

1.6 Darstellungsräume und Klassifikation der Spektren von Hamiltonoperatoren

Die Symmetriegruppe Die Elemente a einer Gruppe bzw. die ihnen eindeutig zugeordneten linearen Operatoren $P(a)$, $a \in G$, die das physikalische System bzw. in der Quantenmechanik den Hamiltonoperator invariant lassen, heißt *Symmetriegruppe* des Systems.

Wir zeigen, dass die einer Symmetriegruppe isomorph zugeordneten Operatoren $P(a)$, $a \in G$, mit dem Hamiltonoperator H kommutieren, d. h. es gilt,

$$[P(a), H] \equiv P(a)H - HP(a) = 0, \quad \forall a \in G. \quad (1.154)$$

Zum Beweis beachten wir, dass die Invarianz des Systems unter $P(a)$ bedeutet, dass die Schrödingergleichung mit dem *unveränderten* Hamiltonoperator H sowohl für den ursprünglichen Zustand $\psi(\vec{r})$ wie auch den für den durch Gl. (1.155) definierten transformierten Zustand $\psi'(\vec{r})$, d. h.

$$\boxed{\psi'(\vec{r}) \equiv P(a)\psi(\vec{r}) \equiv \psi(a^{-1}\vec{r})} \quad (1.155)$$

gilt. Die anschauliche Bedeutung dieser Transformation machen wir uns weiter unten klar.

Für eine Verallgemeinerung dieser Darstellung von Symmetrietransformationen auf Wellenfunktionen bzw. Felder mit mehreren Komponenten siehe weiter unten.

Man hat also die Gültigkeit von

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi, \quad (1.156)$$

sowie von

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' = H\psi'. \quad (1.157)$$

Die Symmetrieforderung (1.157) ($H' = H$) lässt sich weiter auswerten: Anwendung von $P(a)$ auf die Gl. (1.156) von links ergibt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{P(a)\psi(\vec{r})}_{=\psi'(\vec{r})} = P(a)HP(a)^{-1} \underbrace{P(a)\psi(\vec{r})}_{=\psi'(\vec{r})},$$

bzw. ausgeschrieben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\vec{r}, t) = P(a)HP(a)^{-1} \psi'(\vec{r}, t). \quad (1.158)$$

Der Vergleich mit Gl. (1.157) führt dann auf die Kommutatorrelation

$$H = P(a)HP(a)^{-1} \quad \leftrightarrow \quad [P(a), H] = 0, \quad a \in G, \quad (1.159)$$

wie in Gl. (1.154) behauptet.

Wir zeigen nachträglich, dass die durch die Gl. ((1.155) definierten Operatoren $P(a)$, $a \in G$, eine zu G isomorphe Operatorengruppe bilden. Es ist also zu zeigen, dass mit $a, b \in G$ gilt,

$$P(a \cdot b) = P(a) \cdot P(b). \quad (1.160)$$

Dazu berechnet man

$$\begin{aligned}
 P(a) \cdot \underbrace{P(b) \psi(\vec{r})}_{= \psi'(\vec{r}) = \psi(b^{-1} \vec{r})} &= P(a) \psi'(\vec{r}) = \psi'(a^{-1} \vec{r}) \\
 &= P(b) \psi(a^{-1} \vec{r}) = \psi(b^{-1} a^{-1} \vec{r}) \\
 &= \psi((ab)^{-1} \vec{r}) = P(a \cdot b) \psi(\vec{r}) ,
 \end{aligned}$$

woraus die Behauptung (1.160) folgt.

Weiter ist $P(e)$ das Einselement, denn es gilt,

$$P(e) \cdot P(a) = P(e \cdot a) = P(a) ,$$

und das Inverse ist durch

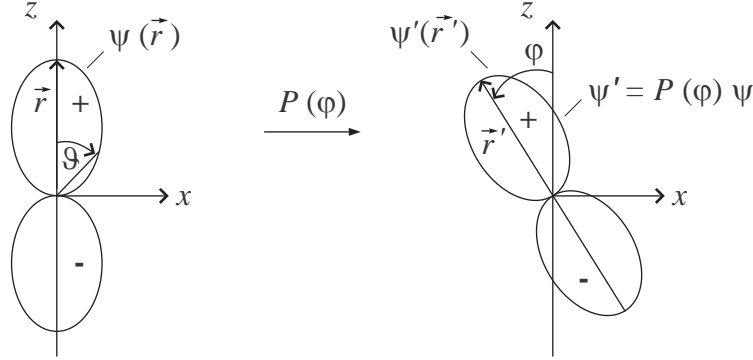
$$P(a)^{-1} = P(a^{-1})$$

gegeben, da

$$P(a) \cdot P(a^{-1}) = P(a \cdot a^{-1}) = P(e)$$

gilt.

Zur Bedeutung der Zustandstransformation in Gl. (1.155)



$$P_z = Y_0^1 = \sqrt{3/4\pi} \cos \vartheta \quad \sim \quad z$$

Wir betrachten als Beispiel ein Elektron in einem p_z -Zustand ($\hat{=}$ ψ in Gl. (1.155)), der bekanntlich eine $\cos \vartheta$ -Abhängigkeit besitzt, wie im obigen Polarplot skizziert. Dieser Zustand $\psi \in \mathfrak{K}$ wird vermöge einer Symmetrietransformation $P(a)$, $a \in G$, einer Gruppe, etwa der Drehgruppe, in einen neuen Zustand $\psi' \in \mathfrak{K}$ transformiert ($\psi' = P(\varphi) \psi$).

Werden Urbild- und Bildzustand in einem *festen Koordinatensystem* betrachtet, so liegt bekanntlich die *aktive* Darstellung der Transformationen vor (Zustand wird gegen die Uhr gedreht). Halten wir dagegen ψ fest, und drehen das Koordinatensystem in die entgegengesetzte Richtung, so liegt die *passive Darstellung* vor.

Den Zusammenhang zwischen ψ und ψ' erhalten wir, indem wir beachten, dass die neue Wellenfunktion ψ' an der transformierten Stelle \vec{r}' den gleichen Wert annimmt, wie die alte Wellenfunktion ψ an der ursprünglichen Stellen \vec{r} (siehe obige Skizze, skalare Funktion vorausgesetzt). Also gilt allgemein,

$$\psi'(\vec{r}') \equiv P(a) \psi(\vec{r}') = \psi(\vec{r}) ,$$

und mit $\vec{r}' = a \vec{r} \rightsquigarrow \vec{r} = a^{-1} \vec{r}'$ folgt

$$P(a) \psi(\vec{r}') = \psi(a^{-1} \vec{r}') ,$$

was gerade mit der Gl. (1.155) übereinstimmt, da \vec{r}' ein allgemeiner Punkt ist, den wir auch mit \vec{r} bezeichnen können.

Damit ergibt sich die *allgemeine Darstellungsgleichung* für eine Basisfunktion $\psi_i \in \mathfrak{H}$,

$$\boxed{P(a) \psi_i(\vec{r}) \equiv \psi'_i(\vec{r}) = \psi_i(a^{-1} \vec{r}) = \sum_j D(a)_{ji} \psi_j(\vec{r}) ,} \quad (1.161)$$

da $P(a)$ den Vektorraum auf sich abbildet. Durch Skalarproduktbildung folgt die betreffende Darstellung $\underline{D}(a)$, d. h.

$$\langle \psi_k | P(a) \psi_i \rangle = D(a)_{ki} .$$

Gemäß Gl. (1.161) induziert eine Symmetrioperation $a \in G$ also die zugeordnete *Matrixdarstellung* $\underline{D}(a)$ im Hilbertraum \mathfrak{H} der Wellenfunktionen.

In fast allen Anwendungen wirken die in \mathfrak{H} induzierten Transformationen einer Gruppe nicht im ganzen Raum, sondern sind auf gewissen Teilräume beschränkt, die durch die Symmetrietransformationen auf sich abgebildet werden. Die zugehörigen Darstellungen, die unter G in den kleinstmöglichen invarianten Teilräumen wirken, sind wie wir bereits wissen, die *irreduziblen Darstellungen* (ID) von G .

Was für die Physik dabei besonders wichtig ist, ist die Tatsache, dass man mit Hilfe der ID einer Symmetriegruppe die relevanten invarianten Unterräume für die Beschreibung der physikalischen Systeme klassifizieren kann. Wir wollen uns im Folgenden davon überzeugen, dass die Eigenräume zu den Energieeigenwerten des Hamiltonoperators H im Allgemeinen irreduzible Darstellungsräume seiner Symmetriegruppe sind. *Damit ist klar, dass sich die Energiespektren physikalischer Systeme nach den ID einer Symmetriegruppe von H klassifizieren lassen.*

Das für skalare Funktionen bzw. Felder gültige Transformationsgesetz

$$\psi'(x) = P(a) \psi(x) = \psi(a^{-1} x)$$

muss für nichtskalare Vektorfelder bzw. allgemeine Tensorfelder abgeändert werden, da man bei mehrkomponentigen Feldern noch festlegen muss, wie sich die Komponenten transformieren.

Wir betrachten als Beispiel ein Vektorfeld $V_i(x)$, $i = 1, 2, 3$ im dreidimensionalen Euklidischen Raum. Anstelle der Forderung $\psi'(x') = P(a) \psi(x') = \psi(x)$ hat man in diesem Fall

$$V'_i(x') \equiv P(a) V_i(x') = a_{ij} V_j(x) , \quad x' = a x .$$

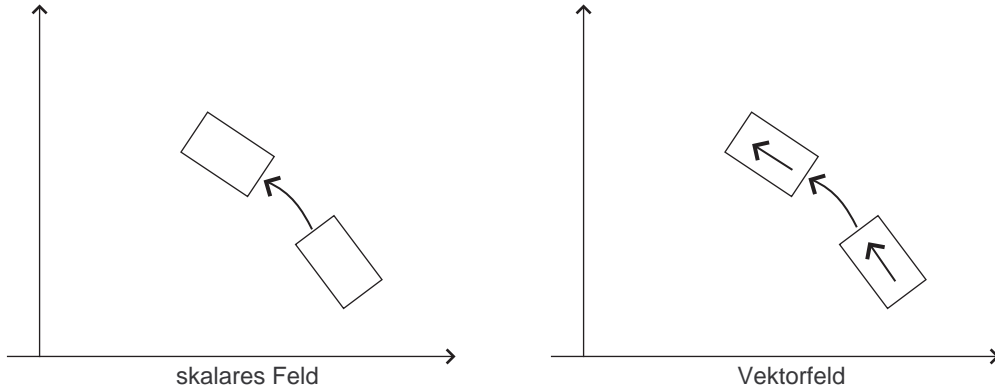
a_{ij} ist die dreidimensionale Rotationsmatrix. Also

$$P(a) V_i(x') = a_{ij} V_j(a^{-1} x')$$

bzw.

$$V_i(x) \rightarrow P(a) V_i(x) = a_{ij} V_j(a^{-1}x) .$$

Im Fall des Vektorfeldes $V_i(x)$ liegt im Unterschied zum skalaren Feld zusätzlich noch eine Orientierung vor, siehe die Skizze



Beim Vektorfeld wirkt die Anwendung von $P(a)$ nicht nur auf den Raumbereich (x) , wie im Fall des skalaren Feldes, sondern ändert auch die Orientierung des Raumbereichs.

Für ein Vierervektorfeld $A^\mu(x)$ im Minkowski-Raum ergibt sich entsprechend mit der Lorentztransformation Λ

$$A_\mu(x) \rightarrow P(\Lambda) A_\mu(x) = \Lambda^\mu_\nu A^\nu(\Lambda^{-1}x) ,$$

siehe auch Kapitel 2.8.

Entartung von Zuständen – Klassifikation durch irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe

Die Eigenfunktionen $|\psi_n\rangle$ eines d -fachen entarteten Eigenwertes ε der stationären Schrödingergleichung

$$H |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \tag{1.162}$$

bilden eine Basis $\mathcal{L}^{(\varepsilon)} = \{|\psi_n\rangle | n = 1 \dots d\}$ einer d -dimensionalen, im Allgemeinen, d. h. bis auf *zufällige Entartung*, irreduziblen Darstellung einer Symmetriegruppe G von H .

Sei also

$$H |\psi_n\rangle = \varepsilon |\psi_n\rangle \tag{1.163}$$

für $n = 1 \dots d$ gültig, d. h. die $\{|\psi_n\rangle\}$ spannen einen Eigenraum $\mathcal{L}^{(\varepsilon)}$ zum Eigenwert ε auf und sei $P(a)$, $a \in G$, ein isomorph zugeordneter Operator von G , dann gilt wegen der Gl. (1.154) und (1.163)

$$P(a) \underbrace{H |\psi_n\rangle}_{\varepsilon |\psi_n\rangle} = H P(a) |\psi_n\rangle = P(a) \varepsilon |\psi_n\rangle = \varepsilon P(a) |\psi_n\rangle ,$$

bzw.

$$H P(a) |\psi_n\rangle = \varepsilon P(a) |\psi_n\rangle . \tag{1.164}$$

Mit $|\psi_n\rangle$ muss also auch $P(a)|\psi_n\rangle$ Eigenfunktion zu ε sein und ist somit als *Linearkombination* der entarteten $\{|\psi_n\rangle\}$ darstellbar, also

$$P(a)|\psi_n\rangle = \sum_{m=1}^d D(a)_{mn} |\psi_m\rangle, \quad a \in G. \quad (1.165)$$

Bleibt noch zu zeigen, dass die $D(a)$ eine *Matrixdarstellung* von G bilden und somit

$$D(ab)_{mn} = \sum_p D(a)_{mp} D(b)_{pn} \quad (1.166)$$

für alle $a, b \in G$ gilt. Betrachten zum Beweis

$$P(a)|\psi_p\rangle = \sum_m D(a)_{mp} |\psi_m\rangle$$

und

$$P(b)|\psi_n\rangle = \sum_p D(b)_{pn} |\psi_p\rangle.$$

Kombiniert man diese beiden Gleichungen \leadsto

$$\begin{aligned} P(a)P(b)|\psi_n\rangle &= \sum_p D(b)_{pn} P(a)|\psi_p\rangle = \sum_{pm} \underbrace{D(b)_{pn} D(a)_{mp}}_{D(ab)_{mn}} |\psi_m\rangle, \\ P(a)P(b)|\psi_n\rangle &= \sum_{pm} D(a)_{mp} D(b)_{pn} |\psi_m\rangle. \end{aligned} \quad (1.167)$$

Wegen der Darstellungsgleichung (1.161) gilt weiter mit $ab \in G$, da $P(ab)$ mit H kommutiert,

$$P(ab)|\psi_n\rangle = \sum_m D(ab)_{mn} |\psi_m\rangle, \quad (1.168)$$

so dass mit Gl. (1.167) und (1.168) sowie (1.160) folgt

$$\sum_p D(a)_{mp} D(b)_{pn} = D(ab)_{mn} \quad \text{q.e.d.} \quad (1.169)$$

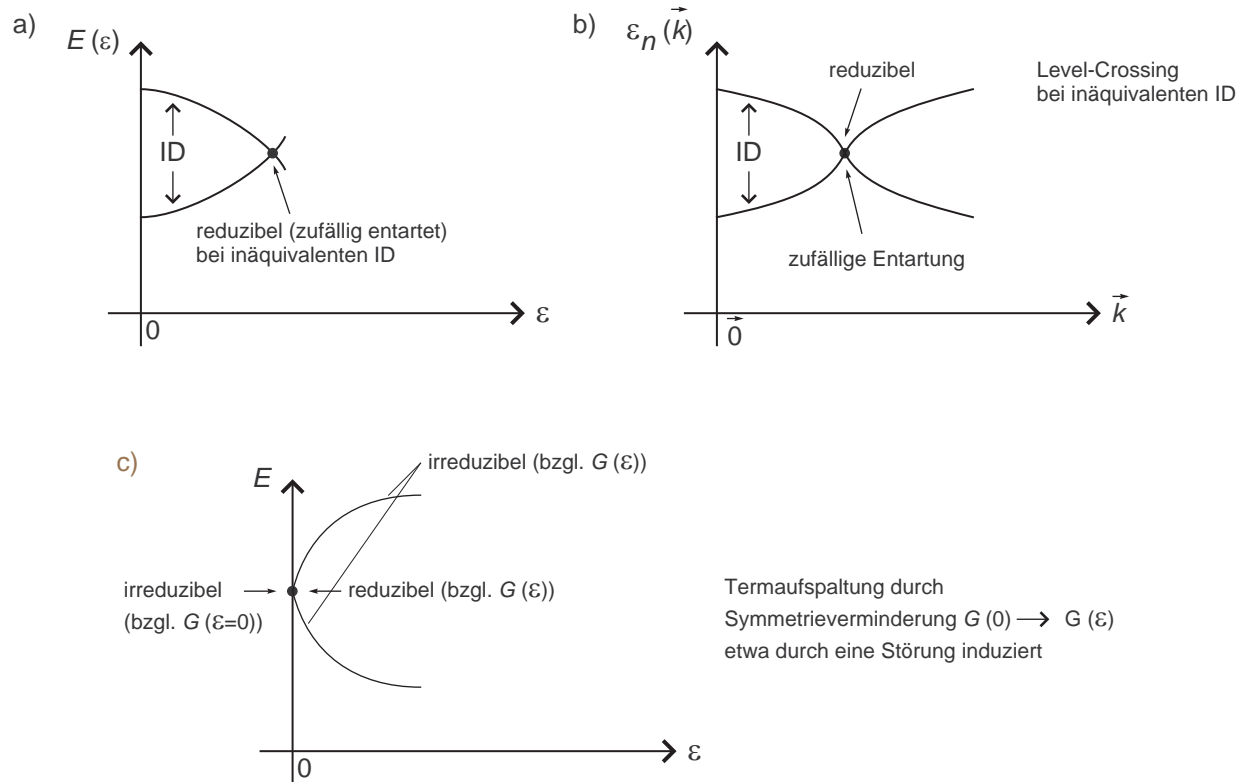
Also bildet $L^{(\varepsilon)}$ einen Darstellungsraum für eine Matrixdarstellung D von G .

Natürliche und zufällige Entartung von Eigenwerten des Hamiltonoperators Die Darstellung $D(a)$, $a \in G$ kann entweder irreduzibel sein oder kann, falls reduzibel, in ihre irreduziblen Bestandteile zerlegt werden, so dass $\mathcal{L}^{(\varepsilon)}$ in jedem Fall durch die irreduziblen Darstellungen von G klassifiziert werden kann. Ist die Darstellung reduzibel, dann gehören zu $\mathcal{L}^{(\varepsilon)}$ mehrere irreduzible Darstellungen und man spricht von *zufälliger Entartung*.

In der Regel ist die Darstellung von $\mathcal{L}^{(\varepsilon)}$ jedoch irreduzibel und der jeweilige Entartungsgrad ist dann gleich der Dimension der zugehörigen irreduziblen Darstellung (*natürliche (normale) Entartung*).

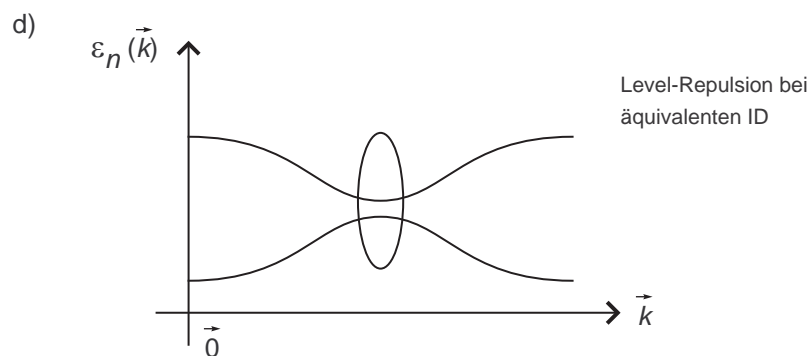
Zufällige Entartung kommt eher selten vor und kann etwa durch Variation eines Parameters ε (z.B. äußere Felder \vec{E} , \vec{B} oder den Wellenvektor \vec{k} beim *Bandstrukturproblem*) im Hamiltonoperator $H = H(\varepsilon)$ oder durch ein spezielles Potential erzeugt werden, so dass sich „zufällig“ zwei Energieterme überschneiden, die ihrerseits zu *inäquivalenten irreduziblen Darstellungen* gehören. Im Schnittpunkt liegt dann eine reduzible Darstellung vor, siehe die Figur.

Mögliche Entartungstypen



Beispiele für *Termaufspaltung* sind etwa der *Zeeman-Effekt* oder der *Stark-Effekt*.

Es sei erwähnt, dass im Fall von zwei *äquivalenten irreduziblen Darstellungen* eine *Abstoßung* der Energieniveaus eintritt, d.h. es gibt kein *Level Crossing* sondern man hat *Level-Repulsion*. Dies wird in einem späteren Kapitel genauer diskutiert.



Termaufspaltung beim Zeeman-Effekt Der Hamiltonoperator eines Teilchens mit Ladung q in einem homogenen statischen Magnetfeld \vec{B}_0 lautet ohne Spinberücksichtigung

$$\mathcal{H}_m = \mathcal{H}_0 - \frac{q}{2mc} \vec{l} \cdot \vec{B}_0 + \frac{q^2}{8mc^2} (\vec{r} \times \vec{B}_0)^2,$$

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(|\vec{r}'|) .$$

Wegen der Identität

$$\left(\vec{r} \times \vec{B}_0 \right)^2 = -\vec{r} \times \left(\vec{r} \times \vec{B}_0 \right) \cdot \vec{B}_0$$

kann man für \mathcal{H}_m auch schreiben

$$\mathcal{H}_m = \mathcal{H}_0 - \vec{m}_l \cdot \vec{B}_0 - \frac{1}{2} \vec{m}_{\text{ind}} \cdot \vec{B}_0$$

mit dem *permanenten magnetischen Bahnmoment* proportional zum Bahndrehimpuls \vec{l} des Teilchens

$$\vec{m}_l \equiv \frac{q}{2mc} \vec{l} .$$

\vec{m}_l führt zusammen mit dem magnetischen Moment des Spins \vec{s} zum *Paramagnetismus*.

Das *induzierte Moment* \vec{m}_{ind} , das vom Feld \vec{B}_0 selbst abhängt,

$$\vec{m}_{\text{ind}} \equiv \frac{q^2}{4mc^2} \left(\vec{r} \times \left(\vec{r} \times \vec{B}_0 \right) \right)$$

gibt dagegen Anlass zum *Diamagnetismus*.

Es sei noch erwähnt, dass das gesamte magnetische Bahnmoment

$$\vec{m} \equiv \vec{m}_l + \vec{m}_{\text{ind}}$$

proportional zu dem mit der Geschwindigkeit \vec{v} des Teilchens gebildeten Drehimpuls $(\vec{r} \times m \vec{v})$ ist, denn:

$$\vec{m} = \frac{q}{2mc} \vec{r} \times \left(\vec{p} + \frac{q}{2c} \vec{r} \times \vec{B}_0 \right) .$$

Mit dem Vektorpotential des homogenen Feldes \vec{B}_0 , d. h.

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \left(\vec{r} \times \vec{B}_0 \right)$$

eingesetzt in obige Gleichung folgt wegen $\vec{p} = m \vec{v} + \frac{q}{c} \vec{A}$,

$$\vec{m} = \frac{q}{2mc} \vec{r} \times \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right) = \frac{q}{2c} \vec{r} \times \vec{v} .$$

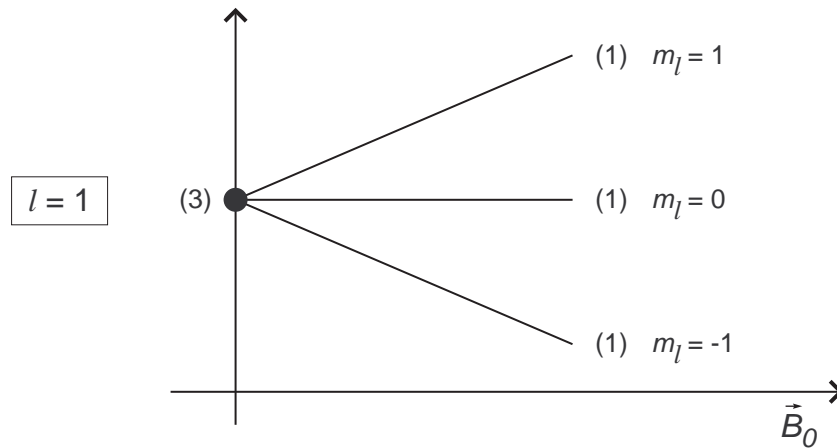
\mathcal{H}_m ist neben den Rotationen um die Richtung von \vec{B}_0 auch gegenüber der Inversion i invariant, da \vec{l} ein axialer Vektor ist.

Die Spiegelung σ_h an der Ebene senkrecht zu \vec{B}_0 , die den Nullpunkt enthält, ist ebenfalls Symmetrielement, da sie durch $\sigma_h = i C_2$, also durch Drehung um 180° mit anschließender Inversion, entsteht. Die Symmetriegruppe von \mathcal{H}_m ist demnach $C_{\infty h}$.

Es handelt sich hier um eine *Abel'sche Gruppe*, die als solche nur *eindimensionale* irreduzible Darstellung besitzt. Es ergibt sich dann folgende *Termaufspaltung*.

- $G(0) \simeq O(3)$ mit $(2l + 1)$ -dimensionalen ID,
- $G(\varepsilon) \simeq C_{\infty h}$ mit 1-dimensionalen ID.

Also spaltet ein $(2l + 1)$ -facher Energieterm von \mathcal{H}_0 im Magnetfeld in $(2l + 1)$ einfache Terme auf.



Termaufspaltung beim Stark-Effekt Der Hamiltonoperator eines Teilchens mit Ladung q bei Anwesenheit eines homogenen statischen elektrischen Feldes \vec{E}_0 ist

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = \mathcal{H}_0 - q \vec{r} \cdot \vec{E}_0 .$$

\mathcal{H}_{el} ist nur noch invariant bei Drehungen um \vec{E}_0 und bei Spiegelungen σ_v an Ebenen, die die Drehachse enthalten. Symmetriegruppe ist daher $\mathcal{C}_{\infty v}$. Diese Gruppe ist nicht Abelsch und besitzt nur ein- bzw. zweidimensionale irreduzible Darstellungen. Die Eigenwerte von \mathcal{H}_{el} sind daher nur ein- bzw. zweifach entartet. Es ergibt sich folgende *Termaufspaltung* bei

$$G(0) \simeq \text{O}(3) \quad \rightarrow \quad G(\varepsilon) \simeq \mathcal{C}_{\infty v} .$$

Die $(2l + 1)$ -fachen Eigenwerte von \mathcal{H}_0 spalten in l zweifache Terme $(\pm m)$ und 1 einfachen Term $(m = 0)$ auf.

Findet man für einen Hamiltonoperator systematisch zufällige Entartungen, so liegt die Vermutung nahe, dass in Wirklichkeit eine größere Symmetriegruppe als die angenommene vorliegt.

Ein Beispiel stellt etwa das Wasserstoffproblem mit dem Coulompotential als *spezielles Potential* dar. Hier ist die maximale Symmetriegruppe für eigentliche Drehungen $\text{SO}(4)$ und mehrere irreduzible Darstellungen $D^{(l)}$ von $\text{SO}(3)$ ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$) mit Dimension $2l + 1$ gehören zu einer irreduziblen Darstellung von $\text{SO}(4)$ mit der Dimension $n^2 = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1)$ und somit erhält man die Entartung n^2 der Multipletts.

Fazit Man kann also festhalten, dass jede Symmetriegruppe G einen wohldefinierten Satz von inäquivalenten ID hat und dass die *möglichen Multipletts und deren Entartung durch die ID charakterisiert* sind. Die Eigenwerte E von H sind also (mindestens) d_α -fach entartet, wobei d_α die Dimension der ID $D^{(\alpha)}$ von G ist. In Abhängigkeit von äußeren Parametern kann Level-Crossing, Term-aus-paltung oder Level-Repulsion auftreten.

Obwohl die Multipletts durch die innere Struktur der Gruppe bestimmt sind, gibt es keine allgemeine Methode, sie für beliebige (kontinuierliche) Gruppen zu finden. Nur im Fall halbeinfacher

(semi-simpler) Lie-Gruppen gibt es einen Satz (Satz von Racah), der es gestattet, die Multipletts der Gruppe eindeutig zu charakterisieren. Für Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen, etwa auf W. Ludwig and C. Falter, Symmetries in Physics.

Klassifikation der Multipletts durch Casimiroperatoren Ein Casimiroperator ist per Definition ein Operator, der aus den infinitesimalen Generatoren G_k einer kontinuierlichen Symmetriegruppe gebildet wird und der mit diesen vertauscht.

Als Beispiel sei hier die Gruppe $SO(3)$ genannt, bei der die *Eigenwerte* $l(l+1)$ des Quadrates des Drehimpulses L^2 in den betreffenden Zuständen die ID $D^{(l)}(\alpha)$, $\alpha \in SO(3)$, und damit die Multipletts von $SO(3)$ eindeutig klassifizieren. Die Eigenwerte sind mindestens $(2l+1)$ -fach entartet. In der Ortsdarstellung sind dies, wie bereits erwähnt, die bekannten Kugelflächenfunktionen $\{Y_m^l(\vartheta, \varphi) | m = -l \dots +l, l \text{ fest}\}$, welche die Multipletts aufspannen.

L^2 ist gruppentheoretisch gesehen ein sogenannter *Casimiroperator*, der aus den *infinitesimalen Erzeugenden Operatoren (Generatoren)* $\{G_k\}$ einer kontinuierlichen Symmetriegruppe gebildet werden kann und *per Definition* mit diesen *kommutiert*.

Für $SO(3)$ ist: $L^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$, L_i sind die Komponenten des Drehimpulsoperators, und es gilt,

$$[L^2, L_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (1.171)$$

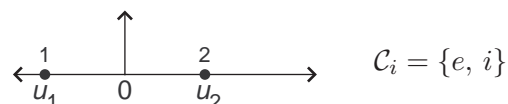
Die L_i sind die *infinitesimalen Generatoren* einer Drehung, wie wir in der Vorlesung noch sehen werden. L^2 und z.B. L_3 kommutieren untereinander und falls $SO(3)$ eine Symmetriegruppe von H ist, auch mit dem Hamiltonoperator. Also geben der Casimiroperator L^2 und der Generator L_3 der Symmetriegruppe Anlass zu „guten“ Quantenzahlen für die Zustandsklassifikation. Dieser Zusammenhang ist auch allgemein gültig.

Allgemein lässt sich festhalten, dass den Casimiroperatoren eine physikalische Bedeutung zukommt, die sich aus der Bedeutung der infinitesimalen Erzeugenden $\{G_k\}$ einer Symmetriegruppe ergibt. Man kann mit ihrer Hilfe und den untereinander vertauschbaren infinitesimalen Generatoren die ID der Symmetriegruppe und somit auch die Multipletts charakterisieren.

Beispiele zu Darstellungsräumen und Klassifikation von Spektren nach ID einer Symmetriegruppe

1. Klassische Mechanik – Molekülschwingungen

Die explizite Form einer Darstellung hängt über die physikalische Problemstellung von der Art des Darstellungsraumes ab. Wir wollen dies an Hand des klassischen Schwingungsproblems eines zweiatomigen Moleküls mit gleichen Atomen erläutern. Eine Symmetriegruppe ist \mathcal{C}_i .



Die irreduziblen Darstellungen von \mathcal{C}_i kennen wir bereits aus Kapitel 1.4. Sie sind in der *Charaktertafel* für \mathcal{C}_i

\mathcal{C}_i	e	i	Basisfunktionen
A_g	1	1	$\vec{e}_g, \psi^{A_g} \dots$
A_u	1	-1	$\vec{e}_u, \psi^{A_u} \dots$

noch einmal zusammengestellt.

Der zweidimensionale *reduzible* physikalische Darstellungsraum \mathcal{L} ist beim vorliegenden Problem durch die Auslenkungsvektoren u_i , $i = 1, 2$, der Atome des Moleküls aus ihren Ruhelagen definiert, d. h.

$$\mathcal{L} = \{u_1, u_2\} . \quad (1.172)$$

Als eindimensionale irreduzible Darstellungsräume für die ID A_g und A_u können die folgenden Eigenvektoren (longitudinalen Eigenzustände) der Schwingungen des Moleküls gewählt werden:

$$A_g : \vec{e}_g = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, -1) \quad , \quad 1 \bullet \rightarrow \leftarrow \bullet 2 \quad \text{innere Molekülschwingung}$$

$$A_u : \vec{e}_u = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, 1) \quad , \quad 1 \bullet \rightarrow \quad 2 \bullet \rightarrow \quad \text{Translation des Moleküls}$$

Die Schwingungen sind wegen der Eindimensionalität dieser ID nicht entartet und man hat das Transformationsverhalten:

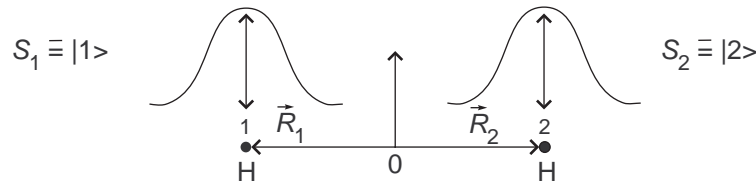
$$P(i) \vec{e}_g = (+1) \vec{e}_g , \quad P(i) \vec{e}_u = (-1) \vec{e}_u . \quad (1.173)$$

Die Eigenzustände des Schwingungsproblems sind also durch die ID der Symmetriegruppe klassifizierbar.

Der für dieses Beispiel relevante physikalische Darstellungsraum ist ein Teilraum des *euklidischen Raumes*, der durch die Auslenkungsvektoren $\{u_i\}$ der Teilchen definiert ist, spielt etwa in der *klassischen Mechanik kleiner Schwingungen* oder der *Gitterdynamik von Festkörpern* eine zentrale Rolle.

2. Quantenmechanik – H_2^+ -Molekül

In der *Quantenmechanik* sind für die Darstellungen einer Symmetriegruppe die Basisfunktionen des *Hilbert-Raumes* \mathfrak{H} von entscheidender Bedeutung. Bei den Darstellungsräumen \mathcal{L} wird es sich daher um Teilräume von \mathfrak{H} handeln.



Als Beispiel dazu betrachten wir wieder ein homonukleares zweiatomiges Molekül, etwa das H_2^+ -Molekül, mit \mathcal{C}_i als einer Symmetriegruppe.

Als approximative Basiszustände für eine zweidimensionale *reduzible* Darstellung von \mathcal{C}_i wählen wir die bei den einzelnen H-Atomen lokalisierte H-1s-Zustände,

$$S_1 = S(\vec{r} - \vec{R}_1) \equiv |1\rangle , \quad S_2 = S(\vec{r} - \vec{R}_2) \equiv |2\rangle \quad \mathcal{L} = \{|1\rangle, |2\rangle\} . \quad (1.174)$$

Den Grundzustand $|\psi\rangle$ des Moleküls kann man *näherungsweise* nach den atomaren Zuständen $|1\rangle, |2\rangle$ entwickeln (*LCAO-Methode, Tight-Binding-Methode*), d. h.

$$|\psi\rangle = c_1 |1\rangle + c_2 |2\rangle , \quad (1.175)$$

und mit diesem Ansatz die Schrödingergleichung

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (1.176)$$

lösen. Dies führt auf ein 2-dimensionales Säkularproblem, das wir hier nicht weiter verfolgen wollen, aber später bei der Diskussion der *Symmetrisierung von Eigenwertproblemen* wieder aufgreifen werden.

Der reduzible Darstellungsraum von \mathcal{C}_i wird bei der vorliegenden Problemstellung durch die Funktionen $|1\rangle, |2\rangle$ aufgespannt, also

$$\mathcal{L} = \{|1\rangle, |2\rangle\} . \quad (1.177)$$

Wie man sofort oder systematisch durch Symmetrieprojektion (siehe unten) erkennt, sind die eindimensionalen irreduziblen Darstellungsräume durch die Funktionen

$$|\psi^{A_g}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) , \quad |\psi^{A_u}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) \quad (1.178)$$

gegeben, denn es gilt das Transformationsverhalten:

$$P(i) |\psi^{A_g}\rangle = (+1) |\psi^{A_g}\rangle , \quad P(i) |\psi^{A_u}\rangle = (-1) |\psi^{A_u}\rangle . \quad (1.179)$$

Die Eigenzustände von H sind damit durch die eindimensionalen ID von \mathcal{C}_i klassifiziert und daher nicht entartet.

Symmetrieprojektion am Beispiel \mathcal{C}_i : Die Projektionsoperatoren $P_{ij}^{(\alpha)}$ erlauben es, von einer (ON)Basis eines *reduziblen* Darstellungsraumes \mathcal{L} auf die symmetriangepassten (ON) Basen der *irreduziblen* Darstellungsräume $\mathcal{L}^{(\alpha)}$ zu projizieren (α nummeriert die irreduziblen Darstellungen von G).

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \oplus \mathcal{L}^{(\alpha)} .$$

Die $P_{ij}^{(\alpha)}$ sind wie folgt definiert:

$$P_{ij}^{(\alpha)} = \frac{d_{\alpha}}{n_G} \sum_{g \in G} D^{(\alpha)}(g)_{ij}^* P(g) .$$

$\{P(g)\}$ ist die der Gruppe G isomorph zugeordnete Gruppe linearer, unitärer Operatoren, die in dem unter $P(g)$ invarianten reduziblen Darstellungsraum \mathcal{L} wirken.

- $D^{(\alpha)}(g)_{ij}$: irreduzible Darstellungen (ID) von G in den Räumen $\mathcal{L}^{(\alpha)}$.
- d_{α} : Dimension von $\mathcal{L}^{(\alpha)}$ bzw. $D^{(\alpha)}$.
- n_G : Gruppenordnung

Für \mathcal{C}_i hat man die ID $D^{(A_g)}$ und $D^{(A_u)}$ gemäß der *Charaktertafel*:

\mathcal{C}_i	e	i
$D^{(A_g)}$	1	1
$D^{(A_u)}$	1	-1

Damit ergeben sich die Projektionsoperatoren

$$P^{(A_g)} = \frac{1}{2} (1 \cdot P(e) + 1 \cdot P(i)) = \frac{1}{2} (P(e) + P(i)) ,$$

$$P^{(A_u)} = \frac{1}{2} (1 \cdot P(e) - 1 \cdot P(i)) = \frac{1}{2} (P(e) - P(i)) .$$

Zweidimensionale reduzible Basis von \mathcal{L} bzw. D

$$\mathcal{L} = \{S_1, S_2\} \equiv \{|1\rangle, |2\rangle\} .$$

Wirkung von $P(g)$, $g \in \mathcal{C}_i$, auf die reduzible Basis:

$$P(e) \{S_1, S_2\} = \{S_1, S_2\}$$

$$P(i) \{S_1, S_2\} = \{S_2, S_1\}$$

Damit ergibt sich die Symmetrieprojektion:

$$P^{(A_g)} S_1 = \frac{1}{2} (P(e) + P(i)) S_1 = \frac{1}{2} (S_1 + S_2) ,$$

$$P^{(A_g)} S_2 = \frac{1}{2} (P(e) + P(i)) S_2 = \frac{1}{2} (S_2 + S_1) ,$$

$$P^{(A_u)} S_1 = \frac{1}{2} (P(e) - P(i)) S_1 = \frac{1}{2} (S_1 - S_2) ,$$

$$P^{(A_u)} S_2 = \frac{1}{2} (P(e) - P(i)) S_2 = \frac{1}{2} (S_2 - S_1) .$$

Die normierte, symmetrieangepasste Basis ist dann

$$|\psi^{(A_g)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) , \quad |\psi^{(A_u)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) ,$$

und die Transformationsmatrix S von der alten (reduziblen) Basis zur neuen (irreduziblen) Basis gemäß $|e'_j\rangle = S_{ij} |e_i\rangle$ lautet

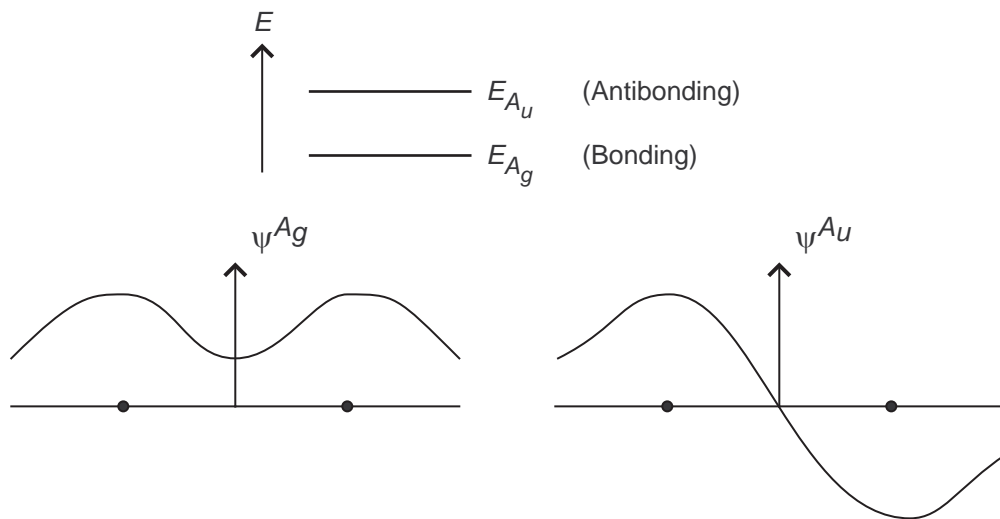
$$S = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} .$$

Probe:

$$(|\psi^{(A_g)}\rangle, |\psi^{(A_u)}\rangle) = (|1\rangle, |2\rangle) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle, |1\rangle - |2\rangle) .$$

$|\psi^{A_g}\rangle$ bezeichnet man als *Bonding-Zustand* und $|\psi^{A_u}\rangle$ als *Antibonding-Zustand* des Moleküls. $|\psi^{A_g}\rangle$ ist gerade und $|\psi^{A_u}\rangle$ ungerade bei Inversion. Der Bonding-Zustand, bei dem die Elektronendichte zwischen den Atomen durch *quantenmechanische Interferenz* bedingt angehäuft wird, ist der nicht-entartete Grundzustand. Er hat die gleiche Symmetrie wie der Hamiltonoperator H . Der *Antibonding-Zustand*, in dem die Elektronendichte zwischen den Atomen herausgedrängt wird, ist ein Zustand höherer Energie. Er ist nicht invariant unter \mathcal{C}_i , obwohl es H natürlich ist.

Termschema und Eigenfunktionen



Elektronendichte:

$$\rho^{A_g} = |\psi^{A_g}|^2, \quad \rho^{A_u} = |\psi^{A_u}|^2.$$