WWU Münster
Institut für Theoretische Physik

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie

Ausarbeitung zum Vortrag

Symmetrie in der Molekülphysik

Marcel Hahn, m_hahn07@uni-muenster.de
Betreuung: Prof. Dr. Doltsinis

20. Februar 2015

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Ein wichtiges Werkzeug in der Molekülphysik sind sogenannte Charaktertafeln. Mithilfe dieser Tafeln können Symmetrieeigenschaften von Molekülen schnell bestimmt werden. Darüber hinaus werden sie benutzt, um Molekülorbitale und -schwingungen nachzuvollziehen. Die vorliegende Ausarbeitung soll nun die Konstruktion einer solchen Charaktertafel fokussieren und kurz auf den theoretischen Hintergrund eingehen.
Zunächst sollen dazu Symmetrien und Symmetrieoperationen beleuchtet werden. Ein zweiter Schritt führt zur Sammlung dieser Operationen in Gruppen und zeigt die Verbindung zu tatsächlichen Molekülen. Ausgehend von den Gruppen ist es möglich die Charaktertafel aus irreduziblen Darstellungen zu konstruieren.

2 Symmetrieoperationen und Punktgruppen

Symmetrieoperationen Eine Symmetrieoperation ist definiert als Operation, bei der ein Objekt in eine neue Position gebracht wird, die der alten äquivalent ist. Das beistehende Beispiel eines Dreiecks zeigt, dass Drehung und Spiegelungen Kandidaten für solche Symmetrieoperationen sind (s. Abbildung 1).

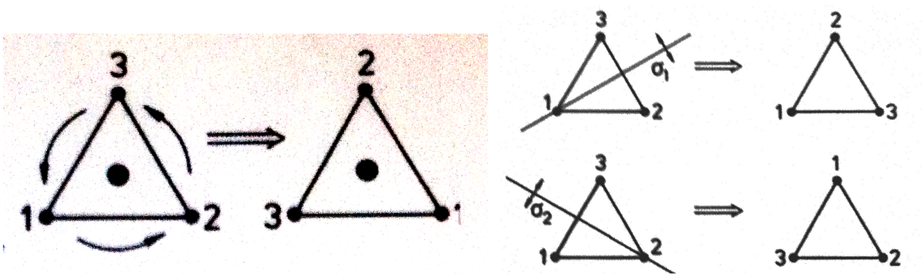


Abbildung 1: Drehung und Spiegelung eines Dreiecks als Beispiele für Symmetrieoperationen

Denkbar sind auch Kombinationen aus diesen, in Form von Schraubung oder die Inversion. In der folgenden Tabelle sind die Operationen, ihre Symbole, die im weiteren Verlauf der Ausarbeitung verwendet werden sollen, und die Auswirkung des jeweiligen Operators auf das schon bekannte Dreieck dargestellt:

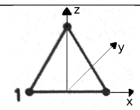
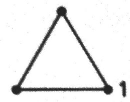
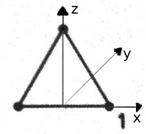
Symmetrieoperation	Symbol	Angewendet auf Dreieck
Identitätsoperation	E	
Drehung um $2\pi/2 = 180°$	C_2	
Spiegelung an yz-Ebene	σ_v'	

Tabelle 1: Beschreibung, verwendetes Symbol und Resultat bei Anwendung auf das Dreieck einiger Symmetrieoperationen

Anschaulich kann der Operator E auch als Drehung um 360° um eine beliebige Achse verstanden werden. Darüber hinaus ist anzumerken, dass es sich bei der Drehung C_2 um eine andere handelt, als die, die in Abbildung 1 dargestellt ist. Denn bei C_2 handelt es sich um eine Drehung um die z-Achse. Bei Drehungen wird immer der Bruchteil einer ganzen Drehung angegeben. So ergibt sich hier, wie auch in der Tabelle angedeutet: $2\pi/2 = 180°$. Als Beispiel für eine Spiegelung ist hier σ_v dargestellt. σ soll im folgenden immer Spiegelungen symbolisieren. Die Indizes werden etwas später anhand konkreter Moleküle geklärt.

Punktgruppen Der nächste Schritt, auf dem Weg zur Charaktertafel, soll die Symmetrieoperationen in Gruppen zusammenfassen. Dazu sind zunächst die Voraussetzungen an eine Gruppe zu untersuchen[1]:

- $AB = C$; In einer Gruppe soll die Hintereinanderausführung zweier Gruppenelemente, ein weiteres Gruppenelement ergeben. Im vorliegenden Fall, lässt sich anschaulich die Überlegung anstellen, dass zwei hintereinander ausgeführte Drehungen um 180° im Resultat einer Drehung um 360° gleichkommen, wenn sie sich auf dieselbe Drehachse beziehen. Dies funktioniert auch für andere Symmetrieoperationen. So lässt sich begründet annehmen, dass die Forderung erfüllt ist.

- $EA = AE = A$; In einer Gruppe soll ein „Neutralelement“ existieren, welches die gezeigte Eigenschaft aufweist. Hier wird diese Rolle von dem Operator E aus Tabelle 1 übernommen.

[1] Beweise können unter Gebrauch der später eingeführten Gruppentafeln angestellt werden.

- $AA^{-1} = E$; Zu jedem Gruppenelement soll ein inverses Element gegeben sein, welches als Hintereinanderausführung zu dem Einheitsoperator führt. Wieder lässt sich anschaulich anmerken, dass etwa zwei halbzahlige, also 180°-, Drehungen (um dieselbe Drehachse) zu einer vollständigen Drehung und damit zu E führen. Andererseits können Symmetrieoperationen, in ihrer Auswirkung als Abbildung, auch als Matrizen dargestellt werden, so sie etwa auf Vektoren wirken. Es gelingt dann systematisch die Inversen zu den Matrix-Darstellungen zu finden.

- $(AB)C = A(BC)$; Die Assoziativität einer Gruppe aus Symmetrieoperationen lässt sich mit geringem Aufwand an einer sogenannten „Gruppentafel“, die im späteren Verlauf dieser Ausarbeitung eine große Rolle spielen, nachvollziehen.

Symmetrieoperationen können also in Gruppen organisiert werden. Wenn solchen Gruppen nun konkrete Moleküle zugeordnet werden, wird von „Punktgruppen“ gesprochen: „[Denn d]ie Gesamtheit aller Symmetrieoperationen eines Moleküls lä[ss]t mindestens einen Punkt im Raum invariant. Deshalb bezeichnen wir die Symmetriegruppen von Molekülen als Punktgruppen. Dieser Punkt mu[ss] nicht mit einem realen Atom des Moleküls zusammenfallen!“ [Engelke 1992, Seite 16]
Die trivialste Punktgruppe ist zum Beispiel die **Punktgruppe $\mathbf{C}_1$**. Der einzige Operator der auf ihre Elemente anwendbar ist, ist der Identitätsoperator E. Das Molekül Chlorfluoramin (Abbildung 2) befindet sich in dieser Gruppe.
Zu **Punktgruppe $\mathbf{C}_s$** gehören ebene Moleküle, die sich, aufgrund ihrer Ebenheit, in der Molekülebene spiegeln lassen. Beispiel hier ist Formylchlorid in Abbildung 2.
Moleküle, die n-fache Drehachsen besitzen, gehören zur **Punktgruppe $\mathbf{C}_n$**. So auch das Molekül der Borsäure.
Etwas interessanter im Zusammenhang dieser Ausarbeitung sind allerdings die Punktgruppen C_{nv} und C_{nh}: **Punktgruppe $\mathbf{C}_{nv}$** enthält unter anderem das H_2O-Molekül. Die Punktgruppe umfasst die Drehung C_2, die Drehung um 180° um die eingezeichnete Achse. Außerdem sind zwei Spiegelungen Bestandteil der Gruppe. Per Definition werden im weiteren Verlauf Spiegelungen dann als „vertikal“ bezeichnet, wenn sie die Drehachse mit einschließen. An dem dargestellten Wassermolekül in Abbildung 2, lässt sich gut nachvollziehen, dass C_2 in beiden Spiegelebenen σ_v und σ_v' enthalten ist. So ist, wie schon anfangs erwähnt, der Index v dieser Art von Spiegelung zu erklären.
Entsprechend gibt es Moleküle wie Butadien, die zum einen eine n-fache Drehachse besitzen, aber an einer Ebene gespiegelt werden können, die senkrecht auf ihrer Drehachse steht. In einem solchen Fall wird die Spiegelung mit σ_h für „horizontal“ bezeichnet. Solche Moleküle sind in **Punktgruppe $\mathbf{C}_{nh}$** zu finden.

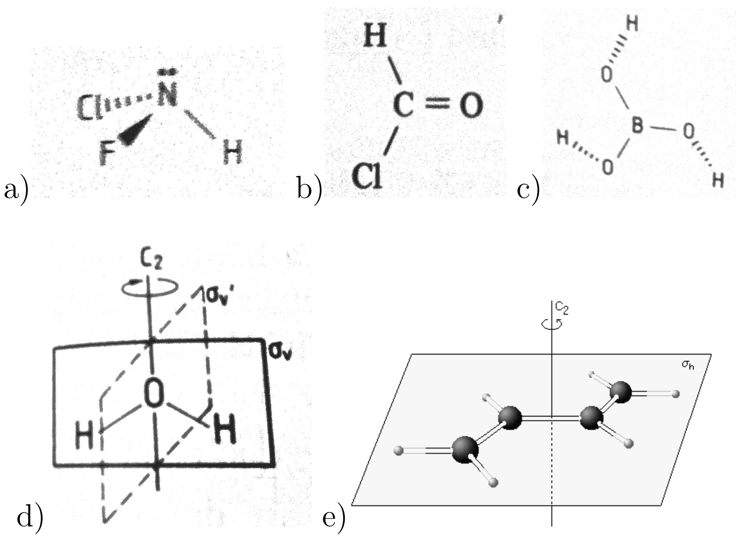


Abbildung 2: Darstellungen der Moleküle a) **Chlorfluoramin**, b) **Formylchlorid**, c) **Borsäure** und d) **Wasser**, e) **Butadien**

Gruppentafel Damit im nächsten Abschnitt eine Charaktertafel konstruiert werden kann, muss zunächst näher auf die Punktgruppe eingegangenen werden. Tabelle 2 zeigt die sogenannte Gruppentafel. In ihr lassen sich die Hintereinanderausführungen der enthaltenen Symmetrieoperationen ablesen:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

Tabelle 2: Gruppentafel der Punktgruppe C_{2v}

Das bekannte Dreieck kann nun wieder benutzt werden um die Tafel nachzuvollziehen: Die untere, linke Ecke des Ausgangsdreiecks ist mit einer 1 gekennzeichnet. Dieses Dreieck soll zunächst um die z-Achse entsprechend C_2 gedreht werden. Anschließend soll die Operation C_2 wiederholt durchgeführt werden. Anschaulich ließe sich dies gemäß Abbildung 3 darstellen:

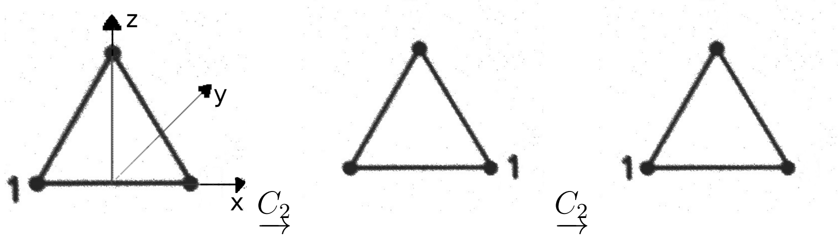


Abbildung 3: Hintereinanderausführung von C_2 am Beispiel Dreieck

Diese Kombination führt zum Ausgangszustand. Die Hintereinanderausführung kommt also der Anwendung des Identitätsoperators gleich. In der Gruppentafel ist diese Kombination an dem Eintrag der dritten Spalte in der dritten Zeile abzulesen: C_2 verknüpft mit C_2 resultiert in E.
Ein zweites Beispiel soll die Verknüpfung aus σ_v und C_2 bilden: Die Spiegelung σ_v entspricht der Spiegelung an der Papierebene. Sowohl das Dreieck als auch das Wassermolekül sind eben. Die Spiegelung in der Papierebene lässt also die Ecken des Dreiecks in sich selbst übergehen und so auch die Atome des Moleküls. Eine Darstellung dessen entspricht Abbildung 4:

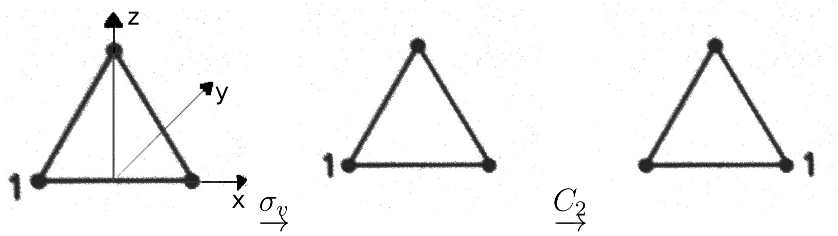


Abbildung 4: Hintereinanderausführung erst σ_v dann C_2

Der Gruppentafel lässt sich zu dieser Verknüpfung entnehmen, dass sie in σ_v' resultiert. Da die Anwendung der Spiegelung an der yz-Ebene zu Folgendem führt, ist auch für dieses Beispiel gezeigt wie die Gruppentafel zu verstehen ist :

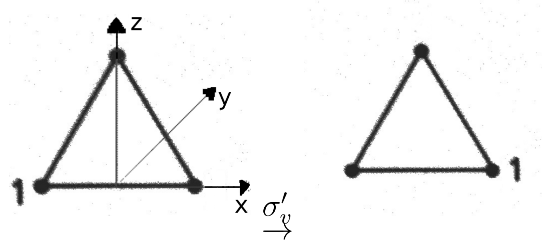


Abbildung 5: Anwendung der Spiegelung σ_v'

Klassen von Punktgruppen Die Gruppentafel dient, wie unten offensichtlich wird, als Werkzeug zur Bestimmung, welche Klassen in einer Punktgruppe existieren. Zunächst gilt es per Ähnlichkeitstransformation die Konjugierten zu den Elementen einer Gruppe zu finden: Zwei Gruppenelemente $A, B \in C_{2v}$ heißen dann konjugiert, wenn für sie gilt: $\exists X \in C_{2v}$, sodass $A = X^{-1}BX$.
Darüber hinaus gilt, dass die Menge aller zueinander konjugierten Elemente einer Gruppe eine Klasse bildet.

3 Konstruktion einer Charaktertafel

Die bisher gezeigten und erwähnten Darstellungen von Punktgruppen sind in der Regel reduzibel. Die irreduziblen Darstellungen von einer Punktgruppe werden in sogenannten Charaktertafeln gesammelt. Eine einzelne irreduzible Darstellung kann gewissermaßen als Hintereinanderausführung aller Symmetrieoperationen einer Punktgruppe verstanden werden. Eine Reihe von Theoremen hilft, die irreduzible Darstellung einer Gruppe zu finden[2]. Als Beispiel soll die Gruppe des Wassermoleküls C_{2v} dienen:

- **Theorem 1** Die Anzahl von irreduziblen Darstellungen entspricht der Anzahl von Klassen in der Gruppe.

Es gilt nun die Anzahl der Klassen der vorliegenden Gruppe zu finden, sprich die Konjugierten zu allen Elementen zu bestimmen. Dazu wird erneut die Gruppentafel benötigt. Diese ist hier zur besseren Übersicht erneut in Tabelle 3 angeführt:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

Tabelle 3: Gruppentafel der Punktgruppe C_{2v}

Gemäß der Ähnlichkeitstransformation sind die inversen Elemente nötig: $A = X^{-1}BX$. In der Gruppe C_{2v} sind diese leicht zu finden. Wie schon bei der Hintereinanderausführung von Operationen gezeigt, ist etwa das Inverse der Drehung C_2, C_2 selbst. Die verbleibenden

[2] Vgl. [Engelke 1992, Seite 42 ff]

inversen Elemente können auch in der Gruppentafel abgelesen werden. Es ergibt sich:

$$E^{-1} = E; \qquad \sigma_v^{-1} = \sigma_v$$

$$C_2^{-1} = C_2; \qquad \sigma_v'^{-1} = \sigma_v'$$

Nun können die Ähnlichkeitstransformation durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} C_2\colon\ & \sigma_v^{-1} C_2 \sigma_v = \sigma_v C_2 \sigma_v = C_2 \\ & \sigma_v'^{-1} C_2 \sigma_v' = \sigma_v' C_2 \sigma_v' = C_2 \quad \Rightarrow C_2 \text{ bildet eine Klasse} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_v\colon\ & C_2^{-1} \sigma_v C_2 = C_2 \sigma_v C_2 = \sigma_v \\ & \sigma_v'^{-1} \sigma_v \sigma_v' = \sigma_v' \sigma_v \sigma_v' = \sigma_v \quad \Rightarrow \sigma_v \text{ bildet eine Klasse} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_v'\colon\ & C_2^{-1} \sigma_v' C_2 = C_2 \sigma_v' C_2 = \sigma_v' \\ & \sigma_v^{-1} \sigma_v' \sigma_v = \sigma_v \sigma_v' \sigma_v = \sigma_v' \quad \Rightarrow \sigma_v' \text{ bildet eine Klasse} \end{aligned}$$

E: E bildet in jeder Gruppe eine Klasse

Die Gruppe C_{2v} enthält demnach vier Klassen. Laut **Theorem 1** sind vier irreduzible Darstellungen zu erwarten. Diese sollen zunächst mit $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ bezeichnet werden. Die noch sehr überschaubare Charaktertafel sieht nun folgendermaßen aus:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1				
Γ_2				
Γ_3				
Γ_4				

Tabelle 4: Charaktertafel nach Anwendung des **Theorem 1**

In der oberen linken Ecke steht der Gruppenname. Vervollständigt wird die erste Zeile mit den schon bekannten Symmetrieoperatoren der Punktgruppe. In der ersten Spalte sind die vier irreduziblen Darstellungen enthalten, die, wie oben gezeigt, existieren müssen. Nun wird das nächste Theorem zur Konstruktion der vollständigen Tafel angewendet:

- **Das große unausgesprochene Theorem** Die erste irreduzible Darstellung besteht aus lauter Einsen.

Es ergibt sich:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2				
Γ_3				
Γ_4				

Tabelle 5: Charaktertafel nach Anwendung des **großen unausgesprochenen Theorems**

- **Theorem 2** Die Charaktere aller Operationen in derselben Klasse sind für jede Darstellung identisch.

Für das vorliegende Beispiel ist dieses Theorem irrelevant. Denn die Gruppe enthält vier Klassen mit jeweils einer Operation. Es gibt also keine zwei Operationen derselben Klasse in C_{2v}.

- **Theorem 3** Die Summe der Quadrate der Charaktere in beliebiger irreduzibler Darstellung entspricht der Ordnung der Punktgruppe.

Die Ordnung einer Punktgruppe ist gleich der Anzahl ihrer Elemente. Die vorliegende Gruppe besteht aus den vier Operationen E, C_2, σ_v und σ_v'. Die Ordnung ist also Vier. Die vebleibende Frage ist nun, welche vier ganzen Zahlen haben Quadrate, die sich zu Vier aufsummieren. Es gibt nur die eine Möglichkeit: $1 + 1 + 1 + 1 = 4$. Es folgt:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1			
Γ_3	1			
Γ_4	1			

Tabelle 6: Charaktertafel nach Anwendung des **Theorem 3**

- **Theorem 4** Das Punktprodukt der Charaktere zweier beliebiger irreduzibler Darstellungen ist Null.

Das Punktprodukt in diesem Zusammenhang ist dem Skalarprodukt aus der Vektorrechnung ähnlich. So könnte es folgendermaßen ausgedrückt werden: $\Gamma_{1,1} \cdot \Gamma_{2,1} + \Gamma_{1,2} \cdot \Gamma_{2,2} + \Gamma_{1,3} \cdot \Gamma_{2,3} + \Gamma_{1,4} \cdot \Gamma_{2,4} = 0$. Dabei stehen Γ_1, Γ_2 für die irreduzible Darstellung und $\Gamma_{1,1}$ bezeichnet deren ersten Eintrag. In diesem Fall gehört $\Gamma_{1,1}$ zu dem Eintrag des Operators E und wäre Eins.
Die Charaktere der irreduziblen Darstellung Γ_2 lassen sich nun zunächst beliebig mit 1 und -1 füllen.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1
Γ_3	1			
Γ_4	1			

Tabelle 7: Charaktertafel nach Anwendung des **Theorem 4**

Das Punktprodukt dieser beiden Darstellungen ist: $\Gamma_1 \cdot \Gamma_2 = 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) = 0$. Die zuvor beliebige Wahl von Γ_2 ist also mit Theorem 4 in Einklang.
Auf diese Weise kann weiter verfahren werden:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1
Γ_3	1	-1	-1	1
Γ_4	1	1	-1	-1

Tabelle 8: Charaktertafel nach Vervollständigung gemäß der Theoreme

Es lässt sich nun überprüfen, dass diese zunächst beliebig scheinende Vervollständigung alle obigen Theoreme erfüllt. So ist das Punktprodukt zweier irreduzibler Darstellungen immer Null. Und auch die Summen der Quadrate der Charaktere jeder irreduzibler Darstellung ist Vier. Es existiert noch ein weiteres Theorem. Dieses ist allerdings nicht nur irrelevant für das vorliegende Beispiel, sondern es holt auch sehr weit in der Darstellungstheorie aus, sodass es hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden soll.

Anpassung an Konvention Mit Tabelle 8 ist prinzipiell die gültige Charaktertafel derjenigen Punktgruppe gefunden, die Moleküle wie Wasser und Schwefeldioxid enthält. Doch, wie schon anfangs erwähnt, sollen Symmetrieeigenschaften in ihr direkt abzulesen sein. Dazu werden die irreduziblen Darstellungen Γ_1-Γ_4 gemäß folgender Konvention umbenannt: **Bezeichnung bzgl. Symmetrieeigenschaften:**[3]

[3]Vgl. [Engelke 1992, Seite 41f], [Haken, Wolf 2006, Seite 114]

Symbol	Eigenschaft
A	symmetrisch unter n-facher Drehung
B	antisymmetrisch unter n-facher Drehung

Index	Lage	Eigenschaft
1	unten	symmetrisch unter σ_v
2	unten	antisymmetrisch unter σ_v

Tabelle 9: Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen

Der Charakter der irreduziblen Darstellung Γ_1 in Bezug auf den Operator C_2 ist 1. Dies bedeutet, dass die Darstellung symmetrisch in Bezug auf die Operation C_2, sprich der 2-fachen Drehung um die z-Achse, ist. Der oben stehenden Tabelle entsprechend , wird dieser Darstellung ein A zugewiesen. Gleiches gilt für die Darstellung mit dem vorläufigen Namen Γ_4.
Die Darstellung Γ_2 weist unter der Operation C_2 den Charakter -1 auf, was bedeutet, dass sie antisymmetrisch in Bezug auf die Drehung C_2 ist. Ihr und der Darstellung $\Gamma_3$wird ein B zugewiesen.
Analog bedeutet eine 1 in der vierten Spalte, dass die jeweilige Darstellung symmetrisch in Bezug auf die Spiegelung in der Papier- oder Molekülebene ist, so zum Beispiel die Darstellungen Γ_1 und Γ_2. Dieses wird mit dem Index 1 gekennzeichnet. Die anderen beiden Darstellung erhalten entsprechend ihrer Antisymmetrie unter σ_v den Index 2.
Damit ergibt sich das finale Resultat:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Tabelle 10: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Ausarbeitung wurde zu Anfang die wichtige Rolle der Charaktertafeln in der Molekülphysik erwähnt. Um eine solche Tafel anschaulich herzuleiten wurde zunächst definiert, wie Symmetrieoperationen zu verstehen sind und Beispiele hierfür gezeigt. Es wurde demonstriert, dass diese Operationen, aufgrund ihrer Hintereinanderausführung, der Existenz von Identitätsoperator und inversen Elementen, die Anforderungen an eine Gruppe erfüllen. Verschiedenen Gruppen aus Symmetrieoperationen wurden Moleküle zugeordnet und einige solcher Punktgruppen wurden vorgestellt. Weitergehendes Streben galt der Darstellung von Punktgruppen. Ausgehend von der Gruppentafel und den Theoremen 1-4 wurde examplarisch die Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} konstruiert. In dieser Gruppe befindet sich unter anderem das Wassermolekül. In einem finalen Schritt wurde gezeigt, dass die resultierte Charaktertafel es in der Tat erlaubt, einige Symmetrieeigenschaften der Gruppe direkt abzulesen.

Literatur

[Engelke 1992] Engelke, Friedrich: Aufbau der Moleküle. 2. Auflage 1992: Teubner: Stuttgart

[Haken, Wolf 2006] Haken, Hermann, Wolf, Hans Christoph: Molekülphysik und Quantenchemie. 5. Auflage 2006: Springer: Berlin

Abbildungsverzeichnis

Plagiatserklärung des Studierenden

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit

„Ausarbeitung zum Vortrag - **Symmetrie in der Molekülphysik**“

selbstständig verfasst worden ist, dass keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt worden sind und dass die Stellen der Arbeit, die anderen Werken – auch elektronischen Medien – dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen wurden, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

20. Februar 2015____
(Datum, Unterschrift)

Ich erkläre mich mit einem Abgleich der Arbeit mit anderen Texten zwecks Auffindung von Übereinstimmungen sowie mit einer zu diesem Zweck vorzunehmenden Speicherung der Arbeit in eine Datenbank einverstanden.

20. Februar 2015____
(Datum, Unterschrift)