# Symmetri och gruppteori

- Den stora styrkan med symmetri-klassificeringen av molekyler i punkt-grupper är den bakomliggande, kraftfulla matematiska strukturen.

- Det set av symmetrioperationer ($C_n$, $\sigma_h$, $\sigma_v$, $\sigma_d$, $i$, $S_n$) som passar på en given molekyl bildar en grupp.

- En matematisk grupp är strikt definierad via följande fyra kriterier:

1. Identiteten är en medlem av setet
2. Alla element är associativa under kombination
   ~~$A(B+C) = AB + BC$~~ $R(ST) = (RS)T$
3. I fall R och S är element, så är också RS och SR det.
4. Alla element har en invers (olika noll) som är i setet.

Notera att elementen inte nödvändigtvis behöver kommutera! $[R,S] \neq 0$
I fall alla element i setet kommuterar kallas gruppen Abelsk!

- Det är enkelt att visa att symmetrioperationerna i en given punktgrupp bildar en grupp genom att ställa upp grupp-"multiplikations" tabellen.

Ex $C_{2v}$:

| | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ |
|---|---|---|---|---|
| $E$ | $E$ | $C_2$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ |
| $C_2$ | $C_2$ | $E$ | $\sigma_v'$ | $\sigma_v$ |
| $\sigma_v$ | $\sigma_v$ | $\sigma_v'$ | $E$ | $C_2$ |
| $\sigma_v'$ | $\sigma_v'$ | $\sigma_v$ | $C_2$ | $E$ |

$h = 4$

- Ur en mer praktisk synvinkel kan vi betrakta symmetrioperationer som koordinattransformationer som lämnar objektet till synes oförändrat.

- Sådana transformationer kan enkelt beskrivas med hjälp av matriser:

t.ex. givet en vektor $\overline{V}$ kan vi rotera den godtyckligt en vinkel $\alpha$ kring $z$-axeln

$$V_j' = \sum_i V_i D_{ij} \qquad \text{där } \underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \overline{V}' = \overline{V}\,\underline{\underline{D}}$$

- Vi kan generalisera detta att inte bara innefatta koordinater, utan även atom- och molekylorbitaler, vibrations- och rotationsfunctioner mm. Gemensamt kallar vi den kvantitet som skall transformeras för vår __bas__.

- Givet en bas kan vi enkelt ställa upp transformationsmatriserna för varje symmetrioperation i gruppen.

Givet en $d$-dimensionell bas

$$f = (f_1 \dots f_d)$$

kan vi skriva effekten av en symmetri-operation $R$

$$R \cdot f = f \underline{D}(R) = f'$$

$$R f_i = \sum_j f_j D_{ji}(R)$$

Ex. s-orbitaler på $NH_3$ $\quad C_{3v}$, $h=6$

$$f = (s_N, s_A, s_B, s_C)$$

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{pmatrix} \qquad D(C_3^+) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$D(C_3^-) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad D(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$D(\sigma_v') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad D(\sigma_v'') = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

- Dessa matris representationer har samma <u>algebra</u> som gruppmultiplikationstabellen!

$$T = RS \iff D(T) = D(R)\,D(S)$$

- Eftersom $RR^{-1} = E$ måste följande gälla:

$$D(R^{-1}) = D(R)^{-1} \Rightarrow D(R)\,D(R)^{-1} = I = E$$

dvs. Inversoperationen fås genom att invertera matrisen $D(R)$!

- Representationsmatriserna D(R) är på inget vis unika för en grupp:

1. D(R) är helt beroende av basen
2. Givet en bas kan vi skapa en ny bas genom att ta linjärkombinationer av den orginala basen (jfr. vektorer): För samma "bas rymd" finns det oändligt många set av D(R)!

- Givet en bas $f$ kan vi skapa en ny bas $f' = (f'_1, \dots f'_d)$ som

$$f'_i = \sum_j f_j C_{ji}$$

där $C_{ji}$ är en transformations matris. $C_{ji}$ behöver <u>inte</u> vara en grupprepresentation!!

- Våra två baser är således relaterade via $f' = fC$

- Hur transformerar D(R)?

$$Rf = fD(R) \qquad Rf' = f'D'(R)$$

$$Rf' = \underline{fCD'(R) = RfC,} \quad \Big| \cdot C^{-1}$$

$$\Rightarrow Rf = fCD'(R)C^{-1} = fD(R)$$

$$\Rightarrow \boxed{D(R) = CD(R')C^{-1}}$$

6

- Även om matriserna $D(R)$ förändras under similartransformationen förblir spåret oförändrat

$$\chi(R) = \sum_i D_{ii}(R) = tr(D(R)) = \chi'(R)$$

- I gruppteorin kallas $\chi(R)$ karaktären för R

Bevis:

$$tr(ABC) = \sum_i (ABC)_{ii} = \sum_{ijk} A_{ij} B_{jk} C_{ki}$$

$$= \sum_{ijk} C_{ki} A_{ij} B_{jk} = \sum_{ijk} B_{jk} C_{ki} A_{ij}$$

$$= tr(CAB) = tr(BCA)$$

$$\Rightarrow \chi(R) = tr(D(R)) = tr(C D'(R) C^{-1}) =$$

$$tr(D'(R) C C^{-1}) = tr(D'(R)) \square$$

$$= \chi'(R)$$

- Två element R och R' sägs tillhöra samma <u>klass</u> i fall

$$R' = S^{-1} R S \qquad R' \text{ och } R \text{ är konjugerade}$$

- Element som tillhör samma klass har alltid samma karaktär:

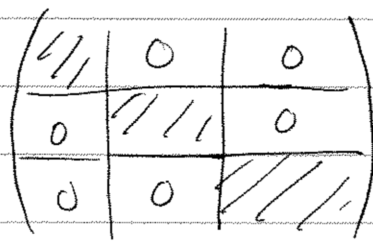
$$tr(R') = tr(S^{-1}RS) = tr(RS^{-1}S) = tr(R) \quad \square$$

- Detta betyder dock inte att alla element med samma $\chi$ tillhör samma klass!!

# Irreducibla representationer

- Vi har sett att $D(R)$ inte är unika. Det är möjligt att finna en bas-transformation $C$ så att alla $D(R)$ i en grupp samtidigt blir block-diagonala.

$D(R) \rightarrow D'(R) =$



(det minsta blocket är $1 \times 1$)

- Detta betyder att basfunktioner i olika block är oberoende av varandra under transformation.

- Vi kan nu skriva $D(R) = D^{(n)}(R) \oplus D^{(m)}(R) \oplus \ldots$ som en direkt summa av mindre matriser.

- Vi kan nu fortsätta processen och finna $C^{(n)}, C^{(m)} \ldots$ matriser som block-diagonaliserar $D^{(n)}(R)$ osv.

- När vi inte längre kan reducera matriserna $D^{(n)}$ har vi funnit våra irreducibla representationer

- Vad betyder detta i praktiken?
Basfunktioner som reducerar till exakt samma set av irreducibla representationer kan fungera som bas för exakt samma matris representation

- Vi säger att basen spänner en viss symmetri.

- Vi kan betrakta irreducibla representationer som ortho-normala basvektorer i en abstrakt symmetrirymd

- Vi har lika många irreps som vi har klasser i en grupp.

- Precis på samma vis som vi kallar våra standard vector basvektorer $\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}$ ... har vi namn på våra irreps: $A_1, A_2, B_1 .. E, T$

- Namnen varierar beroende på vilken grupp vi betraktar

## Stora orthogonalitets teoremet

- Vi kan ta den abstrakta vektor bilden betydligt längre

- För våra irreducibla representationer $D^{(\ell)}(R)$ gäller följande relation (GOT)

$$\sum_R D_{ij}^{(\ell)}(R)^* D_{i'j'}^{(\ell')}(R) = \frac{h}{d_\ell} \delta_{\ell\ell'} \delta_{ii'} \delta_{jj'}$$

- En mer användbar form är LOT

$$\sum_R \chi^{(\ell)}(R)^* \chi^{(\ell')}(R) = h \, \delta_{\ell\ell'}$$

- Eftersom alla $\chi$ i en klass är identiska:

$$\sum_c \chi^{(\ell)}(c) \chi^{(\ell')}(c) g(c) = h \, \delta_{\ell\ell'}$$

$\Rightarrow \ell = \ell'$ $\quad \sum_c g(c) \left| \chi^{(\ell)}(c) \right|^2 = h$

- Vi kan nu tänka oss en vektor

$$\bar{V}^{(l)} = \left(\sqrt{g(c_1)}\, \chi^{(l)}_{c_1} \dots \sqrt{g(c_n)}\, \chi^{(l)}_{c_n}\right)$$

- Vi kan nu omformulera LOT

$$\sum_c V_c^{(l)*} V_c^{(l')} = \bar{V}^{(l)} \cdot \bar{V}^{(l')} = h\, \delta_{ll'}$$

(~~samma~~ analogi gäller ~~för~~ GOT)

- Eftersom alla $\chi_c$ i en klass är identiska ~~och~~ är det maximala antalet, linjärt oberoende ~~$\chi_c$~~ i en grupp lika med antalet klasser!

- Vi kan nu använda vektor analogin till två (eller fler :) nyttiga ting.

1. Reducera en given representation, dvs. givet en representation lista ut vilka symmetrier den spänner

2. Symmetri-adaptera en bas: Givet en bas kan vi finna de linjärkombinationer som spänner en och enast en given irrep.

# Reduktion av reducibla representationer

- Given en reducibel ~~b~~representation $\Gamma$ vill vi finna ett sätt att skriva den i termer av irreducibla representationer

$$\Gamma = \sum_{\ell} a_\ell \Gamma^{(\ell)}$$

antal ggr $\Gamma^{(\ell)}$ förekommer i

$$D(R) = D^{(\Gamma^{(1)})}(R) \oplus D^{(\Gamma^{(2)})}(R) \oplus \ldots$$

ex. $\Gamma = 2A_1 + E$

- Istället för $D(R)$ skall vi fokusera på $\chi(R)$

$$\chi(R) = \sum_{\ell} a_\ell \chi^{(\ell)}(R)$$

- Vi kan nu ta punktprodukten mellan $\chi(R)$ och $\chi^{(\ell)}$ för att finna $a_\ell$ (projektion)

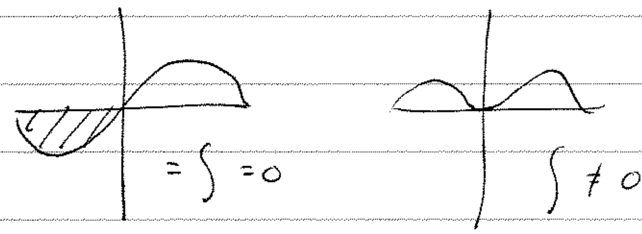
$$\chi \cdot \chi^{(\ell)} = \sum_R \chi^{(\ell')*}(R) \chi(R) = \sum_R \sum_\ell a_\ell \chi^{(\ell')*}(R) \chi^{(\ell)}(R)$$

$$= h \sum_\ell a_\ell \delta_{\ell\ell'} = h a_\ell$$

$$\boxed{\Rightarrow a_\ell = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(\ell)}(R)^* \chi(R) = \frac{1}{h} \sum_c g(c) \chi^{(\ell)}(c)^* \chi(c)}$$

# Försvinnande integraler

- Reduktion av reducibla representationer kan användas mycket elegant till att undersöka om en integral är noll av symmetri eller ej




- Ifall en integrand inte innehåller den totalsymmetriska representationen är integralen exakt noll pga. symmetri

$$I = \langle \Psi_v | \hat{\mu} | \Psi_{v'} \rangle = ?$$

$$\Gamma^{(e)} \times \Gamma^{(e')} \times \Gamma^{(e'')} \in A_1 \rightarrow I \neq 0$$

(av symmetri)

## Symmetri adaptering

- Givet en godtycklig bas, kan vi utnyttja symmetrirymdens vektornatur till att projicera ut de delar av basen som inte spänner en given irrep!

- Sålunda kan vi skapa en symmetri-adapterad bas, där varje funktion spänner precis en irrep.

- Vi definierar en projektions-operator

$$P_{ij}^{(l)} = \frac{d_l}{h} \sum_R D_{ij}^{(l)}(R)^* R$$

- Effekten av denna operator på en funktion $f_j^{(l')}$ i basen är

$$P_{ij}^{(l)} f_{j'}^{(l')} = f_i^{(l)} \delta_{ll'} \delta_{jj'}$$

- I specialfallet $P_{ii}^{(l)} f_j^{(l)} = f_i^{(l)} \delta_{ij}$