Toepassingen Groepentheorie

Luc Bouten, Joris Mooij

9 augustus 2004

Voorwoord

Dit zijn de aantekeningen bij het applicatie uur groepentheorie voor fysici. Doel is zoveel mogelijk ideeën uit het college van Gert Heckman te verduidelijken aan de hand van symmetriegroepen van moleculen. Vier voorbeelden worden redelijk consequent door het hele college heen meegenomen: water, ammoniak, methaan en ethaan. Meer informatie is te vinden in de boeken van Sternberg [8], Serre [7] en Miller [5] (deze laatste is helaas uitverkocht).

Nog een opmerking betreffende de notatie. Er zijn verschillende notaties in zwang, voor groepen, elementen, conjugatieklassen en representaties. Zo is er de Schönflies notatie voor puntgroepen en hun elementen. De Schönflies notatie wordt veelvuldig gebruikt binnen de theoretische chemie en de molecuulfysica (zie bijv. [1]), meestal in combinatie met de notatie van Mulliken voor representaties van puntgroepen. Dan is er de Hermann-Maugin notatie die in de crystallografie populair is (zie bijv. [2]). Tot slot is er de notatie die binnen de wiskunde min of meer standaard is, en die zullen we hier gebruiken. Daar zijn drie redenen voor: allereerst omdat deze notatie ook wordt gebruikt in het dictaat [3] van Heckman en het daarom verwarrend zou zijn hier een andere notatie te gebruiken. Ten tweede is deze notatie de meest "zuinige" omdat er in deze notatie maar weinig isomorfe groepen zijn met meerdere notaties. Ten derde zijn we niet alleen geïnteresseerd in (crystallografische) puntgroepen, waar de Schönflies resp. Hermann-Maugin notatie voor bedacht zijn, maar bijv. ook in de symmetrische en alternerende groepen.

Luc & Joris, Augustus 2004

Inhoudsopgave

1 De symmetriegroep van een molecuul

1.1 De groepen $O(\mathbb{R}^3)$ en $SO(\mathbb{R}^3)$

Definieer op $\mathbb{R}^3$ het standaard reële inproduct:

$$\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R} : \ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) \mapsto x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3 =: \langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle.$$

De *orthogonale groep* in 3 dimensies $O(\mathbb{R}^3)$ is gedefinieerd als de groep van inverteerbare lineaire afbeeldingen die het standaard inproduct invariant laten:

$$O(\mathbb{R}^3) := \{A : \ \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3; \ A \text{ is lineair}, \ A \text{ is inverteerbaar}, \ \langle A\mathbf{x}, A\mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle \ \forall \mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^3\}.$$

Als we een lineaire afbeelding A identificeren met zijn matrix ten opzichte van de standaard basis van $\mathbb{R}^3$, dan is het inverteerbaar zijn equivalent met $\det(A) \neq 0$ en de invariantie van het inproduct is equivalent met $A^tA = I$.

Merk op dat uit $\langle A\mathbf{x}, A\mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle \ \forall \mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^3$ volgt dat A de lengte van vectoren in $\mathbb{R}^3$ behoudt:

$$\forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3 : \ |A\mathbf{x}| = \sqrt{(A\mathbf{x})_1^2 + (A\mathbf{x})_2^2 + (A\mathbf{x})_3^2} = \sqrt{\langle A\mathbf{x}, A\mathbf{x} \rangle} = \sqrt{\langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle} = |\mathbf{x}|.$$

Het omgekeerde is ook waar: voor elke lineaire A geldt dat uit $\langle A\mathbf{x}, A\mathbf{x} \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle \ \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ volgt dat $\langle A\mathbf{x}, A\mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle \ \forall \mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^3$. Immers: $\forall \mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^3$ geldt $\langle \mathbf{x} - \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y} \rangle = \langle A(\mathbf{x} - \mathbf{y}), A(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \rangle = \langle A\mathbf{x} - A\mathbf{y}, A\mathbf{x} - A\mathbf{y}) \rangle = \langle A\mathbf{x}, A\mathbf{x} \rangle - 2\langle A\mathbf{x}, A\mathbf{y} \rangle + \langle A\mathbf{y}, A\mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle - 2\langle A\mathbf{x}, A\mathbf{y} \rangle + \langle \mathbf{y}, \mathbf{y} \rangle$, verder: $\langle \mathbf{x} - \mathbf{y}, \mathbf{x} - \mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{x} \rangle - 2\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle + \langle \mathbf{y}, \mathbf{y} \rangle$ en het resultaat volgt.

De elementen van $O(\mathbb{R}^3)$ hebben alle determinant ± 1: voor $A \in O(\mathbb{R}^3)$ geldt

$$1 = \det(I) = \det(A^tA) = (\det A^t)(\det A) = (\det A)^2.$$

De elementen met determinant $+1$ vormen een ondergroep van $O(\mathbb{R}^3)$, genaamd de *speciale orthogonale groep* in 3 dimensies $SO(\mathbb{R}^3)$:

$$SO(\mathbb{R}^3) := \{A : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3; A \in O(\mathbb{R}^3), \det A = 1\}.$$

Dat dit echt een ondergroep is volgt eenvoudig uit het feit dat $\det(AB) = (\det A)(\det B)$ voor alle $A, B \in GL(\mathbb{R}^n)$ (controleer eventjes de 3 eisen in definitie 1.9 in [3]).

Zij $\mathbf{w} \in \mathbb{R}^3$ met $|\mathbf{w}| = 1$, en $\phi \in \mathbb{R}$. De *rotatie van* $\mathbb{R}^3$ *met as* $\boldsymbol{w}$ *en hoek* ϕ is de lineaire afbeelding $D_{\mathbf{w},\phi} : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3$ met $D_{\mathbf{w},\phi}(\mathbf{v}) = \mathbf{v}$ als $\mathbf{v} \in \mathbb{R}\mathbf{w}$, $D_{\mathbf{w},\phi}(\mathbf{v}) = (\cos\phi)\mathbf{v} + (\sin\phi)\mathbf{w} \times \mathbf{v}$ als $\mathbf{v} \in \mathbf{w}^\perp$. De speciale orthogonale groep bestaat precies uit alle rotaties in $\mathbb{R}^3$:

$$SO(\mathbb{R}^3) = \{D_{\mathbf{w},\phi}; \mathbf{w} \in \mathbb{R}^3, |\mathbf{w}| = 1, \phi \in \mathbb{R}\}.$$

De draaiingsas $\mathbb{R}\mathbf{w}$ is welbepaald tenzij $\phi \in 2\pi\mathbb{Z}$. Merk op dat $D_{\mathbf{w},\phi} = D_{-\mathbf{w},-\phi}$.

Zij $\mathbf{w} \in \mathbb{R}^3$ met $|\mathbf{w}| = 1$. De *spiegeling van* $\mathbb{R}^3$ *met als spiegelvlak* $\boldsymbol{w}^\perp = \{\boldsymbol{v} \in \mathbb{R}^3; \langle \boldsymbol{v}, \boldsymbol{w} \rangle = 0\}$ is de lineaire afbeelding $S_\mathbf{w} : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3$ met $S_\mathbf{w}(\mathbf{v}) = -\mathbf{v}$ als $\mathbf{v} \in \mathbb{R}\mathbf{w}$, $S_\mathbf{w}(\mathbf{v}) = \mathbf{v}$ als $\mathbf{v} \in \mathbf{w}^\perp$. Alle spiegelingen zijn elementen van de orthogonale groep $O(\mathbb{R}^3)$.

De groep $O(\mathbb{R}^3)$ bevat dus rotaties en spiegelingen, en natuurlijk samenstellingen daarvan. Wat voor orthogonale afbeeldingen kun je maken door rotaties en spiegelingen samen te stellen? Merk allereerst op dat de afbeelding $s : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3 : \mathbf{x} \mapsto -\mathbf{x}$, genaamd *ruimte-inversie*, in $O(\mathbb{R}^3)$ zit. Merk ook op dat $\det s = -1$, dus $s \notin SO(\mathbb{R}^3)$. Stel nu dat $A \in O(\mathbb{R}^3) - SO(\mathbb{R}^3)$, dus A is orthogonaal maar A is geen rotatie. Dan is sA *wel* een rotatie, want $sA \in O(\mathbb{R}^3)$ en $\det(sA) = (\det s)(\det A) = -1 \cdot -1 = 1$, dus $sA \in SO(\mathbb{R}^3)$. Er zijn dus een hoek $\phi \in [0, 2\pi)$ en een vector $\mathbf{w} \in \mathbb{R}$, $|\mathbf{w}| = 1$ zó dat $sA = D_{\mathbf{w},\phi}$. Vermenigvuldigen we links en rechts met s en gebruiken we dat $s^2 = I$, dan vinden we: $A = IA = (s^2)A = s(sA) = sD_{\mathbf{w},\phi}$. Je kunt eenvoudig nagaan dat $S_\mathbf{w} D_{\mathbf{w},\pi} = s$, dus $A = sD_{\mathbf{w},\phi} = (S_\mathbf{w} D_{\mathbf{w},\pi})D_{\mathbf{w},\phi} = S_\mathbf{w}(D_{\mathbf{w},\pi} D_{\mathbf{w},\phi}) = S_\mathbf{w} D_{\mathbf{w},\phi+\pi}$. Een dergelijke afbeelding (draaiing rondom een as gevolgd door spiegeling in het vlak loodrecht op die as) noemen we een draaispiegeling. Preciezer: de afbeelding $S_\mathbf{w} D_{\mathbf{w},\phi}$ heet de *draaispiegeling met as* $\boldsymbol{w}$ *over hoek* ϕ; de as is welbepaald tenzij $\phi \in 2\pi\mathbb{Z}$.

Kortom, we hebben zojuist ingezien dat

$$\begin{aligned} O(\mathbb{R}^3) - SO(\mathbb{R}^3) &= \{sD_{\mathbf{w},\phi}; \mathbf{w} \in \mathbb{R}^3, |\mathbf{w}| = 1, \phi \in \mathbb{R}\} \\ &= \{S_\mathbf{w} D_{\mathbf{w},\phi+\pi}; \mathbf{w} \in \mathbb{R}^3, |\mathbf{w}| = 1, \phi \in \mathbb{R}\}. \end{aligned}$$

De orthogonale groep $O(\mathbb{R}^3)$ bevat dus behalve alle rotaties ook alle draaispiegelingen (met als speciaal geval de spiegelingen).

Merk tot slot op dat alle elementen van $O(\mathbb{R}^3)$ de oorsprong $(0, 0, 0) \in \mathbb{R}^3$ vast laten. De ondergroepen van $O(\mathbb{R}^3)$ heten dan ook *puntgroepen*, omdat alle elementen (behalve de identiteit) precies één enkel punt vast ("invariant") laten.

1.2 Definitie van de symmetriegroep

Zij M een molecuul bestaande uit atomen genummerd van 1 tot en met n. Zij verder m_i de massa van het i^e atoom. We kiezen de oorsprong van $\mathbb{R}^3$ in het zwaartepunt van het molecuul en geven met $(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_n) \in \mathbb{R}^{3n}$ de (evenwichts) posities van de atomen aan. We veronderstellen dat twee atomen alleen gelijke massa hebben als ze identiek zijn.

Definitie 1.1: De *symmetriegroep* $G(M)$ van een molecuul M in $\mathbb{R}^3$ wordt gedefinieerd door:

$$G(M) := \{A \in O(\mathbb{R}^3);\ \forall i \exists j \text{ met } m_i = m_j \text{ en } A\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_j\}.$$

Het is dus de ondergroep (controleer zelf even de punten 1 tot en met 3 in definitie 1.9 van [3]) van transformaties in $O(\mathbb{R}^3)$ die het molecuul invariant laten. Nog weer anders gezegd: het is de groep van alle rotaties en draaispiegelingen die *elk* atoom van het molecuul overvoeren in een atoom van hetzelfde type.

1.3 Water

Als eerste voorbeeld beschouwen we het water molecuul, H_2O (zie fig. 1). Uit de figuur blijkt duidelijk dat de symmetriegroep $G(H_2O)$ behalve de eenheid E nog de volgende elementen bevat:

- De rotatie R over een hoek π om de as l_R die loopt door het zuurstof atoom en de oorsprong;
- De spiegeling T in het vlak σ_T waarin het molecuul ligt;

- De spiegeling in het vlak σ_{RT}. Ga na dat deze spiegeling niets anders is dan de samenstelling RT van de twee vorige operaties (samenstellingen van functies lees je altijd van rechts naar links, dus RT betekent "eerst spiegelen (T), dan roteren (R)"). In dit bijzondere geval blijkt het niet uit te maken in welke volgorde je de operaties samenstelt ($RT = TR$, de elementen R en T *commuteren*), maar in het algemeen maakt de volgorde van de samenstelling wel degelijk verschil.

Als we een basis kiezen zó dat het zuurstof-atoom op de z-as ligt en de waterstof-atomen in het xz-vlak (dus zoals in fig. 1), vinden we de volgende matrices bij deze elementen:

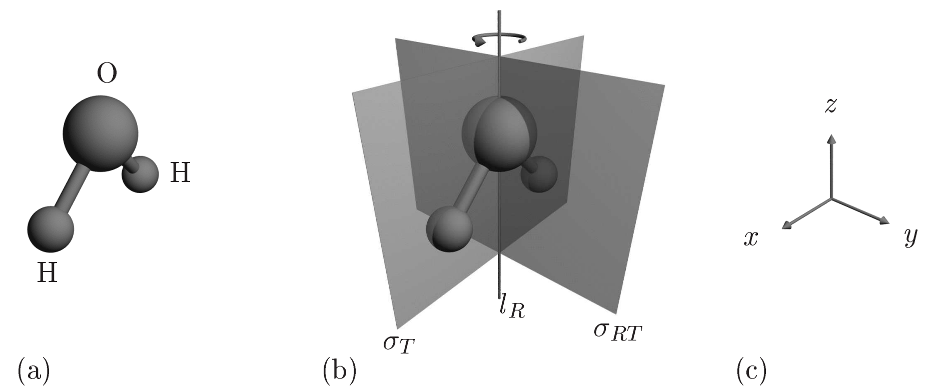
$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad R = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

De matrix van RT kun je direct opschrijven, maar je kunt hem natuurlijk ook berekenen door het matrix-product van R met T te nemen:

$$RT = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Je kunt controleren dat het samenstellen (vermenigvuldigen) van deze elementen niets nieuws meer oplevert; bijv. $R^2 = E$, $T^2 = E$, $TR = RT$, etcetera. Dit betekent dat we nu een *ondergroep* van $G(H_2O)$ hebben gevonden, namelijk $H := \{E, R, T, RT\}$. Je kunt een poging wagen om nog meer elementen van de symmetriegroep $G(H_2O)$ te vinden, maar deze poging zal gedoemd zijn te mislukken: er zijn er namelijk niet meer. Waarom dit zo is zullen we hieronder inzien.

We schrijven even de vermenigvuldigingstabel op van de ondergroep H die we zojuist hebben gevonden:



Figuur 1: Watermolecuul, H_2O. (a) Zijaanzicht. (b) Symmetriën: de rotatie-as l_R van de rotatie R over een hoek π en de spiegelingsvlakken σ_T en σ_{RT} behorende bij de spiegelingen T en R; (c) Assenstelsel.

	E	R	T	RT
E	E	R	T	RT
R	R	E	RT	T
T	T	RT	E	R
RT	RT	T	R	E

Merk op dat de vermenigvuldigingsregels precies overeenkomen met die van de groep D_2 (gedefinieerd in [3] voorbeeld 1.12), als je de elementen op de voor de hand liggende wijze identificeert. De groep H lijkt dus erg sterk op de groep D_2. Beide groepen zijn natuurlijk niet identiek (want H bestaat uit transformaties in $\mathbb{R}^3$, terwijl de elementen van D_2 per definitie transformaties in $\mathbb{R}^2$ zijn), maar voor de rest lijken ze wel heel erg veel op elkaar. Als je puur let op de "algebra" (dus de vermenigvuldigingsregels) en niet op de notatie van de elementen of op hun interpretatie, dan kun je geen onderscheid maken tussen de twee groepen. We zeggen in dit geval dat de groepen H en D_2 *isomorf* zijn. We komen later (o.a. in hoofdstuk 3 van [3]) nog in detail terug op het belangrijke begrip isomorfie.[1]

We moeten nu nog inzien of we inderdaad alle elementen van de symmetriegroep van H_2O hebben gevonden, d.w.z. of $H = G(\mathrm{H_2O})$. Dit kun je als volgt beredeneren. Het zuurstof atoom, laten we zeggen dat dit atoom nummer 1 is, moet door de elementen van de symmetriegroep op zijn plek gelaten worden. Oftewel: voor alle $A \in G(\mathrm{H_2O}):\ A\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_1$. Het probleem reduceert dus[2] tot een probleem in het vlak door de twee waterstof atomen en loodrecht op $\mathbf{q}_1$. De twee waterstof-atomen vormen een lijnstuk, oftewel een regelmatige 2-hoek, waarvan de symmetriegroep in het vlak per definitie D_2 is (zie [3] voorbeeld 1.12). Een andere manier om in te zien dat $G(\mathrm{H_2O}) = H$, is om een coördinatensysteem te kiezen en dan expliciet de oplossingen A te bepalen van het stelsel vergelijkingen $A\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i$ voor $i = 1, 2, 3$. Deze laatste manier lijkt misschien eenvoudiger (directer), maar voor moleculen met een grote symmetriegroep (de symmetriegroep van methaan heeft bijv. 24 elementen) is dit laatste echt enorm veel werk.

Merk tenslotte op: als we definiëren $a := R, b := T$ en $c := RT$, dan voldoen e, a, b en c aan de vermenigvuldigingsregels van de viergroep van Klein V_4 (zie [3] voorbeeld 1.7). Ga dit even na! Dit betekent dat de symmetriegroep $G(\mathrm{H_2O})$ behalve isomorf met D_2 óók isomorf is met V_4. En net zo goed zijn D_2 en V_4 isomorf. Je ziet dat "dezelfde" groep in verschillende gedaantes voor kan komen. Zoals we later zullen zien, hebben al deze realisaties van dezelfde groep ook dezelfde eigenschappen. Dit is een van de sterke punten van groepentheorie: als je een bepaalde groep goed begrijpt en zijn eigenschappen kent, dan weet je meteen ook de eigenschappen van alle groepen die isomorf zijn met die bepaalde groep. Hier zie je de tactiek van de wiskundige: vergeet alle irrelevante details en concentreer je op de zaken die van belang zijn; dit levert een algemeen toepasbare theorie op.

[1] Nou vooruit, toch eventjes de formele definitie: twee groepen G en K heten *isomorf* als er een bijectieve afbeelding $\phi : G \to K$ bestaat die de vermenigvuldigingsstructuur behoudt, d.w.z. $\phi(ab) = \phi(a)\phi(b)$ voor alle $a, b \in G$; hierbij is ab het product in G en $\phi(a)\phi(b)$ het product in K. In dit voorbeeld kun je nemen $G = H$, $K = D_2$ en de afbeelding $\phi : H \to D_2$ is vastgelegd door $\phi(E) = e$, $\phi(R) = r$, $\phi(T) = t$ en $\phi(RT) = rt$ (maar je zou de rol van H en D_2 ook kunnen verwisselen).

[2] Ga na, dat als je je basis van $\mathbb{R}^3$ zó kiest dat $\mathbf{q}_1$ op de z-as ligt, uit de eis $A\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_1 \forall A \in G(\mathrm{H_2O})$ volgt dat de matrices van de elementen $A \in G(\mathrm{H_2O}) < O(\mathbb{R}^3)$ ten opzichte van deze basis van de vorm $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ zijn.

1.4 Ammoniak

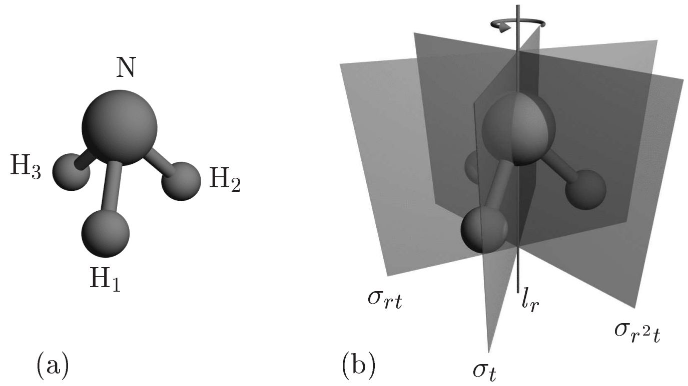
Het ammoniakmolecuul NH_3 is weergegeven in fig. 2. In de figuur kun je meteen enkele transformaties in de symmetriegroep $G(\mathrm{NH}_3)$ van ammoniak NH_3 herkennen: r is de rotatie over een hoek $2\pi/3$ om de as l_r door de oorsprong en het stikstof atoom. t is de spiegeling in het vlak σ_t door de oorsprong, het stikstof atoom en het waterstof atoom H_1. Samenstellen van deze transformaties levert bovendien de elementen r^2 (de inverse van r, ofwel rotatie de andere kant op), rt (de spiegeling in het vlak door H_2, N en de oorsprong) en r^2t (de spiegeling in het vlak door H_3, N en de oorsrpong). Je kunt nagaan dat andere combinaties niks nieuws opleveren en dat ook het nemen van inverses niks nieuws oplevert, dus $\{e, r, r^2, t, rt, r^2\}$ is een ondergroep van $G(\mathrm{NH}_3)$. Via eenzelfde redenering als we gebruikten voor het geval van water kun je inzien dat deze ondergroep isomorf is met D_3 en bovendien dat dit ook alles is: $G(\mathrm{NH}_3) = \{e, r, r^2, t, rt, r^2\}$. Immers, het stikstof atoom moet op z'n plaats worden gehouden; het probleem reduceert dus tot een probleem in het vlak door de drie waterstof atomen. Deze zijn gerangschikt in een gelijkzijdige driehoek, waarvan de symmetriegroep per definitie D_3 is.

De groep S_3 is de groep van alle bijectieve afbeeldingen van de verzameling $\{1, 2, 3\}$ naar zichzelf (zie ook [3] voorbeeld 1.8). We zullen nu laten zien dat de groepen $G(\mathrm{NH}_3)$ en S_3 isomorf zijn. Hiertoe associëren we elk element van $G(\mathrm{NH}_3)$ met een permutatie van de 3 waterstofatomen H_1, H_2 en H_3 (zie ook fig. 2). Zo hoort bij de rotatie r de permutatie $\left(\begin{smallmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{smallmatrix}\right)$. De spiegeling t komt overeen met de permutatie $\left(\begin{smallmatrix}1&2&3\\1&3&2\end{smallmatrix}\right)$, de verwisseling van H_2 en H_3. De overige elementen kun je vinden door samenstellen, of ook door een directe inspectie van figuur 2. Je kunt dan nagaan dat de vermenigvuldigingsregels in beide groepen hetzelfde zijn: zo is bijvoorbeeld rt inderdaad geassocieerd met de samenstelling

$$\begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&2&3\\1&3&2\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&2&3\\2&1&3\end{pmatrix}.$$

Dus elk element van $G(\mathrm{NH}_3)$ levert een bijectieve afbeelding van de verzameling $\{1, 2, 3\}$ naar zichzelf. Omgekeerd levert elke permutatie van de waterstof atomen *maximaal* één element van $G(\mathrm{NH}_3)$ op, omdat het stelsel $\{\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_4\}$ $\mathbb{R}^3$ opspant.[3] Bovendien komt elke

[3]Een lineaire afbeelding $A : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3$ ligt volledig vast als je aangeeft wat de beelden $A\mathbf{q}_i$ zijn van een



Figuur 2: Ammoniakmolecuul, NH_3. (a) Zijaanzicht. (b) Symmetriën: de rotatie-as l_r van de rotatie r over een hoek $2\pi/3$ en de drie spiegelingsvlakken behorende bij de spiegelingen t, rt en r^2t.

mogelijke permutatie van waterstof-atomen ($3! = 6$ in totaal) ook daadwerkelijk overeen met een element uit $G(NH_3)$ zoals je eenvoudig nagaat.

Samenvattend hebben we zojuist een bijectieve afbeelding van de groep $G(NH_3)$ naar de groep S_3 gedefinieerd, die bovendien nog eens de vermenigvuldigingsstructuur bewaart. Dus de groepen $G(NH_3)$ en S_3 zijn isomorf. We hadden al gezien dat we $G(NH_3)$ ook isomorf is met D_3. Dit betekent dat ook D_3 en S_3 isomorfe groepen zijn.

1.5 Methaan

Figuur 3 is een plaatje van methaan CH_4. We nummeren de vier waterstof atomen op de volgende manier: atoom 1 op positie $\mathbf{q}_1 = (1, 1, 1)$, atoom 2 op positie $\mathbf{q}_2 = (1, -1, -1)$, atoom 3 op positie $\mathbf{q}_3 = (-1, 1, -1)$ en atoom 4 op positie $\mathbf{q}_4 = (-1, -1, 1)$. Het koolstof atoom zit in de oorsprong en krijgt nummer 5. We zullen laten zien dat de symmetriegroep voor methaan CH_4 isomorf is met de symmetrische groep S_4.

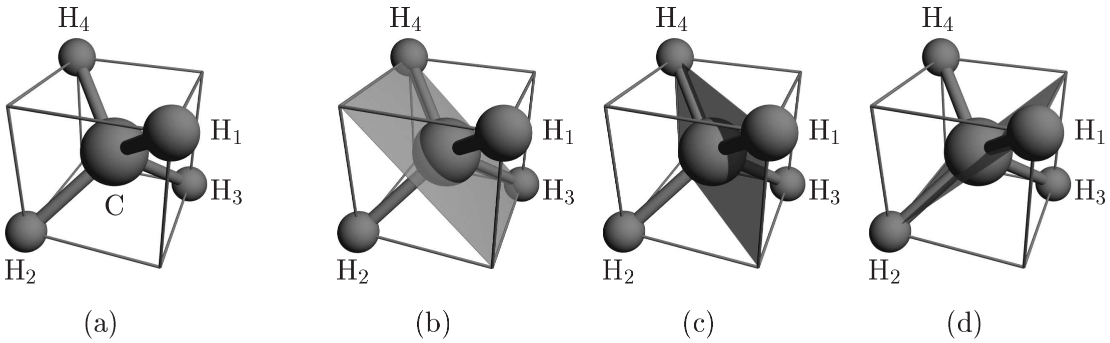
Merk allereerst op dat het C atoom op zijn plek moet worden gelaten; dit gaat echter automatisch goed omdat het in de oorsprong ligt. Elk element van $G(CH_4)$ levert een permutatie op van de vier waterstof atomen. Immers, als $A \in G(CH_4)$ dan beeldt A elke $\mathbf{q}_i$ (voor $i = 1, 2, 3, 4$) af op een $\mathbf{q}_j$ (met $j \in \{1, 2, 3, 4\}$); bij deze A hoort dan de permutatie $\sigma_A \in S_4$ gedefinieerd door $\sigma_A(i) := j$ als $A\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_j$ (dit is echt een permutatie, want zijn inverse is gegeven door $\sigma_{A^{-1}}$). Op deze manier hebben we een afbeelding $\phi : G(CH_4) \to S_4$ gedefinieerd.

Deze afbeelding is *injectief*[4]: bij een gegeven permutatie van de vier waterstof atomen hoort *maximaal* één element van de symmetriegroep $G(CH_4)$; immers, $\mathbb{R}^3$ wordt opgespannen door het stelsel vectoren $\{\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_4\}$.

We laten nu zien dat ϕ ook surjectief is. We moeten dus voor elk element σ in S_4 een afbeelding maken in $G(CH_4)$ die de waterstof atomen permuteert volgens de permutatie σ. We doen dit op zo'n manier dat meteen duidelijk zal zijn dat ϕ ook de vermenigvuldiging

stelsel vectoren $\{\mathbf{q}_i\}$ dat $\mathbb{R}^3$ opspant.

[4]Een afbeelding $f : X \to Y$ heet *injectief* als elke $y \in Y$ hooguit één origineel in X heeft, d.w.z. $\forall x_1 \in X\, \forall x_2 \in X : f(x_1) = f(x_2) \implies x_1 = x_2$. f heet *surjectief* als elke $y \in Y$ tenminste één origineel in X heeft, d.w.z. $\forall y \in Y\, \exists x \in X : y = f(x)$. f heet *bijectief* of *inverteerbaar* als f injectief én surjectief is, dus als elke $y \in Y$ precies één origineel in X heeft.



Figuur 3: Methaan, CH_4. (a) zijaanzicht; (b) spiegelvlak van $A_{(12)}$; (c) spiegelvlak van $A_{(23)}$; (d) spiegelvlak van $A_{(34)}$.

behoudt, d.w.z. dat $\phi(AB) = \phi(A)\phi(B)$ voor alle $A, B \in G(\mathrm{CH}_4)$. We kunnen dan onmiddellijk concluderen dat ϕ een isomorfisme is[1], en dus dat de groepen $G(\mathrm{CH}_4)$ en S_4 isomorf zijn (wat we noteren als $G(\mathrm{CH}_4) \cong S_4$).

Eerst echter een stellinkje over de symmetrische groep S_n (zie [3] voorbeeld 1.8). We gebruiken de *cykel* notatie uit [3] voorbeeld 2.11.

Stelling 1.1: *De groep S_n wordt voortgebracht door de naburige verwisselingen: $\sigma_1 = (12), \sigma_2 = (23), \ldots, \sigma_{n-1} = (n-1, n)$, dus elke permutatie in S_n kan worden geschreven als product van naburige verwisselingen (en hun inverses, maar dat zijn wederom naburige wisselingen).*

Bewijs:
Voor $1 \leq i < j < n$ geldt: $(i, j+1) = (j, j+1)(i, j)(j, j+1)$. Door herhaald toepassen van deze regel zien we dat we uit de naburige verwisselingen alle verwisselingen kunnen maken. Verder is elke k-cykel te schrijven als een product van verwisselingen: $(i_1, i_2, \ldots, i_k) = (i_1, i_2)(i_2, i_3)\ldots(i_{k-1}, i_k)$. $\square$

Een voorbeeldje: in S_4 geldt $(134) = (13)(34) = (23)(12)(23)(34)$. De stelling heeft als consequentie dat om de surjectiviteit van ϕ aan te tonen, we kunnen volstaan door voor elk van de permutaties $(12), (23)$ en (34) in S_4 een element in $G(\mathrm{CH}_4)$ aan te wijzen dat de waterstofatomen permuteert volgens de gegeven permutatie. Welnu, neem ten opzichte van de basis uit fig. 3:

$$A_{(12)} := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \; A_{(23)} := \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ en } A_{(34)} := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Je controleert gemakkelijk dat de gegeven afbeeldingen in $G(\mathrm{CH}_4)$ zitten, immers (12) is de spiegeling in het vlak $x_2 + x_3 = 0$, (23) is de spiegeling in het vlak $x_1 - x_2 = 0$ en (34) is de spiegeling in het vlak $x_2 - x_3 = 0$. Het origineel onder ϕ voor willekeurige permutatie in S_4 vindt je nu door deze permutatie te schrijven als product van naburige verwisselingen; het origineel onder ϕ is dan het product van de bijbehorende matrices. Dus bijv. $A_{(134)} := A_{(23)}A_{(12)}A_{(23)}A_{(34)} \in G(\mathrm{CH}_4)$; het moge duidelijk zijn dat dan inderdaad geldt $\phi(A_{(134)}) = (134)$. Kortom: ϕ is surjectief en injectief, dus bijectief. De inverse van ϕ is gegeven door $\phi^{-1} : S_4 \to G(\mathrm{CH}_4) : \sigma \mapsto A_\sigma$ waarbij A_σ zoals zojuist gedefinieerd.

Tot slot het behoud van de vermenigvuldiging. Het is eenvoudig in te zien dat de inverse ϕ^{-1} de vermenigvuldiging behoudt: laat $\sigma = \sigma_{i_1}\sigma_{i_2}\ldots\sigma_{i_n} \in S_4$ en $\tau = \sigma_{j_1}\sigma_{j_2}\ldots\sigma_{j_m} \in S_4$ de ontbindingen in producten van naburige verwisselingen van twee willekeurige elementen $\sigma, \tau \in S_4$ zijn. Dan is:

$$\phi^{-1}(\sigma\tau) = A_{\sigma\tau} = A_{\sigma_{i_1}\ldots\sigma_{i_n}\sigma_{j_1}\ldots\sigma_{j_m}} = A_{\sigma_{i_1}}\ldots A_{\sigma_{i_n}} A_{\tau_{j_1}}\ldots A_{\tau_{j_m}} = A_\sigma A_\tau = \phi^{-1}(\sigma)\phi^{-1}(\tau).$$

Maar hieruit kun je meteen concluderen dat ϕ zelf ook de vermenigvuldiging behoudt:

$$\phi(AB) = \phi\Big(\phi^{-1}\big(\phi(A)\big)\phi^{-1}\big(\phi(B)\big)\Big) = \phi\Big(\phi^{-1}\big(\phi(A)\phi(B)\big)\Big) = \phi(A)\phi(B)$$

voor alle $A, B \in G(\mathrm{CH}_4)$.

We kunnen dus concluderen dat $G(\mathrm{CH}_4) \cong S_4$. In het bijzonder heeft de symmetriegroep van methaan dus $4! = 24$ elementen. Als je de symmetriegroep had proberen te bepalen door direct (uit fig. 3) alle mogelijke rotaties, spiegelingen, etc. af te lezen, zou de kans groot zijn dat je er een aantal over het hoofd had gezien. Bovendien krijg je via dit isomorfisme en de notatie van de elementen van S_4 automatisch een duidelijke notatie voor de elementen van $G(\mathrm{CH}_4)$ cadeau.

2 Conjugatieklassen

Zij G een groep, $x \in G$ een element. De *conjugatieklasse* van x is de deelverzameling van G gedefinieerd door

$$[x] := \{gxg^{-1} : g \in G\}.$$

Als $y \in [x]$, zeggen we dat *y geconjugeerd is met x*. Dit is een equivalentierelatie:

- reflexiviteit: $x = exe^{-1} \in [x]$, dus x is geconjugeerd met x (voor elke $x \in G$);
- symmetrie: als $x = gyg^{-1}$, dan is $g^{-1}xg = y$, dus als x geconjugeerd is met y, dan is y ook geconjugeerd met x (voor alle $x, y \in G$);
- transitiviteit: als $x = gyg^{-1}$ en $y = hzh^{-1}$ (met $x, y, z, g, h \in G$), dan is $x = ghzh^{-1}g^{-1} = (gh)z(gh)^{-1}$; dus als x geconjugeerd is met y, en y met z, dan is x ook geconjugeerd met z.

Zoals zal blijken betekent het geconjugeerd zijn van twee symmetrie operaties in de context van puntgroepen dat ze van hetzelfde type zijn (rotatie, reflectie, etc.) én dat de een in de ander kan worden overgevoerd door middel van een symmetrie operatie in de symmetriegroep.

2.1 Water (D_2)

De symmetriegroep G van water, isomorf met D_2, is abels. Dit betekent dat voor alle $g, h \in G : hgh^{-1} = g$. Elke conjugatieklasse bestaat dus uit één element: $[e] = \{e\}$, $[r] = \{r\}$, $[t] = \{t\}$ en $[rt] = \{rt\}$. De twee spiegelingen t en rt zijn weliswaar beide van hetzelfde type ("spiegeling"), maar ze zijn niet geconjugeerd omdat ze niet in elkaar over te voeren zijn d.m.v. een operatie uit de symmetriegroep (dat zou namelijk een rotatie over $\pi/2$ moeten zijn, en die zit niet in G). Merk op dat de twee spiegelvlakken voor het molecuul verschillende betekenis hebben: de één valt samen met het vlak waaarin het molecuul ligt, de ander staat daar loodrecht op.

2.2 Ammoniak (D_3)

De symmetriegroep G van ammoniak is isomorf met D_3. We vinden als conjugatieklassen: $[e] = \{e\}$, $[r] = \{r, r^2\}$ en $[t] = \{t, rt, r^2t\}$. De elementen uit $[t]$ zijn spiegelingen en de elementen uit $[r]$ zijn rotaties over $2\pi/3$ (zie ook fig. 2). De spiegelvlakken zijn in elkaar over te voeren door een rotatie in G, dus de spiegelingen zijn geconjugeerd. De rotaties zijn in elkaar over te voeren door spiegelingen uit G, dus ook de rotaties zijn allemaal geconjugeerd.

2.3 Methaan (S_4)

De symmetriegroep van methaan is isomorf met S_4. De conjugatieklassen van S_4 zijn via dit isomorfisme te vertalen naar de conjugatieklassen van $G(CH_4)$. De permutaties in S_n van een bepaald cykeltype, gekarakteriseerd door een partitie van n, vormen samen één conjugatieklasse, zie stelling 2.14 [3] en stelling 4.5 [4] voor een bewijs. Voor $n = 4$ leidt dit tot de volgende tabel.

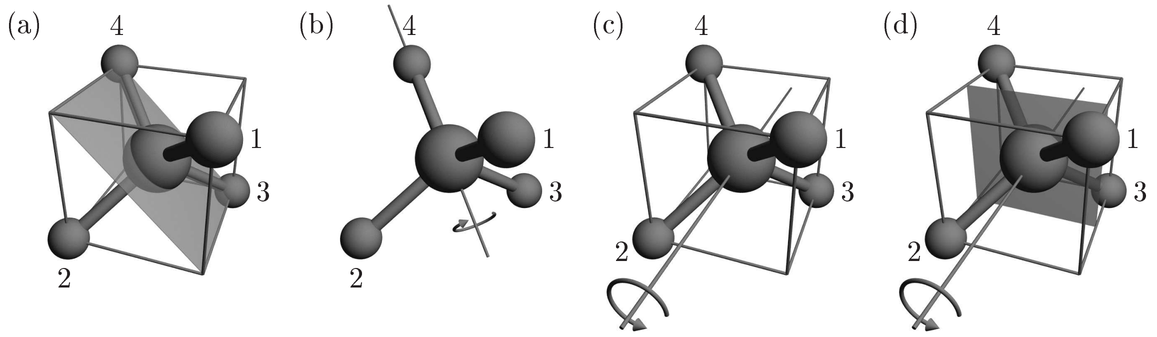
partitie	representant	aantal
4	(1234)	$3! = 6$
$3,1$	(123)	$\binom{4}{3}2! = 8$
$2,2$	$(12)(34)$	$\binom{4}{2}/2! = 3$
$2,1,1$	(12)	$\binom{4}{2} = 6$
$1,1,1,1$	e	1

We nummeren de vier waterstof atomen van methaan weer zoals in het vorige hoofdstuk, zie fig. 3. De partitie $2,1,1$ karakteriseert de conjugatieklasse $[(12)] = \{(12), (23), (34), (13), (24), (14)\}$ van S_4; dit levert dus de conjugatieklasse $[A_{(12)}] = \{A_{(12)}, A_{(23)}, \ldots, A_{(14)}\}$ van $G(CH_4)$. Dit zijn allemaal spiegelingen in vlakken door twee overstaande parallelle ribben van de kubus; het spiegelvlak behorende bij A_{12} is weergegeven in fig. 4(a) en gaat door C, H_3 en H_4. Merk op: er zijn precies 6 paren overstaande parallelle ribben in de kubus.

De conjugatieklasse in S_4 gekarakteriseerd door de partitie $3,1$ is $[(123)] = \{(123), (124), (134), (234), (132), (142), (143), (243)\}$. Dit levert meteen een conjugatieklasse $[A_{(123)}]$ in $G(CH_4)$ op, waarvan de elementen de draaiingen over een hoek $2\pi/3$ om een as door een van de waterstof atomen en het C atoom (zie fig. 4(b)) zijn. Er zijn inderdaad 4 van dit soort assen en omdat er nu wel een verschil is tussen links- en rechtsom draaien levert dit precies 8 draaiingen op.

De elementen uit de conjugatieklasse gekarakteriseerd door de partitie $2,2$ (namelijk $\{(12)(34), (13)(24), (14)(23)\}$) komen overeen met de draaiingen over π (merk op dat bij een draaiing over een hoek π links- en rechtsom draaien hetzelfde is) om assen door de middens van twee tegenover elkaar liggende zijvlakken van de kubus (zie ook fig. 4(c)). Merk op: er zijn precies 3 van dit soort assen.

De elementen uit de klasse gekarakteriseerd door de partitie 4 tot slot zijn draaispiegelingen over $\pi/2$ om een as door de middens van twee tegenover elkaar liggende zijvlakken van de kubus (zie ook fig. 4(d)). Er zijn 3 van zulke assen en het onderscheid tussen links- en rechtsom draaien levert de 6 elementen van de conjugatieklasse op.



Figuur 4: Representanten van conjugatieklassen van de symmetriegroep van methaan. (a) de spiegeling $A_{(12)}$; (b) de rotatie $A_{(132)}$; (c) de rotatie $A_{(12)(34)}$; (d) de draaispiegeling $A_{(1423)}$, bestaande uit de draaiing over de $\mathbf{x}$-as over $\pi/2$, gevolgd door spiegeling in het yz-vlak.

3 Ethaan en het direct product

3.1 "Staggered" ethaan

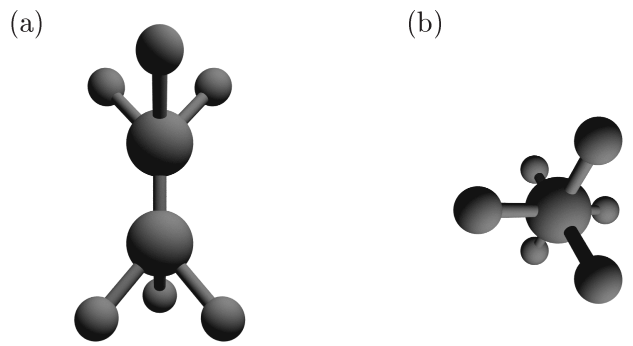
Van het molecuul ethaan, genoteerd C_2H_6, bestaande uit twee koolstof atomen en zes waterstof atomen, bestaan twee verschillende versies: het zogeheten "eclipsed ethane" en het "staggered ethane". Wij bestuderen hier de staggered versie, die is geïllustreerd in figuur 5, waarbij de twee koolstof atomen op de z-as liggen en de zes waterstof atomen zijn gerangschikt in twee gelijkzijdige driehoeken, parallel aan het xy-vlak. De eclipsed versie wordt verkregen uit de staggered versie door de bovenste "helft" over $2\pi/6$ radialen te draaien om de lengte-as van het molecuul, zodat de waterstof atomen paarsgewijs tegenover elkaar staan.

We zijn weer geinteresseerd in de symmetriegroep $G = \{g \in O_3(\mathbb{R});\ \text{“}g(C_2H_6) = C_2H_6\text{''}\}$ van dit molecuul. Definieer hiertoe: $H := \{g \in G;\ g \text{ laat de koolstof atomen op zijn plek}\}$. Dan is H een ondergroep van G, wat je gemakkelijk na gaat (zie definitie 1.9 van [3]). Definieer verder $V := G - H = \{g \in G;\ g \notin H\}$, d.w.z. dit zijn de overige elementen van G (die de koolstof atomen dus verwisselen).

We vestigen onze aandacht nu eerst op de groep H. Aangezien de twee koolstof atomen op hun plek moeten blijven, blijft een probleem in 2 dimensies over. Het is duidelijk dat H maximaal D_3 kan zijn, de symmetriegroep van een gelijkzijdige driehoek in twee dimensies. Door de gegeven onderlinge ligging van de twee driehoeken (zie ook figuur 5(b)) blijkt H inderdaad de hele D_3 te zijn, i.e. $H = \{e, r, r^2, t, rt, r^2t\}$. Waarbij r de rotatie over $2\pi/3$ om de z-as is en t de spiegeling in het xz-vlak.

De verzameling V bevat een interessant element: de ruimte-inversie $s : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3 : \mathbf{x} \mapsto -\mathbf{x}$. Merk op dat $s^2 = e$, oftewel $s = s^{-1}$. Merk bovendien op dat s in het centrum van $O(\mathbb{R}^3)$ zit (d.w.z. s commuteert met elke $A \in O(\mathbb{R}^3)$), en dus ook in het centrum van G. Bekijk nu de afbeelding *linksvermenigvuldiging met* s: $L_s :\ G \to G :\ g \mapsto sg$. Merk op dat we door beperking tot H en V twee afbeeldingen krijgen: $L_s\big|_H :\ H \to V$ en $L_s\big|_V : V \to H$ die elkaars inverse zijn. Op deze manier krijgen we dus een bijectie tussen H en V, wat betekent dat we G nu helemaal kennen: $G = H \cup V = H \cup L_s(H) = \{e, r, r^2, t, rt, r^2t, s, sr, sr^2, st, srt, sr^2t\}$.

We onderzoeken nu de structuur van de groep G in wat meer detail. We zullen laten



Figuur 5: "Staggered" ethaan, C_2H_6. (a) Zijaanzicht; (b) bovenaanzicht.

zien dat $G \cong C_2 \times D_3$, het direct product van C_2 en D_3 (zie opmerking 3.18 [3]). Hiertoe definiëren we de afbeelding $\varepsilon : G \to \{1, -1\}$ door $\varepsilon(g) = 1$ als $g \in H$ en $\varepsilon(g) = -1$ als $g \in V$. Controleer even dat ε een homomorfisme is (waarbij de groepsoperatie in $\{1, -1\}$ de gewone vermenigvuldiging is). Definiëer $N := \{e, s\}$. Het volgende geldt:

1. $G = NH := \{nh : n \in N, h \in H\}$.

2. $N \cap H = \{e\}$.

3. $N \triangleleft G$, hetgeen volgt uit Stelling 3.2 [3] en de observaties dat $N < G$ en $N = \{s\} \cup \{e\} = [s] \cup [e]$.

4. $H \triangleleft G$, hetgeen volgt uit Stelling 3.11 [3] en het feit dat $H = \operatorname{Ker} \varepsilon$.

We kunnen nu dus opmerking 3.18 [3] toepassen en concluderen dat $G = N \times H$. Omdat $N \cong C_2$ en $H \cong D_3$ is dus $G \cong C_2 \times D_3$.

Een soortgelijk trucje is algemener toepasbaar, voor alle moleculen die symmetrisch zijn onder ruimte-inversie. In plaats van de afbeelding ε gebruiken we nu de determinant-afbeelding det.

Stelling 3.1: *Zij G de symmetriegroep van een molecuul M, zodanig dat s, de ruimte-inversie, in G zit. Definieer $K := \{g \in G;\ \det(g) = 1\}$, dan geldt: $G \cong C_2 \times K$.*

BEWIJS:
Merk op dat voor alle $g \in G :\ \det(sg) = -\det(g)$ (hier gebruiken we dat de ruimte 3-dimensionaal is). Linksvermenigvuldiging met s levert nu, net als hierboven, een bijectie tussen $K := \{g \in G;\ \det(g) = 1\}$ en $W := G - K = \{g \in G;\ \det(g) = -1\}$. Definieer $N := \{e, s\}$, dan $N \cong C_2$. Merk nu op:

1. $G = NK$;

2. $N \cap K = \{e\}$;

3. $K = \operatorname{Ker} \det$ dus $K \triangleleft G$ (St. 3.11 en Vb. 3.12 [3]);

4. $N \triangleleft G$ want N is bevat in het centrum van G.

De stelling volgt nu onmiddellijk uit de definitie van het direct product (zie opmerking 3.18 [3]). □

Terug naar het voorbeeld ethaan. We hebben achtereenvolgens gevonden dat $G = N \times H = N \times K$ waarbij $N = \{e, s\}$, $H = \{e, r, r^2, t, r, rt, r^2t\}$ en $K = \{e, r, r^2, st, rst, r^2st\}$. De groepen H (isomorf met D_3) en K zijn isomorf via het isomorfisme gegeven door $r \mapsto r$ en $t \mapsto st$.

De symmetriegroep van ethaan is bovendien isomorf met D_6. D_6 is de symmetriegroep van een regelmatige 6-hoek in het vlak. Noteer de rotatie over $2\pi/6$ met ρ en de spiegeling in de x-as met τ. Figuur 5(b) geeft aan wat het isomorfisme tussen D_6 en G is: $\rho \mapsto sr^2$ en $\tau \mapsto t$.

3.2 Twee directe producten?

Merk nog even op: we hebben nu twee definities voor het direct product, die van opmerking 3.18 [3] en die van opgave 1.3 [3], noteer deze respectievelijk met $\times$ en $\times_{1.3}$. We moeten dus nog even laten zien dat $N \times K \cong N \times_{1.3} K$. Voor alle $g \in N \times K$ geldt dat er unieke elementen zijn $n \in N$ en $k \in K$ zodanig dat $g = nk$ (zie opmerking 3.15 [3]). Definieer nu een afbeelding $\psi : N \times K \to N \times_{1.3} K$ door: $\psi(nk) := (n, k)$. Het is duidelijk dat ψ bijectief is. We moeten dus nog bewijzen dat ψ een homomorfisme is. Voor alle $g_1, g_2 \in N \times K$ zijn er unieke $n_1, n_2 \in N$ en $k_1, k_2 \in K$ zodanig dat $g_1 = n_1 k_1$ en $g_2 = n_2 k_2$. Dan volgt met behulp van de definitie van het product in opgave 1.3 [3]

$$\psi(n_1 k_1)\psi(n_2 k_2) = (n_1, k_1)(n_2, k_2) = (n_1 n_2, k_1 k_2) = \psi(n_1 n_2 k_1 k_2),$$

Dus nog te bewijzen $n_2 k_1 = k_1 n_2$. Merk hiertoe op: $n_2 k_1 = k_1 k_1^{-1} n_2 k_1$ en $k_1^{-1} n_2 k_1 \in N$ omdat $N \triangleleft N \times K$. Dus $n_2 k_1 = k_1 n$ met $n = k_1^{-1} n_2 k_1 \in N$. Op eenzelfde manier, met behulp van $K \triangleleft N \times K$, vinden we $n_2 k_1 = k n_2$ met $k = n_2 k_1 n_2^{-1} \in K$. Omdat de schrijfwijze van $n_2 k_1$ als product van eerst een element uit K gevolgd door een element uit N uniek is, volgt uit $k_1 n = k n_2$ dat $k = k_1$ en $n = n_2$, oftewel $n_2 k_1 = k_1 n_2$.

4 Reductie in irreps

In dit hoofdstuk zullen we een eenvoudig voorbeeld geven van hoe een reducibele representatie opsplitst in irreducibele componenten. Het voorbeeld is afkomstig uit [8]. Het voorbeeld is niet zozeer interessant vanwege zijn directe toepasbaarheid, maar we geven het omdat een goed begrip van representatietheorie onmisbaar is voor toepassingen van groepentheorie in de fysica. Het begrijpen van dit voorbeeld is een noodzakelijke voorwaarde voor een begrip van de volgende hoofdstukken.

Beschouw de symmetriegroep van ammoniak; deze is isomorf met D_3 zoals we hebben gezien. We bekijken nu de 3-dimensionale representatie $\rho : D_3 \to GL_3(\mathbb{C})$ van D_3 gedefinieerd door:

$$\rho(r) := \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho(t) := \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

De overige matrices liggen vast vanwege de homomorfisme eigenschap van ρ, bijvoorbeeld $rt \in D_3$ wordt gerepresenteerd door:

$$\rho(rt) = \rho(r)\rho(t) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Hoe weet je nu dat deze definitie (van ρ) geen tegenstrijdigheid bevat? Bijvoorbeeld, zou $\rho(r)\rho(t)$ wel gelijk zijn aan $\rho(t)\rho(r)\rho(r)$ (zoals zou moeten op grond van de homomorfisme eigenschap van ρ)? Welnu, je zou dit natuurlijk expliciet kunnen gaan controleren voor alle relevante producten van $\rho(g)$-tjes met $g \in D_3$, maar dat is veel werk. Je kunt het als volgt sneller inzien: herinner je (of lees het na in hoofdstuk 2) het isomorfisme tussen D_3 en S_3. De rotatie r kwam hierbij overeen met de permutatie (123) van de drie waterstofatomen en de spiegeling t kwam overeen met de verwisseling (23). Bovenstaande representatie is niets anders dan de afbeelding die aan een permutatie zijn *permutatiematrix* toevoegt; dat dit een homomorfisme is hebben we in Voorbeeld 3.10 [3] al gezien.

We vragen ons nu af: *is de representatie ρ reducibel*? Dat wil zeggen: *kunnen we een basis van $\mathbb{C}^3$ vinden zó dat t.o.v. die nieuwe basis, alle matrices $\rho(g)$ in blokvorm zijn?* Omdat deze representatie 3-dimensionaal is, zijn er eigenlijk maar twee niet-flauwe blokvormen mogelijk: een 1×1 blok met een 2×2 blok (wat niet verder kan worden opgesplitst in twee 1×1 blokken), of drie 1×1 blokken. In representatietheorie taal: de 3-dimensionale representatie ρ zou misschien opgesplitst kunnen worden in een combinatie van een 1-dimensionale en een 2-dimensionale irrep, óf in drie 1-dimensionale irreps. Het zou ook nog kunnen dat ρ zelf irreducibel is, en dan kunnen we hem dus niet in blokvorm krijgen (nou ja, een 3×3 blok, maar dat is flauw).

Als ρ *reducibel* is, dan is er dus in ieder geval een 1×1-blok. We gaan dus op zoek naar een 1-dimensionale invariante deelruimte van $\mathbb{C}^3$. Die is snel gevonden: de ééndimensionale lineaire deelruimte $W = [\![w]\!] = \{\lambda w; \lambda \in \mathbb{C}\}$ van $\mathbb{C}^3$ opgespannen door de vector $w = (1, 1, 1)$ is *invariant*.[5] We kunnen nu onmiddellijk concluderen dat ρ reducibel is. Om de reductie expliciet uit te voeren, moet er echter nog meer gebeuren.

[5]Inderdaad, voor elke $g \in D_3$ verwisselt $\rho(g)$ de 3 coördinaten van een vector in $\mathbb{C}^3$ op de een of andere manier. Als de coördinaten identiek zijn, heeft dat geen effect. Dus toepassen van $\rho(g)$ op een vector uit W, de deelruimte van vectoren met 3 identieke coördinaten, levert weer dezelfde vector op; i.h.b. ligt die weer in W.

Om een andere invariante deelruimte te vinden, merken we op dat elke $\rho(g)$ in $O_3(\mathbb{R})$ zit, en dus in $U_3(\mathbb{C})$. Hieruit volgt, dat het *orthogonaal complement*

$$W^\perp := \{v \in \mathbb{C}^3 : \langle v, w\rangle = 0 \ \forall w \in W\} = [\![(1,-1,0),(0,1,-1)]\!]$$

ook een invariante deelruimte is, zoals de volgende stelling aantoont.

Stelling 4.1: *Zij $\rho : G \to U(\mathbb{C}^N)$ een* unitaire *representatie van een groep G. Als $W \subseteq \mathbb{C}^N$ een invariante deelruimte is, dan is ook $W^\perp := \{v \in \mathbb{C}^N : \langle v, w\rangle = 0$ voor alle $w \in W\}$ een invariante deelruimte van de representatie ρ.*

BEWIJS:
We moeten laten zien: als $v \in W^\perp$, dan ligt ook $\rho(g)v \in W^\perp$, en wel voor alle $g \in G$. Dus stel $v \in W^\perp$. Dan is $\langle v, w\rangle = 0$ voor alle $w \in W$. Omdat $\rho(g)$ unitair is, is

$$\langle \rho(g)v, \rho(g)w\rangle = \langle v, w\rangle = 0 \text{ voor alle } w \in W \text{ en alle } g \in G.$$

Omdat de afbeelding $\rho_{|W}(g) : W \to W$ inverteerbaar is, kunnen we "voor alle $w \in W$" vervangen door "voor alle $\rho(g)w \in W$" (want $W = \rho(g)W$). Schrijven we bovendien w' in plaats van $\rho(g)w$, dan krijgen we: $\langle \rho(g)v, w'\rangle = 0$ voor alle $w' \in W$ en alle $g \in G$. Maar dat betekent precies dat $\rho(g)v \in W^\perp$ voor alle $g \in G$, wat we wilden bewijzen. $\square$

Het zou kunnen dat de 2-dimensionale invariante deelruimte $W^\perp$ ook weer te schrijven is als directe som van twee 1-dimensionale invariante deelruimtes; of dit zo is of niet, zien we dadelijk. Eerst zullen we de representatie ρ schrijven als directe som $\rho = \rho_{|W} \oplus \rho_{|W^\perp}$; ofwel, geformuleerd in matrix terminologie: we brengen de matrices $\rho(g)$ op blokvorm. Hiervoor transformeren we naar de nieuwe basis: $(1,1,1),(1,-1,0),(0,1,-1)$. Voor $\rho(r)$ krijgen we:

$$\begin{pmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & -1 & 0\\ 0 & 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 0 & 1\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & -1 & 0\\ 0 & 1 & -1\end{pmatrix}^{-1} = \left(\begin{array}{c|cc}1 & 0 & 0\\ \hline 0 & -1 & -1\\ 0 & 1 & 0\end{array}\right)$$

en voor $\rho(t)$:

$$\begin{pmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & -1 & 0\\ 0 & 1 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & -1 & 0\\ 0 & 1 & -1\end{pmatrix}^{-1} = \left(\begin{array}{c|cc}1 & 0 & 0\\ \hline 0 & 1 & 1\\ 0 & 0 & -1\end{array}\right).$$

En ziedaar, we hebben ρ in blokvorm (uiteraard zijn ook de andere matrices na basistransformatie in blokvorm, immers dit zijn producten van blokvorm matrices). Schematisch weergegeven:

$$\begin{pmatrix} & & \\ & \rho & \\ & & \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{c|c}\rho_{|W} & \\ \hline & \rho_{|W^\perp}\end{array}\right)$$

hetgeen de vertaling is in matrix terminologie van "$\rho = \rho_{|W} \oplus \rho_{|W^\perp}$". We zien bovendien aan de matrices hierboven dat de representatie $\rho_{|W} : D_3 \to GL(W)$ equivalent is met de *triviale* representatie.[6] De representatie $\rho_{|W^\perp}$ ziet er niet echt bekend uit.

[6]Elke groep G heeft een *triviale representatie* τ op $\mathbb{C}$, gedefinieerd door $\tau(g) := (1)$ voor alle $g \in G$.

We hadden ook een andere basis kunnen kiezen, bijv. de volgende orthonormale basis van $\mathbb{C}^3$:

$$f_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(1,1,1); \quad f_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-2,1,1); \quad f_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(0,-1,1).$$

Merk op dat f_1 W opspant, terwijl $W^\perp$ wordt opgespannen door f_2 en f_3. Als we $\rho(r)$ schrijven ten opzichte van deze basis krijgen we:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} \\ 0 & \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2} \end{array}\right)$$

en voor $\rho(t)$ krijgen we:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \left(\begin{array}{c|cc} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{array}\right)$$

Nu herkennen we de twee-dimensionale representatie $\rho_{|W^\perp}$: hij is equivalent met de standaard representatie van D_3! Deze representatie is *irreducibel*, dus we kunnen niet verder gaan en het 2×2-blok opsplitsen in twee 1×1 blokken.

Samenvattend: we hebben de driedimensionale "permutatie" representatie ρ op $\mathbb{C}^3 = W \oplus W^\perp$ expliciet gereduceerd tot een directe som $\rho = \rho_W \oplus \rho_{W^\perp}$, waarbij $\rho_W : G \to GL(W)$ een ééndimensionale irrep is (namelijk de *triviale*) en $\rho_{W^\perp} : G \to GL(W^\perp)$ een tweedimensionale irrep is (namelijk equivalent met de standaard representatie van D_3).

5 Representatietheorie in de fysica

5.1 Typische situatie

Laten we alvast in het kort motiveren waarom we eigenlijk geïnteresseerd zijn in irreducibele representaties en de bijbehorende irreducibele karakters. In het volgende hoofdstuk komen we hier nog eens uitvoerig op terug wanneer we moleculaire trillingen bespreken.

Een typische situatie in de fysica is dat we een vectorruimte W gegeven hebben en op die vectorruimte een zelfgeadjungeerde (lineaire) operator $H: W \to W$. Verder hebben we een groep G (de "symmetriegroep van het systeem") en een representatie $\Pi : G \to GL(W)$ *die commuteert met* H:

$$\Pi(g)H = H\Pi(g) \quad \text{voor alle } g \in G. \tag{1}$$

In deze situatie kunnen we met behulp van groepentheorie allerlei eigenschappen van het *spectrum*[7] van de operator H afleiden, zonder dat we de operator H precies hoeven te kennen. We buiten aldus de symmetrieën van de operator H uit om iets over zijn eigenwaarden te weten te komen. Ter illustratie volgen nu twee voorbeelden.

5.2 Voorbeelden: Quantum mechanica

W is de vectorruimte van "ket's" $|\alpha\rangle$, dus de vectorruimte van mogelijke toestanden van het quantumsysteem (denk bijv. aan de vectorruimte van alle mogelijke golffuncties van een deeltje). H is de Hamiltoniaan van het systeem en G is de (abstracte) symmetriegroep van de Hamiltoniaan. De elementen g van de abstracte symmetriegroep G zijn gerepresenteerd als operatoren $\Pi(g)$ op W die commuteren met H.

Het bovenstaande kom je in allerlei variaties tegen; we zullen nu één specifiek voorbeeld nader beschouwen: het (niet-relativistische) vrije deeltje. Neem

$$W = L^2(\mathbb{R}^3) \text{ "="} \left\{ \psi : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{C} \;\middle|\; \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x})|^2 \, d\mathbf{x} < \infty \right\},$$

de ruimte van alle mogelijke (kwadratisch integreerbare) golffuncties die de toestand van een deeltje (in 3 dimensies) beschrijven. Dit is een vectorruimte: je kunt golffuncties optellen:

$$(\psi_1 + \psi_2)(\mathbf{x}) := \psi_1(\mathbf{x}) + \psi_2(\mathbf{x}) \qquad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$$

voor $\psi_1, \psi_2 \in W$, en ook scalair vermenigvuldigen:

$$(\lambda\psi)(\mathbf{x}) := \lambda\psi(\mathbf{x}) \qquad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$$

voor $\psi \in W, \lambda \in \mathbb{C}$. H is de Hamiltoniaan, in dit geval dus $H = -\nabla^2$. De symmetriegroep van H is de groep E van *Euclidische bewegingen*, dat wil zeggen de groep van transformaties van $\mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3$ voortgebracht door de rotaties, spiegelingen en translaties. De bijbehorende representatie van deze groep is:

$$\Pi : E \to U(L^2(\mathbb{R}^3)) : \psi \mapsto \psi \circ g^{-1}.$$

[7] In het eindig-dimensionale geval is het *spectrum* van een lineaire afbeelding precies de verzameling van eigenwaarden van die afbeelding.

Het cirkeltje "$\circ$" is de wiskundige notatie voor het *samenstellen* van functies.[8] Het groepselement g wordt dus gerepresenteerd als de afbeelding die een golffunctie ψ afbeeldt op de golffunctie $\psi \circ g^{-1}$; geëvalueerd in het punt $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ is de waarde van de nieuwe golffunctie:

$$\big(\Pi(g)\psi\big)(\mathbf{x}) := (\psi \circ g^{-1})(\mathbf{x}) = \psi\big(g^{-1}(\mathbf{x})\big).$$

Je vraagt je misschien af: waarom die inverse van g? Welnu, als je die weg zou laten, dan je geen homomorfisme hebben. De inverse is noodzakelijk om de goede volgorde te krijgen:

$$\begin{aligned}\Pi(gh)\psi &= \psi \circ (gh)^{-1} = \psi \circ (h^{-1}g^{-1}) = \psi \circ (h^{-1} \circ g^{-1}) = \\ &= (\psi \circ h^{-1}) \circ g^{-1} = \Pi(g)(\psi \circ h^{-1}) = \Pi(g)\big(\Pi(h)\psi\big) = \big(\Pi(g)\Pi(h)\big)\psi\end{aligned}$$

en dit geldt natuurlijk voor alle $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Verder is $\Pi(g)$ duidelijk lineair voor elke $g \in E$, dus Π is inderdaad een representatie. Verder is Π unitair, dat wil zeggen hij behoudt het complexe inproduct op W:

$$\langle \Pi(g)\psi, \Pi(g)\phi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \overline{\psi(g^{-1}\mathbf{x})}\phi(g^{-1}\mathbf{x})\, d\mathbf{x} = \int_{\mathbb{R}^3} \overline{\psi(\mathbf{y})}\phi(\mathbf{y})\, d\mathbf{y} = \langle \psi, \phi \rangle$$

voor alle $g \in E$ en $\psi, \phi \in L^2(\mathbb{R}^3)$; we hebben hier de substitutie $\mathbf{y} = g^{-1}\mathbf{x}$ uitgevoerd (merk op dat de bijbehorende Jacobiaan de waarde 1 heeft). Tot slot: je kunt nagaan dat $\Pi(g)$ en de Hamiltoniaan H inderdaad commuteren, d.w.z. $[\Pi(g), H] = 0$, voor alle $g \in E$.

Dit voorbeeld laten we verder voor wat het is; toepassing van groepentheorie is hier wat ingewikkelder doordat de vectorruimte W oneindig-dimensionaal is. We hebben het met name genoemd om je een idee te geven van waar en op welke wijze je groepentheorie zoal tegenkomt in de fysica. In de quantum mechanica barst het trouwens van de toepassingen; enkele voorbeelden (waar we verder niet op ingaan) zijn:

- Spin: heeft te maken met rotatiesymmetrie.
- Bosonen / fermionen: heeft te maken met permutatiesymmetrie.
- De Dirac vergelijking voor het vrije deeltje: deze is af te leiden m.b.v. de Lorentz groep, de groep van speciaal-relativistische transformaties tussen inertiaalstelsels.
- De energieniveaus van het waterstofatoom zijn te berekenen door louter gebruik te maken van de symmetrieën van het systeem (dit wordt behandeld in het college *Lie Theorie*).
- Ook de energieniveaus van de quantum-mechanische harmonische oscillator zijn te berekenen met behulp van de relevante symmetriegroep.
- De zgn. selectieregels zijn ook uitingen van symmetrie.

[8] Twee functies $f : X \to Y$ en $g : Y \to Z$ kun je samenstellen tot een nieuwe functie $g \circ f : X \to Z$; het idee is dat je eerst f laat werken en daarna g, dus $(g \circ f)(x) := g\big(f(x)\big)$ voor $x \in X$. Laat je niet verwarren door de notatie: je moet samenstelling van functies van rechts naar links lezen! Samenstellen is associatief: $(f \circ g) \circ h = f \circ (g \circ h)$.

5.3 Voorbeeld: golven en trillingen

Een ander voorbeeld dat past in het algemene kader is een keten van gekoppelde harmonische oscillatoren. Dit voorbeeld is als het goed is reeds behandeld bij het college Golven en trillingen, waar het vinden van de oplossingen van de bewegingsvergelijkingen in feite neerkwam op het gokken van de juiste *Ansatz*. Hier zullen we schetsen hoe je door gebruik te maken van representatietheorie de oplossingen daadwerkelijk kunt *afleiden*—zonder gokwerk.

In concreto, beschouw een ééndimensionaal massa-veersysteem bestaande uit N puntmassa's, waarbij elke puntmassa is verbonden met zijn beide buren. We noteren de uitwijkingen als $x = (x_1, \dots, x_N) \in \mathbb{R}^N =: W$. We kiezen periodieke randvoorwaarden en we nemen alle massa's en veerconstanten identiek; we krijgen dan de volgende bewegingsvergelijkingen:

$$m\frac{d^2x_j}{dt^2} = c(x_{j+1} - x_j) + c(x_{j-1} - x_j) \qquad j = 1, \dots, N$$

waarbij $x_0 := x_N$ en $x_{N+1} := x_1$; m is de massa van een willekeurige puntmassa en c is de veerconstante van een veertje tussen twee naburige puntmassa's. Zij $H \in GL(\mathbb{R}^N)$ de operator met als matrix t.o.v. de standaardbasis van $\mathbb{R}^N$:

$$H = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & \dots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 2 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 2 \end{pmatrix}.$$

We kunnen de bewegingsvergelijkingen dan als volgt schrijven:

$$\frac{d^2}{dt^2}x = -\frac{c}{m}Hx.$$

Merk op dat H zelf-geadjungeerd is. Wat is de symmetriegroep van het systeem? Een symmetrie die overduidelijk aanwezig is, is de "translatie"-symmetrie: als je de puntmassa's cyclisch verwisselt via $x_j \mapsto x_{j+1}$ (met $x_N \mapsto x_1$) verandert er niets wezenlijks aan het systeem. We nemen dus als symmetriegroep $G = C_N = \{e, r, \dots, r^{N-1}\}$. De representatie $\Pi : C_N \to GL(W)$ van de symmetriegroep op de vectorruimte van uitwijkingen is als volgt gedefinieerd:

$$\Pi(r^j)(x_1, \dots, x_N) := (x_{1+j}, \dots, x_{N+j}) \tag{2}$$

waarbij de indices modulo N gerekend worden. Je gaat eenvoudig na dat Π en H commuteren, zodat we inderdaad in het algemene kader zitten dat aan het begin van dit hoofdstuk is beschreven. We zullen spoedig zien wat groepentheorie in deze situatie te bieden heeft; eerst gaan we nog even terug naar het algemene geval.

5.4 Eigenruimten van H zijn invariante deelruimten

We gaan hier weer uit van de algemene situatie beschreven in paragraaf 5.1. Het doel dat we nastreven is het doen van uitspraken over het spectrum van de operator H; in het eindig dimensionale geval is het spectrum van een operator precies de verzameling van eigenwaarden van die operator. We zullen zien dat karaktertheorie ons vertelt *hoeveel* verschillende eigenwaarden er in het spectrum voorkomen en wat de *ontaardingsgraden* zijn, d.w.z. wat de dimensies van de eigenruimten zijn.

Noteer de eigenruimte van H bij eigenwaarde k_j met W_{k_j}. Merk nog even op: $W = \bigoplus_j W_{k_j}$ (want H is zelf-geadjungeerd). Het cruciale punt is het volgende gevolg van vergelijking (1).

Stelling 5.1: *Voor alle j is W_{k_j} een invariante ruimte onder de representatie* Π.
BEWIJS:
Neem j vast. Voor alle $w \in W_{k_j}$ geldt:

$$H\big(\Pi(g)w\big) = \big(H\Pi(g)\big)w = \big(\Pi(g)H\big)w = \Pi(g)(Hw) = \Pi(g)(k_j w) = k_j\big(\Pi(g)w\big)$$

voor alle $g \in G$. Oftewel: voor alle $g \in G$ is ook $\Pi(g)w$ een eigenvector van H bij eigenwaarde k_j. Dus: als $w \in W_{k_j}$, dan ook $\Pi(g)w \in W_{k_j}$ voor alle $g \in G$. $\square$

Dit betekent dat de directe som splitsing $W = W_{k_1} \oplus W_{k_2} \oplus \ldots \oplus W_{k_r}$ (r is het aantal verschillende eigenwaarden), leidt tot de splitsing:

$$\Pi = \Pi_{k_1} \oplus \Pi_{k_2} \oplus \ldots \oplus \Pi_{k_r}, \tag{3}$$

waarbij $\Pi_{k_i} := \Pi\big|_{W_{k_i}}$ de beperking van Π tot W_{k_i} is.

We veronderstellen nu dat H op V *natuurlijke ontaarding* heeft voor G, d.w.z. dat de Π_{k_i}'s allemaal irreps zijn. Als we geen natuurlijke ontaarding hebben, spreken we van *toevallige ontaarding.* Zit je in deze situatie dan is in de regel voor G niet de volledige symmetriegroep gekozen, d.w.z. het systeem bezit (verborgen) symmetrie die nog niet wordt gebruikt.

Nemen we nu het spoor van vergelijking (3), dan leidt dit tot een opsplitsing van $X := \mathrm{Tr}\,(\Pi)$ in een som van irreducibele karakters $X_{k_i} := \mathrm{Tr}\,(\Pi_{k_i})$:

$$X = X_{k_1} + X_{k_2} + \ldots + X_{k_r}.$$

Dit is waarom we voor groepen tabellen maken van de irreducibele karakters χ_i. Door inproducten te nemen met deze getabelleerde karakters kunnen we te weten komen hoe vaak welke irrep voorkomt in de ontbinding van Π. Door het optellen van alle voorkomende karakters gewogen met hun multipliciteiten weten we hoeveel verschillende eigenwaarden H heeft. Het karakter geevalueerd te e geeft de dimensie van de irrep. Als we dus weten welke karakters voorkomen, kennen we ook de ontaardingsgraden (we weten echter niet welke eigenwaarde welke ontaarding heeft).

5.5 Nogmaals golven en trillingen

We keren nog even terug naar de keten van harmonische oscillatoren. De representatie $\Pi : C_N \to GL(\mathbb{R}^N)$ gedefinieerd in (2) heeft het volgende spoor:

$$X(r^j) = \mathrm{Tr}\,(\Pi(r^j)) = \begin{cases} N \text{ als } j = 0 \\ 0 \text{ als } j = 1, \dots, N-1 \end{cases}$$

De karaktertabel van C_N is gegeven door (zie ook [3], Voorbeeld 4.15):

C_N	e	r	r^2	$\dots$	r^j	$\dots$	r^{N-1}
χ_0	1	1	1	$\dots$	1	$\dots$	1
χ_1	1	ϵ	ϵ^2	$\dots$	ϵ^j	$\dots$	ϵ^{N-1}
χ_2	1	ϵ^2	ϵ^4	$\dots$	ϵ^{2j}	$\dots$	$\epsilon^{2(N-1)}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
χ_k	1	ϵ^k	ϵ^{2k}	$\dots$	ϵ^{jk}	$\dots$	$\epsilon^{k(N-1)}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		$\vdots$
χ_{N-1}	1	ϵ^{N-1}	$\epsilon^{2(N-1)}$	$\dots$	$\epsilon^{j(N-1)}$	$\dots$	$\epsilon^{(N-1)^2}$

waarbij $\epsilon := e^{2\pi i/N}$. Het inproduct $\langle X, \chi_k \rangle = 1$ voor alle k; alle irreps komen dus precies één maal voor in de representatie Π. Als er natuurlijke ontaarding zou zijn, dan zou elke eigenruimte van H precies overeenkomen met een irrep. In het bijzonder zou elke eigenruimte dan ééndimensionaal zijn en zou H precies N verschillende eigenwaarden hebben; de opsplitsing van W in eigenruimten van H zou dan precies overeenkomen met de opsplitsing van W in invariante deelruimtes onder Π.

Dit is echter niet het geval. Immers, zij x een vector uit de invariante deelruimte van W behorend bij de irrep met karakter χ_k, d.w.z. stel dat:

$$\Pi(r^j)x = e^{2\pi ijk/N}x.$$

Dan geldt:

$$Hx = 2x - \Pi(r)x - \Pi(r^{-1})x = (2 - e^{2\pi ik/N} - e^{-2\pi ik/N})x = 2\left(2 - 2\cos^2 \frac{\pi k}{N}\right)x.$$

We zien dat voor $k \geq 1, k \neq N/2$ de ééndimensionale invariante deelruimten met karakter χ_k en χ_{N-k} allebei bevat zijn in dezelfde eigenruimte van de operator H, namelijk die behorende bij eigenwaarde $4 - 4\cos^2 \frac{\pi k}{N}$. Dus die eigenwaarden zijn op z'n minst tweevoudig ontaard. We hebben blijkbaar geen natuurlijke ontaarding, maar *toevallige* ontaarding.

Maar het is wel heel toevallig dat er zoveel eigenruimten opsplitsen in meer dan één invariante deelruimte: het lijkt erop dat we een symmetrie vergeten zijn en dat C_N niet de hele symmetriegroep is. Inderdaad: enig denkwerk leidt tot het inzicht dat we de hele keten ook kunnen "omkeren" zonder dat er iets wezenlijks verandert. Noemen we het nieuwe element van de symmetriegroep t, dan kunnen we ook onze representatie Π uitbreiden:

$$\Pi(t)(x_1, x_2, \dots, x_N) = (x_N, x_{N-1}, \dots, x_1).$$

Ga na dat de nieuwe symmetriegroep precies D_N is (de diëdergroep van orde $2N$), i.h.b. dat $rt = tr^{N-1}$, en dat deze Π inderdaad een representatie vormt, en dat de nieuwe Π commuteert met H.

Het blijkt dat wanneer je met deze grotere symmetriegroep D_N aan de slag gaat, de toevallige ontaarding verdwijnt en in plaats daarvan de operator H natuurlijk ontaard is. We zullen dit hier niet expliciet uitwerken voor algemene N, omdat de representatietheorie voor D_N (voor willekeurige N) net iets verder gaat dan wat op dit college wordt behandeld. [9] Wel zullen we het speciale geval $N = 5$ beschouwen, want de karaktertabel van D_5 is bekend (zie [3], hoofdstuk 6):

D_5	e	r	r^2	t
χ_1	1	1	1	1
χ_2	1	1	1	-1
χ_3	2	$(\epsilon+\epsilon^{-1})$	$(\epsilon^2+\epsilon^{-2})$	0
χ_4	2	$(\epsilon^2+\epsilon^{-2})$	$(\epsilon^4+\epsilon^{-4})$	0

met $\epsilon = e^{2\pi i/5}$. Voor $X := \operatorname{Tr}\Pi$ krijgen we nu:

D_5	e	r	r^2	t
X	5	0	0	1

Je gaat eenvoudig na dat $\langle X, \chi_1\rangle = 1$, $\langle X, \chi_2\rangle = 0$, $\langle X, \chi_3\rangle = 1$ en $\langle X, \chi_4\rangle = 1$, dus $X = \chi_1 + \chi_3 + \chi_4$. Kortom, Π splitst op in irreducibele representaties: $\Pi = \Pi_1 \oplus \Pi_3 \oplus \Pi_4$, waarbij $\Pi_1 = \Pi_{|W_1}$, $\Pi_3 = \Pi_{|W_3}$ en $\Pi_4 = \Pi_{|W_4}$ beperkingen zijn van Π tot invariante deelruimten W_1, W_3 en W_4 van $W = W_1 \oplus W_3 \oplus W_4 = \mathbb{R}^5$. De vraag is nu, of H op de invariante deelruimtes W_1, W_3 en W_4 *verschillende* eigenwaardes heeft; is dit het geval, dan is H natuurlijk ontaard (met betrekking tot de symmetriegroep D_5).

Welnu, stel $x \in W_1$ (hoe ziet x er dan uit?). Dan:

$$Hx = (2I - \Pi_1(r) - \Pi_1(r^{-1}))x = (2-1-1)x = 0,$$

immers Π_1 is equivalent met de triviale representatie van D_5. Π_3 is equivalent met de (tweedimensionale) standaardrepresentatie van D_5, dus, ten opzichte van een goed gekozen basis van W_3:

$$\Pi_3(r) + \Pi_3(r^{-1}) = \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{5} & -\sin\frac{2\pi}{5} \\ \sin\frac{2\pi}{5} & \cos\frac{2\pi}{5} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \cos\frac{-2\pi}{5} & -\sin\frac{-2\pi}{5} \\ \sin\frac{-2\pi}{5} & \cos\frac{-2\pi}{5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\cos\frac{2\pi}{5} & 0 \\ 0 & 2\cos\frac{2\pi}{5} \end{pmatrix}.$$

Dus, als $x \in W_3$:

$$Hx = (2I - \Pi_3(r) - \Pi_3(r^{-1}))x = \left(2 - 2\cos\frac{2\pi}{5}\right)x$$

Tenslotte, de representatie Π_4 ziet er, wederom t.o.v. de juiste basis, als volgt uit:

$$\Pi_4(r) = \begin{pmatrix} \cos\frac{4\pi}{5} & -\sin\frac{4\pi}{5} \\ \sin\frac{4\pi}{5} & \cos\frac{4\pi}{5} \end{pmatrix}$$

en iets soortgelijks voor $\Pi_4(r^{-1})$, dus als $x \in W_4$:

$$Hx = (2I - \Pi_4(r) - \Pi_4(r^{-1}))x = \left(2 - 2\cos\frac{4\pi}{5}\right)x.$$

[9] Voor de geïnteresseerde lezer: de representaties van D_N zijn te verkrijgen uit die van C_N door middel van *inductie*. Dit wordt in de meeste boeken over groepentheorie behandeld, bijv. in [8].

Deze drie eigenwaardes zijn onderling verschillend; dus H is natuurlijk ontaard (met betrekking tot de symmetriegroep D_3).

Het bovenstaande verhaal kan gegeneraliseerd worden tot algemene N, waarbij je nog twee gevallen moet onderscheiden, nl. N even en N oneven. Om de irreps van D_N te vinden, is het het handigst om representaties van C_N te *induceren*. Dit is niet moeilijk en vrij recht-toe-recht-aan, maar we zullen het hier niet doen omdat dit college al genoeg stof behelst. Tot slot zij opgemerkt dat door middel van zgn. *projectie-operatoren* (zie bijv. [8]) het bovendien mogelijk is om de zgn. "eigenmodes" van de keten te berekenen, dat wil zeggen expliciet af te leiden hoe de eigenvectoren van H eruit zien.

6 Karaktertabellen

We gaan nu de karaktertabel bepalen voor de vier voorbeelden die we steeds bekijken in dit applicatie college: water ($V_4 \cong D_2$), ammoniak ($D_3 \cong S_3$), methaan (S_4) en ethaan ($C_2 \times D_3$).

6.1 Water

In opgave 4.2 [3] hebben we alle irreducibele representaties gevonden van $D_2 \cong V_4$. Dit leidt onmiddellijk tot:

V_4	e	a	b	c
D_2	e	r	t	rt
χ_1	1	1	1	1
χ_2	1	−1	1	−1
χ_3	1	1	−1	−1
χ_4	1	−1	−1	1

6.2 Ammoniak

De karaktertabel van $D_3 \cong S_3$ is ook snel gevonden. Een irreducibele representatie is uiteraard de *triviale* representatie $\rho_1 : D_3 \to GL_1(\mathbb{C}) : g \mapsto (1)$. Een andere reeds bekende representatie is de *standaardrepresentatie* $\rho_3 : D_3 \to GL_2(\mathbb{C})$ van D_3, vastgelegd door:

$$\rho_3(r) := \begin{pmatrix} \cos\frac{2\pi}{3} & -\sin\frac{2\pi}{3} \\ \sin\frac{2\pi}{3} & \cos\frac{2\pi}{3} \end{pmatrix}, \qquad \rho_3(t) := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

De standaardrepresentatie is irreducibel, immers voor $\chi_3 := \operatorname{Tr}\rho_3$ geldt:

$$\langle \chi_3, \chi_3 \rangle = \frac{1}{6}\left(1 \cdot 2^2 + 2 \cdot \left(2\cos\frac{2\pi}{3}\right)^2 + 3 \cdot 0^2\right) = 1.$$

Als we de determinant nemen, dan levert dit een ééndimensionale (dus irreducibele) representatie op, namelijk $\rho_2 : D_3 \to GL_1(\mathbb{C}) : g \mapsto \det\rho_3(g)$. Inderdaad, de afbeelding $\det : GL_N(\mathbb{C}) \to \mathbb{C}^\times$ is zelf een homomorfisme, en samenstellen van twee homomorfismes levert weer een homomorfisme op. Deze representatie is duidelijk niet equivalent met de triviale representatie (want $\rho_2(t) = (-1)$). Met behulp van Gevolg 5.11 volgt direct dat we alle (onderling inequivalente) irreps van D_3 te pakken hebben. De karaktertabel volgt eenvoudig door het spoor te nemen.

D_3	e	r	t
S_3	e	(123)	(12)
χ_1	1	1	1
χ_2	1	1	−1
χ_3	2	−1	0

6.3 Methaan

We zullen hier geen afleiding geven van de karaktertabel van S_4. In plaats daarvan poneren we hier gewoon de karaktertabel van S_4.

S_4	e	(12)	$(12)(34)$	(123)	(1234)
χ_1	1	1	1	1	1
χ_2	1	-1	1	1	-1
χ_3	2	0	2	-1	0
χ_4	3	1	-1	0	-1
χ_5	3	-1	-1	0	1

Uiteraard is χ_1 het karakter van de triviale representatie.

Het karakter χ_4 is afkomstig van de standaardrepresentatie van S_4, opgevat als de symmetriegroep van methaan. Merk op dat het karakter van de standaardrepresentatie van een rotatie $D_{\mathbf{w},\phi}$ in drie dimensies altijd $2\cos\phi + 1$ is, waarbij ϕ de rotatie hoek is; dit is dus onafhankelijk van de rotatie-as $\mathbf{w}$. Hieruit volgt: $\chi_4\big((12)(34)\big) = 2\cos(\pi) + 1 = -1$ en $\chi_4\big(123\big) = 2\cos(2\pi/3) + 1 = 0$ (zie ook hoofdstuk 2). Het element (1234) is een rotatie over $\pi/2$ gevolgd door ruimte inversie s (zie hoofdstuk 2)). Dit betekent dat $\chi_4\big((1234)\big) = -2\cos(\pi/2) - 1 = -1$. Verder is $\chi_4\big((12)\big)$ het spoor van een matrix van een spiegeling in een vlak en dus gelijk aan 1 (kies een basis met twee basisvectoren in het spiegelvlak en één er loodrecht op). Er moet vervolgens nog gecontroleerd worden dat het zo verkregen karakter lengte 1 heeft. Wel: $(\chi_4, \chi_4) = (3^2 + 6\cdot 1^2 + 3\cdot(-1)^2 + 6\cdot(-1)^2)/24 = 1$.

Het karakter χ_2 is de tekenrepresentatie van S_4, d.w.z. de representatie

$$S_4 \to GL_1(\mathbb{C}) : \sigma \mapsto \begin{cases} (1) & \text{als } \sigma \text{ even is} \\ (-1) & \text{als } \sigma \text{ oneven is.} \end{cases}$$

Je kunt χ_2 echter ook opvatten als het karakter van de representatie die je krijgt door de determinant-afbeelding en de standaardrepresentatie samen te stellen.

Het karakter χ_5 is het karakter dat afkomt van het tensor product van de irreps horende bij de karakters χ_2 en χ_4. Je controleert gemakkelijk dat dit tensor product een irrep oplevert: $(\chi_5, \chi_5) = (\chi_2\chi_4, \chi_2\chi_4) = (3^2 + 6\cdot(-1)^2 + 3\cdot(-1)^2 + 6\cdot 1^2)/24 = 1$.

Het derde karakter χ_3 tenslotte kun je afleiden uit de eisen dat $\sum_{i=1}^{5} n_i^2 = 24$ waarbij $n_i = \chi_i(e)$ (Gevolg 5.11 [3]), dat $(\chi_3, \chi_i) = 0$ voor $i = 1, 2, 4, 5$ en dat $(\chi_3, \chi_3) = 1$. Als je goed kijkt, kun je de twee-dimensionale representatie van D_3, een ondergroep van S_4, in terugvinden.

6.4 Ethaan

De karaktertabel van $C_2 \times D_3$ volgt met behulp van opgave 5.4 [3] onmiddellijk uit de karaktertabellen van C_2 en D_3. We vinden:

$C_2 \times D_3$	e	r	t	s	sr	st
χ_{1+}	1	1	1	1	1	1
χ_{2+}	1	1	-1	1	1	-1
χ_{3+}	2	-1	0	2	-1	0
χ_{1-}	1	1	1	-1	-1	-1
χ_{2-}	1	1	-1	-1	-1	1
χ_{3-}	2	-1	0	-2	1	0

7 Moleculaire trillingen

7.1 Inleiding

Molecuultrillingen, en daarmee samenhangend spectra van moleculen, vormen een ander belangrijk voorbeeld van de toepassing van groepentheorie in de fysica. In dit hoofdstuk gaan we uitgebreid op dit voorbeeld in. Het blijkt dat we de fysica wat kunnen vereenvoudigen door allereerst het klassieke probleem op te lossen; de oplossing van de quantummechanische variant blijkt eenvoudig te vinden zodra het klassieke probleem is opgelost. We vatten even in sneltreinvaart samen hoe dit voorbeeld in het algemene kader van 5.1 past. De vectorruimte (in [3] genoteerd als "V") is $W = \mathbb{R}^{3n}$, met n het aantal atomen van het molecuul; dit is de ruimte van uitwijkingen vanuit evenwicht. H is de kwadratische benadering van de potentiële energie rond het evenwichtspunt, i.e. H is de Hessiaan van de potentiële energie. G is de symmetriegroep van het molecuul en de representatie Π van G verwisselt enerzijds de atomen onderling en werkt vervolgens op elk atoom afzonderlijk als $O(\mathbb{R}^3)$ (we komen hier spoedig op terug).

7.2 Algemene theorie

Nu treden we wat meer in detail. Voor een wat uitgebreidere behandeling, zie [3, hoofdstuk 7] of, voor een nog uitgebreider verhaal, [6]. We beschouwen een molecuul M bestaande uit n atomen. We noteren de evenwichtspositie van de atomen in het molecuul met $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_n) \in \mathbb{R}^{3n}$, waarbij $\mathbf{q}_i$ de evenwichtspositie is van het i^e atoom. We veronderstellen dat het evenwicht stabiel is en dat de atomen met kleine uitwijkingen trillen rond hun evenwichtsposities. We noteren de uitwijkingen van de atomen ten opzichte van het evenwicht met $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n) \in \mathbb{R}^{3n}$. Na het maken van de harmonische benadering leidt dit tot de volgende bewegingsvergelijking voor de n atomen [3]:

$$\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} + H\mathbf{x} = 0.$$

We zijn nu geinteresseerd in de eigenruimte opsplitsing van $\mathbb{R}^{3n}$ onder de Hessiaan H:

$$\mathbb{R}^{3n} = \bigoplus_{k_j \geq 0} W_{k_j},$$

waarbij k_j de eigenwaarden zijn van H en W_{k_j} de bijbehorende eigenruimten. Deze eigenwaarden zijn groter gelijk nul omdat we veronderstellen dat het evenwicht stabiel is. De eigenruimte bij eigenwaarde nul correspondeert met translaties of rotaties van het molecuul als geheel. We halen deze ruimte dan ook uit de som en splitsen hem in een translatie deelruimte $T = \{(\mathbf{v}, \ldots, \mathbf{v}) \in \mathbb{R}^{3n};\ \mathbf{v} \in \mathbb{R}^3\}$ en een rotatie deelruimte $R = \{(\mathbf{u} \times \mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{u} \times \mathbf{q}_n) \in \mathbb{R}^{3n};\ \mathbf{u} \in \mathbb{R}^3\}$:

$$\mathbb{R}^{3n} = T \oplus R \oplus \bigoplus_{\nu_j > 0} W_{\nu_j}, \tag{4}$$

waarbij $\nu_j^2 = k_j$, i.e. ν_j is de trillingsfrequentie van de j^e eigentrilling.

Verder kunnen we een representatie Π van de symmetriegroep G van het molecuul M op de uitwijkingsruimte $\mathbb{R}^{3n}$ definieren door:

$$\Pi(g)(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_n) = (g\mathbf{x}_{\sigma_g^{-1}(1)}, \ldots, g\mathbf{x}_{\sigma_g^{-1}(n)}) \qquad \text{voor } g \in G,$$

waarbij $\sigma_g \in S_n$ wordt gegeven door $\sigma_g(i) = j$ als $g\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_j$. Deze representatie heet de *natuurlijke representatie* van G op $\mathbb{R}^{3n}$. Deze representatie commuteert met H, dat wil zeggen $\Pi(g)H = H\Pi(g)$ voor alle $g \in G$. Immers, de potentiele energie van het molecuul hangt alleen af van het soort atoom op de gegeven posities en de afstanden tussen de verschillende atomen. Merk nu vervolgens op dat de definitie van de symmetriegroep (definitie 1.1) zodanig is dat de Hessiaan van de potentiele energie dus commuteert met de hierboven gegeven natuurlijke representatie. Dit betekent dat de eigenruimten W_{ν_j} invariante ruimten zijn (zie stelling 5.1). Verder zijn ook de ruimten T en R afzonderlijk invariant (zie [3, p. 32]). Noteren we nu voor alle $g \in G$ de beperking van $\Pi(g)$ tot W_{ν_i} met $\Pi_i(g)$ en de beperking tot T en R met respectievelijk $\Pi_T(g)$ en $\Pi_R(g)$ dan leidt de eigenruimte splitsing uit (4) tot een directe som splitsing van Π:

$$\Pi = \Pi_T \oplus \Pi_R \oplus \bigoplus_i \Pi_i. \tag{5}$$

Een kleine berekening laat zien dat Π_T equivalent is met de standaardrepresentatie π_{st} en Π_R met $\det \otimes \pi_{st}$ (zie [3]). Als we verder natuurlijke ontaarding veronderstellen dan zijn de deelrepresentaties Π_i alle irreducibel. Als we het spoor nemen van vergelijking (5) dan vinden we:

$$X = \chi + \det \cdot \chi + \sum_i X_i,$$

met X het karakter behorende bij Π, χ het karakter van de standaard representatie en X_i het karakter behorende bij Π_i. Het karakter X van de natuurlijke representatie Π kan worden berekend met de *regel van Wigner* [9, 3]:

Stelling 7.1: *Het karakter X wordt gegeven door:*

$$X(g) = \#\{i;\ \sigma_g(i) = i\} \cdot \chi(g).$$

BEWIJS:
Bekijk de matrix van de afbeelding van $\Pi(g) : \mathbb{R}^{3n} \to \mathbb{R}^{3n}$. Voor elk atoom dat door g vast gelaten wordt staat het 3×3 blokje $\pi_{st}(g)$ op de diagonaal. Anders staan er nullen op de diagonaal. □

Voer nu de notatie $V := \bigoplus_{\nu_i > 0} W_{\nu_i}$ in en laat Π_V de beperking van Π tot V en X_V het karakter van Π_V zijn. Dan volgt:

$$X_V = X - \chi - \det \cdot \chi = \sum_i X_i.$$

Om te weten hoeveel frequenties er in totaal voorkomen moeten we dus uitzoeken in hoeveel irreducibele karakters X_V splitst. Met infrarood spectroscopie worden alleen die frequenties gezien die horen bij een eigenruimte die een irrep draagt die ook voorkomt in de ontbinding van de standaard representatie. Met Raman spectroscopie worden alleen die frequenties gezien die horen bij een eigenruimte die een irrep draagt die ook voorkomt in de ontbinding van de tweede symmetrische macht van de standaard representatie $\pi_{st} \otimes \pi_{st} - \det \otimes \pi_{st}$.

7.3 Concrete voorbeelden

Laten we eens zien wat dit betekent voor de voorbeelden die we in dit college steeds hebben behandeld: water, ammoniak, methaan en ethaan. Ammoniak wordt behandeld in opgave 7.1 [3] en laten we daarom zitten. Methaan is opgave 7.2 [3], we zullen dan ook niet methaan doen maar methaan met één waterstof atoom vervangen door een deuterium. Dit om te illustreren wat er gebeurt als de symmetrie verlaagd wordt.

7.3.1 Water

Voor water H_2O kunnen we de volgende tabel opstellen:

D_2	e	r	t	rt
V_4	e	a	b	c
χ_1	1	1	1	1
χ_2	1	-1	1	-1
χ_3	1	1	-1	-1
χ_4	1	-1	-1	1
χ	3	-1	1	1
$\det \cdot\chi$	3	-1	-1	-1
X	9	-1	3	1
X_V	3	1	3	1
$\chi^2 - \det \cdot\chi$	6	2	2	2

De determinant van de standaardrepresentatie, genaamd det, is gelijk aan het karakter χ_3. Immers, r is een rotatie en heeft dus determinant 1 en t en rt zijn spiegelingen en hebben dus determinant -1. Het karakter χ van de standaardrepresentatie is ook eenvoudig te bepalen. Uiteraard geldt $\chi(e) = 3$. Verder is de rotatie r een rotatie over een hoek π, dus $\chi(r) = 1+2\cos(\pi) = -1$. De elementen t en rt zijn spiegelingen en hebben dus spoor 1 (in te zien door een orthonormale basis te kiezen met twee basisvectoren in het spiegelvlak en één er loodrecht op). Het karakter X van de natuurlijke representatie is bepaald met de regel van Wigner, stelling 7.1, bijvoorbeeld, t is spiegeling in het vlak waarin alle drie de atomen van het molecuul liggen, i.e. er blijven 3 atomen op zijn plek, dus: $X(t) = 3\cdot\chi(t) = 3\cdot 1 = 3$. Het karakter X_V volgt dan eenvoudig via $X_V = X - \chi - \det \cdot\chi$.

We zijn nu geïnteresseerd in de ontbinding van X_V in irreducibele karakters. Hiertoe rekenen we de inproducten uit met de irreducibele karakters χ_i. We vinden: $(X_V, \chi_1) = 2$, $(X_V, \chi_2) = 1$, $(X_V, \chi_3) = 0$ en $(X_V, \chi_4) = 0$ en dus $X_V = \chi_1 + \chi_1 + \chi_2$, er komen in totaal dus 3 frequenties voor in het vibratie spectrum van water. Om te bepalen hoeveel van deze frequenties we zien in het infrarood spectrum moeten we de ontbinding van χ in irreducibele karakters bepalen. We vinden: $\chi = \chi_1 + \chi_2 + \chi_4$. Alle irreducibele karakters in de ontbinding van X_V komen ook voor in de ontbinding van χ, we zien dus alle 3 de frequenties in het infrarood spectrum. Voor het Raman spectrum moeten we $\chi^2 - \det \cdot\chi$ ontbinden: $\chi^2 - \det \cdot\chi = 3\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4$. Wederom komen alle irreducibele karakters uit de ontbinding van X_V ook weer voor in de ontbinding van $\chi^2 - \det \cdot\chi$, we zien dus ook met Raman spectroscopie alle 3 de frequenties.

7.3.2 Ethaan

Voor ethaan C_2H_6 vinden we de volgende tabel:

$C_2 \times D_3$	e	r	t	s	sr	st
χ_{1+}	1	1	1	1	1	1
χ_{2+}	1	1	−1	1	1	−1
χ_{3+}	2	−1	0	2	−1	0
χ_{1-}	1	1	1	−1	−1	−1
χ_{2-}	1	1	−1	−1	−1	1
χ_{3-}	2	−1	0	−2	1	0
χ	3	0	1	−3	0	−1
$\det \cdot\chi$	3	0	−1	3	0	−1
X	24	0	4	0	0	0
X_V	18	0	4	0	0	2
$\chi^2 - \det \cdot\chi$	6	0	2	6	0	2

Na wat rekenwerk volgt: $X_V = 3\chi_1 + 3\chi_3 + 2\chi_4 + \chi_5 + 3\chi_6$. Er komen dus in totaal $3+3+2+1+3 = 12$ frequenties voor in het vibratie spectrum van ethaan. Verder geldt $\chi = \chi_4 + \chi_6$, dus van deze 12 frequenties zien we er maar $2 + 3 = 5$ in het infrarood spectrum. Verder geldt: $\chi^2 - \det \cdot\chi = 2\chi_1 + 2\chi_3$. Met Raman spectroscopie zien we dus $3 + 3 = 6$ van de 12 frequenties. Merk op doordat geen irreducibele karakters zowel in de ontbinding van χ als in de ontbinding van $\chi^2 - \det \cdot\chi$ voorkomen zijn het infrarood en het Raman spectrum disjunct. Dit is altijd zo als de centrale inversie s in de symmetriegroep zit (zie ook opgave 7.4 [3]). Je kunt nagaan dat $X = 3\chi_1 + \chi_2 + 4\chi_3 + 3\chi_4 + \chi_5 + 4\chi_6$.

7.3.3 Symmetriebreking

Methaan wordt gedaan in opgave 7.2 [3]. Hier zullen we CH_3D bestuderen; dit is methaan waarbij één van de waterstof atomen is vervangen door een deuterium (zie Figuur 6).

De symmetriegroep van CH_3D is D_3, immers het D atoom moet op zichzelf worden afgebeeld en dan blijft vervolgens een probleem in het vlak van de 3 waterstof atomen over. We kunnen de volgende tabel opstellen voor CH_3D:

D_3	e	r	t
S_3	e	(123)	(12)
χ_1	1	1	1
χ_2	1	1	−1
χ_3	2	−1	0
χ	3	0	1
$\det \cdot\chi$	3	0	−1
X	15	0	3
X_V	9	0	3
$\chi^2 - \det \cdot\chi$	6	0	2

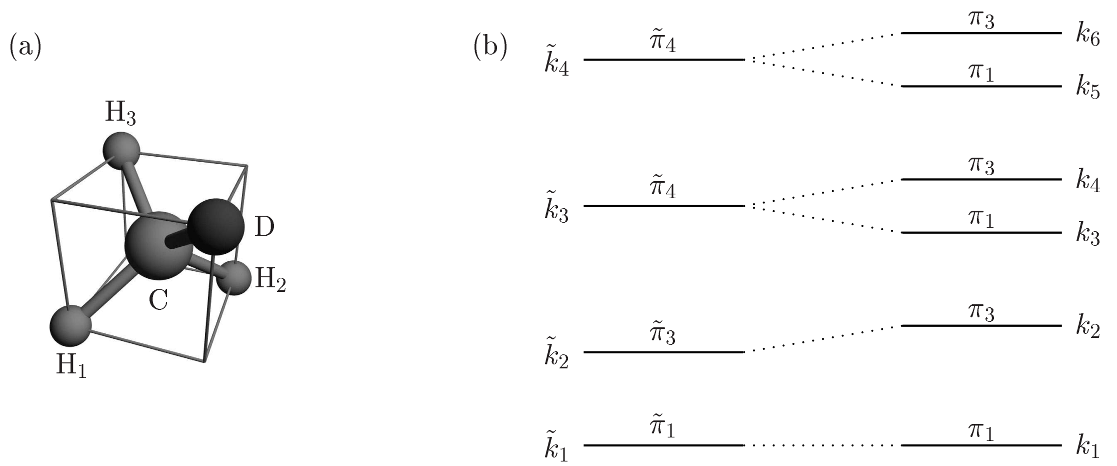
Dan volgt: $X_V = 3\chi_1 + 3\chi_3$, er zijn dus in totaal 6 frequenties in het vibratie spectrum van CH_3D. Verder volgt: $\chi = \chi_1 + \chi_3$ en $\chi^2 - \det \cdot\chi = 2\chi_1 + 2\chi_3$. Zowel in het infrarood spectrum als in het Raman spectrum zien we dus alle 6 frequenties.

Dit kunnen we ook anders inzien. Laten we uitgaan van de situatie van methaan. De symmetriegroep van methaan is S_4. Als we het vierde waterstof atoom vervangen door een deuterium dan leidt dat tot de kleinere symmetriegroep S_3. Noteer nu de irreducibele karakters van S_4 met $\tilde{\chi}_i$ $(i = 1,2,3,4,5)$ en de irreducibele karakters van S_3 met χ_i $(i = 1,2,3)$. Dan kunnen we de volgende tabel opstellen:

S_3	e	(123)	(12)
χ_1	1	1	1
χ_2	1	1	-1
χ_3	2	-1	0
$\tilde{\chi}_1\|_{S_3}$	1	1	1
$\tilde{\chi}_2\|_{S_3}$	1	1	-1
$\tilde{\chi}_3\|_{S_3}$	2	-1	0
$\tilde{\chi}_4\|_{S_3}$	3	0	1
$\tilde{\chi}_5\|_{S_3}$	3	0	-1

Oftewel: $\tilde{\chi}_1|_{S_3} = \chi_1$, $\tilde{\chi}_2|_{S_3} = \chi_2$, $\tilde{\chi}_3|_{S_3} = \chi_3$, $\tilde{\chi}_4|_{S_3} = \chi_1 + \chi_3$, $\tilde{\chi}_5|_{S_3} = \chi_2 + \chi_3$. Voor methaan volgt uit opgave 7.2 [3] dat $X_V = \tilde{\chi}_1 + \tilde{\chi}_3 + 2\tilde{\chi}_4$. Het vervangen van één waterstof atoom door een deuterium heeft tot gevolg dat de Hessiaan H een storing ondergaat die de symmetrie verlaagt van S_4 naar S_3. Een gevolg hiervan is dat de eigenruimten waarop een irrep leeft met karakter $\tilde{\chi}_4$ uitelkaar breekt in twee stukken met daarop irreps met karakters χ_1 en χ_3. We vinden dus voor CH_3D: $X_V = \chi_1 + \chi_3 + 2(\chi_1 + \chi_3) = 3\chi_1 + 3\chi_3$, wat in overeenstemming is met hetgeen we eerder vonden. Er zijn dus in totaal 6 frequenties in het vibratie spectrum van CH_3D. Verder veranderen ook de selectie regels, immers we hadden voor methaan gevonden in opgave 7.2 [3]: $\chi = \tilde{\chi}_4$ en $\chi^2 - \det \cdot \chi = \tilde{\chi}_1 + \tilde{\chi}_3 + \tilde{\chi}_4$. Dat wordt na vervanging van één waterstof atoom door een deuterium: $\chi = \chi_1 + \chi_3$ en $\chi^2 - \det \cdot \chi = \chi_1 + \chi_3 + (\chi_1 + \chi_3) = 2\chi_1 + 2\chi_3$. Dit geheel in overeenstemming met het voorgaande. We vinden dus wederom alle 6 frequenties zowel in het infrarood als in het Raman spectrum.

Samenvattend, symmetrie breking leidt tot minder spectrale ontaarding (dus meer frequenties zichtbaar) en tot een zwakkere vorm van selectieregels (hoe meer symmetrie hoe strikter de selectieregels werken).



Figuur 6: (a) CH_3D; (b) Niveau splitsing van Hessian H bij symmetrieverlaging van S_4 naar S_3.

Referenties

[1] Atkins, Physical Chemistry, 6th ed., Oxford University Press, Oxford etc., 1998

[2] J.J. Burckhardt, Die Bewegungsgruppe der Kristallographie, Birkhauser, Basel, 1966

[3] G.J. Heckman, Groepentheorie voor natuurkundigen, collegedictaat, Nijmegen, 2000.

[4] G.J. Heckman en H. de Vries, Algebra C (Groepentheorie), collegedictaat, Nijmegen, 1996.

[5] W. Miller, Jr., Symmetry Groups and their Applications, Academic Press, New York & London, 1972

[6] J.M. Mooij, The vibrational spectrum of Buckminsterfullerene — An application of symmetry reduction and computer algebra, afstudeerscriptie Wiskunde, KU Nijmegen, 2003. Online beschikbaar via `http://purl.oclc.org/NET/joris_mooij/buckyball/`

[7] J.-P. Serre, Linear Representations of Finite Groups, Springer-Verlag, New-York, 1977.

[8] S. Sternberg, Group theory and physics, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.

[9] E.P. Wigner, *Über die elastischen Eigenschwingungen symmetrischer Systeme*, Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse 1930, pp. 133-146.