

2) Symmetrien von Schwingungswellenfunktionen

$$\frac{\hbar \omega_i}{2} \left\{ -\frac{d^2}{dQ_i^2} + Q_i^2 \right\} \psi_n^{(i)}(Q_i) = E_n^{(i)} \psi_n^{(i)}(Q_i)$$

mit $E_n^{(i)} = \hbar \omega_i (n + 1/2)$

$$\psi_n^{(i)} = N_n H_n(Q_i) \exp\left(-\frac{1}{2} Q_i^2\right)$$

z. B. $H_0(Q_i) = 1$

$H_1(Q_i) = 2 Q_i$

Hermite-Polynome

$H_2(Q_i) = 4 Q_i^2 - 2$

Allg. mehrdimensionaler Fall:

$$\Psi_{v_1 \dots v_m}(Q_1 \dots Q_m) = \prod_i \psi_{v_i}(Q_i) \quad m = 3N - 6$$

Hierin sind auch entartete Moden enthalten, wenn z.B. ein Index $i = \{i_a, i_b\}$ sich über die entsprechenden Komponenten erstreckt.

Effekt einer Symmetrietransformation:

$$Q_i \xrightarrow{R} \Gamma(R) Q_i$$

mischt nur Komponenten einer Normalmode untereinander, d.h. $Q_i \rightarrow \pm Q_i$ für nicht-entartete Schwingungen.

α) Symmetrie der Grundzustandswellenfunktion

$$\Psi_{00\dots 0}(Q_1 \dots Q_m) = N_0^m \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m Q_i^2\right] \quad m = 3N - 6$$

Aus dem vorherigen folgt sofort, daß unter einer Symmetrieoperation gilt

$$Q_i^2 \xrightarrow{R} Q_i^2 \quad \text{für nichtentartete Moden}$$

$$\sum_{\alpha} Q_{i\alpha}^2 \xrightarrow{R} \sum_{\alpha} Q_{i\alpha}^2 \quad \text{für entartete Moden}$$

Es folgt
$$\sum_{i=1}^m Q_i^2 \xrightarrow{R} \sum_{i=1}^m Q_i^2$$

und damit
$$\Psi_{000} \xrightarrow{R} \Psi_{000}$$

Die Grundzustandswellenfunktion transformiert sich nach der totalsymmetrischen DS.

β) Symmetrie von Fundamentalschwingungen

Es sei genau eine Normalschwingung einfach angeregt:

$$\Psi_{0 \dots \underset{\substack{\uparrow \\ \text{k-te Mode}}}{1} \dots 0} = \tilde{N} H_1(Q_k) \exp\left[-\sum_{i=1}^m Q_i^2/2\right] \quad ; \quad H_1(Q_k) \sim Q_k \Rightarrow$$

"Fundamentalschwingung"
"Grundschriftungszustand"

Die WF der Fundamentalschwingung der Mode k transformiert sich nach derselben DS wie Q_k selbst.

γ) Symmetrie von Kombinationszuständen

Kombinationszustände / Niveaus sind Schwingungszustände, bei denen 2 oder mehr Normalschwingungen verschiedener Frequenz angeregt sind.

Einfachster Fall: $v_k = v_l = 1$; $v_i = 0$ sonst

$$\Psi_{0\dots 1\dots 1\dots 0} = \tilde{N} Q_k Q_l \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_i Q_i^2\right]$$

Die WF der Kombinationsniveaus transformiert sich wie das direkte Produkt der DS der jeweiligen Normalkoordinaten.

Bei nicht-abelschen Gruppen ist das direkte Produkt i.a. reduzibel. Ausreduktion erfolgt nach den bekannten und geübten Regeln.

δ) Symmetrie von Oberschwingungszuständen

Wenn eine Mode 2-fach oder höher angeregt ist und alle anderen Moden im Grundzustand sind, spricht man von einem Oberschwingungszustand (bisher ausgeschlossen, $v_i \leq 1$).

i) Nichtentartete Normalschwingungen

Analyse einfach für nichtentartete Schwingungen

$$\Psi_{o \dots v \dots o} \sim H_v(Q_k) \Psi_{o \dots o \dots o}$$

mit $H_v(-Q_k) = (-)^v H_v(Q_k)$.

Wegen $Q_k \rightarrow \pm Q_k$ folgt

$$H_v(Q_k) \rightarrow (\pm)^v H_v(Q_k)$$

Die WF für gerade Oberschwingungszustände transformiert sich nach der totalsymm. DS.

Die WF für ungerade Oberschwingungszustände transformiert sich nach der DS der betreffenden Normalkoordinate Q_k .

ii) Entartete Normalschwingungen

Die Verhältnisse sind etwas komplizierter für entartete Normalschwingungen. Wir betrachten zunächst nur den Entartungsgrad der Oberschwingungszustände. Wenn wir ν Quanten zur Verfügung haben, können wir sie

folgendermaßen auf die beiden entarteten Koordinaten verteilen:

		Entartungsgrad
$\nu = 1$	(1,0) (0,1)	$d = 2$
$\nu = 2$	(2,0) (1,1) (0,2)	$d = 3$
$\nu = 3$	(3,0) (2,1) (1,2) (0,3)	$d = 4$
usw.		

Also:

Der ν -te Oberschwingungszustand einer 2-fach entarteten Mode ist $(\nu+1)$ -fach entartet.

Bemerkung: Man muß hier klar unterscheiden zwischen Oberschwingungszuständen einer Mode und Kombinationszuständen zweier verschiedener Moden.

Für den 1. Oberton ($\nu=2$) findet man:

$$\underline{\underline{\chi_2(R) = \frac{1}{2} [\chi(R)^2 + \chi(R^2)]}}$$

(Test für $\chi(E)=2$ liefert $\chi_2(E)=3$ (ok)).

Weiteres für das Selbststudium (z.B. Wilson, Decius and Cross, Molecular Vibrations, Dover, Kap. 7.3)