{\alpha n}) \mathbf{D}^{\kappa'}(G) \end{aligned}$$

$\Rightarrow \mathbf{D}^{\kappa'}(G)$ mischt von insgesamt n nur n_α Funktionen $\Phi_k^{\alpha i}$ mit gleichem α (kein Grund für gleichen Energiewert bei verschiedenem α)

$\Rightarrow \kappa$ ist deshalb **irreduzibel**, ausser bei *zufälliger Entartung* (*versteckte Symmetrien*)

Symmetrie und Quantenmechanik

- Wellenfunktionen transformieren bezüglich $G \in \mathcal{G}$, $[G, \hat{H}] = 0$ somit wie Basisfunktionen der Irreps der Gruppe \mathcal{G} .
- Wellenfunktionen können deshalb bezüglich der Irreps von \mathcal{G} *klassifiziert* werden.
- Wie wir noch sehen werden, erlaubt dies auch Aussagen über die spektroskopischen Eigenschaften des Systems (*Auswahlregeln*).