

Symmetri

Principer och tillämpningar för molekyler och kristaller



**JEAN-LOUIS CALAIS
MED TILLÄGG AV:
LEIF KARLSSON
STEN LUNELL
JOHAN WALL**

**Fysiska institutionen
Uppsala universitet**

Symmetri

Principer och tillämpningar
för molekyler och kristaller

Jean-Louis Calais
Med tillägg av:
Leif Karlsson
Sten Lunell
Johan Wall

© 2007 Jean-Louis Calais, Leif Karlsson, Sten Lunell, Johan Wall

Första utgåvan

Första tryckningen

Tryck: Geotryckeriet

Uppsala 2007

ISBN

Innehållsförteckning

Kapitel I: Inledning	1	
I.1	Bakgrund	1
I.2	Schrödingerekvationen	2
I.3	Transformationer	3
I.4	Symmetrielement hos molekyler	5
I.5	Övningsuppgifter	7
Kapitel II: Symmetrioperationer	9	
II.1	Definitioner	9
II.2	Inversionsoperatören	10
II.3	Permutationsoperatören	12
II.4	Övningsuppgifter	14
Kapitel III: Några gruppteoretiska begrepp	15	
III.1	Grupp	15
III.2	Gruppostulat	15
III.3	Undergrupper	18
III.4	Normala undergrupper	18
III.5	Konjugerade klasser	19
III.6	Bimängd	20
III.7	Faktorgrupp	20
III.8	Mer om permutationsgruppen $S(3)$	21
III.9	Övningsuppgifter	24
Kapitel IV: Avbildning och representationer	25	
IV.1	Avbildning	25
IV.2	Homo- och isomorfism	25
IV.3	Gruppalgebra	26
IV.4	Stabila underrum	26
IV.5	Representation	27
IV.6	Karaktärer	28
IV.7	Reducerbarhet	30
IV.8	Ortogonalitetsrelationer	32
IV.9	Reduktion av en representation	33
IV.10	Karaktärstabell	34
IV.11	Projektions- och skiftoperatorer	34
IV.12	Projektionsoperatorer för karaktärer	36
IV.13	Övningsuppgifter	40
Kapitel V: Grupp teori och kvantmekanik	41	
V.1	Symmetrioperatorer och volymselement	41
V.2	Gruppen för Hamiltonianen	41
V.3	Simultana egenfunktioner	43
V.4	Egenvärdesekvationen	44
V.5	Övningsuppgifter	45

Kapitel VI: Symmetriadaptering	47
VI.1 Basfunktioner	47
VI.2 Utvecklingskoefficienterna	47
VI.3 Orbitaler för H ₂ O-molekylen	48
VI.4 CH ₄	53
VI.5 Övningsuppgifter	56
Kapitel VII: En- och mångpartikelfunktioner	59
VII.1 Inledning	59
VII.2 Direkta produktgrupper	59
VII.3 Representationer för direkta produkter	60
VII.4 Flerpartikelfunktioner	61
VII.5 Bensenmolekylens π -orbitaler	62
VII.6 Övningsuppgifter	69
Kapitel VIII: Rymdgrupper	71
VIII.1 Definition	71
VIII.2 Kristallografiska punktgrupper	73
VIII.3 Gitterstruktur	74
VIII.4 Reciproka gitter	74
VIII.5 Blochfunktioner	75
VIII.6 Vägvektorns grupp	77
VIII.7 Konstruktion av symmetriadapterade funktioner	79
VIII.8 bcc-gitter	80
VIII.9 Transformationsegenskaper för bcc-gitter	88
VIII.10 Övningsuppgifter	91
Kapitel IX: Molekylär symmetri och molekylrörelse	95
IX.1 Translation	95
IX.2 Rotationer	96
IX.3 Vibrationer	97
IX.4 Karaktärstabeller	98
IX.5 Representationen för $3n \times 3n$ -matrisen	101
IX.6 Normalvibrationer	104
IX.7 Analys av reducibla representationer	105
IX.8 Övningsuppgifter	110
Appendix	
Appendix 1 Eulervinklar	111
Appendix 2 Kommutatorrelationer	112
Appendix 3 Punktgrupper	113

Förord

Materialet till denna kursbok kommer i huvudsak från Jean-Louise Calais kompendium med samma namn. Vissa bidrag hänför sig till den ordinarie litteraturen i symmetri och molekylfysik. Några viktiga källor ges i litteraturförteckningen nedan. Dessa böcker kan också användas som kursböcker eller kanske främst för kompletteringar för den som strävar efter ytterligare fördjupning.

Tanken med denna kursbok är att ge en sammanhållen matematisk och fysikalisk framställning av den grundläggande behandlingen av molekylers och kristallers symmetri, som är lämplig för fem veckors studier och alltså svarar mot 5 akademiska poäng. Kursen ingår i grund- och forskarutbildningen inom mat.-nat.-programmet.

I texten finns uppgifter att lösa. Till dessa finns tyvärr inga tryckta svar utan dessa får tillhandahållas efterhand.

Litteraturförteckning:

G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure vol. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966.

G.M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1962.

M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, Dover Publications, New York, 1992.

P.W. Atkins and R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3rd ed. Oxford University Press, 1997.

I. Inledning

"Die Mathematik -
Sie baut die verbindende
Brücke
zwischen Theori und Praxis
zwischen Denken und
Beobachten"

David Hilbert, Königsberg,
1930

I.1 Bakgrund

När fysiker under 1920-talet började använda sig av symmetri för att lösa kvantmekaniska problem blev många av dem så intresserade av de matematiska aspekterna av problemen att de lämnade fysiken. En del talade om "gruppesten", därför att i den underliggande matematiken låg den så kallade gruppteorin. Men det är inte så konstigt egentligen; symmetri är i sig ett fascinerande ämne med kontakter inom inte bara naturvetenskapen utan även konst, musik och filosofi.

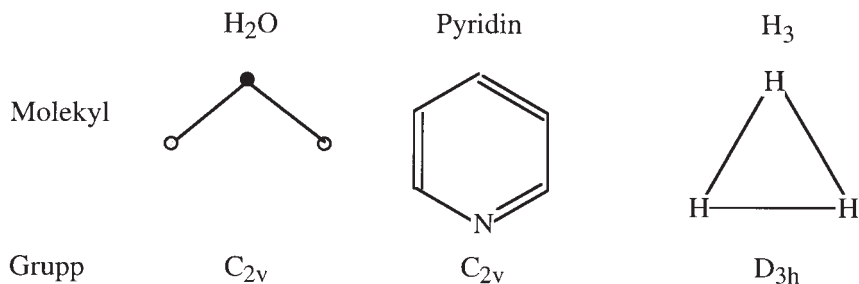
Avsikten med denna kurs är att visa hur symmetri kan användas för att analysera och förenkla ett antal problem, som man ständigt möter i teorin för molekylers och fasta ämnens elektronstruktur. Det naturliga redskapet i detta sammanhang är just gruppteorin, och i sektion III skall vi ge en kort översikt över de delar av gruppteorin som kommer att bli till störst användning för oss i arbetet. Vi skall inte ge några bevis utan kommer att för sådana i hög grad hänvisa till speciallitteraturen på området.

Den främsta anledningen till att använda symmetri i kvantmekaniska sammanhang är att den alltid tillåter oss att separera problemet i ett antal inbördes oberoende och generellt sett enklare delproblem. Det innebär givetvis begreppsmässiga fördelar men också beräkningsmässiga sådana därför att de flesta symmetriresultaten är exakta och antalet uträkningar av integraler kan minska avsevärt.

För att illustrera centrala begrepp börjar vi med att först betrakta några exempel, som vi sedan återkommer till och definierar bättre längre fram. Exempelen hänför till den välkända exakta lösningen av Schrödingerekvationen för väteatomen och väteliknande joner.

Graden av symmetri hos ett föremål avgörs av ett antal generella symmetrioperationer, såsom spegling, rotation, etc. och det kan visa sig att exempelvis mycket olika molekyler har samma grad av symmetri. I figuren nedan visas några strukturer för molekyler och deras

gruppstillhörighet för att exemplifiera detta. Symmetrin är här den som det atomära skelettet har i jämviktsläget. Det finns anledning att anta att även elektronstrukturen har liknande symmetri och att vibrationer och rotationer följer samma mönster. Detta ger möjligheter till likartad karakterisering av hela molekylodynamiken, vilket är oerhört fördelaktigt av såväl begrepps- som användbarhetsskäl.



I.2 Schrödingerekvationen

Egenfunktionerna till Schrödingerekvationen för väteatomen är

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{I.1})$$

och motsvarande energiegenvärden är i den atomära energienheten 1 a.u. (1 a.u. = 1 Hartree = $2E_H = 27,2114$ eV, se Physics Handbook CU-2.3) givna av sambandet:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad \text{där } n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{I.2})$$

Symmetrin hos systemet bestäms av rotationerna $R(\alpha, \beta, \gamma)$ i den meningen att Hamiltonoperatören (uttryckt i atomära enheter)

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} \quad (\text{I.3})$$

kommuterar med alla sådana rotationer. Att de faktiskt gör det kan inses relativt lätt. Operatören för potentiella energin beror enbart av avståndet r till origo (kraftcentrum) och inte alls av vinklarna α, β, γ , relativt x, y, z -systemet (se figur i appendix 1). För att visa att kommuteringssambandet gäller även för kinetiska energiooperatören skriver vi denna

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{l}^2}{r^2} \quad (\text{I.4})$$

Här representeras operatoren för impulsmomentet av $\mathbf{l}^2 = \mathbf{l}_x^2 + \mathbf{l}_y^2 + \mathbf{l}_z^2$ som kan skrivas mer utförligt som (se Physics Handbook)

$$\mathbf{l}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (\text{I.5})$$

De tre komponenterna $\mathbf{l}_x, \mathbf{l}_y, \mathbf{l}_z$ kommuterar inte inbördes men det gäller att (se appendix 2)

$$[\mathbf{l}^2, \mathbf{l}_x] = [\mathbf{l}^2, \mathbf{l}_y] = [\mathbf{l}^2, \mathbf{l}_z] = 0 \quad (\text{I.6})$$

I.3 Transformationer

En godtycklig rotation bestämd av de så kallade Euler-vinklarna α, β, γ kan skrivas (Edmonds kap 4.1)

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\alpha l_z} e^{i\beta l_y} e^{i\gamma l_z} \quad (\text{I.7})$$

Detta skrivsätt känner vi väl från den elementära behandlingen av de komplexa talen. R kommuterar med \mathbf{l}^2 och således även med hela Hamiltonianen, vilket kan skrivas

$$[H, R(\alpha, \beta, \gamma)] = 0 \quad (\text{I.8})$$

för alla värden på vinklarna α, β, γ .

Vinkeldelarna av egenfunktionerna, klotfunktionerna $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, transformeras på följande sätt under en godtycklig rotation (Edmonds, kap 4.1)

$$R(\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm}(\theta, \phi) = \sum_{m'=-l}^l Y_{lm'}(\theta, \phi) D^{(l)}_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{I.9})$$

Vi blir således vid rotation kvar i rummet som bestäms av \mathbf{l} . Transformationen leder till att de $2l+1$ funktionerna $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ blandas på ett sätt som beskrivs av koefficienterna $D^{(l)}_{m',m}$ men det förekommer ingen blandning av funktioner med olika värde på l .

Koefficienten $D^{(l)}_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma)$ kan betraktas som det $m'm$:te elementet av en matris som karakteriseras av l och de tre Eulervinklarna. Denna matris specificerar rotationen $R(\alpha, \beta, \gamma)$. Varje rotation (finns oändligt många) mot-

Transformation = en avbildning av exempelvis en mängd av funktioner på en annan sådan mängd.

Leopold Kronecker (1823-1891). Tysk matematiker och populär lärare vid Berlinuniversitetet. Sina främsta insatser anses han ha gjort inom den högre algebran.

svaras av en matris. Funktionerna $Y_{l,m}$ spänner upp bärarrummet av matrisrepresentationen, och en viktig aspekt på ekvation I.9 är att det index l , som finns med, betecknar stabila underrum av denna bärarrymd. Funktionerna i bärarrummet är ortonormala, vilket betyder att följande samband gäller med Kroneckers $\delta_{ll'}$ och $\delta_{m'm}$:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{m'm} \quad (\text{I.10})$$

Dessa två orthogonalitetsvillkor illustrerar något vi kommer att träffa på ofta framöver - funktioner som tillhör olika irreducibla representationer (olika l) är ortogonala, vilket även funktioner är som tillhör samma representation men olika kolumner i D (olika värde på m).

Vi skall se senare att det finns ett nära samband mellan dimensionerna hos det stabila underrummet och degenerationsgraden av motsvarande energinivå. De tre tillstånden $2p_x, 2p_y, 2p_z$ har alla samma energi, de fem $3d$ -tillstånden har en annan men inbördes identisk energi etc. De $(2l+1)$ -dimensionella underrummen svarar således mot energidegenerationer av ordningen $2l+1$.

Vladimir Alexandrovich Fock (1898-1974). Rysk fysiker i dåvarande Sovjetunionen. Han föddes i S:t Petersburg och hade sin huvudsakliga verksamhet där. Hans förnämsta insatser är inom kvantfysiken.

Väteatomen är emellertid lite lustig. Som inses från ekvation I.2, och som vi förstas känner till sedan tidigare, beror energin inte alls på bankvanttalet l utan enbart på huvudkvanttalet n . Det innebär att de fyra funktionerna $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ har samma energi, $-1/8$ a.u., medan de nio funktionerna $3s, 3p, 3d$ har en annan men inbördes lika energi, $-1/18$ a.u., etc. Förklaringen till denna märklighet gavs redan 1935 av Vladimir Fock, som visade att den antagna symmetrin för väteatomen var alltför begränsad. Problemet bestäms egentligen av alla de fyrdimensionella rotationerna. Dimensionerna hos de stabila underrummen erhålls i detta fall av

$$(2j+1)(2j'+1) \quad \text{där} \quad j, j' = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots \quad (\text{I.11})$$

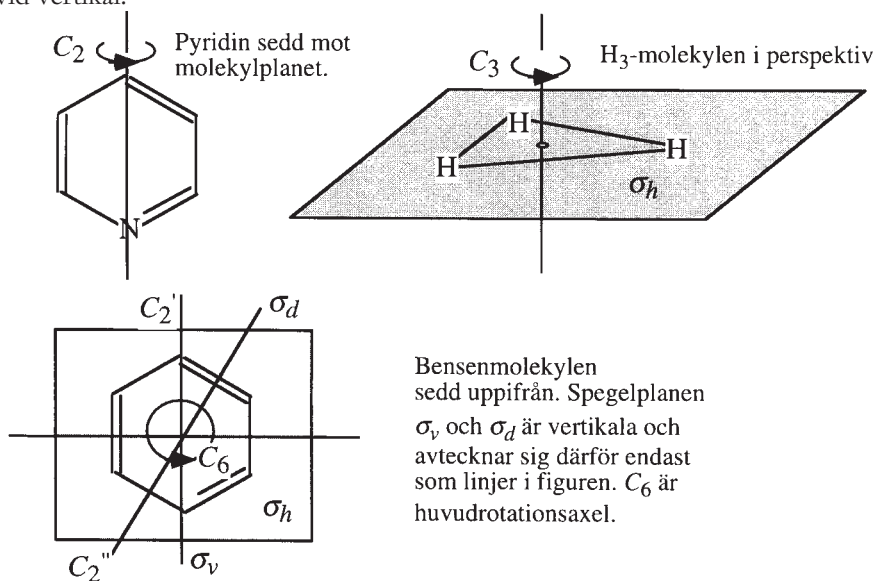
Fallet med $n = 1$ svarar mot $j = j' = 0$, fallet $n = 2$ svarar mot $j = j' = 1/2$, fallet med $n = 3$ svarar mot $j = j' = 1$, etc. En intressant variation på detta tema ges i en artikel av J.D. Louck i J. Mol. Spectroscopy **4**, 334 1960).

I.4 Symmetrielement hos molekyler

Symmetrin hos ett molekylärt system beskrivs med hjälp av symmetrielement och det finns fem sådana, som vi skall återkomma till ofta i denna kurs och som för övrigt återfinns i all litteratur på området. Symmetriegenskaperna uttrycks med hjälp av symmetrioperationer som, när de verkat, lämnar systemet i ett tillstånd som är ekvivalent med utgångstillståndet. Tabellen nedan anger symmetrielementen och deras verkan, och därefter ger vi några exempel på symmetriegenskaper hos molekyler i form av figurer.

Symmetrielement	Symmetri avseende	Symmetrioperation
E	Identitet	Ingen ändring
C_n	Rotationsaxel	Rotation omkring en axel med vinkeln $360/n$ grader
σ	Plan	Spegling i planet
i	Symmetricentrum	Koordinatinvertering med avseende på origo
S_n	Rotationsaxel-reflektionsplan	Rotation omkring en axel med vinkeln $360/n$ grader följt av spegling i planet

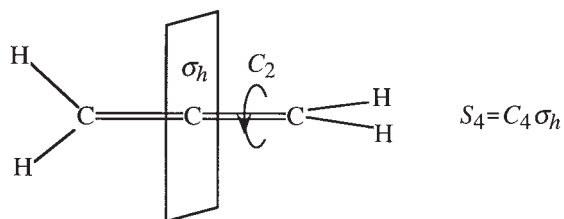
Det kan förstås finnas flera rotationsaxlar i en molekyl och de kan betecknas exempelvis C_3 (rotation 120 grader) och C_2 (rotation 180 grader). Det kan också finnas flera spegelplan. Man skiljer på vertikala, σ_v (v = vertikal) och horisontella σ_h (h = horisontell) men även på delningsplan σ_d (d = delning). Molekylens huvudrotationsaxel är därvid vertikal.



Operationerna S_n (rotation – spegling) och i (inversion) illustreras nedan för två olika molekyler, allen och dibrometen.

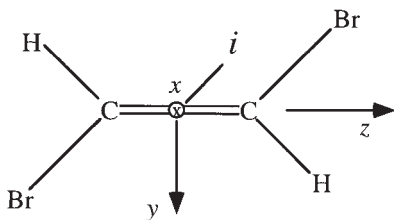
S_4 -operation

Molekylen allen (C_3H_4) sedd i perspektiv snett framifrån. CH_2 -grupperna är roterade 90° i förhållande till varandra.



Inversion

Dibrometen ($C_2H_2Br_2$) sedd mot molekylplanet. Inversionspunkten är origo (axelskärningspunkten).



En uppsättning symmetrielement definierar en molekyls symmetri och en bestämd punktgrupp. Varje molekyl tillhör en sådan grupp. I appendix 3 ges de vanligaste molekylära punktgrupperna tillsammans med gruppementen och exempel på tillhörande molekyler.

I.5 Övningsuppgifter

1. Bestäm antalet vertikala spegelplan σ_v för H_3 -molekylen.
2. Identifiera eventuella tvåfaldiga rotationsaxlar C_2 för H_3 -molekylen.
3. H_3 -molekylen har ej inversionssymmetri. Visa detta.
4. Har dibrometen något spegelplan? Om svaret är ja, namnge spegelplanet.

II. Symmetrioperationer

II.1 Definitioner

Användningen av symmetri belöper sig i första hand till studier av transformationsegenskaper hos vågfunktioner under bestämda symmetrioperationer. En stor del av kursen behandlar egenskaper hos elektronvågfunktioner, och det är i detta sammanhang viktigt att hålla isär enelektronfunktioner – spinnorbitaler – och fler-elektronfunktioner. Vi skall återvända till detta i kapitel VII. Symmetrin prövas genom ett antal symmetrioperationer: rotationer, reflektioner, translationer i det vanliga tredimensionella rummet, spinnrotationer, tidsreversion, permutationer av elektronkoordinater i flerlektronssystem etc.

Vi intresserar oss således för transformationsegenskaper hos funktioner under bestämda symmetrioperationer. Operatörer verkar främst på argumenten till funktionerna, och vi bör därför skilja mellan operationer på argument och transformation av funktioner. Vi kommer framför allt att arbeta med skalära funktioner $f(\mathbf{r})$, vilka har ett bestämt värde i varje punkt i rummet. En symmetrioperation innebär byte av koordinatsystem. S byter \mathbf{r} mot \mathbf{r}' . Vi skriver denna operation:

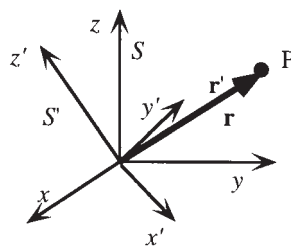
$$\mathbf{r}' = S\mathbf{r} \quad (\text{II.1})$$

Sambandet säger att punkten, som pekas ut av \mathbf{r} i det gamla koordinatsystemet, pekas ut av \mathbf{r}' i det nya. Värdet av en given funktion i den punkten är givetvis oberoende av namnet, men det funktionella beroendet är olika i de två koordinatsystemen. Vi inför namnet f_S för den funktion av \mathbf{r}' som har samma värde vid \mathbf{r}' som f har vid \mathbf{r} . Formellt har vi alltså följande samband:

$$f_S(\mathbf{r}') = f(\mathbf{r}) \quad (\text{II.2})$$

Vi antar att inversen till operatören S existerar så att vi kan skriva $\mathbf{r} = S^{-1}\mathbf{r}'$. Kombinerat med II.2 ger detta oss

$$f_S(\mathbf{r}') = f(S^{-1}\mathbf{r}') \quad (\text{II.3})$$



Detta uttryck tillhandahåller följande formella definition av vad vi menar med att operera på en funktion med en symmetrioperator:

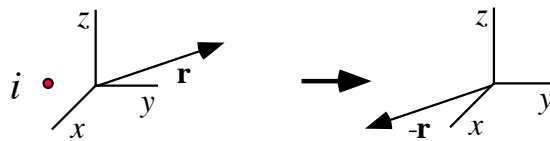
$$Sf(\mathbf{r}') = f_S(\mathbf{r}') = f(S^{-1} \mathbf{r}') \quad (\text{II.4})$$

Vanligen existerar inget speciellt samband mellan funktionerna Sf och f , men ibland kan man finna ett, och man säger då att funktionen är **symmetriadapterad**. Med hjälp av grupp teorin kan man konstruera funktioner som är anpassade till en viss typ av symmetri. Det är också möjligt att konstruera en godtycklig funktion som en linjärkombination av symmetriadapterade komponenter. Vi illustrerar dessa begrepp och samband med ett par exempel.

II.2 Inversionsoperatoren

Inversion i byter \mathbf{r} mot $-\mathbf{r}$. Formellt skriver vi detta

$$i(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \quad (\text{II.5})$$



Invertering två gånger betyder att vi är tillbaka i startpunkten, som vi lätt inser på följande sätt:

$$i^2 \mathbf{r} = i(i \mathbf{r}) = i(-\mathbf{r}) = -(-\mathbf{r}) = \mathbf{r} \quad (\text{II.6})$$

En godtycklig funktion $f(\mathbf{r})$ kan skrivas:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \{f(\mathbf{r}) + f(-\mathbf{r})\} + \frac{1}{2} \{f(\mathbf{r}) - f(-\mathbf{r})\} = f_+(\mathbf{r}) + f_-(\mathbf{r}) \quad (\text{II.7})$$

Uppgift: Visa det.

För att undersöka hur f_+ och f_- transformeras under inversion skriver vi om dem lite. Vi börjar med funktionen f_+ , som kan skrivas:

$$f_+(\mathbf{r}) = \{f(\mathbf{r}) + f(-\mathbf{r})\} = \frac{1}{2} \{f(\mathbf{r}) + \mathbf{i}f(\mathbf{r})\} = \frac{1}{2} \{\mathbf{1} + \mathbf{i}\} f(\mathbf{r}) \quad (\text{II.8})$$

Härav fås att

$$\mathbf{i} f_+(\mathbf{r}) = f_+(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9})$$

vilket betyder att funktionen $f_+(\mathbf{r})$ är jämn under inversion.

Uppgift: Visa detta samband.

Funktionen f_- kan skrivas:

$$f_-(\mathbf{r}) = \{f(\mathbf{r}) - f(-\mathbf{r})\} = \frac{1}{2}\{f(\mathbf{r}) - \mathbf{i}f(\mathbf{r})\} = \frac{1}{2}\{\mathbf{1} - \mathbf{i}\}f(\mathbf{r}) \quad (\text{II.10})$$

Härav fås att

$$\mathbf{i} f_-(\mathbf{r}) = -f_-(\mathbf{r}) \quad (\text{II.11})$$

vilket betyder att funktionen $f_-(\mathbf{r})$ är udda under inversion.

Uppgift: Visa detta samband.

De två funktionerna $f_+(\mathbf{r})$ och $f_-(\mathbf{r})$ sägs vara **symmetriadapterade under inversion**.

Invertering två gånger betyder som vi sett att vi kommer tillbaka till startpunkten. Den egenskapen medför att vi kan dra intressanta slutsatser om operatorerna

$$P_{\pm} = \frac{1}{2}\{\mathbf{1} \pm \mathbf{i}\} \quad (\text{II.12})$$

För dessa kan vi skriva de tre sambanden

$$P_+^2 = \frac{1}{4}\{\mathbf{1} + \mathbf{i}\}\{\mathbf{1} + \mathbf{i}\} = \frac{1}{2}\{\mathbf{1} + \mathbf{i}\} = P_+ \quad (\text{II.13a})$$

$$P_-^2 = \frac{1}{4}\{\mathbf{1} - \mathbf{i}\}\{\mathbf{1} - \mathbf{i}\} = \frac{1}{2}\{\mathbf{1} - \mathbf{i}\} = P_- \quad (\text{II.13b})$$

$$P_+P_- = P_-P_+ = 0 \quad (\text{II.13c})$$

Uppgift: Genomför de nödvändiga operationerna för att visa sambanden.

P_+ och P_- är vad som kallas inbördes uteslutande **projek-tionsoperatorer**. Dessa operatorer satisfierar också en upplösning av identitetsoperatör 1 genom

$$P_+ + P_- = 1 \quad (\text{II.14})$$

Vi kan genom detta härleda sambandet II.6 på följande sätt:

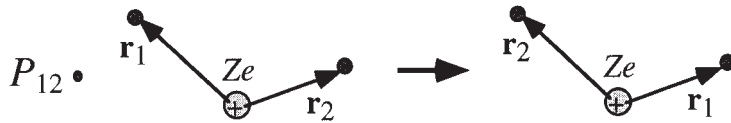
$$f(\mathbf{r}) = 1 \cdot f(\mathbf{r}) = \{P_+ + P_-\}f(\mathbf{r}) = f_+(\mathbf{r}) + f_-(\mathbf{r}) \quad (\text{II.15})$$

Uppsplittningen vi gör här kan göras för en godtycklig funktion f . Vi kan således säga att projektionsoperatorerna P_+ och P_- splittrar det totala rummet i två underrum som är stabila på grund av sambanden II.13a och II.13b.

II.3 Permutationsoperatör

För en tvåelektronvågfunktion $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ är permutationsoperatör P_{12} som permuterar \mathbf{r}_1 och \mathbf{r}_2 av stort intresse. Funktionen är lämplig för att exempelvis beskriva elektroniska tillståndet hos en heliumatom, som visas schematiskt i figuren nedan. Dess verkan är

$$P_{12} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (\text{II.16})$$



Det existerar inte med nödvändighet ett samband mellan $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ och $f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, men på liknande sätt som ovan kan vi skriva en godtycklig funktion som en summa av en symmetrisk och en antisymmetrisk funktion. För enkelhets skull skriver vi $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f(1,2)$ etc. och får då

$$f(1,2) = \frac{1}{2}\{f(1,2) + f(2,1)\} + \frac{1}{2}\{f(1,2) - f(2,1)\} = f_S(1,2) + f_A(1,2) \quad (\text{II.17})$$

Eftersom det gäller att

$$P_{12}^2 f(1,2) = P_{12}\{P_{12} f(1,2)\} = P_{12} f(2,1) = f(1,2) \quad (\text{II.18})$$

för varje funktion f så kan vi skriva operatorsambandet

$$P_{12}^2 = 1 \quad (\text{II.19})$$

Därför satisfierar de nya projektionsoperatorerna O_S och O_A definierade av

$$O_S = \frac{1}{2}\{1 + P_{12}\} \quad \text{och} \quad O_A = \frac{1}{2}\{1 - P_{12}\} \quad (\text{II.20})$$

följande samband

$$\begin{aligned} O_S^2 &= O_S \quad \text{och} \quad O_A^2 = O_A \\ O_S O_A &= O_A O_S = 0 \\ O_S + O_A &= 1 \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

Tvåkomponentfunktionerna i II.17 genereras nu således av dessa operatorer enligt:

$$\begin{aligned} O_S f(1,2) &= f_S(1,2) = \frac{1}{2}\{f(1,2) + f(2,1)\} \\ O_A f(1,2) &= f_A(1,2) = \frac{1}{2}\{f(1,2) - f(2,1)\} \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

Vi kan som exempel erinra oss några vågfunktioner för exciterade tillstånd i heliumatomen (Atom- och molekylfysik MN1 samt Atomfysik MN2). Låt oss betrakta dem som svarar mot tillstånden $1s 2s \ ^1,3S$. Till grund ligger en rumsfunktion i form av en produkt $\psi_1 = \phi_{1s}(1) \phi_{2s}(2)$, där $\phi_{1s}(1)$ representerar $\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)$ och analogt för $\phi_{2s}(2)$. Permuterar vi \mathbf{r}_1 och \mathbf{r}_2 genom operationen $P_{12}\psi_1$ får vi en ny vågfunktion $\psi_2 = \phi_{1s}(2) \phi_{2s}(1)$, som ger exakt samma energiegenvärde som ψ_1 . Det finns inget uppenbart samband mellan ψ_1 och ψ_2 annat än att vi använt samma väteliknande orbitaler i bägge fallen. Men vi skapade tidigare ett sådant samband genom att bilda linjärkombinationer av dem enligt följande mönster.

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) + \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1)\} \\ \psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1)\} \end{aligned}$$

Dessa vågfunktioner ger med den ostörda hamiltonoperatoren, där vi utelämnat elektron-elektronväxelverkan, åter exakt samma energiegenvärden som de enskilda funktionerna. Men om vi applicerar denna växelverkan i form av en störning, $1/r_{12}$, får vi två olika egenvärden

$$E = E^0 + J \pm K$$

där J kallas Coulombintegralen och K kallas utbytesintegralen. Minustecknet i energin är kopplat till ψ^A och plustecknet är kopplat till ψ^S . Genom Pauliprincipen kunde vi vidare associera ψ^- med ett tripplettillstånd, 3S , och ψ^S med ett singlettillstånd 1S . På detta vis erhålls tillstånd som ger mycket god överensstämmelse med experimentella resultat. Vi motiverade då bildandet av linjärkombinationer av vågfunktionerna med ett jämställhetskrav för elektronerna. Som vi nu sett kan detta krav matematiskt formuleras som ett symmetrikrav på vågfunktionen.

II.4 Uppgifter

1. Bestäm f_+ och f_- då funktionen $f(\mathbf{r})$ är lika med:

a) 1 b) \mathbf{r} c) x/r d) xy

e) $f(\mathbf{r}) = \frac{\sin x}{x} + \frac{\sin y}{y} + \frac{\sin z}{z}$

2. Beräkna följande normerings- och överlappsintegraler, N_{\pm} respektive S , under förutsättning att funktionen $f(\mathbf{r})$ är normerad.

$$N_{\pm} = \int |f_{\pm}(\mathbf{r})|^2 dv$$

$$S = \int f_+^*(\mathbf{r}) f_-(\mathbf{r}) dv$$

3. Visa att f_S och f_A i ekvation II.17 är symmetrisk respektive antisymmetrisk vid utbyte av \mathbf{r}_1 och \mathbf{r}_2 .

4. Beräkna f_S och f_A för följande fall:

a) $f(1,2) = \phi(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_2)$ b) $f(1,2) = \phi(\mathbf{r}_1) \Psi(\mathbf{r}_2)$

c) $f(1,2) = [1+r_{12}] \phi(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_2)$ där $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$

5. Verifiera ekv. II.21

III. Några gruppteoretiska begrepp

III.1 Grupp

Gruppteorin utvecklades under slutet av 1700-talet och början av 1800-talet ur studier av lösningar till algebraiska ekvationer, som kan skrivas på formen $P(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n = 0$. Några av förgrundsgestalterna i detta arbete var Joseph Lagrange (1736 - 1813), Paolo Ruffini (1765 - 1822), Carl Friedrich Gauss (1777 - 1855), Niels Henrik Abel (1802 - 1829) och Évariste Galois (1811 - 1832).

En matematisk teori är ett delområde av matematiken som behandlar definition, egenskaper och användning. Ett sådant område är gruppteorin.

En grupp är en uppsättning element med en viss struktur. I vårt fall, som äger tillämpning inom kvantmekaniken, kommer elementen att bestå av operatorer. Först av allt behövs en användbar definition av en lag som bestämmer hur elementen skall verka inbördes; vi kallar det en **multiplikationsregel** eller **kompositionsregel**. Den grundläggande regeln är helt enkelt att låta operatorerna verka en efter en i den ordning de står uppskrivna. Några viktiga samband kan då skrivas som följer:

$$\begin{aligned} s_1 f(\mathbf{r}) &= f(s_1^{-1} \mathbf{r}); & s_2 f(\mathbf{r}) &= f(s_2^{-1} \mathbf{r}); \\ s f(\mathbf{r}) &= s_1 s_2 f(\mathbf{r}) = s_1 f(s_2^{-1} \mathbf{r}) = s_1 g(\mathbf{r}) = g(s_1^{-1} \mathbf{r}) = \\ &= f(s_2^{-1} s_1^{-1} \mathbf{r}) = f[(s_1 s_2)^{-1} \mathbf{r}] = f(s^{-1} \mathbf{r}) \end{aligned} \tag{III.1}$$

I allmänhet gäller att $s_1 s_2 \neq s_2 s_1$.

III.2 Gruppaxiom

Gruppens multiplikationsregel skall satisfiera fyra **gruppaxiom** som är:

1. Uppsättningen är sluten under multiplikation, vilket betyder att om a och b är element så är också ab liksom ba element.
2. Den associativa lagen gäller så att: $(ab)c = a(bc)$.
3. För varje grupp finns ett identitetslement e , så att $ae = a$ för alla element a i gruppen.

4. För varje element a finns i gruppen en invers a^{-1} sådant att $a a^{-1} = e$.

Att identitetsoperatoren måste ingå i gruppen inser vi lätt genom att utföra exempelvis två successiva C_2 -operationer (se kap I.4), vilka återför en molekyl i ursprungsläget dvs $C_2 C_2 = E$. Ett krav för en grupp är ju att två successiva operationer också skall vara ett symmetrielement.

Abelska grupper har uppkallats efter Niels Henrik Abel (1802 - 1829) från Norge.

Den binära operationen, ”multiplikationen”, ordnar således till varje par av element, ab , i gruppen G ett tredje element, c , som tillhör gruppen. Produkten av a och b skrivs ab eller $a*b$. Man kallar grupper som innehåller ett ändligt antal element g för **ändliga**, och g sägs utgöra **ordningen** för gruppen. Om gruppmultiplikationen är kommutativ så att $ab = ba$ sägs gruppen vara **Abelsk**.

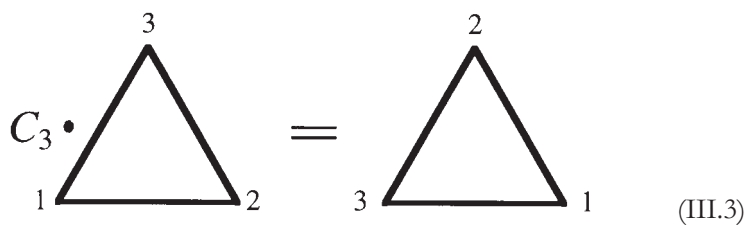
Elementen i gruppen är inbördes relaterade på ett sätt som bestäms av gruppens, G , **multiplikationstabell**. De enskilda elementen placeras på översta raden och i kolumnen längst till vänster medan mellanliggande matris visar multiplicerade element.

G	e	a	b	c	d	...
e	e	a	b	c	d	...
a	a	a^2	ab	ac	ad	...
b	b	ba	b^2	bc	bd	...
c	c	ca	cb	c^2	cd	...
d	d	da	db	dc	d^2	...
...

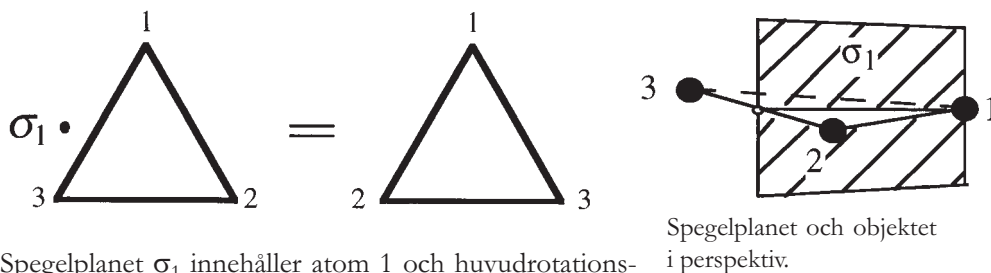
(III.2)

Vi demonstrerar nu dessa grundläggande begrepp med en undersökning av element för två olika grupper, som vi kallar C_{3v} respektive S_3 . Gruppen C_{3v} är tillämpbar på system som innehåller en liksidig triangel, som visas i figuren nedan. Gruppen har sex stycken element, som betecknas e , C_3 , C_3^2 , σ_1 , σ_2 , σ_3 . Identitets-elementet kallas e , C_n står för rotation omkring en vertikal axel med en vinkel $360/n$ grader, och σ_i står för spegling i tre ($i = 1, 2, 3$) vertikala spegelplan, som innehåller huvudaxeln för

rotation av molekyl. Operatoren C_3^2 betyder att den 120-gradiga rotationen görs två gånger. Två operatörer för C_{3v} visas i nedanstående figur.



Rotation C_3 omkring huvudaxeln som går genom triangelns centrum och vinkelrätt mot dess plan.



Spiegelplanet σ_1 innehåller atom 1 och huvudrotationsaxeln.

Den fullständiga gruppmultiplikationstabellen för C_{3v} visas i figuren nedan.

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_2	σ_3	σ_1
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_3	σ_1	σ_2
σ_1	σ_1	σ_3	σ_2	E	C_3^2	C_3
σ_2	σ_2	σ_1	σ_3	C_3	E	C_3^2
σ_3	σ_3	σ_2	σ_1	C_3^2	C_3	E

(III.4)

Uppgift: Utred om C_{3v} -gruppen med gruppmultiplikationstabellen ovan är Abelsk eller ej.

Uppgift: Visa vilka gruppelement som produkterna i tabellen ovan svarar mot.

III.3 Undergrupper

En undergrupp är en **deluppsättning** av element som i sig själv bildar en grupp med samma kompositionsregel som gruppen själv. Varje grupp har två triviala undergrupper – identitets-elementet och hela gruppen själv. Men det kan finnas andra uppsättningar som ej kan betraktas som triviala. Punktgruppen C_{3v} har följande fyra icke-triviala undergrupper:

$$(E, C_3, C_3^2); \quad (E, \sigma_1); \quad (E, \sigma_2); \quad (E, \sigma_3) \quad (\text{III.5})$$

Vi skall se ytterligare ett exempel på en undergrupp i avsnitt III.8, som behandlar permutationsgruppen S_3 .

III.4 Normala undergrupper

En undergrupp H till huvudgruppen G är normal, eller invariant, om följande gäller för alla element a i G

$$aHa^{-1} = H \quad (\text{III.6})$$

Enkel grupp = en grupp G som saknar icke-triviala normala undergrupper, dvs sådana som är andra än G själv och den undergrupp som innehåller enbart det neutrala elementet (enhets-elementet) i G .

Detta är ett sammanfattande sätt att säga att det för ett givet element a finns två element i H , vi kallar dem h och h' , för vilka det gäller att

$$ah^{-1}a = h' \quad (\text{III.7})$$

Alternativt kan man förstå skriva detta för ekvation III.6

$$aH = Ha \quad (\text{III.8})$$

Uppgift: Visa det.

En normal undergrupp kommuterar som en helhet med alla element i huvudgruppen. Undergruppen (e, C_3, C_3^2) är normal men det är inte de tre undergrupperna (e, σ_i) , $i = 1, 2, 3$.

III.5 Konjugerade klasser

Ett element som skrivs

$$tat^{-1} \quad (\text{III.9})$$

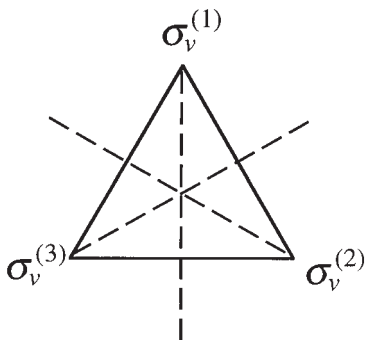
är **konjugerat** med avseende på elementet t . När a hålls oförändrat och t går genom hela gruppen genereras en undermängd av gruppen som kallas klassen av a . En klass är inte i allmänhet en undergrupp. Konjugeringsrelationen III.9 bestämmer en upplösning av gruppen i skilda klasser. Klasserna (C_i) för C_{3v} är följande tre:

$$C_1: [E] \quad C_2: [C_3, C_3^2] \quad C_3: [\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3] \quad (\text{III.10})$$

Klasserna för gruppen S_3 är:

$$C_1: [E] \quad C_2: [(123), (132)] \quad C_3: [(12), (23), (31)] \quad (\text{III.11})$$

Följande tabell illustrerar sambandet för C_{3v} där det framgår att när C_3 hålls oförändrad skapas två element, C_3 och C_3^2 , som bildar en klass. Spegelplanen är numrerade som i figuren nedan.



t	t^{-1}	a	tat^{-1}
E	E	C_3	C_3
C_3	C_3^2	C_3	C_3
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	C_3	C_3^2
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	C_3	C_3
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	C_3	C_3^2
....
....

Om vi låter a vara C_3 får vi alltid tillbaka C_3 eller C_3^2 . Dessa element är lika varandra men olika E och $\sigma_v^{(i)}$. Uttrycket tat^{-1} kallas därför en **similaritetstransformation**. Elementen C_3 eller C_3^2 bildar en klass medan alla $\sigma_v^{(i)}$ bildar en annan klass.

Uppgift: Visa i en liknande tabell att om man väljer $a = \sigma_v^{(i)}$ så kommer tat^{-1} att vara någon $\sigma_v^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3$).

III.6 Bimängd (eng. Coset)

Bimängder till vänster (höger) för en undergrupp H till gruppen G har formen aH (Ha). Gruppen G splittras i skilda mängder av element genom begreppet bimängder

$$G = (H, aH, bH, \dots) \quad (\text{III.12})$$

För en normal undergrupp är bimängder till vänster och höger identiska. Ordningen för en undergrupp måste därför vara en divisor av samma ordning som hela gruppen.

III.7 Faktorgrupp

Om H är en normal undergrupp till gruppen G kan vi tänka oss bimängder $H = eH, aH, bH, \dots$ som element i gruppen. Det är en god övning att visa att de fyra grupp postulaten är satisfierade när vi med gruppmultiplicering menar att vi kombinerar alla (ordinarie) gruppelment i de olika bimängderna men räknar identiska element endast en gång. Vi får till exempel:

$$aHbH = abHH = abH \quad (\text{III.13})$$

Gruppen som består av bilmängderna H, aH, bH, \dots kallas **faktorgruppen** och betecknas G/H . Eftersom ordningen med nödvändighet är lägre än ordningen för G själv är faktorgruppen av betydelse för undersökning av komplicerade grupper. Låt oss åter betrakta C_{3^p} som ett exempel. Den enda normala undergruppen är C_3 , som består av elementen E, C_3, C_3^2 . Ur multiplikationstabellen finner vi den enda bilmängden:

$$[\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3] = \sigma_1 C_3 = \sigma_2 C_3 = \sigma_3 C_3 \quad (\text{III.14})$$

Var och en av de tre reflektionerna σ_i kan således tjäna som representant för en bilmängd. Multiplikationstabellen för faktorgruppen C_{3^p}/C_3 är således

$$\left[\begin{array}{c|cc} C_{3^p}/C_3 & C_3 & \sigma_1 C_3 \\ \hline C_3 & C_3 & \sigma_1 C_3 \\ \sigma_1 C_3 & \sigma_1 C_3 & C_3 \end{array} \right] \quad (\text{III.15})$$

III.8 Mer om permutationsgruppen $S(3)$

Permutationsgrupper är kanske inte av primärt intresse för molekyl- eller kristallfysiken, men de illustrerar väl tankegångarna inom grupp teorin och har en direkt anknytning till grupp teorins utveckling. När Galois under 1800-talets första del studerade lösningar till algebraiska ekvationer fann han, att man till varje ekvation kan ordna en permutationsgrupp, som speglar ekvationens symmetriegenskaper. Dessa grupper har därför kommit att kallas **Galoisgrupper**. Antalet objekt n anges med sitt värde inom parentes efter S . Vi skall således studera en mängd med tre objekt.

Allmänt gäller att elementen i gruppen är permutationer, som byter plats på objekten i den givna mängden i en bestämd angiven ordning. "Produkten" av två element a och b , $a*b$, erhålls genom att låta elementen verka på

objekten i den ordning de står. Om mängden kallas M kan vi skriva detta.

$$(a*b)M = a(bM) = aM' = M' \quad (\text{III.16})$$

Vi ändrar således här ordningen mellan objekten i M två gånger. Låt oss, för att ändå ha en anknytning till molekylfysiken, betrakta vår tidigare införda liksidiga triangel, i vars tre hörn vi nu dessutom placerar en väteatom, som vi numrerar som i figuren nedan. Dessa tre väteatomer bildar objekten i vår mängd. Vi skriver dem H1, H2, H3. Antalet permutationer av n objekt är $n!$. Eftersom i vårt exempel $n = 3$ får vi sex olika permutationer för dessa objekt. De kan skrivas på följande sätt:

H1,H2,H3	H2,H1,H3	H3,H1,H2
H1,H3,H2	H2,H3,H1	H3,H2,H1

Antalet element i gruppen är lika med antalet permutationer dvs i vårt exempel sex stycken. De är:

$$(1), (12), (13), (23), (123), (132) \quad (\text{III.17})$$

Det första elementet, (1), är identitets-elementet, som lämnar systemet oförändrat. Låt oss utgå från ordningen H1,H2,H3 och se de övriga elementens verkan. Elementet (12) byter plats på H1 och H2. Vi kan skriva detta: $(12)(H1,H2,H3) = (H2,H1,H3)$. Tabellen nedan ger en sammanställning av alla resultat av enskilda elements inverkan på objekten H1,H2,H3.

Element	Resultat	Kommentar
(1)	H1,H2,H3	Ingen ändring
(12)	H2,H1,H3	Ett går till 2 och 2 till 1
(13)	H3,H2,H1	Ett går till 3 och 3 till 1
(23)	H1,H3,H2	Ett är kvar, 2 går till 3 och 3 till 2
(123)	H3,H1,H2	Ett går till 2, 2 går till 3 och 3 till 1
(132)	H2,H3,H1	Ett går till 3, 3 går till 2 och 2 till 1

Här känner vi som väntat igen alla permutationer från tabellen ovan (som vi gjorde intuitivt).

Inverkan av exempelvis produkten $(123)*(132)$ blir förstås:

$$(123)*(132) \begin{pmatrix} H1 \\ H2 \\ H3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 123 \\ H2, H3, H1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H1 \\ H2 \\ H3 \end{pmatrix}$$

(III.18)

Uppenbarligen är (132) inversen till (123).

Ur analoga undersökningar av alla kombinationer av permutationer kan vi lätt ställa upp följande "multiplikationstabell" för S_3 -gruppen.

$S_3 \rightarrow$	(1)	(123)	(132)	(12)	(13)	(23)
(1)	(1)	(123)	(132)	(12)	(13)	(23)
(123)	(123)	(132)	(1)	(23)	(12)	(13)
(132)	(132)	(1)	(123)	(13)	(23)	(12)
(12)	(12)	(123)	(23)	(1)	(123)	(132)
(13)	(13)	(23)	(12)	(132)	(1)	(123)
(23)	(23)	(12)	(13)	(123)	(132)	(1)

Uppgift: Visa att denna uppställning är korrekt.

Om vi nu återgår till vår ursprungsfigur och betraktar exempelvis permutationen $(132)*(12) = (13)$ så kan den illustreras på följande vis:

$$(132) \times \begin{bmatrix} H1 \\ H2 \\ H3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H2 \\ H3 \\ H1 \end{bmatrix}$$

$$(12) \times \begin{bmatrix} H2 \\ H3 \\ H1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H3 \\ H2 \\ H1 \end{bmatrix} = (13) \times \begin{bmatrix} H1 \\ H2 \\ H3 \end{bmatrix}$$

Den inramade delen i multiplikationstabellen bildar en delmängd av alla sex permutationer. Denna delmängd, 3 element, uppfyller också axiomen för denna grupp och utgör därmed en undergrupp till $S(3)$.

Uppgift: Visa att $[(1), (123), (132)]$ utgör en undergrupp till $S(3)$.

Uppgift: Visa att $[(1), (12)]$ utgör en undergrupp till $S(3)$.

Man har som vi sett ovan infört ett tal för varje undergrupp H till G . Detta tal kallas **H:s index i G**, och det definieras som kvoten mellan ordningen av G och ordningen av H . Ordningen är lika med antalet element i gruppen och för undergruppen $[(1), (123), (132)]$ blir därför kvoten $G/H = 6/3 = 2$. För undergruppen $[(1), (12)]$ blir kvoten $G/H = 6/2 = 3$.

III.9 Uppgifter

1.
 - a) Verifiera gruppaxiomerna för grupperna C_{3v} och S_3 .
 - b) Identifiera inversen till varje element.
2. Skriv om gruppmultiplikationstabellen för C_{3v} så att elementen "ovanför linjen" är inversen till dem som "står till vänster":

	e	a	b	c	d
e						
a						
b						
c						
d						
.						
.						

Vad kan sägas om strukturen för denna gruppmultiplikationstabell?

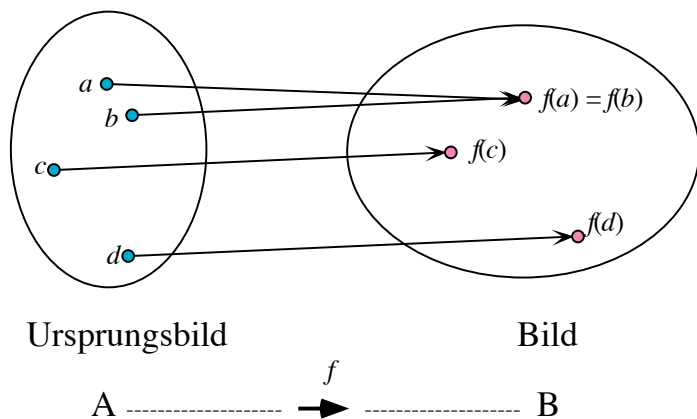
3. Varför är inte (E, σ_2) en normal undergrupp till C_{3v} ?
4.
 - a) Visa att de fyra komplexa talen $1, i, -1, -i$ bildar en grupp under vanlig multiplikation.
 - b) Konstruera gruppmultiplikationstabellen.
 - c) Har denna grupp några undergrupper?
 - d) Om den har det, är någon av dem normal?
5. Konstruera klasserna till S_3 i explicit form.
6. Vad händer om vi försöker konstruera en faktorgrupp utgående från en undergrupp som inte är normal?

IV. Avbildning och representationer

IV.1 Avbildning

Konstruktionen av en faktorgrupp är ett exempel på så kallad **avbildning** från en grupp till en annan. Figuren nedan visar schematiskt de grundläggande tankegångarna för denna process.

Med avbildning menas att en funktion från en given mängd i planet eller rummet avbildas till en (annan) mängd (den s.k. bildmängden eller bilden) i planet eller rummet.



I allmänhet är utgångsbilden A avbildad till bilden B . Matematiskt skrivs detta; $f(A) = B$. "Avbildning på" är ett specialfall av detta. En avbildning är också vanligen en många-till-en-process; många element i A svarar mot ett element i B . När $f(A) = B$ kan vi emellertid ha specialfallet med en-till-en-avbildning. Inversen till avbildning existerar också så att $B \rightarrow A$.

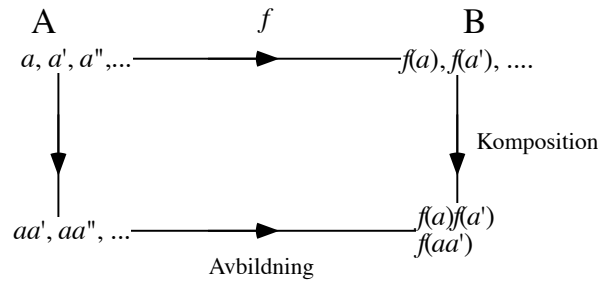
IV.2 Homo- och isomorfism

Inom grupp teorin är de mest intressanta avbildningarna de som bevarar gruppstrukturen. När A och B är grupper med olika kompositionsregler ab och $f(a)f(b)$ är det inte nödvändigt att $f(ab) = f(a)f(b)$. Men om likhet gäller kallas avbildningen "**homomorfism**" och betecknas \simeq . Följande figur illustrerar dessa begrepp.

Gruppstrukturen är således bevarad om

$$f(a) f(a') = f(aa') \tag{IV.1}$$

för alla element a och a' i A . Om avbildningen också är en-till-en så har vi det som kallas **isomorfism** som betecknas \cong .



Ett exempel på isomorfism är avbildningen av C_{3v} på S_3 – jämför de två multiplikationstabellerna – enligt följande schema:

$$\begin{aligned}
 e &\leftrightarrow (1); & C_3 &\leftrightarrow (123); & C_3^2 &\leftrightarrow (132) \\
 \sigma_1 &\leftrightarrow (23); & \sigma_2 &\leftrightarrow (13); & \sigma_3 &\leftrightarrow (12)
 \end{aligned}
 \tag{IV.2}$$

IV.3 Gruppalgebra

I en grupp finns endast en operation (kompositionsregel) – den går under beteckningen multiplikation. Vi arbetar ofta med linjära kombinationer av gruppelment såsom till exempel projektionsoperatorerna $(1+i)/2$ och $(1 \pm P_{12})/2$. Sådana objekt är inte element i gruppen utan de tillhör arsenalen i den så kallade **gruppalgebran**. Om vi således har en grupp G med en mängd element $g_1, g_2, g_3, g_4, \dots$ så innehåller gruppalgebran alla linjärkombinationer av typen

$$g_1\alpha_1 + g_2\alpha_2 + g_3\alpha_3 + g_4\alpha_4 + \dots + g_n\alpha_n
 \tag{IV.3}$$

där α_i är komplexa tal.

IV.4 Stabila underrum

När ett gruppelment g verkar på elementen som bygger upp ett underrum \mathcal{W} till gruppalgebran blir resultatet antingen att de resulterande elementen fortfarande tillhör underrummet \mathcal{W} eller att några av dem eller inga alls gör det. Om för alla element g hos gruppen G alla element $g\mathcal{W}$ tillhör \mathcal{W} sägs detta underrum vara stabilt inom gruppen.

Om elementen

$$\mathbf{X} = (X_1, X_2, X_3, \dots, X_f) \quad (\text{IV.4})$$

bildar en bas för underrummet \mathcal{W} , dvs om varje element i \mathcal{W} kan utvecklas i \mathbf{X} , betyder stabiliteten att vi kan skriva

$$g\mathbf{X}_k = \sum_{l=1}^f X_l \Gamma_{lk}(g) \quad k = 1, 2, \dots, f \quad (\text{IV.5})$$

Dessa samband kan skrivas helt kort i matrisform på följande sätt:

$$g\mathbf{X} = \mathbf{X}\Gamma(g) \quad (\text{IV.6})$$

Matrisen har då det kända utseendet:

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11}(g) & \Gamma_{12}(g) & \Gamma_{13}(g) & \dots & \Gamma_{1f}(g) \\ \Gamma_{21}(g) & \Gamma_{22}(g) & \Gamma_{23}(g) & \dots & \Gamma_{2f}(g) \\ \Gamma_{31}(g) & \Gamma_{32}(g) & \Gamma_{33}(g) & \dots & \Gamma_{3f}(g) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Gamma_{f1}(g) & \Gamma_{f2}(g) & \Gamma_{f3}(g) & \dots & \Gamma_{ff}(g) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.7})$$

IV.5 Representation

Ovanstående matris **representerar** grupp-elementet g i underrummet \mathcal{W} .

Med användning av IV.6 för produkten $gh = k$ får vi:

$$\begin{aligned} gh\mathbf{X} &= g\mathbf{X}\Gamma(h) = \mathbf{X}\Gamma(g)\Gamma(h) \\ gh\mathbf{X} &= k\mathbf{X} = \mathbf{X}\Gamma(k) = \mathbf{X}\Gamma(gh) \end{aligned} \quad (\text{IV.8})$$

Eftersom bas-elementen X_j definitionsmässigt är linjärt oberoende medför detta att:

$$\Gamma(g)\Gamma(h) = \Gamma(gh) \quad (\text{IV.9})$$

Det betyder att vi har funnit en avbildning av gruppen $G = (g_1, g_2, g_3, \dots, g_n)$ på en uppsättning matriser $\Gamma(g_i)$, $i = 1, 2, 3, \dots, n$, som bevarar gruppstrukturen. Med andra ord bildar dessa matriser en grupp under matrismultiplikation, och likheten $gh = k$ medför att $\Gamma(g)\Gamma(h) = \Gamma(k)$. Dessa matriser bildar en representation för gruppen på ett sätt som är konformt med den allmänna definitionen för en representation.

En representation är en homomorf avbildning generellt sett på en grupp av matriser.

Det kan noteras att en bas inte behöver vara unik. Vi kan alltid transformera basen till en annan med hjälp av en icke-singulär matris.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\alpha \quad \mathbf{X} = \mathbf{Y}\alpha^{-1} \quad (\text{IV.10})$$

Därför är inte heller uppsättningen av matriser $\Gamma(g)$ unik. Med användning av (IV.10) får vi

$$g\mathbf{X} = \mathbf{X}\Gamma_x(g); \quad g\mathbf{Y} = \mathbf{Y}\Gamma_y(g) \quad (\text{IV.11a})$$

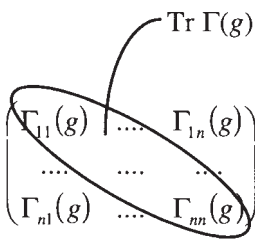
$$g\mathbf{Y} = g\mathbf{X}\alpha = \mathbf{X}\Gamma_x(g)\alpha = \mathbf{Y}\alpha^{-1}\Gamma_x(g)\alpha \quad (\text{IV.11b})$$

så att

$$\Gamma_y(g) = \alpha^{-1}\Gamma_x(g)\alpha \quad (\text{IV.12})$$

Uppgift: Visa detta uttryck.

Spåret = Tr (trace)



IV.6 Karaktärer

Karaktären är spåret för en representationsmatris, som kan skrivas:

$$\chi(g) = \text{Tr } \Gamma(g) = \sum_{k=1}^f \Gamma_{kk}(g) \quad (\text{IV.13})$$

Ett spår är oberoende av basen (annars vore det inte särskilt användbart!). Med hjälp av (IV.12) får vi följande samband:

$$\text{Tr } \Gamma_y(g) = \text{Tr}[\alpha^{-1}\Gamma_x(g)\alpha] = \text{Tr}[\alpha\alpha^{-1}\Gamma_x(g)] = \text{Tr } \Gamma_x(g) \quad (\text{IV.14})$$

Vidare gäller för en given representation att karaktären för två element är identisk om de tillhör samma klass.

$$\begin{aligned} \chi(tgt^{-1}) &= \text{Tr} \Gamma(tgt^{-1}) = \text{Tr}[\Gamma(t)\Gamma(g)\Gamma(t^{-1})] = \text{Tr}[\Gamma(t^{-1})\Gamma(t)\Gamma(g)] = \\ &= \text{Tr}[\Gamma(tt^{-1})\Gamma(g)] = \text{Tr } \Gamma(g) = \chi(g) \end{aligned} \quad (\text{IV.15})$$

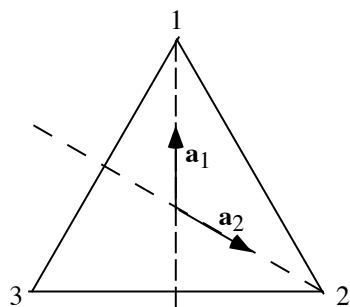
Vi kan också lätt visa att karaktären för identitetselementet är lika med dimensionen för representationen.

$$\chi(e) = \text{Tr} \Gamma(e) = \text{Tr} \mathbf{1} = f \quad (\text{IV.16})$$

Exempel:

Ange en två-dimensionell representation för C_{3v} (liksidig triangel).

Bärarrummet $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ visas i figuren. Elementen för gruppen C_{3v} transformerar dessa vektorer till en linjärkombination av dem själva. Motsvarande koefficienter ges av transformationsmatriserna, som visas nedan.



Vi utgår från det allmänna uttrycket:

$$g\mathbf{a}_i = \sum_{j=1}^2 \mathbf{a}_j \Gamma_{ji}(g)$$

och får representationsmatriserna

Identitet:

$$\Gamma(e) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Rotation:

$$C_3(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)\Gamma(C_3) = (\mathbf{a}_2, -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \Rightarrow \Gamma(C_3) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C_3^2(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = (-\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1) \Rightarrow \Gamma(C_3^2) = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

Kontroll av C_3 och C_3^2 :

$$\Gamma(C_3)^2 = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} = \Gamma(C_3^2); \quad \Gamma(C_3)\Gamma(C_3^2) = \mathbf{1}$$

Spegling:

$$\sigma_1(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = (\mathbf{a}_1, -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \Rightarrow \Gamma(\sigma_1) = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_2(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = (-\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_2) \Rightarrow \Gamma(\sigma_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_3(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2) = (\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_1) \Rightarrow \Gamma(\sigma_3) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Kontroll av σ_i :

$$\Gamma(C_3)\Gamma(\sigma_3) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} = \Gamma(\sigma_2)$$

$$\Gamma(\sigma_1)\Gamma(\sigma_2) = \Gamma(\sigma_3); \quad \Gamma(\sigma_2)\Gamma(\sigma_1) = \Gamma(C_3^2)$$

Matriserna multipliceras således som elementen i multiplikationstabellen. Följande karaktärer erhålls:

$$\chi(e) = 2; \quad \chi(C_3) = -1; \quad \chi(C_3^2) = -1; \quad \chi(\sigma_1) = 0; \quad \chi(\sigma_2) = 0; \quad \chi(\sigma_3) = 0$$

Uppgift: Konstruera den två-dimensionella representationen till C_{3v} , som erhålls med ortogonala basvektorer. Kontrollera att karaktärerna är oförändrade. Konstruera även den explicita transformationen mellan de två representationerna.

IV.7 Reducerbarhet

Ett stabilt underrum till gruppalgebran är **reducerbart** om det innehåller ett icke-trivialt underrum (skilt från hela rummet eller nollelementet), som är stabilt under gruppen. Om detta inte gäller är underrummet **irreducibelt**. Termerna reducibel och icke-reducibel gäller också för motsvarande representationer.

Om W är reducibel finns ett lämpligt underrum W' av W sådant att W' är stabilt under G . Vi kan införa basen

$$\mathbf{Y}' = [\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_{f1}] \quad (\text{IV.17})$$

i \mathcal{W} och komplettera den med element $f-f_1$ så att vi kan skriva

$$\mathbf{Y} = [\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_{f_1}, \mathbf{A}_{f_1+1}, \dots, \mathbf{A}_f] \quad (\text{IV.18})$$

som bildar en bas i \mathcal{W} . Då gäller att

$$\begin{aligned} g\mathbf{A}_l &= \sum_{k=1}^f A_k \Gamma_{kl}(g) & (\text{IV.19}) \\ &= \sum_{k=1}^{f_1} A_k \Gamma_{kl}(g) \quad \text{om} \quad l \leq f_1 \\ &= \sum_{k=1}^f A_k \Gamma_{kl}(g) \quad \text{om} \quad l > f_1 \end{aligned}$$

Sambanden betyder att representationsmatriserna har följande reducerade form

$$\Gamma(g) = \begin{bmatrix} \Gamma_{11}(g) & \Gamma_{12}(g) \\ 0 & \Gamma_{22}(g) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.20})$$

Nu utför vi matrismultiplikationen $\Gamma(g)\Gamma(h) = \Gamma(gh)$ på följande sätt:

$$\begin{aligned} &\begin{bmatrix} \Gamma_{11}(g) & \Gamma_{12}(g) \\ 0 & \Gamma_{22}(g) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_{11}(h) & \Gamma_{12}(h) \\ 0 & \Gamma_{22}(h) \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} \Gamma_{11}(g)\Gamma_{11}(h) & \Gamma_{11}(g)\Gamma_{12}(h) + \Gamma_{12}(g)\Gamma_{22}(h) \\ 0 & \Gamma_{22}(g)\Gamma_{22}(h) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

och får av detta

$$\Gamma_{11}(g)\Gamma_{11}(h) = \Gamma_{11}(gh) \quad (\text{IV.22})$$

$$\Gamma_{11}(g)\Gamma_{12}(h) + \Gamma_{12}(g)\Gamma_{22}(h) = \Gamma_{12}(gh)$$

$$\Gamma_{22}(g)\Gamma_{22}(h) = \Gamma_{22}(gh)$$

Uppenbarligen bildar bägge uppsättningarna av matriser, $\Gamma_{11}(g)$ och $\Gamma_{22}(g)$, representationer för gruppen. I allmänhet är dock rummet " $(\mathcal{W} - \mathcal{W})$ " inte stabilt under G , vilket man kan förstå av sambandet (IV.19). Om det ursprungliga rummet \mathcal{W} kan splittras i två stabila under- rum kan emellertid \mathcal{W} och dess associerade representationer brytas ned. Man kan bevisa (det kallas Maschkes

teorem) att varje representation för en ändlig grupp också är nedbrytningsbar. Med andra ord, för en given reducibel representation kan alltid en similaritetstransformation på formen (IV.12) återfinnas, som ändrar matriserna till blockdiagonal form. Dessa matriser har följande utseende:

$$\Gamma(g) = \begin{bmatrix} \Gamma^{(1)}(g) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \Gamma^{(2)}(g) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma^{(3)}(g) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \Gamma^{(n)}(g) \end{bmatrix} \quad (\text{IV.23})$$

Dessa matriser gäller för alla element g tillhöriga gruppen G .

Man kan också visa (Schur-Auerbachs teorem) att varje representation av en ändlig grupp är ekvivalent med en unitär representation. Det innebär att det för alla g i G gäller att

$$\Gamma(g)^{-1} = \Gamma(g)^+ \quad (\text{IV.24})$$

IV.8 Ortogonalitetsrelationer

Ett av de viktigaste teoremen i gruppteorin är Schurs lemma. Vi går inte igenom det men ger de mest användbara slutsatserna av detta teorem gällande grundläggande ortogonalitetssamband för irreducibla representationer.

Två irreducibla representationer $\Gamma^{(\alpha)}$ och $\Gamma^{(\beta)}$ kan vi skriva på följande sätt:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(\alpha)}: & \Gamma^{(\alpha)}(g_1), \Gamma^{(\alpha)}(g_2), \dots, \Gamma^{(\alpha)}(g_n) \\ \Gamma^{(\beta)}: & \Gamma^{(\beta)}(g_1), \Gamma^{(\beta)}(g_2), \dots, \Gamma^{(\beta)}(g_n) \end{aligned} \quad (\text{IV.25})$$

För en grupp med ordningen n gäller då

$$\frac{1}{n} \sum_g \Gamma_{km}^{(\alpha)}(g) \Gamma_{nl}^{(\beta)}(sg^{-1}) = \frac{1}{f^\alpha} \delta^{\alpha\beta} \delta_{kl} \Gamma_{nm}^{(\alpha)}(s) \quad (\text{IV.26})$$

Eftersom $\Gamma^{(\alpha)}(e) = \mathbf{1}$ av ordningen f^α fås för specialfallet med $s = e$:

$$\frac{1}{n} \sum_g \Gamma_{km}^{(\alpha)}(g) \Gamma_{nl}^{(\beta)}(g^{-1}) = \frac{1}{f^\alpha} \delta^{\alpha\beta} \delta_{kl} \delta_{nm} \quad (\text{IV.27})$$

Här är dimensionen av $\Gamma = f^\alpha$ medan symbolen $\delta^{\alpha\beta}$ är lika med noll om Γ^α och Γ^β är inekvivalenta och lika med ett om de är identiska.

Om vi nu sätter $k = m$ och $n = l$ och summerar över k och l får vi från IV.26b att

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} \sum_g \left[\sum_{k=1}^{f^\alpha} \Gamma_{kk}^\alpha(g) \right] \left[\sum_{l=1}^{f^\beta} \Gamma_{ll}^\beta(g^{-1}) \right] &= \frac{1}{n} \sum_g \chi^\alpha(g) \chi^\beta(g^{-1}) = \\ &= \frac{1}{n} \sum_g \chi^\alpha(g) \chi^\beta(g)^* = \frac{1}{f^\alpha} \delta^{\alpha\beta} \sum_{k,l} \delta_{kl} \delta_{lk} = \delta^{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (\text{IV.28})$$

IV.9 Reduktion av en representation

Som vi sett är det alltid möjligt att finna en similaritets-transformation som överför representationen till block-diagonal form (IV.23). Vi vet därför att följande samband gäller:

$$\text{Tr } \Gamma(g) = \chi(g) = \sum_{\alpha} v_{\alpha} \chi^{\alpha}(g) \quad (\text{IV.29})$$

Här är Γ den reducibla representationen som innehåller den irreducibla representationen Γ^α ett antal gånger lika med v_α . Värdena på v_α kan erhållas genom att kombinera IV.28 och IV.29:

$$\frac{1}{n} \sum_g \chi(g) \chi^\beta(g^{-1}) = \frac{1}{n} \sum_{\alpha} v_{\alpha} \sum_g \chi^{\alpha}(g) \chi^{\beta}(g^{-1}) = v_{\beta} \quad (\text{IV.30})$$

Enligt ett annat teorem är ett nödvändigt och tillräckligt villkor för att en representation skall vara irreducibel att dess karaktärer satisfierar relationen

$$\frac{1}{n} \sum_g \chi(g) \chi(g^{-1}) = 1 \quad (\text{IV.31})$$

Vi kan lätt verifiera sambandet för karaktärerna i C_{2v} -gruppen, som ses i nedanstående karaktärstabell. Här är varje element sin egen invers, så proceduren är enkel. Resultatet är lika med ett för alla rader så representationerna är verkligen irreducibla.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	$\frac{1}{4} \sum_4 \chi(g) \chi(g^{-1})$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	-1	1
Γ_3	1	-1	1	-1	1
Γ_4	1	-1	-1	1	1

IV.10 Karaktärstabell

Eftersom karaktärerna är karaktäristiska för klasserna (cf. IV.15) existerar en karaktär per klass. Antalet irreducibla representationer för en grupp är lika med antal klasser i gruppen (ej ett triviale teorem), vilket betyder att karaktärerna av de irreducibla representationerna kan arrangeras i form av en kvadrat som visas i figuren nedan.

En enkel beskrivning av bestämningen av karaktärstabellen för en grupp kan återfinnas i diverse textböcker och givetvis i alla böcker som handlar om grupp teori i någon mening.

G	C_1	C_2	C_3	...
Γ^α	$\chi^\alpha(C_1)$	$\chi^\alpha(C_2)$	$\chi^\alpha(C_3)$...
Γ^β	$\chi^\beta(C_1)$	$\chi^\beta(C_2)$	$\chi^\beta(C_3)$...
...

(IV.32)

IV.11 Projektions- och skiftoperatorer

Karaktärstabellen och (IV.30) är de nödvändiga redskapen för att identifiera de olika symmetrikomponenterna i en given representation, dvs i en given uppsättning av funktioner. För att erhålla de explicita symmetriadapterade funktionerna behöver vi emellertid projektionsoperatorer

$$P_{km}^\alpha = \frac{f^\alpha}{n} \sum_g \Gamma_{km}^\alpha(g) g^{-1} \quad (IV.33)$$

Dessa operatorer är element som ingår i gruppalgebran (cf.(IV.3)) – de är linjärkombinationer av gruppelment

med koefficienter från de matriselement av en bestämd irreducibel representation, som utmärks med lägre index i \mathbf{P} .

Med hjälp av det elementära ortogonalitetssambandet (IV.26) får vi

$$\begin{aligned} P_{km}^\alpha P_{nl}^\beta &= \frac{f^\alpha f^\beta}{n^2} \sum_{g,h} \Gamma_{km}^\alpha(g) \Gamma_{nl}^\beta(h) g^{-1} h^{-1} = \frac{f^\alpha f^\beta}{n^2} \sum_u \sum_g \Gamma_{km}^\alpha(g) \Gamma_{nl}^\beta(ug^{-1}) u^{-1} = \\ &= \frac{f^\alpha}{n} \delta^{\alpha\beta} \delta_{kl} \sum_u \Gamma_{nm}^\alpha(u) u^{-1} = \delta^{\alpha\beta} \delta_{kl} P_{nm}^\alpha \quad (\text{IV.34}) \end{aligned}$$

Denna relation förklarar namnet skiftoperator (jfr. stegoperatorerna \mathbf{L}_+ och \mathbf{L}_- i teorin för impulsmoment).

För "diagonala operatorer" ger sambandet (IV.34) följande resultat:

$$P_{kk}^\alpha P_{ll}^\beta = \delta^{\alpha\beta} \delta_{kl} P_{kk}^\alpha \quad (\text{IV.35})$$

Dessa diagonala operatorer är uppenbarligen inbördes ortogonala.

För en ändlig grupp av unitära operatorer fås (om representationen är unitär)

$$\left(P_{km}^\alpha\right)^+ = \frac{f^\alpha}{n} \sum_g \left(\Gamma_{km}^\alpha(g)\right)^* g = \frac{f^\alpha}{n} \sum_g \Gamma_{mk}^\alpha(g^{-1}) g = P_{mk}^\alpha \quad (\text{IV.36})$$

För specialfallet med $m = k$ medför detta att operatorerna är Hermitska:

$$\left(P_{kk}^\alpha\right)^+ = P_{kk}^\alpha \quad (\text{IV.37})$$

När diagonala operatorer summeras över deras bägge index erhåller vi till slut identitetsoperatorn såsom följer:

$$\begin{aligned} \sum_\alpha \sum_{k=1}^{f^\alpha} P_{kk}^\alpha &= \frac{1}{n} \sum_\alpha f^\alpha \sum_{k=1}^{f^\alpha} \sum_g \Gamma_{kk}^\alpha(g) g^{-1} = \frac{1}{n} \sum_\alpha f^\alpha \sum_g \chi^\alpha(g) g^{-1} = \\ &= \frac{1}{n} \sum_g \sum_\alpha \chi^\alpha(e) \chi^\alpha(g) g^{-1} = \sum_g \delta_{eg} g^{-1} = e \quad (\text{IV.37a}) \end{aligned}$$

Här har vi också använt ett annat ortogonalitetssamband – det för karaktärerna (se uppgift 5).

Detta är det formella uttrycket för att de enda symmetri typerna som kan förekomma inom en grupp G är de som är markerade α och ℓ .

När en operator av typen (IV.33) verkar på en godtycklig funktion får vi antingen noll eller en funktion som kan betecknas som

$$f_{km}^{\alpha}(\mathbf{r}) = P_{km}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{f^{\alpha}}{n} \sum_g \Gamma_{km}^{\alpha}(g) f(g\mathbf{r}) \quad (\text{IV.38})$$

\mathbf{P} -operatorerna satisfierar sambandet

$$\begin{aligned} s P_{km}^{\alpha} &= \frac{f^{\alpha}}{n} \sum_g \Gamma_{km}^{\alpha}(g) s g^{-1} = \frac{f^{\alpha}}{n} \sum_g \Gamma_{km}^{\alpha}(ts) t^{-1} = \\ &= \frac{f^{\alpha}}{n} \sum_t \sum_{l=1}^{f^{\alpha}} \Gamma_{kl}^{\alpha}(t) t^{-1} \Gamma_{lm}^{\alpha}(s) = \sum_{l=1}^{f^{\alpha}} P_{kl}^{\alpha} \Gamma_{lm}^{\alpha}(s) \end{aligned} \quad (\text{IV.39})$$

vilket är det allmänna uttrycket för att en funktion inom en grupp $f_{km}^{\alpha}(\mathbf{r})$ transformeras enligt kolumnen m av representationen α i gruppen G :

$$s f_{km}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{f^{\alpha}} f_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) \Gamma_{lm}^{\alpha}(s) \quad (\text{IV.40})$$

IV.12 Projektionsoperatorer för karaktärer

Vi bildar först spåret av en diagonal operator (IV.33):

$$Q^{\alpha} = \sum_{k=1}^{f^{\alpha}} P_{kk}^{\alpha} = \frac{f^{\alpha}}{n} \sum_g \chi_{\alpha}(g) g^{-1} \quad (\text{IV.41})$$

Identitetsoperatoren kan då skrivas enkelt som

$$\sum_{\alpha} Q^{\alpha} = e \quad (\text{IV.42})$$

Vidare får vi från (IV.35) sambandet

$$Q^{\alpha} Q^{\beta} = \sum_{k=1}^{f^{\alpha}} P_{kk}^{\alpha} \sum_{l=1}^{f^{\beta}} P_{ll}^{\beta} = Q^{\alpha} \delta^{\alpha\beta} \quad (\text{IV.43})$$

Exempel:

Vi använder nu den tvådimensionella representationen som vi betraktat tidigare för att illustrera några av de införda begreppen.

Först använder vi (IV.31) för att visa att denna representation är irreducibel:

$$\frac{1}{6} \sum_g \chi(g) \chi(g^{-1}) = \frac{1}{6} [2 \cdot 2 + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot 0 \cdot 0] = 1$$

Sedan betraktar vi specialfallet av (IV.26) med $s = e$ och får:

$$\frac{1}{n} \sum_g \Gamma_{km}^\alpha(g) \Gamma_{nl}^\beta(g^{-1}) = \frac{1}{f^\alpha} \delta^{\alpha\beta} \delta_{kl} \delta_{mn}$$

Vi kan nu ganska lätt beräkna några fall svarande mot $\alpha = \beta$, som följer.

$$k = m = n = l = 1: [1 \cdot 1 + 0 \cdot (-1) + (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) + 0 \cdot 0] = 1/2$$

$$k = 1 = l; n = m = 2: [0 \cdot 0 + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 + (-1) \cdot 0 + 0 \cdot (-1) + 1 \cdot 1] / 6 = 1/2$$

$$k = 1; l = 2; n = m = 1: [1 \cdot 0 + 0 \cdot (1) + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + (-1) \cdot 0 + 0 \cdot 1] / 6 = 0$$

Gruppen C_{3v} har, som vi sett tidigare, följande tre klasser:

$$C_1: [e]; \quad C_2: [C_3 C_3^2]; \quad C_3: [\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3];$$

Dess tre irreducibla representationer benämns vanligen A_1, A_2, E . Karaktärstabellen blir:

$$\left[\begin{array}{c|ccc} C_{3v} & C_1 & C_2 & C_3 \\ \hline A_1 & 1 & 1 & 1 \\ A_2 & 1 & 1 & -1 \\ E & 2 & 1 & 0 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c|ccc} C_{3v} & e & 2C_2 & 3\sigma_v \\ \hline A_1 & 1 & 1 & 1 \\ A_2 & 1 & 1 & -1 \\ E & 2 & 1 & 0 \end{array} \right] \quad (\text{IV.44})$$

Uppgift: Verifiera att dessa karaktärer satisfierar ortogonalitetssambanden (IV.28) och visa med hjälp av (IV.31) att dessa representationer verkligen är irreducibla.

Identitetsrepresentationen i vilken varje element i gruppen representeras av talet 1 är alltid den enklaste irreducibla representationen (IR). Den irreducibla representationen för E är tvådimensionell, vilket medför att representationen själv, som består av matriser av ordning 2, inte är unik. Ett exempel är det vi studerat tidigare i avsnitt IV.5, men varje uppsättning av tvådimensionella matriser som kan erhållas från detta med hjälp av unitära transformationer bildar också IR betecknade E . De unitära transformationerna skrivs formellt:

$$\mathbf{U}^+\Gamma\mathbf{U} \text{ samt } \mathbf{U}^+\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{U}^+ = \mathbf{1}$$

Projektionsoperatorerna för karaktärerna (IV.41) är i detta fall:

$$\begin{aligned} Q^{A_1} &= \frac{1}{6} [e + C_3 + C_3^2 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] \\ Q^{A_2} &= \frac{1}{6} [e + C_3 + C_3^2 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3] \quad (\text{IV.45}) \\ Q^E &= \frac{1}{3} [2e - C_3 - C_3^2] \end{aligned}$$

Det är ofta tillräckligt att arbeta med dessa projektionsoperatorer för karaktärerna. Om man emellertid behöver mer generella operatorer (IV.33) är det nödvändigt att ge explicita matriser för representationerna. De som ges i exemplet är inte unitära.

Uppgift: Visa det.

Representationen är dock ekvivalent med en unitär och kan bringas till unitär form genom följande transformationer.

$$\Gamma_{\alpha}(g) = \alpha^{-1} \Gamma(g) \alpha \quad (\text{IV.46})$$

där

$$\alpha = \begin{bmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ 1 & \sqrt{3} \end{bmatrix} \quad \alpha^{-1} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.47})$$

Detta ger

$$\Gamma_{\alpha}(e) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \Gamma_{\alpha}(C_3) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}; \quad \Gamma_{\alpha}(C_3^2) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_{\alpha}(\sigma_1) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}; \quad \Gamma_{\alpha}(\sigma_2) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & -1 \end{bmatrix}; \quad \Gamma_{\alpha}(\sigma_3) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(IV.48)

Motsvarande projektions- och skiftoperatorer är:

$$P_{11}^E = \frac{1}{3} \left[e - \frac{1}{2} C_3 - \frac{1}{2} C_3^2 + \frac{1}{2} \sigma_1 + \frac{1}{2} \sigma_2 - \sigma_3 \right]$$

$$P_{12}^E = \frac{\sqrt{3}}{6} \left[-C_3 + C_3^2 - \sigma_1 + \sigma_2 \right] \quad \text{(IV.49)}$$

$$P_{21}^E = \frac{\sqrt{3}}{6} \left[C_3 - C_3^2 - \sigma_1 + \sigma_2 \right]$$

$$P_{22}^E = \frac{1}{3} \left[e - \frac{1}{2} C_3 - \frac{1}{2} C_3^2 - \frac{1}{2} \sigma_1 - \frac{1}{2} \sigma_2 + \sigma_3 \right]$$

IV.13 Övningsuppgifter

1.

a) Verifiera att matriserna i exemplet med den liksidiga triangeln i avsnitt 4.5 bildar representationer för C_{3v} .

b) Beräkna summan av dessa sex matriser. Vad betyder resultatet? Vad erhålls om endast de tre matriserna som representerar e , C_3 och C_3^2 summeras? Vad blir summan av de tre matriserna som representerar speglingar?

2. Visa att $\chi(g^{-1}) = \chi(g)^*$.

3. Använd (IV.24) för att skriva ortogonalitetsrelationen (IV.26b) i en form som innehåller g^{-1} .

4. Specialisera ortogonalitetsrelationen (IV.26a) till fallen där

a) Γ^α är identitetsrepresentationen.

b) Γ^β är identitetsrepresentationen.

5. Ortogonalitetssambandet (IV.28) för karaktärer kan tolkas som att olika rader i karaktärstabellen är ortogonala. Sambandet (IV.44) visar att det också råder ortogonalitet mellan olika kolumner i karaktärstabellen. Detta är en illustration till sambandet

$$\sum_{\alpha} \chi^{\alpha}(C_j)^* \chi^{\alpha}(C_k) = \delta_{jk} \frac{n}{c_j}$$

där $\chi(C_k)$ är karaktären hos ett element i klassen C_k som innehåller totalt c_k element. Använd denna relation för att visa att

$$\sum_{\alpha} f^{\alpha} \chi^{\alpha}(g) = 0 \text{ (om } g \neq e) \text{ och } 1 \text{ (om } g = e)$$

där f^{α} har dimensionen Γ^{α} [se (IV.37a)].

6. Använd (IV.24) för att skriva operatorn (IV.33) på en form som inte innehåller g^{-1} .

7. Verifiera explicit att operatorerna (IV.49) satisfierar (IV.34).

V. Grupp teori och kvantmekanik

V.1 Symmetrioperatorer och volymselement

Typiskt för en symmetrioperation är att den lämnar ett volymelement för en integral oförändrat. Ett exempel på detta är $dv = dx dy dz$ när operatoren svarar mot en operation i en punktgrupp eller en translation. Ett annat exempel är $dx_1 dx_2 dx_3 \dots dx_N$ för ett flerpartikelsystem när operationen är en permutation av partikelkoordinaterna.

Vi får då:

$$\begin{aligned} \langle g\phi_1 | g\phi_2 \rangle &= \int dx [g\phi_1(x)^*] g\phi_2(x) = \int dx \phi_1(g^{-1}x) \phi_2(g^{-1}x) = \\ &= \int dx' \phi_1(x')^* \phi_2(x) = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{V.1})$$

Alla symmetrioperatorer som vi kommer i kontakt med är unitära, vilket betyder att:

$$g^+ g = g g^+ = e \quad (\text{V.2})$$

Ekvation (V.1) kan även ses som ett resultat av (V.2) i kombination med den så kallade ”över-ända-regeln”:

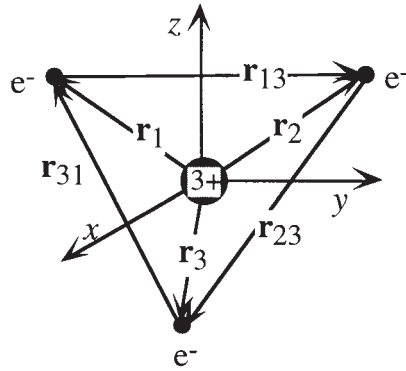
$$\langle g\phi_1 | g\phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | g^+ g\phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \quad (\text{V.3})$$

V.2 Gruppen för Hamiltonianen

Schrödingerekvationen är den grund vi har att utgå från vid kvantmekanisk behandling av fysiska och kemiska problem. Vi känner dess utseende väl:

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (\text{V.4})$$

Ekvationen svarar allmänt sett mot ett **mångpartikelproblem**, och vi har explicita uttryck för Hamiltonoperatorn för såväl atomer, molekyler som fasta ämnen. Det fullständiga mångpartikelproblemet är dock vanligen svårhanterligt på grund av att antalet partiklar snabbt blir stort och att differentialekvationerna kopplade. Figuren nedan visar som ett exempel koordinatsamband för litiumatomens tre elektroner



På grund av komplexiteten inför man gärna approximationer av skilda slag. En vanlig approximation som reducerar (V.4) till ett **enelektronproblem** är införande av en effektiv Hamiltonoperator, h_{eff} som tillåter Schrödingerekvationen att skrivas som

$$h_{eff}(1)\psi_v(x_1) = \epsilon_v \psi_v(x_1) \quad (V.5)$$

Vi kan således ha många olika typer av Hamiltonianer, och kombinationen med symmetri får göras för varje enskilt fall. Vilken form vi än använder för H beror den på koordinaterna för partiklarna och motsvarande Laplaceoperator (se Physics Handbook M-9). Vi antyder detta genom att tills vidare skriva $H = H(\mathbf{r})$. Detta betyder inte nödvändigtvis att H är en funktion av enbart koordinaterna. Den kan också vara en icke-lokal operator.

Vi utgår således i fortsättningen från en Schrödingerekvation

$$H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (V.6)$$

och verkar på denna med en symmetrioperator g . Med hjälp av (II.4) och med hänsyn till att Hamiltonianen är en operator kan vi skriva

$$gH(\mathbf{r}) = H(g^{-1}\mathbf{r})g \quad (V.7)$$

och vidare

$$gH(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = H(g^{-1}\mathbf{r})g\psi(\mathbf{r}) = E g\psi(\mathbf{r}) \quad (V.8)$$

Härav fås

$$g^{-1}H(g^{-1}\mathbf{r})g\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{V.9})$$

Uppgift: Visa detta samband.

Vi skriver nu

$$g^{-1}H(g^{-1}\mathbf{r})g = H(\mathbf{r}) \quad (\text{V.10})$$

Om nu Hamiltonianen är invariant under g gäller

$$H(g^{-1}\mathbf{r}) = H(\mathbf{r}) \quad (\text{V.11})$$

Om vidare ψ är en lösning till Schrödingerekvationen med egenvärdet E , så är funktionen $g\psi$ också en lösning med samma egenvärde. Symmetrioperatorerna som satisfierar (V.11) och (V.1), och som kommuterar med Hamiltonianen så att

$$Hg = gH \quad (\text{V.12})$$

bildar gruppen för denna Hamiltonian.

V.3 Simultana egenfunktioner

Kommuterande operatorer har simultana egenfunktioner. Det betyder att för varje enskilt g i gruppen till H är det möjligt att finna funktioner som är simultana egenfunktioner till g och H . Normalt kommuterar dock inte elementen i gruppen inbördes, men vi kan förlita oss på kvantmekanikens postulat om irreducibilitet som säger:

Varje egenrymd till Hamiltonianen H är ett bärarrum för en irreducibel representation för gruppen gällande denna Hamiltonian.

Till detta följer att dimensionerna av gruppens IR ger de möjliga degenerationsgraderna för energinivåerna till H . En slumpmässig degeneration kan förstås förekomma där olika IR svarar mot samma energi. Vi har sett ett exempel på detta tidigare för väteatomen, där det dock visade sig att den antagna gruppen i själva verket endast var en undergrupp till den verkliga gruppen. Det är ändå

en öppen fråga huruvida ”verklig” slumpartad degenera-
tion kan uppträda eller om man generellt skall tolka ett
sådant uppträdande som en antydning om att den antagna
gruppen för Hamiltonianen är för liten.

Om g är en symmetrioperator som satisfierar (V.1, 11,
12) medför ekvationen

$$H \psi_j = E \psi_j \quad \text{där } j = 1, 2, 3, \dots, f \quad (\text{V.13})$$

att följande samband gäller

$$H(g\psi_j) = E(g\psi_j) \quad (\text{V.14})$$

samt

$$g\psi_j = \sum_{i=1}^f \psi_i \Gamma_{ij}(g); \quad j = 1, 2, \dots, f \quad (\text{V.15})$$

Matriserna $\Gamma(g)$, $g = g_1, g_2, \dots, g_n$ bildar en irreducibel
representation för gruppen till Hamiltonianen.

V.4 Egenvärdesekvationen

Vad som sagts hittills gäller för exakta lösningar till
Schrödingerekvationen. I praktiken saknas vanligen
sådana, så de viktigaste tillämpningarna av gruppteorin
gäller faktiskt approximativa lösningar. Om vi har en
ansatt funktion ϕ kan dock alla funktioner

$$\phi_{km}^\alpha = P_{km}^\alpha \phi \quad (\text{V.16})$$

bildas genom användning av skift- och projektions-ope-
ratorer (IV.33). För varje IR finns totalt $(f^\alpha)^2$ sådana funk-
tioner. Många av dem försvinner emellertid på grund
av att funktionen ϕ innehåller ett begränsat antal sym-
metrikomponenter.

Med användning av ”över-ända-regeln” kan överlapps-
integralen mellan två funktioner som i (V.16) skrivs

$$\langle \phi_{km}^\alpha | \phi_{ln}^\beta \rangle = \langle P_{km}^\alpha \phi | P_{ln}^\beta \phi \rangle = \langle \phi | P_{km}^\alpha P_{ln}^\beta \phi \rangle = \delta^{\alpha\beta} \delta_{mn} \langle \phi | P_{lk}^\alpha \phi \rangle \quad (\text{V.17})$$

Funktionerna kan arrangeras i matrisform på det sätt
som visas nedan för varje IR.

$$\begin{bmatrix} \phi_{11}^\alpha & \phi_{12}^\alpha & \dots & \phi_{1f}^\alpha \\ \phi_{21}^\alpha & \phi_{22}^\alpha & \dots & \phi_{2f}^\alpha \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{f\alpha_1}^\alpha & \phi_{f\alpha_2}^\alpha & \dots & \phi_{f\alpha_f}^\alpha \end{bmatrix} \quad (\text{V.18})$$

Genom användning av (V.17) kan vi då dra följande två viktiga slutsatser angående funktionerna:

1. Funktioner som tillhör olika IR är ortogonala.
2. Inom en given IR är funktioner i olika kolumner i (V.18) ortogonala.

Vidare erhåller vi från (V.12) och (IV.33) följande samband

$$\left[H, P_{km}^\alpha \right] = H P_{km}^\alpha - P_{km}^\alpha H = 0 \quad (\text{V.19})$$

gällande för alla α , k och m . Därför kan vi också erhålla följande samband

$$\left\langle \phi_{km}^\alpha \left| H \right| \phi_{ln}^\beta \right\rangle = \left\langle P_{km}^\alpha \phi \left| H \right| P_{ln}^\beta \phi \right\rangle = \left\langle \phi \left| H \right| P_{km}^\alpha P_{ln}^\beta \phi \right\rangle = \delta^{\alpha\beta} \delta_{mn} \left\langle \phi \left| H \right| P_{lk}^\alpha \phi \right\rangle \quad (\text{V.20})$$

Sammantagna ger oss således sambanden (V.17) och (V.20) resultatet att sekulardeterminanten kommer att vara blockdiagonaliserad när vi arbetar med symmetriadapterade funktioner. Det är en mycket viktig förenkling.

V.5 Övningsuppgifter

1. Betrakta en molekyl X_3 (exempelvis H_3) med en geometri i form av en liksidig triangel. Hamiltonoperatören för denna kan skrivas som en summa av fyra termer där den sista svarar mot kärn-kärnrepulsionen och övriga tar hänsyn till elektronernas respektive kinetiska energi, växelverkan med kärnorna och inbördes växelverkan. Vi sätter antalet elektroner till N .

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{g=1}^3 \sum_{i=1}^N \frac{Z_g}{r_{ig}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{g,h=1}^3 \frac{Z_g Z_h}{R_{gh}}$$

- a) Visa att lämplig grupp för denna operator i Born-Oppenheimerapproximationen är C_{3v} .
- b) Vilken relation måste finnas mellan kärnladdningarna och antalet elektroner N ?
- c) Vilka degenerationsgrader kan vara möjliga för energievärdena?

2. En effektiv enelektronoperator för detta system kan skrivas

$$H_{eff}(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{g=1}^3 \frac{Z_g}{r_{1g}} + V_{eff}(\mathbf{r}_1)$$

där $V_{eff}(\mathbf{r}_1)$ beskriver elektron-elektronväxelverkan på ett approximativt sätt. För att lösa enelektronproblemet konstruerar man först basfunktioner som är symmetriadapterade i C_{3v} .

- a) Utgå från tre atomära s -orbitaler (en på varje atom) och använd operatorerna P_{km}^α för att konstruera funktionerna ϕ_{km}^α .
- b) Genomför samma procedur för tre atomära p -orbitaler.

3. Använd egenskaperna för symmetrigruppen S_3 för att konstruera symmetriadapterade funktioner som kan erhållas ur en allmän partikelfunktion $f(x_1, x_2, x_3)$. Använd resultaten för att studera följande tre specialfall:

$$f(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_1) \psi(x_2) \psi(x_3)$$

$$f(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_1) \psi(x_2) \chi(x_3)$$

$$f(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_1) \phi(x_2) \chi(x_3)$$

$$f(x_1, x_2, x_3) = \psi(x_{1,x_2}) \chi(x_3)$$

VI. Symmetriadaptering

VI.1 Basfunktioner

I såväl molekylberäkningar som i teorin för bandstruktur arbetar man med basfunktioner som används i både variations- och störningsräkningar. Eftersom symmetriadapterade funktioner är ortogonala (V.17) och icke-växelverkande (V.20) är det fördelaktigt att först skapa sådana funktioner från de givna (valda) basfunktionerna.

De grundläggande redskapen har utvecklats i föregående kapitel och vi skall nu presentera ett mer allmänt schema för deras användning. Utgångspunkten är en grupp $G = \{g\}$, som är karakteristisk för det system som betraktas. I de här kapitlet betraktar vi molekylorbitaler (enelektronfunktioner) och gruppementen som antas kommutera med Hamiltonianen. Vi har till detta en uppsättning basfunktioner, ϕ_j , som vi arrangerar i en rad på följande sätt för att kunna arbeta med hela uppsättningen som en enhet.

$$\Phi = [\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_i, \dots, \phi_p,] \quad (\text{VI.1})$$

Dessa basfunktioner bör väljas så att de bildar ett bärarum för en representation G . Det betyder att för alla g skall funktionen $g\phi_i$ vara möjlig att uttrycka som en linjärkombination av alla basorbitaler p till antalet, så att vi kan skriva generellt:

$$g\phi_i = \sum_{j=1}^p \phi_j \Gamma_{ji}(g); \quad i = 1, 2, 3, \dots, p; \quad g \in G \quad (\text{VI.2})$$

På kortform skriver vi denna utveckling

$$g\Phi = \Phi \Gamma(g) \quad (\text{VI.2a})$$

VI.2 Utvecklingskoefficienterna

Den första och mest tidskrävande delen av det allmänna schemat gäller bestämningen av koefficienterna $\Gamma_{ji}(g)$ för alla g i G . Resultatet av undersökningen bör vara en tabell som innehåller allt som behövs för den återstående delen av symmetriadapteringen bortsett från karaktärsta-

bellen för gruppen G . Sådana tabeller finns tillgängliga i alla böcker om grupp teori men även i fysikhandböcker såsom Physics Handbook (T-5.7). Vad som erhålls vid konstruktionen av denna tabell är en explicit beskrivning av transformeringsegenskaperna för basfunktionerna.

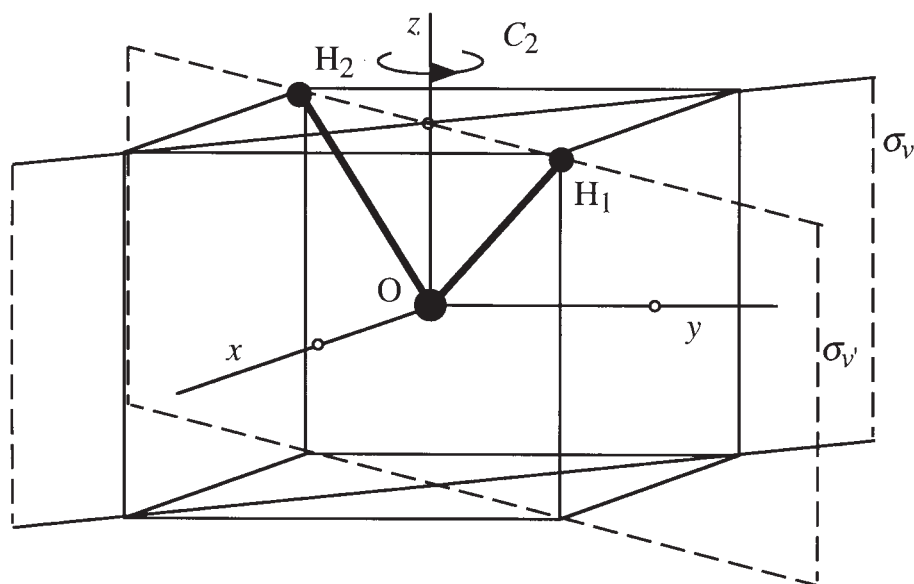
Representationen Γ i (VI.2) är i regel reducibel och för att reducera den behöver vi dess karaktärer, som erhålls ur

$$\chi(g) = \text{Tr} \Gamma(g) = \sum_{i=1}^p \Gamma_{ii} \quad (\text{VI.3})$$

Därefter använder vi (IV.30) för att bestämma de irreducibla komponenterna som innehålls i representationen Γ . För varje IR Γ^α , som finns gömd i Γ kan vi i princip konstruera motsvarande symmetriadapterade funktioner genom att använda operatorerna (IV.33) på basfunktionerna ϕ_i . Mycket ofta kan vi emellertid gå fram på ett enklare sätt genom att använda projektionsoperatorerna Q^α som vi införde i kapitel IV (IV.41), vilka är explicit åtkomliga från karaktärstabellen för G . För en endimensionell IR reduceras P_{kk}^α till Q^α , men för en IR av högre ordning behöver vi i princip alla olika P_{kk}^α . Emellertid kan det eventuellt vara möjligt att erhålla resultatet genom att enbart låta Q^α verka på olika funktioner ϕ_i . Följande exempel illustrerar metoden och visar en del resultat.

VI.3 Orbitaler för H₂O-molekylen

Kärnornas lägen för H₂O kan bestämmas med fyra symmetrielement tillhöriga den grupp som kallas C_{2v} . Det är identitet E , rotation C_2 , och två speglingar, σ_i . Figuren nedan visar dessa element uttryckta med hjälp av en parallelepiped. De två spegelplanen visas med streckade linjer.



Uppgift: Visa att symmetrioperationerna C_2 (rotation med 180 grader), σ_v och σ_v' lämnar molekylens skelett oförändrat.

Karaktärstabellen för gruppen ser ut på följande vis (jfr Physics Handbook).

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

(VI.4)

Uppgift: Bekräfta ortogonalitetssambanden (IV.28) för representationer i karaktärstabellen och visa att representationerna verkligen är irreducibla.

De funktioner som vi väljer som basfunktioner är de som normalt används för att beskriva det elektroniska grundtillståndet i respektive atom i en enelektronmodell. De är förstås:

$O1s$, $O2s$, $O2p_x$, $O2p_y$, $O2p_z$, $H1s$ på $H1$ och $H1s$ på $H2$.

Vi har uppenbarligen 7 basfunktioner. De transformeras, som visas i följande tabell, på följande sätt under gruppens symmetrioperationer.

	E	C_2	σ_v	σ_v'
$1s$	$1s$	$1s$	$1s$	$1s$
$2s$	$2s$	$2s$	$2s$	$2s$
$2p_x$	$2p_x$	$-2p_x$	$-2p_y$	$2p_y$
$2p_y$	$2p_y$	$-2p_y$	$-2p_x$	$2p_x$
$2p_z$	$2p_z$	$2p_z$	$2p_z$	$2p_z$
h_1	h_1	h_2	h_2	h_1
h_2	h_2	h_1	h_1	h_2

(VI.5)

Uppgift: Gå igenom dessa transformationer och visa att de är korrekta.

En möjlighet är att arbeta med alla 7 funktionerna. Karaktärsuppsättningen för denna sjudimensionella reducibla representation blir

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ	7	1	3	5

(VI.6)

Uppgift: Visa det.

Vi kan nu med hjälp av (IV.30) bestämma vilka irreducibla representationer som bygger upp denna representation. De är:

$$\Gamma = 4A_1 + 1B_1 + 2B_2 \quad (\text{VI.7})$$

Uppgift: Visa det.

Vi kan också notera i tabellen (VI.5) att de sju funktionerna faller i fyra kategorier så att det inte sker någon blandning mellan dem. De två s -funktionerna på syreatomen är invarianta under alla gruppoperationer, vilket betyder att de transformeras i enlighet med den totalsymmetriska irreducibla representationen A_1 i (VI.7). De svarar således mot två av de fyra komponenterna. Frågan är varifrån de övriga kommer? En hittar vi direkt

– det är $2p_x$. Men vi kan göra detta mer korrekt genom att betrakta alla p -funktioner tillsammans, vilket är riktigt med tanke på att de är degenererade i den fria syreatomen. Dessa tre funktioner bildar en tredimensionell representation med följande karaktärer:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_p	3	-1	1	1

(VI.8)

Detta reduceras till följande summa av irreducibla representationer.

$$\Gamma_p = A_1 + B_1 + B_2 \quad (\text{VI.9})$$

Nu vet vi hur syreatomens orbitaler transformeras. Återstår väteatomernas orbitaler. Dessa bildar en tvådimensionell representation med följande karaktärer:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_h	2	0	0	2

(VI.10)

Detta reduceras till följande summa av irreducibla representationer.

$$\Gamma_h = A_1 + B_2 \quad (\text{VI.11})$$

För att till slut nu bilda explicita symmetriadapterade kombinationer av p - och b -orbitaler kan vi använda projektionsoperatorer. Vi får följande resultat:

$$\begin{aligned} Q^{A_1} &= \frac{1}{4}[E + C_2 + \sigma_v + \sigma_v'] \\ Q^{B_1} &= \frac{1}{4}[E - C_2 + \sigma_v - \sigma_v'] \\ Q^{B_2} &= \frac{1}{4}[E - C_2 - \sigma_v + \sigma_v'] \end{aligned} \quad (\text{VI.12})$$

Inverkan av dessa operatorer på basfunktionerna ges av tabell (VI.5). Resultatet är följande:

$$Q^{A_1}(2p_x) = Q^{A_1}(2p_y) = 0 \quad (\text{VI.13a})$$

$$Q^{A_1}(2p_z) = 2p_z$$

$$Q^{B_1}(2p_x) = \frac{1}{2}(2p_x + 2p_y) = Q^{B_1}(2p_y) \quad (\text{VI.13b})$$

$$Q^{B_1}(2p_z) = 0$$

$$Q^{B_2}(2p_x) = \frac{1}{2}(2p_x - 2p_y) = -Q^{B_2}(2p_y) \quad (\text{VI.13c})$$

$$Q^{B_2}(2p_z) = 0$$

$$Q^{A_1}(h_1) = Q^{A_1}(h_2) = \frac{1}{2}(h_1 + h_2) \quad (\text{VI.13d})$$

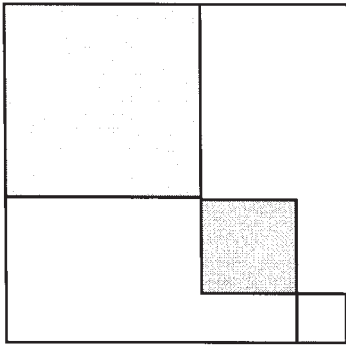
$$Q^{B_2}(h_1) = \frac{1}{2}(h_1 - h_2) = -Q^{B_2}(h_2)$$

Vi kan notera här att de resulterande symmetriadapterade funktionerna ej är normerade, men det kan göras vid behov. Av de sju basorbitalerna har vi nu fått sju symmetriadapterade molekylorbitaler:

Funktion	Orbital
$\phi_1 = 1s$	$1a_1$
$\phi_2 = 2s$	$2a_1$
$\phi_3 = 2p_z$	$3a_1$
$\phi_4 = N_4 (h_1 + h_2)$	$4a_1$
$\phi_5 = N_5 (2p_x + 2p_y)$	$1b_1$
$\phi_6 = N_6 (h_1 - h_2)$	$1b_2$
$\phi_7 = N_7 (2p_x - 2p_y)$	$2b_2$

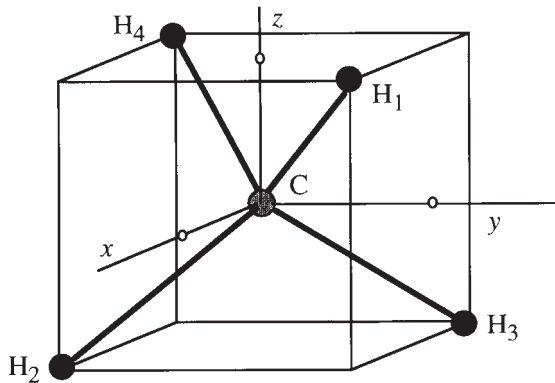
(VI.14)

På grund av ortogonalitet och brist på växelverkan uppsplittas den ursprungliga 7×7 -determinanten till tre block svarande mot 4 molekylorbitaler av a_1 -symmetri, 2 av b_2 -symmetri och 1 av b_1 -symmetri.

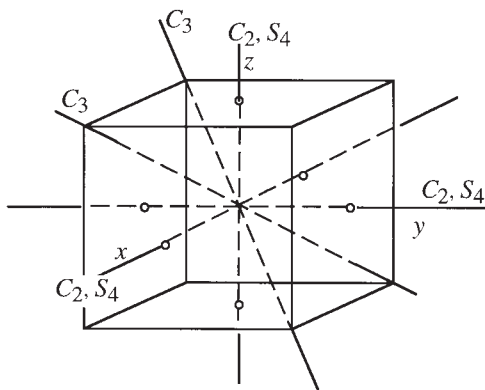


VI.4 CH₄

Som exempel två väljer vi metanmolekylen med en kolatom i centrum av en tetraeder omgiven av fyra väteatomer i fyra av de åtta hörnen av kuben som visas i figuren.



För symmetriklassificeringen behöver vi använda gruppen T_d , tetraedergruppen, som innehåller 24 element och 5 klasser. Nedanstående figur visar några olika rotationsaxlar och gruppement.



Karaktärstabellen ser ut på följande sätt (jfr Physics Handbook).

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

(VI.15)

Vi använder igen en minimalbas som utgångspunkt. Orbitalerna är:

$$C1s, C2s, C2p_x (=x), C2p_y (=y), C2p_z (=z), h_1 (=1), h_2 (=2), h_3 (=3), h_4 (=4). \quad (VI.16)$$

De två s -orbitalerna på kolatomen är åter invarianta under alla transformationer för gruppen och hör till den irreducibla representationen A_1 . Transformationsegenskaperna hos övriga orbitaler visas i tabellen nedan.

Klass	Operation $Rf(x,y,z)$	Rp_x	Rp_x	Rp_x	Rh_1	Rh_2	Rh_3	Rh_4
$C_2(1)$	$f(x,y,z)$	x	y	z	1	2	3	4
$C_2(2)$	$f(x,y,z)$	x	$-y$	$-z$	2	1	4	3
$C_2(3)$	$f(x,y,z)$	$-x$	$-y$	z	4	3	2	1
$C_3(1)$	$f(y,z,x)$	y	z	x	1	3	4	2
$C_3(2)$	$f(y,z,x)$	$-y$	z	$-x$	4	2	1	3
$C_3(3)$	$f(y,z,x)$	$-y$	$-z$	x	2	4	3	1
$C_3(4)$	$f(y,z,x)$	y	$-z$	$-x$	3	1	2	4
$C_3(5)$	$f(z,x,y)$	z	x	y	1	4	2	3
$C_3(6)$	$f(z,x,y)$	$-z$	$-x$	y	3	2	4	1
$C_3(7)$	$f(z,x,y)$	z	$-x$	$-y$	4	1	3	2
$C_3(8)$	$f(z,x,y)$	$-z$	x	$-y$	2	3	1	4
$S_4(1)$	$f(x,z,y)$	$-x$	z	$-y$	4	3	1	2
$S_4(2)$	$f(x,z,y)$	$-x$	$-z$	y	3	4	2	1
$S_4(3)$	$f(z,y,x)$	$-z$	$-y$	x	2	3	4	1
$S_4(4)$	$f(z,y,x)$	z	$-y$	$-x$	4	1	2	3
$S_4(5)$	$f(y,x,z)$	y	$-x$	$-z$	3	1	4	2
$S_4(6)$	$f(y,x,z)$	$-y$	x	$-z$	2	4	1	3
$\sigma_d(1)$	$f(x,z,y)$	x	z	y	1	2	4	3
$\sigma_d(1)$	$f(x,z,y)$	x	$-z$	$-y$	2	1	3	4
$\sigma_d(1)$	$f(z,y,x)$	z	y	x	1	4	3	2
$\sigma_d(1)$	$f(z,y,x)$	$-z$	y	$-x$	3	2	1	4
$\sigma_d(1)$	$f(y,x,z)$	y	x	z	1	3	2	4
$\sigma_d(1)$	$f(y,x,z)$	$-y$	$-x$	z	4	2	3	1

(VI.17)

De tre p -orbitalerna bildar en representation med följande karaktärer:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_p	3	0	-1	-1	1

En jämförelse med karaktärstabellen (VI.6) visar att detta är den irreducibla representationen T_2 . (VI.18)

De fyra väteatomerna bildar en representation med karaktärerna:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_h	4	1	0	0	2

Detta är en reducibel representation, som ger $A_1 + T_2$. (VI.19)

Uppgift: Visa det.

Med användning av denna basuppsättning får vi således endast två symmetrityper; A_1 och T_2 . Projektionsoperatorerna för karaktärerna för dessa är:

$$Q^{A_1} = \frac{1}{24} \left\{ E + \sum_{i=1}^8 C_3(i) + \sum_{i=1}^3 C_2(i) + \sum_{i=1}^6 S_4(i) + \sum_{i=1}^6 \sigma_d(i) \right\} \quad (\text{VI.20})$$

$$Q^{T_2} = \frac{1}{8} \left\{ 3E - \sum_{i=1}^3 C_2(i) - \sum_{i=1}^6 S_4(i) + \sum_{i=1}^6 \sigma_d(i) \right\}$$

Från H-orbitalerna får vi nu molekylorbitalen med a_1 -symmetri:

$$Q^{A_1} h_1 = Q^{A_1} h_2 = Q^{A_1} h_3 = Q^{A_1} h_4 = \frac{1}{4} [h_1 + h_2 + h_3 + h_4] \quad (\text{VI.21})$$

När $Q(T_2)$ verkar på samma fyra H-orbitaler får vi:

$$\begin{aligned} Q^{T_2} h_1 &= \frac{1}{4} [3h_1 - h_2 - h_3 - h_4] \\ Q^{T_2} h_2 &= \frac{1}{4} [-h_1 + 3h_2 - h_3 - h_4] \\ Q^{T_2} h_3 &= \frac{1}{4} [-h_1 - h_2 + 3h_3 - h_4] \\ Q^{T_2} h_4 &= \frac{1}{4} [-h_1 - h_2 - h_3 + 3h_4] \end{aligned} \quad (\text{VI.22})$$

Eftersom det endast finns en T_2 -representation i rummet som spänns upp av H-orbitalerna måste funktionerna (VI.22) vara linjärt beroende. Vi ser direkt från (VI.22) att

$$Q^{T_2}[h_1 + h_2 + h_3] = -Q^{T_2}h_4 \quad (\text{VI.23})$$

Här är således ett fall där egentligen de fullständiga projektorerna $P_{kk}(T_2)$ skulle behövas, eftersom vi behöver funktioner som transformeras inte bara enligt T_2 men också som p_x , p_y och p_z . Det är emellertid inte svårt att inse att de tre funktionerna

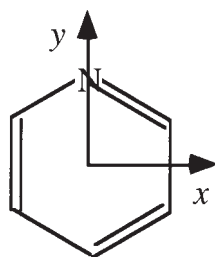
$$\begin{aligned} Q^{T_2}(h_1 + h_2) &= \frac{1}{4}[h_1 + h_2 - h_3 - h_4] \\ Q^{T_2}(h_1 + h_3) &= \frac{1}{4}[h_1 - h_2 + h_3 - h_4] \\ Q^{T_2}(h_1 + h_4) &= \frac{1}{4}[h_1 - h_2 - h_3 + h_4] \end{aligned} \quad (\text{VI.24})$$

gör just det. Samma resultat kan erhållas genom att avläsa de explicita representationsmatriserna för basfunktionerna $2p_x$, $2p_y$ och $2p_z$ och sedan använda motsvarande projektorer.

Uppgift: Genomför denna procedur.

VI.5 Övningsuppgifter

1. Pyridinmolekylen, C_5H_5N (se bilden nedan), är invariant under gruppen C_{2v} , vilken förutom identitetsoperatoren innehåller en tvåfaldig rotation, C_2 , kring en axel som innehåller N-atomen, en reflektion $\sigma_v(yz)$ genom ett plan vinkelrätt mot molekylen plan, och slutligen en reflektion $\sigma_v(xy)$ genom planet för molekylen.



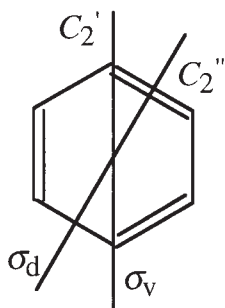
Karaktärstabellen är:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xy)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Använd det allmänna schemat som beskrivs ovan för att konstruera symmetriadapterade orbitaler från

- sex s -orbitaler lokaliserade på kväveatomen och de fem kolatomerna.
- sex p_z -orbitaler lokaliserade på samma atomer.

2. Bensenmolekylen, C_6H_6 , är invariant under gruppen D_{6h} , vilken innehåller 24 element som visas i figuren nedan.



C_6 , C_3 , C_2 , S_3 , S_6 är definierade omkring centrum av molekylen och vinkelräta mot molekyllens plan.

Karaktärstabellen ser ut på följande sätt för D_6 -gruppen (se även Physics Handbook). Den innehåller de 12 första elementen av D_{6h} .

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	-1	1
E_1	2	1	-1	-2	0	0
E_2	2	-1	-1	2	0	0

Varje klass i D_6 svarar mot två klasser i D_{6h} , en med samma innehåll och en med element som erhålls när elementen kombineras med inversion. Vi får därför:

Element i D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$
Element i D_6	E	$2C_6 + 2S_3$	$2C_3 + 2S_6$	$C_2 + \sigma_h$	$3C_2' + 3\sigma_d$	$3C_2'' + 3\sigma_v$

För varje IR i D_6 får vi två i D_{6h} , en som är jämn med avseende på inversion, kallad g (gerade), och en som är udda med avseende på inversion kallad u (ungerade). För de jämna representationerna har en klass som kombineras med inversion samma karaktär som motsvarande klass i D_6 . För udda representationer i D_{6h} ändras tecknet. I båda fallen har förstås elementen för D_6 de karaktärer som anges ovan.

a) Använd denna information för att skriva ned den fullständiga karaktärstabellen för D_{6h} . Kontrollera att ortogonalitetsrelationerna är uppfyllda.

b) Konstruera sedan symmetriadapterade orbitaler för bensenmolekylen utgående från

* sex s -orbitaler lokaliserade på de sex kolatomerna

* sex p_z -orbitaler lokaliserade på samma atomer (z -axeln är vinkelrät mot molekylens plan).

VII. En- och mångpartikel- funktioner

VII.1 Inledning

Vågfunktioner för flerелеktronssystem skrivs vanligen som produkter av enelektronfunktioner, orbitaler. Ofta förekommer flera öppna skal, det gäller särskilt för exciterade system, och för att kunna göra en symmetribestämning av det totala elektroniska tillståndet behöver vi kunna överföra transformationsegenskaper för de enskilda orbitalerna till hela systemet. Det är vad detta kapitel framför allt skall handla om.

VII.2 Direkta produktgrupper

Om vi har två grupper $H\{b\}$ och $K\{k\}$ så kan vi bilda en ny grupp $G\{g\}$ bestående av produkter i vilka den första faktorn är ett element av H och den andra ett element av K . Så här blir det:

$$g = hk \quad (\text{VII.1})$$

Man bör notera att detta inte är en "gruppmultiplikation" i meningen "komposition" utan endast en kombination av två operationer. Det är nödvändigt att $hk = kb$. Detta gäller om till exempel k verkar på funktioner av en given variabel medan b verkar på funktioner av en annan variabel. Den erhållna gruppen G kallas den direkta produkten av de två andra grupperna och betecknas

$$G = H \times K \quad (\text{VII.2})$$

De två faktorerna kan vara undergrupper till G men också helt olika grupper.

De irreducibla representationerna av den direkta produkten kan erhållas enkelt genom att man bildar de direkta produkterna, eller Kroneckerprodukterna, av de irreducibla representationsmatriserna av "faktorgrupperna". Om $\Gamma^\alpha(b)$ och $\Gamma^\beta(k)$ är IR-matriser för respektive H och K definieras deras Kroneckerprodukter av

$$\left[\Gamma^\alpha(b) \times \Gamma^\beta(k) \right]_{ij, i' j'} = \Gamma^\alpha(b)_{ii'} \cdot \Gamma^\beta(k)_{jj'} \quad (\text{VII.3})$$

Om således Γ^α är av ordningen f^α och Γ^β av ordningen f^β är Kroneckers produktmatris av ordningen $f^\alpha f^\beta$. Dess element betecknas med dubbla indices ij och spåret är:

$$\chi^{\alpha\beta}(hk) = \sum_{i=1}^{f^\alpha} \sum_{j=1}^{f^\beta} [\Gamma^\alpha(h) \times \Gamma^\beta(k)]_{ij,ij} = \left(\sum_{i=1}^{f^\alpha} \Gamma_{ii}^\alpha(h) \right) \left(\sum_{j=1}^{f^\beta} \Gamma_{jj}^\beta(k) \right) = \chi^\alpha(h) \chi^\beta(k) \quad (\text{VII.4})$$

Vi använder (IV.30) för att visa att $\Gamma^{\alpha\beta}$ så som en representation för $H \times K$ är irreducibel om Γ^α är en IR av H och Γ^β en IR av K . Så här kan det skrivas:

$$\frac{1}{n_H n_K} \sum_g \chi^{\alpha\beta}(g) \chi^{\alpha\beta}(g^{-1}) = \frac{1}{n_H n_K} \left(\sum_h \chi^\alpha(h) \chi^\alpha(h^{-1}) \right) \left(\sum_k \chi^\beta(k) \chi^\beta(k^{-1}) \right) = 1 \quad (\text{VII.5})$$

VII.3 Representationer för direkta produkter

För två irreducibla representationer Γ^α och Γ^β av samma grupp G och deras associerade basfunktioner gäller följande (som vi känner sedan tidigare avsnitt):

$$g\psi_i = \sum_{j=1}^{f^\alpha} \psi_j \Gamma_{ji}^\alpha(g); \quad g\phi_k = \sum_{l=1}^{f^\beta} \phi_l \Gamma_{lk}^\beta(g) \quad (\text{VII.6})$$

Kroneckers produktmatriser bildas genom:

$$\Gamma_{jl,ik}^{\alpha\beta}(g) = \Gamma_{ji}^\alpha(g) \cdot \Gamma_{lk}^\beta(g) \quad (\text{VII.7})$$

Dessa bildar också representationer av G med produkter $\psi_i \phi_k$ som basfunktioner. Vi får:

$$g(\psi_i \phi_k) = (g\psi_i)(g\phi_k) = \sum_{j=1}^{f^\alpha} \sum_{l=1}^{f^\beta} \psi_j \phi_l \Gamma_{ji}^\alpha(g) \Gamma_{lk}^\beta(g) = \sum_{j,l} \psi_j \phi_l \Gamma_{jl,ik}^{\alpha\beta}(g) \quad (\text{VII.8})$$

Karaktärerna till denna representation är:

$$\begin{aligned} \chi^{\alpha\beta}(g) &= \text{Tr} \Gamma^{\alpha\beta}(g) = \sum_{i=1}^{f^\alpha} \sum_{k=1}^{f^\beta} \Gamma_{ik,ik}^{\alpha\beta}(g) = \\ &= \left(\sum_{i=1}^{f^\alpha} \Gamma_{ii}^\alpha(g) \right) \left(\sum_{k=1}^{f^\beta} \Gamma_{kk}^\beta(g) \right) = \chi^\alpha(g) \chi^\beta(g) \end{aligned} \quad (\text{VII.9})$$

Detta är en direkt produktrepresentation av G som inte behöver vara irreducibel. För att detta skall gälla måste följande samband vara lika med ett, men det är inte säkert att det är.

$$\frac{1}{n} \sum_g \chi^{\alpha\beta}(g) \chi^{\alpha\beta}(g^{-1}) = \frac{1}{n} \sum_g \chi^\alpha(g) \chi^\alpha(g^{-1}) \chi^\beta(g) \chi^\beta(g^{-1}) \quad (\text{VII.10})$$

Vi kan lätt illustrera dessa begrepp och tankar med en tillämpning i gruppen C_{3v} . Med användning av karaktärs-tabellen (IV.44) och sambandet (VII.9) kan vi göra följande uppställning.

C_{3v}	C_1	C_2	C_3	Irreducibla komponenter
$A_1 \times A_1$	1	1	1	A_1
$A_1 \times A_2$	1	1	-1	A_2
$A_1 \times E$	2	-1	0	E
$A_2 \times A_2$	1	1	1	A_1
$A_2 \times E$	2	-1	0	E
$E \times E$	4	1	0	$A_1 + A_2 + E$

Uppgift: Använd sambandet (IV.30) för att reducera dessa direkta produkter så att ingående irreducibla representationer framgår. (VII.11)

VII.4 Flerpartikelfunktioner

Lösningarna till Schrödingerekvationen för system med fler än en partikel (V.4) kan inte uttryckas som enkla produkter av enpartikelfunktioner på grund av elektron-elektronrepulsionen i Hamiltonoperatoren. Det är ändå möjligt att använda enelektronvågfunktioner (spinnorbitaler) och produkter av dem som basfunktioner för konstruktionen av både exakta (i princip) och approximativa lösningar. Det finns därför goda skäl till att studera symmetriegenskaperna av produkter av symmetriadapterade spinnorbitaler. Det är i detta sammanhang de direkta produkterna är betydelsefulla.

Alla vågfunktioner för flerelektronsystem måste vara antisymmetriska under permutation av de elektroniska koordinaterna. Med detta menas att de måste satisfiera ekvationen

$$P\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = (-1)^P \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \quad (\text{VII.12})$$

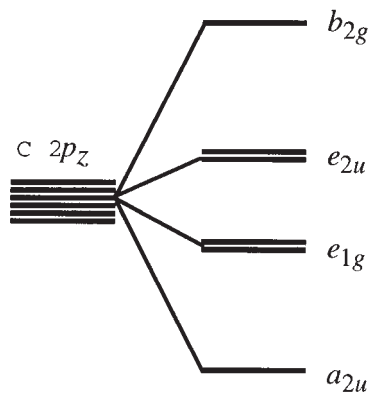
där P är en av de $N!$ permutationerna av de N koordinaterna x_i och p är pariteten för P . Detta kan erhållas genom en antisymmetriseringsoperator \mathcal{A} , som kan skrivas

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \quad (\text{VII.13})$$

Vi känner igen detta väsentligen som en projektionsoperator av typen (IV.41) för antisymmetriska IR av den symmetriska gruppen S_N .

VII.5 Bensenmolekylens π -orbitaler

Som en illustration till detta betraktar vi nu π -elektron-systemet för bensenmolekylen. Som framgått av uppgift VI.2 kan vi bilda sex symmetriadapterade kombinationer av de sex $2p_z$ -orbitalerna. De symmetriadapterade orbitalerna tillhör de irreducibla representationerna a_{2u} , b_{2g} , e_{1g} , e_{2u} , som visas i energiordning i figuren nedan.



Uppgift: Visa att orbitaler med dessa symmetriegenskaper kan bildas.

Orbitalerna kan populeras på många olika sätt som svarar mot olika elektroniska tillstånd. Goda kvantkemiska beräkningar kan behövas för att man skall kunna avgöra den inbördes energiordning som finns mellan dessa tillstånd, och som visas ovan.

Konfigurationen för det neutrala grundtillståndet är:

$$(a_{2u})^2 (e_{1g})^4$$

Det innebär att den totala vågfunktionen, som ger lägre energi än vad alla andra determinanter ger är:

$$D_0 = A \{ a_{2u}(\mathbf{r}_1)\alpha(\zeta_1), a_{2u}(\mathbf{r}_2)\beta(\zeta_2), e_{1g,1}(\mathbf{r}_3)\alpha(\zeta_3), e_{1g,1}(\mathbf{r}_4)\beta(\zeta_4), e_{1g,2}(\mathbf{r}_5)\alpha(\zeta_5), e_{1g,2}(\mathbf{r}_6)\beta(\zeta_6) \} \quad (\text{VII.14})$$

Representationen för den direkta produkten är således

$$a_{2u} \times a_{2u} \times e_{1g} \times e_{1g} \times e_{1g} \times e_{1g} \quad (\text{VII.15})$$

och den ger en reducibel representation med följande karaktärer:

E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
16	1	1	16	0	0	16	1	1	16	0	0

Uppgift: Kontrollera i Physics Handbook att dessa symmetrielement är de korrekta för gruppen D_{6h} .

Denna representation kan skrivas som en summa av IR på följande sätt:

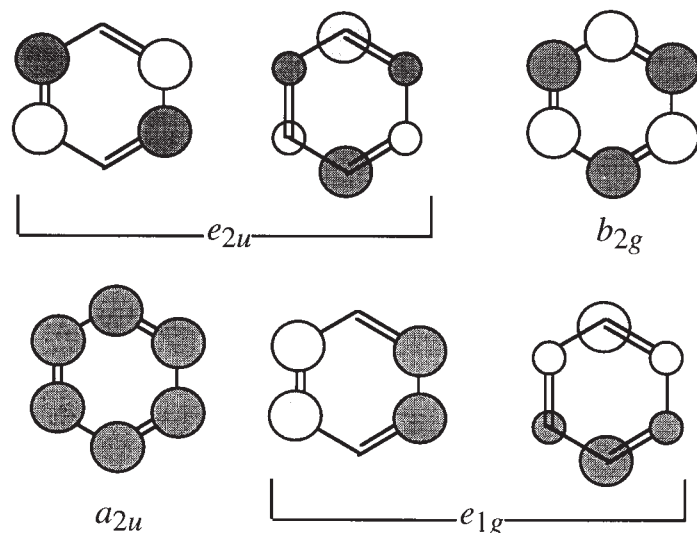
$$\Gamma = 3A_{1g} + 3A_{2g} + 5E_{2g} \quad (\text{VII.17})$$

De flesta av dessa tillstånd svarar emellertid mot produkter av orbitaler och spinnfunktioner som är förbjudna enligt Pauliprincipen. Vilka de är framgår om man låter antisymmetriseringsoperatören (VII.13) verka på de tänkbara produktfunktionerna.

Bäst är därför att söka de determinanter som faktiskt inte försvinner och studera deras transformationsegenskaper genom att projicera ut de önskade symmetriadapterade funktionerna, vilket betyder vissa linjärkombinationer av determinanter. Det som behövs är en tabell som visar hur de olika orbitalerna transformeras under operationerna i gruppen D_{6h} . Orbitalerna kan skrivas (ej ortogonala dock)

$$\begin{aligned} a_{2u} &= 1/6 (p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6) \\ b_{2g} &= 1/6 (p_1 - p_2 + p_3 - p_4 + p_5 - p_6) \\ e_{1g,1} &= 1/6 (2p_1 + p_2 - p_3 - 2p_4 - p_5 + p_6) \\ e_{1g,2} &= 1/6 (p_1 + 2p_2 + p_3 - p_4 - 2p_5 - p_6) \\ e_{2u,1} &= 1/6 (2p_1 - p_2 - p_3 + 2p_4 - p_5 - p_6) \\ e_{2u,2} &= 1/6 (-p_1 + 2p_2 - p_3 - p_4 + 2p_5 - p_6) \end{aligned} \quad (\text{VII.18})$$

Figuren nedan visar dessa orbitaler schematiskt ovanifrån efter ortonormering (de degenererade är något förändrade jämfört med ovanstående uppbyggnad).



För de två första är saken relativt enkel eftersom de tillhör endimensionella IR. Under verkan av ett visst element (symmetrioperation) multipliceras de med motsvarande karakterer. Funktioner som $e_{1g,1}$ och $e_{1g,2}$ transformeras emellertid till linjärkombinationer av varandra, så vad vi behöver här är de explicita representationsmatriserna för de givna funktionerna.

Vi kan emellertid ganska lätt ställa upp en tabell för de symmetriadapterade funktionerna utgående från de explicita uttrycken (VII.18) och en tabell (ganska lång och uppdelad i två) med transformationsegenskaperna för basorbitalerna $2p_i$ ($i = 1, \dots, 6$).

E	$C_6(1)$	$C_6(2)$	$C_3(1)$	$C_3(2)$	C_2	$C_2'(1)$	$C_2'(1)$	$C_2'(1)$	$C_2''(1)$	$C_2''(1)$	$C_2''(1)$
a	a	a	a	a	a	$-a$	$-a$	$-a$	$-a$	$-a$	$-a$
b	$-b$	$-b$	b	b	$-b$	$-b$	$-b$	$-b$	b	b	b

i	$S_3(1)$	$S_3(2)$	$S_6(1)$	$S_6(2)$	σ_h	$\sigma_d(1)$	$\sigma_d(1)$	$\sigma_d(1)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$-a$	$-a$	$-a$	$-a$	$-a$	$-a$	a	a	a	a	a	a
b	$-b$	$-b$	b	b	$-b$	$-b$	$-b$	$-b$	b	b	b

(VII.19a)

För matriserna som representerar gruppelmenten i den IR som spänns upp av $e_{1g} = (e_{1g,1}, e_{1g,2})$ använder vi beteckningen

$$\mathbf{R} e_{1g} = e_{1g} \mathbf{D}(\mathbf{R}) \quad (\text{VII.19b})$$

De explicita matriserna blir många förstås, men här är de:

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; D\{C_6(1)\} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}; D\{C_6(2)\} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix};$$

$$D(C_3(1)) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; D\{C_3(2)\} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}; D\{C_2\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix};$$

$$D(C_2'(1)) = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; D(C_2'(2)) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}; D(C_2'(3)) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix};$$

$$D(C_2''(1)) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}; D(C_2''(2)) = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}; D(C_2''(3)) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix};$$

$$D(i) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix};$$

$$D(S_3(1)) = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}; D\{S_3(2)\} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix};$$

$$D(S_6(1)) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}; D\{S_6(2)\} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix};$$

$$D(\sigma_h) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix};$$

$$D(\sigma_d(1)) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}; D\{\sigma_d(2)\} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}; D\{\sigma_d(3)\} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{bmatrix};$$

$$D(\sigma_v(1)) = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}; D\{\sigma_v(2)\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}; D\{\sigma_v(3)\} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix};$$

Att verka på en determinant som (VII.14) med gruppel-
menten g innebär att vi verkar med den direkta produk-
ten

$$g(1) \times g(2) \times g(3) \times g(4) \times g(5) \times g(6) \quad (\text{VII.20})$$

En sådan produkt kommuterar med alla permutationer
 P av de elektroniska koordinaterna och därigenom även
med antisymmetriseringsoperatören (VII.13). Man kan då
verka på determinanten som på spinnorbitaler. I stället
för att skriva ut (VII.20) skriver vi en faktor men menar
då direkta produkten av när vi verkar på en flerelektron-
funktion. Vi får således med hjälp av (VII.19).

$$C_{6(1)} D_0 = A \{ a_{2u}(1)\alpha_1, a_{2u}(2)\beta_2, e_{1g,2}(3)\alpha_3, e_{1g,2}(4)\beta_4, [-e_{1g,1}(5)+e_{1g,2}(5)]\alpha_5, \\ [-e_{1g,1}(6)+e_{1g,2}(6)]\beta_6 \} \quad (\text{VII.21})$$

En determinant med en kolumn som är en linjärkom-
bination av två kolumner kan som bekant skrivas som
motsvarande linjärkombination av determinanter. Efter-
som dessutom en determinant med två identiska kolum-
ner försvinner får vi kvar:

$$C_{6(1)} D_0 = A \{ a_{2u}(1)\alpha_1, a_{2u}(2)\beta_2, e_{1g,2}(3)\alpha_3, e_{1g,2}(4)\beta_4, e_{1g,1}(5)\alpha_5, e_{1g,1}(6)\beta_6 \} = D_0 \quad (\text{VII.22})$$

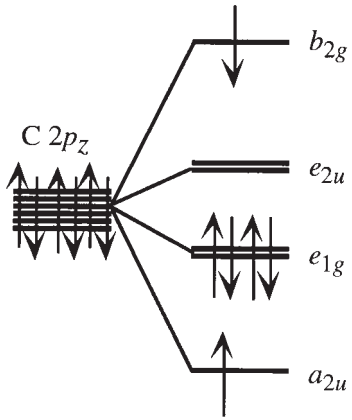
Uppgift: Visa att D_0 erhålls för alla 24 element i D_{6b} .

Det generella resultatet medför att determinanten D_0
transformeras som den irreducibla representationen A_{1g}
hos gruppen D_{6b} (strängt taget av den direkta produkten
av sex grupper D_{6b}).

En determinant som

$$D_1 = A \{ a_{2u}(1)\alpha_1, b_{2g}(2)\beta_2, e_{1g,1}(3)\alpha_3, e_{1g,1}(4)\beta_4, e_{1g,2}(5)\alpha_5, e_{1g,2}(6)\beta_6 \} \quad (\text{VII.23})$$

svarar mot elektronkonfigurationen nedan.



Den transformeras under D_{6b} som följer:

E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1

(VII.24)

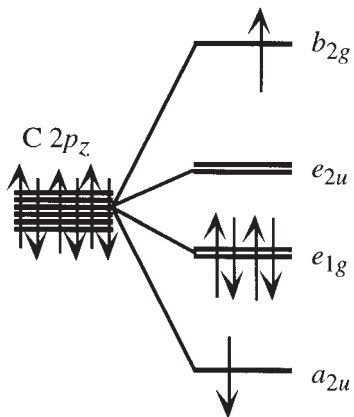
Den följer tydligen B_{1g} , vilket uppenbarligen också följande determinant gör:

$$D_2 = A \{ b_{2g}(1)\alpha_1, a_{2u}(2)\beta_2, e_{1g,1}(3)\alpha_3, e_{1g,1}(4)\beta_4, e_{1g,2}(5)\alpha_5, e_{1g,2}(6)\beta_6 \}$$

(VII.25)

Uppgift: Ange M_S -kvanttalet för detta tillstånd.

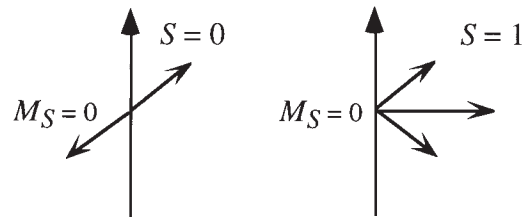
Elektronkonfigurationen för detta tillstånd är schematiskt:



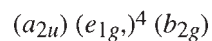
Sett ur perspektivet av den rumsliga symmetrin är båda determinanterna, D_1 och D_2 , symmetriadapterade. Ingen av dem är dock egenfunktion till den totala spinnoperatoren. Rena singlett- och tripplettfunktioner erhålls emellertid genom linjärkombinationer av dem som följer:

$${}^1B_{1u} = \frac{1}{\sqrt{2}}[D_1 + D_2]; \quad \text{och} \quad {}^3B_{1u} = \frac{1}{\sqrt{2}}[D_1 - D_2];$$

Vi känner igen detta från det första exemplet i kursen Atom- och molekylfysik på spinnets betydelse, som gällde exciterade tillstånd i helium, och påbyggnadskursen i atomfysik. Spinnkvanttalen S är således olika men M_S -kvanttalet för de konfigurationer vi visat är samma och lika med noll. Vi kan enkelt illustrera skillnaden i en figur som följer.



För fullständighetens skull kan vi också här införa den förenkling som ofta används vid bestämning av symmetrin hos totala elektroniska tillstånd (alla elektroner tas med). Enligt de metoder vi infört i kapitel 4 gäller att för fyllda skal transformeras vågfunktionen enligt den totalsymmetriska irreducibla representationen, i fallet med bensen a_{1g} (se Physics Handbook T-5.7). Vi behöver således endast betrakta ofyllda skal. Konfigurationen för de exciterade tillstånden för bensen i ovanstående exempel är:



För att få veta symmetrin hos det elektroniska tillståndet räcker det med att bestämma direkta produkten av a_{2u} och b_{2g} . Vi skriver den med hjälp av karaktärstabellen i Physics Handbook:

$$a_{2u} \times b_{2g} = b_{1u}$$

Uppgift: Bestäm med hjälp av karaktärstabellen för D_{6h} i Physics Handbook symmetrin för ett exciterat elektroniskt tillstånd hos en bensenmolekyl som har elektronkonfigurationen: $(a_{2u}) (e_{1g})^3 (b_{2g})^2$

VII.6 Övningsuppgifter

1.

a) Skriv ned representationsmatriserna för den direkta produktrepresentationen som erhålls genom multiplikation av de tvådimensionella representationerna i C_{3v} i kapitel IV med sig själva. Använd sambandet (VII.7).

b) Bestäm karaktärerna av denna direkta produktrepresentation och reducera den.

2.

a) Skriv ned antisymmetriseringsoperatören (VII.13) explicit för fallen med $N = 2$ och $N = 3$.

b) Använd resultatet för att skriva ned några två- och treelektronfunktioner explicit. Kontrollera att de satisfierar (VII.12).

3. Verifiera (VII.16) och (VII.17).

4. Verifiera (VII.19). Kontrollera de allmänna ortogonalitetsrelationerna. Kontrollera att dessa matriser för e_{1g} -rummet bildar en representation och att den är irreducibel.

5.

a) Verifiera (VII.22).

b) Beräkna iD_0 , C_2D_0 och $\sigma_{\mu}D_0$.

6. Verifiera (VII.24).

7. Verifiera (VII.26).

8.

a) Hur många determinanter erhålls om en av orbitalerna i D_0 ersätts med en b_{2g} -orbital?

b) Hur transformeras de?

VIII. Rymdgrupper

VIII.1 Definition

En liten molekyl som är invariant med avseende på givna rotationer och reflektioner karakteriseras genom en punktgrupp. En kristall är invariant med avseende på rotationer, reflektioner och translation, vilka bildar en **rymdgrupp**. Ett typiskt symmetrielement för en rymdgrupp skrivs vanligen $\{\mathbf{R} | \mathbf{m}\}$ där \mathbf{R} är punktgruppdelen och \mathbf{m} translationsdelen. När en operator av detta slag verkar på en tredimensionell vektor \mathbf{r} får vi följande resultat:

$$\{\mathbf{R} | \mathbf{m}\} \mathbf{r} = \mathbf{R}\mathbf{r} + \mathbf{m} \quad (\text{VIII.1})$$

För att utföra punktgruppsoperationen explicit behöver vi matrisen \mathbf{R} , som representerar operationen \mathbf{R} i den bas som används för att beskriva \mathbf{r} . Vi skriver sambandet:

$$\mathbf{r} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \mathbf{e}\mathbf{x} \quad (\text{VIII.2})$$

$$\mathbf{R}\mathbf{e} = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} = \mathbf{e}\mathbf{R} \quad (\text{VIII.3})$$

Härav kan vi enkelt skriva sambandet:

$$\mathbf{R}\mathbf{r} = \mathbf{R}\mathbf{e}\mathbf{x} = \mathbf{e}\mathbf{R}\mathbf{x} = \mathbf{e}\mathbf{x}' = \mathbf{r}' \quad (\text{VIII.4})$$

Punktgruppsoperationerna \mathbf{R} karakteriseras av den egenskapen att de inte förändrar längden på vektorn \mathbf{r} . Motsvarande egenskap hos matrisen \mathbf{R} är att den är ortogonal. Vi får

$$r'^2 = r^2 \quad (\text{VIII.5a})$$

$$r'^2 = (\mathbf{e}\mathbf{x}')^+ \mathbf{e}\mathbf{x}' = \mathbf{x}'^+ \mathbf{e}^+ \mathbf{e}\mathbf{x}' = \mathbf{x}'^+ \mathbf{x}' \quad (\text{VIII.5b})$$

$$(r')^2 = (\mathbf{x}')^+ \mathbf{x}' = (\mathbf{R}\mathbf{x})^+ \mathbf{R}\mathbf{x} = \mathbf{x}^+ \mathbf{R}^+ \mathbf{R}\mathbf{x} \quad (\text{VIII.5c})$$

$$\mathbf{R}^+ \mathbf{R} = \mathbf{1} \quad (\text{VIII.5d})$$

När \mathbf{R} är reell skrivs detta vanligen

$$\tilde{\mathbf{R}}\mathbf{R} = \mathbf{1} \quad (\text{VIII.6})$$

Explicita punktgruppmatriser för alla operatörer kan återfinnas i bland annat Cornwells bok.

I ett rektangulärt koordinatsystem har vi till exempel följande matriser

$$\mathbf{R}(C_{4x}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{R}(C_{3\alpha}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad (\text{VIII.7})$$

för rotation omkring x -axeln en vinkel 90 grader respektive en rotation med vinkeln 120 grader omkring ett föremål som ligger diagonalt i en kub.

Multiplikation av elementen för två rymdgrupper betyder som vanligt att vi utför först den ena operationen och därefter den andra som följer:

$$\{\mathbf{R}|\mathbf{m}\} \{\mathbf{S}|\mathbf{n}\} \mathbf{r} = \{\mathbf{R}|\mathbf{m}\} \mathbf{s} = \mathbf{R} \mathbf{s} + \mathbf{m} = \mathbf{R}(\mathbf{S} \mathbf{r} + \mathbf{n}) + \mathbf{m} = \mathbf{R}\mathbf{S}\mathbf{r} + \mathbf{R}\mathbf{n} + \mathbf{m} \quad (\text{VIII.8})$$

Detta ger för operatorerna sambandet

$$\{\mathbf{R}|\mathbf{m}\} \{\mathbf{S}|\mathbf{n}\} = \{\mathbf{R}\mathbf{S}|\mathbf{R}\mathbf{n} + \mathbf{m}\} \quad (\text{VIII.9})$$

Inversen för en operation i en rymdgrupp är därför

$$\{\mathbf{R}|\mathbf{m}\}^{-1} \{\mathbf{S}|\mathbf{n}\} = \{\mathbf{R}^{-1} | -\mathbf{R}^{-1} \mathbf{m}\} \quad (\text{VIII.10})$$

Identitets-elementet för rymdgruppen är $\{1|0\}$

I fasta tillståndets teori påtvingar man vanligen randvillkor på orbitalerna som ingår i beräkningarna. Detta innebär att man arbetar med ändliga men mycket stora rymdgrupper. De betecknas

$$\mathbf{G}: \{\mathbf{R}|\mathbf{m}\} \quad (\text{VIII.11})$$

Punktgruppsdelen av \mathbf{G} skrivs analogt

$$\mathbf{G}_0: \{\mathbf{R}|\mathbf{0}\} \quad (\text{VIII.12})$$

VIII.2 Kristallografiska punktgrupper

Punktgruppdelen (VIII.12) är en av 32 kristallografiska punktgrupper existerande i tre dimensioner. Translationsdelen är:

$$T: \{1 | \mathbf{m}\} \quad (\text{VIII.13})$$

Den måste associeras med ett **Bravaisgitter**. Vi kan här lämpligen försöka erinra oss vad ett Bravaisgitter är egentligen. Svaret är att det är ett rymdgitter med en oändlig tredimensionell punktrad i rummet, som är sådan att varje punkt har samma omgivning. Endast fjorton bestämda radmönster, eller gitter som de brukar kallas, är möjliga av detta slag och de kan hänföras till något av de sju kristallsystemen. Ett **primitivt gitter** symboliseras P . Det har en gitterpunkt i varje hörn av den tillämpliga enhetscellen. Ett bulk-centrerat gitter betecknas I och består av ett P med en punkt i centrum av varje enhetscell. Ytcentrerade (face-centred) gitter är ytterligare en sort. De betecknas F har en punkt i centrum av varje ytstruktur förutom en i varje hörn.

Gitter = ett regelbundet system av punkter i planet eller rummet.

Translationsgruppen $\{1 | \mathbf{m}\}$ är en normal undergrupp till rymdgruppen, vilket kan visas på följande sätt.

$$\{R | \mathbf{m}\} \{1 | \mathbf{n}\} \{R | \mathbf{m}\}^{-1} = \{R | R\mathbf{n} + \mathbf{m}\} \{R^{-1} | -R^{-1}\mathbf{m}\} = \{1 | R\mathbf{n}\}$$

$$(\text{VIII.14})$$

vilket är en gittertranslation.

Rymdgruppen kan därför skrivas som en summa av biuppsättningar (kapitel III):

$$G = \{R_1 | \mathbf{0}\}T + \{R_2 | \mathbf{0}\}T + \dots + \{R_h | \mathbf{0}\}T$$

$$(\text{VIII.15})$$

Det kan noteras att T innehåller enbart de primitiva translationer som kan associeras med gittret. Translationsdelen av ett allmänt gruppelament, $\{R | \mathbf{v}\}$, är inte nödvändigtvis en primitiv translation. Här skall vi emellertid enbart behandla **symmorfa** rymdgrupper, där \mathbf{v} alltid är en primitiv gittervektor. I tre dimensioner finns det 73 symmorfa och 157 icke-symmorfa rymdgrupper.

Att konstruera symmetriadapterade funktioner som transformeras i enlighet med de irreducibla representationerna i rymdgruppen är mycket svårare än för en punktgrupp. Tack vare den relativt enkla strukturen hos åtminstone de symmorfa rymdgrupperna är det emellertid en ganska rättfram historia för just dessa.

VIII.3 Gitterstruktur

Translationsgruppen (VIII.13) är Abelsk (kommutativ) och alla dess IR är därför endimensionella. De irreducibla representationerna namnges genom vågvektorerna \mathbf{k} i den första Brillouin-zonen (BZ). Elementen $\{\mathbf{1} | \mathbf{m}\}$ av \mathbf{T} bestäms av tre heltal μ_i som bildar koefficienter för basvektorerna \mathbf{a}_i så att

$$\mathbf{m} = \mathbf{a}_1 \mu_1 + \mathbf{a}_2 \mu_2 + \mathbf{a}_3 \mu_3 \quad (\text{VIII.16})$$

Detta samband karakteriserar de primitiva gittervektorerna \mathbf{m} . Born-Karman's periodiska randvillkor begränsar värdena till N_i möjliga värden, och man väljer vanligen domänen

$$-\frac{N_i}{2} \leq \mu_i < \frac{N_i}{2} \quad \text{där } i = 1, 2, 3. \quad (\text{VIII.17})$$

Vi kommer alltid att sätta $N_1 = N_2 = N_3 = \mathbf{G}$. För det totala antalet vektorer \mathbf{m} i denna Born-Karman-region (BK) använder vi beteckningen $N = N_1 N_2 N_3 = \mathbf{G}^3$. Detta är ordningen för translationsgruppen.

VIII.4 Reciproka gitter

Det naturliga gittret spänns upp av basvektorerna $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. En enhetscell i detta gitter har volymen V_{0a} (vi antar att våra vektorer har betecknats så att V_{0a} blir positiv):

$$V_{0a} = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (\text{VIII.18})$$

Utifrån detta samband introducerar vi det reciproka gittret som uppspanns av basvektorerna

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_{0a}}; \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_{0a}}; \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_{0a}} \quad (\text{VIII.19})$$

De två basvektoruppsättningarna bildar nu en biortonormerad uppsättning för vilken gäller att:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij} \quad (\text{VIII.20})$$

En allmän vektor i det reciproka gittret kan nu skrivas på formen

$$\mathbf{K} = 2\pi(\mathbf{b}_1 v_1 + \mathbf{b}_2 v_2 + \mathbf{b}_3 v_3) \quad \text{där } v_i \text{ är heltal.} \quad (\text{VIII.21})$$

Skalärprodukten av en sådan vektor och en gittervektor (VIII.16) är ett heltal multiplicerat med 2π :

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{m} = 2\pi(\mu_1 v_1 + \mu_2 v_2 + \mu_3 v_3) \quad (\text{VIII.22})$$

En allmän vektor i reciproka rummet är en linjärkombination av basvektorerna \mathbf{b}_i med godtyckliga koefficienter. Den kvasi-kontinuerliga uppsättningen av följande $N = G^3$ ligger i BZ.

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{G}(\mathbf{b}_1 \kappa_1 + \mathbf{b}_2 \kappa_2 + \mathbf{b}_3 \kappa_3) \quad \text{där } \kappa_i \text{ är heltal.} \quad (\text{VIII.23})$$

Dessa vektorer namnger de irreducibla representationerna $\Gamma^{\mathbf{k}}$ av \mathbf{T} med karaktärerna

$$\chi^{(\mathbf{k})}(\mathbf{m}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}} \quad (\text{VIII.24})$$

Vektorn \mathbf{k} ger således namn åt rader och gittervektorn \mathbf{m} kolumner av karaktärstabellen. Eftersom de irreducibla representationerna är endimensionella kan vi också uttrycka sambandet som en egenvärdesrelation:

$$\{1 | \mathbf{m}\} \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k}; \{1 | \mathbf{m}\}^{-1} \mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r} - \mathbf{m}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}} \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \quad (\text{VIII.25})$$

VIII.5 Blochfunktioner

Uppenbarligen är funktionen $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ en egenfunktion till $\{1 | \mathbf{m}\}$ med egenvärdet $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m})$. Man kan också konstatera att $\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r})$ transformeras enligt den irreducibla representationen av translationsgruppen \mathbf{T} . Dessa båda slutsatser är faktiskt synonyma och funktioner med detta beteende kallas **Blochfunktioner**. Dessa funktioner är lösningar till Schrödingerekvationen med en periodisk potential gällande exempelvis för en elektron i ett kristallgitter. Funktionerna erhålls på formen $\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, där \mathbf{r} är lägevektorn med komponenter x, y, z . Funktionen $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ är periodisk i x, y, z med en periodicitet,

som är lika med den för potentialen. Det är samma som gitterperioden. Vidare gäller som vanligt att \mathbf{k} betecknar vågvektorn, som kan definieras även i termer av det reciproka gittret hos kristallen.

Under en godtycklig rymdgruppoperation transformeras en Blochfunktion enligt:

$$\{\mathbf{R}|\mathbf{m}\}\psi(\mathbf{k};\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{k};\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{R}^{-1}\mathbf{m}) \quad (\text{VIII.26})$$

Man kan också visa att denna funktion är en Blochfunktion som karakteriseras av vågvektorn $\mathbf{R}\mathbf{k}$.

Blochfunktioner kan konstrueras med hjälp av projektionsoperatorer (se (IV.33 och 41)) på följande sätt:

$$O_k = \frac{1}{N} \sum_m^{BK} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}} \{1|\mathbf{m}\} \quad (\text{VIII.27})$$

Många olika typer av Blochfunktioner används i fasta tillståndsteorin. Två extremfall är plana vågor (PW)

$$\eta(\mathbf{k};\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{NV_{0a}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}} \quad (\text{VIII.28})$$

och LCAO-utvecklingar.

$$\phi(\mathbf{k};\mathbf{r}) = N_c \sum_m^{BK} \phi(\mathbf{m},\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}} \quad (\text{VIII.29})$$

där det gäller att

$$\phi(\mathbf{m},\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}-\mathbf{m}) \quad (\text{VIII.30})$$

är en atomorbital (AO) eller en "muffinsformorbital" (muffin tin) (MTO) eller någon annan lokaliserad funktion som är centrerad vid \mathbf{m} . N_c är en normeringskonstant som beror på överlappsegenskaperna hos alla dessa lokaliserade funktioner.

För en planvåg ger (VIII.26)

$$\{\mathbf{R}|\mathbf{m}\}\eta(\mathbf{k};\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{NV_{0a}}} e^{i(\mathbf{R}\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{m})} \quad (\text{VIII.31})$$

Vi kan notera att detta är en Blochfunktion med vågvektorn $\mathbf{R}\mathbf{k}$. Eftersom $\{\mathbf{R}|\mathbf{m}\}$ är ett element hos den symmorfa rymdgruppen är $\mathbf{R}^{-1}\mathbf{m}$ en gittervektor. För specialfallet med $\mathbf{R} = 1$ reduceras (VIII.31) till

$$\{1|m\}\eta(\mathbf{k};\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}}\eta(\mathbf{k};\mathbf{r}) \quad (\text{VIII.32})$$

vilket är lika med (VIII.25).

För en Blochfunktion av LCAO-slag betyder sambandet (VIII.26) att

$$\{\mathbf{R}|m\}\phi(\mathbf{k};\mathbf{r}) = N_c \sum_n^{BK} \{\mathbf{R}|m\}\{1|n\}\phi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} = N_c \sum_{n'}^{BK} \{1|n'\}\phi(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r})e^{i(\mathbf{R}\mathbf{k})\cdot(\mathbf{n}'-\mathbf{m})} \quad (\text{VIII.33})$$

Detta är således en Blochfunktion med vågvektorn $\mathbf{R}\mathbf{k}$. Det är emellertid viktigt att notera att även den elementära atomorbitalen ϕ påverkas av punktgruppdelen av rymdgrupp-elementet. Om det gäller att

$$\mathbf{R}\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{K} \quad (\text{VIII.34})$$

reduceras den transformerade LCAO-funktionen (VIII.33) till

$$\{\mathbf{R}|m\}\phi(\mathbf{k};\mathbf{r}) = N_c \sum_{n'}^{BK} \{1|n'\}\phi(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{n}'-\mathbf{m})} \quad (\text{VIII.35})$$

VIII.6 Vågvektorns grupp

De element \mathbf{R} av $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$ som satisfierar (VIII.34) bildar gruppen för vågvektorn \mathbf{k} . Detta är en undergrupp – trivial eller icke-trivial – till \mathbf{G}_0 . Om det skulle vara så att $\mathbf{G}_0(\mathbf{k}) = \mathbf{G}_0$, vilket gäller exempelvis för fallet med $\mathbf{k} = 0$, eller om $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$ är en icke-trivial undergrupp till \mathbf{G}_0 kallas \mathbf{k} (eller kanske hellre dess slutpunkt) en **särskild punkt** i BZ. Om $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$ innehåller enbart identitets-elementet sägs \mathbf{k} vara en **allmän punkt** i BZ.

Gruppen för vågvektorn \mathbf{k} kallas ibland lilla co-gruppen till \mathbf{k} . Lilla gruppen till \mathbf{k} är å andra sidan en undergrupp till rymdgruppen, och den kan skrivas (jfr VIII.15)

$$\mathbf{G}(\mathbf{k}) = \{\mathbf{S}_1|0\} \mathbf{T} + \{\mathbf{S}_2|0\} \mathbf{T} + \dots + \{\mathbf{S}_b|0\} \mathbf{T} \quad (\text{VIII.36})$$

$\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{S}_b$, är elementen av $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$.

Punktgruppen \mathbf{G}_0 kan skrivas som en summa av vänster (eller höger) biuppsättningar av dess undergrupp $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$:

$$\mathbf{G}_0 = \mathbf{R}_1 \mathbf{G}_0(\mathbf{k}) + \mathbf{R}_2 \mathbf{G}_0(\mathbf{k}) + \dots + \mathbf{R}_q \mathbf{G}_0(\mathbf{k}) \quad (\text{VIII.37})$$

där q är ordningen hos \mathbf{G}_0 . \mathbf{R}_1 är identitetselementet och för de övriga representanterna i co-uppsättningen i (VIII.37) har vi

$$\mathbf{R}_i \mathbf{k} \neq \mathbf{k} + \mathbf{K} \quad \text{där } i = 2, 3, \dots, q. \quad (\text{VIII.38})$$

De q operationerna \mathbf{R}_i genererar en uppsättning av vektorer $\mathbf{R}_i \mathbf{k}$, vilka tillsammans bildar stjärnan av \mathbf{k} . Dessa operationer kan också tjäna som representanter för co-uppsättningar i en upplösning av den fulla rymd-gruppen i termer av co-uppsättningarna med avseende på den lilla gruppen (VIII.36) av \mathbf{k} :

$$\mathbf{G} = \{\mathbf{R}_1 | 0\} \mathbf{G}(\mathbf{k}) + \{\mathbf{R}_2 | 0\} \mathbf{G}(\mathbf{k}) + \dots + \{\mathbf{R}_q | 0\} \mathbf{G}(\mathbf{k}) \quad (\text{VIII.39})$$

Vi har nu ingredienserna som behövs för att konstruera funktioner som transformeras enligt någon IR av \mathbf{G} . Allt som behövs är en Blochfunktion som transformeras enligt en IR av \mathbf{G} . För detta behövs en projektionsoperator av typen (IV.33), dvs

$$P_{ss}^\alpha = \frac{f^\alpha}{g_0(\mathbf{k})} \sum_{\mathbf{R}} \Gamma_{ss}^\alpha(\mathbf{R}) \mathbf{R}^{-1} \quad (\text{VIII.40})$$

Här är f^α dimensionen hos den irreducibla representationen Γ^α , och $g_0(\mathbf{k})$ är ordningen hos $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$. En viktig punkt är att denna operator kommuterar med projektionsoperatoren (VIII.27) som skapar Blochfunktionen:

$$\begin{aligned} P_{ss}^\alpha O_{\mathbf{k}} &= \frac{f^\alpha}{Ng_0(\mathbf{k})} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{m}}^{\mathbf{G}_0(\mathbf{k})} \Gamma_{ss}^\alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}} \{\mathbf{R}^{-1} | 0\} \{1 | \mathbf{m}\} = \\ &= \frac{f^\alpha}{Ng_0(\mathbf{k})} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{m}}^{\mathbf{G}_0(\mathbf{k})} \Gamma_{ss}^\alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}} \{1 | \mathbf{R}^{-1} \mathbf{m}\} \{\mathbf{R}^{-1} | 0\} \end{aligned} \quad (\text{VIII.41a})$$

Om $\mathbf{n} = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{m}$ används som summationsindex i stället för \mathbf{m} blir den exponentiella faktorn

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{m}} = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}^{-1}\mathbf{n})} = e^{i(\mathbf{R}\mathbf{k})\cdot\mathbf{n}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} \quad (\text{VIII.41b})$$

om \mathbf{R} tillhör vågvektorns \mathbf{k} grupp. Därför kan vi skriva

$$P_{ss}^\alpha O_{\mathbf{k}} = O_{\mathbf{k}} P_{ss}^\alpha \quad (\text{VIII.41c})$$

där P_{ss}^α är en projektionsoperator för $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$. Man kan visa att funktionerna (jfr VIII.37, 38, 39)

$$\psi_{ss,i}^\alpha(\mathbf{k};\mathbf{r}) = \{R_i | 0\} P_{ss}^\alpha \psi(\mathbf{k};\mathbf{r}) \quad (\text{VIII.42})$$

transformeras enligt någon IR av den totala rymdgruppen. Dimensionen på denna IR är uppenbarligen $f^\alpha q$. Alla IR i \mathbf{G} kan konstrueras på detta sätt.

VIII.7 Konstruktion av symmetri- adapterade funktioner

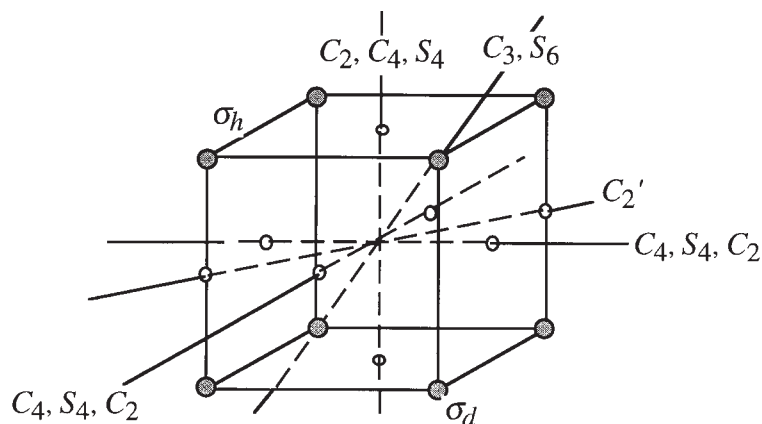
Ovanstående relationer av skilda slag ger oss en möjlighet att konstruera symmetriadapterade funktioner för system som kan beskrivas inom någon rymdgrupp. Det var ju vad vi faktiskt var ute efter, men det blev många och långa uttryck och svårt att hitta rätt i denna djungel. Vi sammanfattar därför metoden, som framkommer av detta, i följande uppställning.

1. Välj lämpliga utgångsfunktioner.
2. Välj en vågvektor \mathbf{k} .
3. Konstruera en Blochfunktion med hjälp av $O_{\mathbf{k}}$ (VIII.27).
4. Bestäm gruppen $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$ för detta \mathbf{k} .
5. Bestäm stjärnan, (VIII.38), för detta \mathbf{k} .
6. Välj en IR, Γ^α , hos $\mathbf{G}_0(\mathbf{k})$ och konstruera P_{ss}^α , (VIII.40).
7. Använd till slut (VIII.42).

Vi erinrar oss här att den ”fullständiga” projektionsoperatoren i punkt 6 kan ersättas med motsvarande projektionsoperator för karaktärerna. Dessa operatörer behöver endast karaktärstabellerna för punktgrupper, vilka är tillgängliga i vanliga böcker i grupp teori och i handböcker (Physics Handbook är ett bra exempel).

VIII.8 bcc-gitter

Vi illustrerar ovanstående allmänna resonemang med några tillämpningsexempel och börjar med en kristall som kan beskrivas med ett bcc-gitter (bcc = body centred cubic). Det kan i praktiken vara exempelvis en alkalimetall eller vanligt järn. Rymdgruppen \mathbf{G} för denna sortens gitter är O_b^9 . Gruppen är symmorf och dess punktgrupp är den kubiska gruppen O_b med 48 symmetrielement. Under denna grupp är en kub invariant med avseende på alla symmetrioperationer. Dess element skisseras i figuren här nedan.



För alla grupper som innehåller inversion kan karaktästabellen erhållas från motsvarande tabell för gruppen som saknar inversion. I vårt fall är det gruppen O som har följande karaktärstabell.

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

För att konstruera tabellen för den fullständiga karaktästabellen för O_b noterar vi först följande korrespondens mellan klasser:

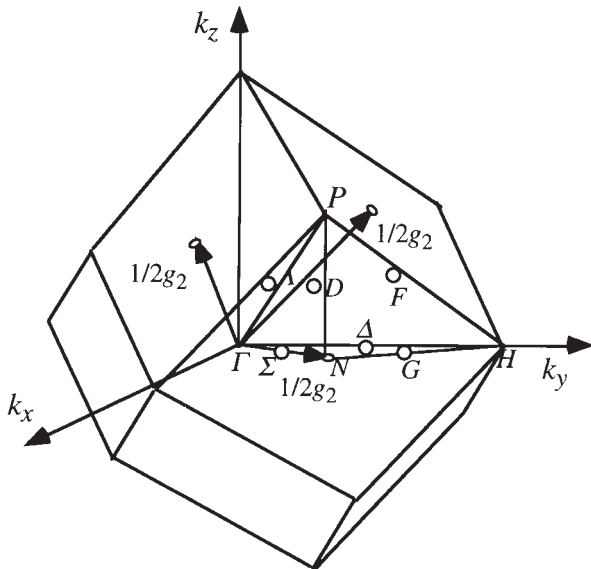
E	i
$8C_3$	$8S_6$
$3C_2$	$3\sigma_h$
$6C_4$	$6S_4$
$6C_2'$	$6\sigma_d$

Varje IR Γ i gruppen O ger upphov till två sådana i O_b . En av dessa är jämn under inversion, Γ_g , medan den andra är udda, Γ_u . Båda dessa representationer har samma karaktärer som i O för de fem första klasserna i O_b . De jämna har också samma karaktärer för motsvarande klasser, medan de udda representationerna har negativa värden för motsvarande klasser. Här kommer några exempel på resultat man erhåller.

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0

Uppgift: Konstruera hela karaktärstabellen för O_b -gruppen och kontrollera att resultatet satisfierar ortogonalitetsambanden. Tabellen finns också i Physics Handbook T-5.7.

Den första Brillouinzonen av bcc-gittret ser ut som följer. Speciella punkter är markerade för att underlätta förståelsen. En liknande figur finns i Physics Handbook T-7.2.



Punkterna som visas i figuren har följande egenskaper, som anges i tabellen tillsammans med vågvektorn och antal element i stjärnan för varje sådan speciell punkt \mathbf{k} ($0 < \kappa < 1$).

Punkt	Koordinat	$G_0(\mathbf{k})$	$g_0(\mathbf{k})$	$q(\mathbf{k})$
Γ	(0,0,0)	O_h	48	1
H	(0,0,2) π/a	O_h	48	1
N	(0,1,1) π/a	D_{2h}	8	6
P	(1,1,1) π/a	T_d	24	2
Δ	(0,0,2 κ) π/a	C_{4v}	8	6
Λ	(κ, κ, κ) π/a	C_{3v}	6	8
Σ	(0, κ, κ) π/a	C_{2v}	4	12
D	($\kappa, 1, 1$) π/a	C_{2v}	4	12
F	(1- $\kappa, 1-\kappa, 1+\kappa$) π/a	C_{3v}	6	8
G	(0, 1- $\kappa, 1+\kappa$) π/a	C_{2v}	4	12

Vi konstruerar nu symmetriadapterade Blochfunktioner av LCAO-typ för några punkter i BZ. Det betyder att de primära Blochfunktionerna har utseendet (ej normerade):

$$\psi_{lm}(k; r) = O_k \phi_{lm}(r) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}}^{\text{BK}} \phi_{lm}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \quad (\text{VIII.43})$$

där $l = 0, 1, 2, \dots$ och $-1 \leq m \leq 1$. Vidare gäller att $\phi_{lm}(\mathbf{r}) = \phi_{lm}(0, \mathbf{r}) = R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$. De $(2l+1)$ funktionerna (VIII.43) bildar allmänt för fixt värde på l en reducibel representation för gruppen av vågvektorn \mathbf{k} . Genom (VIII.41) kan vi först konstruera symmetriadapterade orbitaler för $G_0(\mathbf{k})$ från funktionerna ϕ_{lm} .

Punkten Γ

Vi börjar med punkten $\Gamma(\mathbf{k}=0)$. $G_0(\mathbf{0})$ är den fullständiga gruppen O_h . Karaktärerna för de $(2l+1)$ funktionerna $\phi_{lm}(\mathbf{r})$ är för de två första raderna av l följande:

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\gamma_0 (l=0)$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\gamma_1 (l=1)$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\gamma_2 (l=2)$	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1

(VIII.44)

Dessa representationer reduceras till

γ_0	A_{1g}
γ_1	T_{1u}
γ_2	$E_g + T_{2g}$

(VIII.45)

Vad detta betyder är att med en s -funktion på varje atom i ett bcc-gitter kan vi endast få funktioner av A_{1g} -symmetri, med p -funktioner enbart T_{1u} -symmetri osv för $\mathbf{k} = 0$.

Här gäller nu att $q = 1$ och vi får då allmänt att de möjliga irreducibla representationerna kan ha dimensionen 1, 2 eller 3 för $\mathbf{k} = 0$ i rymdgruppen $G = O_b^9$. Dessa IR betecknas på följande sätt med användning av den beteckningskonvention som infördes av Bouckaert, Smoluchowski och Wigner (BSW):

BSW-beteckning	Molekylbeteckning
Γ_1	A_{1g}
Γ_2	A_{2g}
Γ_{12}	E_g
$\Gamma_{15'}$	T_{1g}
$\Gamma_{25'}$	T_{2g}
$\Gamma_{1'}$	A_{1u}
$\Gamma_{2'}$	A_{2u}
$\Gamma_{12'}$	E_u
Γ_{15}	T_{1u}
Γ_{25}	T_{2u}

(VIII.46)

Här gäller således beteckningarna Γ_i för **rymdgrupper** och A_{1g} etc för **punktgrupper**. När vi behandlar kristaller skall vi använda BSW-beteckningar i första hand, medan molekylbeteckningarna kan svara mot lokala geometrier. Tabellen gäller irreducibla representationer för rymdgruppen O_b^9 och punktgruppen O_b . En funktion som

$$\phi_{av}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{VIII.47})$$

transformeras enligt den irreducibla representationen A_{1g} i O_b -gruppen medan Blochfunktionen

$$\psi_{00}(\mathbf{0}; \mathbf{r}) = O_k \phi_{00}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_n^{BK} \phi_{00}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_n^{BK} \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{n}|) \quad (\text{VIII.48})$$

transformeras enligt den irreducibla representationen Γ_1 i O_h^9 -gruppen. Det kan observeras att beteckningen också anger vilken vågvektor vi faktiskt refererar till. Det kan vara intressant att se explicit vad som händer när ett typiskt element i en rymdgrupp verkar på respektive (VIII.47) och (VIII.48). Vi får för (VIII.47):

$$\{\mathbf{R} | \mathbf{m}\} \phi_{00}(\mathbf{r}) = \phi_{00}(\{\mathbf{R} | \mathbf{m}\}^{-1} \mathbf{r}) = \phi_{00}(\mathbf{R}^{-1} \mathbf{r} - \mathbf{R}^{-1} \mathbf{m}) = \phi_{00}|\mathbf{R}^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{m})| = \phi|\mathbf{r} - \mathbf{m}| \quad (\text{VIII.49})$$

medan (VIII.48) ger följande:

$$\begin{aligned} \{\mathbf{R} | \mathbf{m}\} \psi_{00}(\mathbf{0}; \mathbf{r}) &= \frac{1}{N} \sum_n^{BK} \{\mathbf{R} | \mathbf{m}\} \{1 | \mathbf{n}\} \phi_{00} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n'}^{BK} \phi_{00}|\mathbf{R}^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{n}')| = \psi_{00}(\mathbf{0}; \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{VIII.50})$$

Om vi studerar d -funktioners beteende behöver vi projektionsoperatorerna och för att erhålla de korrekta kombinationerna av de aktuella funktionerna $\phi_{2m}(\mathbf{r})$. Vi får då till exempel (och skriver $\underline{2} = -2$)

$$\psi_{22,1}(\mathbf{0}; \mathbf{r}) = O_k P_{11}^{\epsilon_k} \phi_{22}(\mathbf{r}) = O_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{22}(\mathbf{r}) + \phi_{\underline{2}2}(\mathbf{r})] \right\} = \frac{1}{N\sqrt{2}} \sum_n^{BK} [\phi_{22}(\mathbf{n}, \mathbf{r}) + \phi_{\underline{2}2}(\mathbf{n}, \mathbf{r})] \quad (\text{VIII.51})$$

I bandberäkningar med LCAO-funktioner är slutresultatet i allmänhet en linjärkombination av Blochfunktioner erhållna från många olika basfunktioner. Föregående analys visar att om vi inkluderar atomorbitaler upp till f som mest kan sådana kombinationer för $\mathbf{k} = 0$ endast innehålla atomära s -orbitaler för tillstånd med Γ_1 -symmetri, enbart p -orbitaler för Γ_{15} -symmetri, etc.

Punkten Δ

Denna punkt i Brillouin-zonen tillhör $G_0(\Delta) = C_{4v}$. Gruppen innehåller rotationer kring endast en av de tre koordinataxlarna. Till dessa kommer två par av reflektioner i normalplanen till de två andra koordinataxlarna och två diagonalplan. Karaktärstabellen ser ut på följande sätt.

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Delta_1(A_1)$	1	1	1	1	1
$\Delta_2(B_1)$	1	1	-1	1	-1
$\Delta_1(A_2)$	1	1	1	-1	-1
$\Delta_2(B_2)$	1	1	-1	-1	1
$\Delta_5(E)$	2	-2	0	0	0

(VIII.52)

Symbolerna inom parentes igenkänner vi som dem för punktgruppen C_{4v} svarande mot rymdgruppens, O_h^9 , irreducibla representationer givna med BSW-beteckningar i Δ -punkten. Representationerna som uppspänns av klotfunktionerna har följande karaktärer.

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\gamma_0(l=0)$	1	1	1	1	1
$\gamma_1(l=1)$	3	-1	1	1	1
$\gamma_2(l=2)$	5	1	-1	1	1
$\gamma_3(l=3)$	7	-1	-1	1	1

(VIII.53)

Dessa representationer är förstas reducibla och kan reduceras till:

$$\gamma_0 = A_1$$

$$\gamma_1 = A_1 + E$$

$$\gamma_2 = A_1 + B_1 + B_2 + E$$

$$\gamma_3 = A_1 + B_1 + B_2 + 2E$$

(VIII.54)

Uppgift: Visa dessa samband.

Härav inses att Blochfunktioner av Δ_1 -symmetri kan innehålla atomära s -, p -, d - och f -funktioner. Blochfunktioner av Δ_2 - och Δ_2' -symmetri kan innehålla d - och f -funktioner medan de av Δ_5 -symmetri kan innehålla p -, d - och f -funktioner.

Gruppen C_{4v} är en undergrupp till O_b . Från en given representation i O_b kan vi bilda en representation i C_{4v} genom att välja ut de matriser som svarar mot elementen i C_{4v} . Vi underordnar då en representation för O_b till C_{4v} . En sådan underordnad representation är vanligen reducibel. Karaktärerna av underordnade representationer erhålls från karaktärstabellen för O_b . Vi behöver endast identifiera de klasser i O_b som innehåller elementen för C_{4v} . Vi får för de jämna irreducibla representationerna (VIII.46):

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1	1	-1
Γ_{12}	2	2	0	2	0
$\Gamma_{15'}$	3	-1	1	-1	-1
$\Gamma_{25'}$	3	-1	-1	-1	1

(VIII.55a)

För de udda irreducibla representationerna är resultatet:

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{1'}$	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{2'}$	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_{12'}$	2	2	0	-2	0
Γ_{15}	3	-1	1	1	1
Γ_{25}	3	-1	-1	1	-1

(VIII.55b)

Reduktion till IR ger nu (jfr VIII.52):

$\Gamma_1 = \Delta_1$		$\Gamma_{1'} = \Delta_{1'}$
$\Gamma_2 = \Delta_2$		$\Gamma_{2'} = \Delta_{2'}$
$\Gamma_{12} = \Delta_1 + \Delta_2$		$\Gamma_{12'} = \Delta_{1'} + \Delta_{2'}$
$\Gamma_{15'} = \Delta_{1'} + \Delta_{2'}$		$\Gamma_{15} = \Delta_1 + \Delta_5$
$\Gamma_{25'} = \Delta_{2'} + \Delta_{5'}$		$\Gamma_{25} = \Delta_2 + \Delta_5$

(VIII.56)

Vi noterar lätt att beteckningarna är delvis konsistenta. Reduktionen till underordnade grupper leder till **kompatibilitetssamband**. Representationen Γ_1 är kompatibel med Δ_1 enbart, medan Γ_{12} är kompatibel med både Δ_1 och Δ_2 . I diagrammet för bandstrukturen betyder detta att ett band som har Γ_1 -symmetri vid Γ måste fortsätta i en Δ -riktning med ett band som har Δ_1 -symmetri. Ett band med Γ_{12} -symmetri vid Γ kan förväntas splittras till två band när vi rör oss ut i Δ -riktningen. En av dessa komponenter har Δ_1 -symmetri, den andra har Δ_2 -symmetri. Kompatibilitetsrelationer av detta slag är mycket användbara när vi från beräknade orbitalenergier för olika \mathbf{k} -vektorer gör korrelationsdiagram för banden.

Det kan noteras att punkten H i Brillouin-zonen (ett hörn där fyra sidor möts) har samma grupp för vågvektorn, $G_0(\mathbf{k})$, som Γ .

Uppgift: Förklara varför.

Kompatibilitetsrelationerna (VIII.57) gäller därför även när Γ ersätts med H .

Följande figurer visar bandstrukturen längs riktningen $\Gamma - \Delta - H$ för fyra alkalimetaller. Vi kan observera att kompatibilitetsrelationerna (VIII.56) satisfieras men även att tillfälliga degenerationer uppträder.

Användning av planvågor

De allmänna symmetribetraktelserna ovan är oberoende av vilka basfunktioner som används för bandberäkningarna, även om detaljerna kan variera något. Låt oss betrakta samma gitter som ovan men med en uppsättning av planvågor (PW) som basfunktioner i stället för atomorbitaler. De ser ut på följande sätt, som vi vet sedan tidigare:

$$\eta(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{NV_{0a}}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{VIII.57})$$

Sådana planvågor är Blochfunktioner associerade med vågvektorn \mathbf{k} . Det är dock inte den enda eftersom vi också kan skriva (jfr VIII.32)

$$\{1|m\}\eta(\mathbf{k} + \mathbf{K}; \mathbf{r}) = e^{-ik \cdot m} \eta(\mathbf{k} + \mathbf{K}; \mathbf{r}) \quad (\text{VIII.58})$$

Det finns oändligt många reciproka gittervektorer \mathbf{K} , och för en given vektor \mathbf{k} kommer uppsättningen

$$\eta(\mathbf{k} + \mathbf{K}; \mathbf{r}); \mathbf{K} = 0, \mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \dots \quad (\text{VIII.59})$$

att vara en fullständig funktionsuppsättning, som kan användas som basfunktioner i en variationsräkning på följande sätt:

$$\psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}) = \int dv' \delta(r - r') \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{K}} \eta(\mathbf{k} + \mathbf{K}; \mathbf{r}) \int dv' \eta(\mathbf{k} + \mathbf{K}; \mathbf{r}') \psi(\mathbf{k}; \mathbf{r}') \quad (\text{VIII.60})$$

När ett element i en rymdgrupp verkar på en planvåg får vi (jfr VIII.31)

$$\{\mathbf{R}|m\}\eta(\mathbf{k} + \mathbf{K}; \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{NV_{0a}}} e^{i[R(\mathbf{k}+\mathbf{K})] \cdot (\mathbf{r}-m)} \quad (\text{VIII.61})$$

Om det gäller att $R \in G_0(\mathbf{k})$, dvs om (VIII.34) är satisfierad kommer (VIII.61) att reduceras till

$$\{\mathbf{R}|m\}\eta(\mathbf{k} + \mathbf{K}; \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{NV_{0a}}} e^{i[R(\mathbf{k}+\mathbf{K}')] \cdot (\mathbf{r}-m)} = e^{-ik \cdot m} \eta(\mathbf{k} + \mathbf{K}'; \mathbf{r}) \quad (\text{VIII.62})$$

Eftersom operatoren \mathbf{R} inte förändrar längden av den vektor den verkar på så får vi

$$|\mathbf{R}(\mathbf{k} + \mathbf{K})| = |\mathbf{k} + \mathbf{K}'| \quad (\text{VIII.63})$$

När en projektionsoperator (VIII.40), som associeras med gruppen för vågvektorn, verkar på en planvåg erhåller vi därför en linjärkombination av planvågor med vågvektorer $\mathbf{k} + \mathbf{K}'$ av samma längd som för $\mathbf{k} + \mathbf{K}$.

VIII.9 Transformationsegenskaper för bcc-gitter

Vi kan illustrera detta förhållande med exemplet gällande ett bcc-gitter. Vi börjar med att göra en lista på basvektorerna och de första uppsättningarna av direkta och reciproka gittervektorer.

Direkta rummet:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1,1,1); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1,1,-1); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1,-1,-1); \quad V_{0a} = \frac{a^3}{2} \quad (\text{VIII.64})$$

Reciproka rummet:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{a}{2}(1,0,1); \quad \mathbf{b}_2 = \frac{a}{2}(0,1,-1); \quad \mathbf{b}_3 = \frac{a}{2}(1,-1,0); \quad V_{0b} = \frac{2}{2a^3} \quad (\text{VIII.65})$$

Gittervektorer i direkta rummet:

Längd	Koordinater (μ_1, μ_2, μ_3) ; jfr (VIII.16)
0	[0,0,0];
$a\sqrt{3}/2$	$[\pm 1,0,0]; [0,\pm 1,0]; [0,0,\pm 1]; [1,-1,1]; [-1,1,-1];$
a	$[\pm 1,0,\pm 1]; [1,-1,0]; [-1,1,0]; [0,1,-1]; [0,-1,1];$

Gittervektorer i reciproka rummet:

Längd	Koordinater $v_1, v_2, (v_3)$; jfr (VIII.21)
0	{0,0,0};
$\sqrt{2}/a$	$\{\pm 1,0,0\}; \{0,\pm 1,0\}; \{0,0,\pm 1\}; \{1,-1,1\}; \{-1,1,-1\};$
$2/a$	$\{\pm 1,0,\pm 1\}; \{1,-1,0\}; \{-1,1,0\}; \{0,1,-1\}; \{0,-1,1\};$

Transformationsegenskaper för de 12 \mathbf{K} -vektorerna med längden $\sqrt{2}/a$

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1 = \{1,0,0\} = (1,0,1)1/a; & \quad \mathbf{K}_2 = \{-1,0,0\} = (-1,0,-1)1/a; & \quad \mathbf{K}_3 = \{0,1,0\} = (0,1,-1)1/a; \\ \mathbf{K}_4 = \{0,-1,0\} = (0,-1,1)1/a; & \quad \mathbf{K}_5 = \{0,0,1\} = (1,-1,0)1/a; & \quad \mathbf{K}_6 = \{0,0,-1\} = (-1,1,0)1/a; \\ \mathbf{K}_7 = \{1,1,0\} = (1,1,0)1/a; & \quad \mathbf{K}_8 = \{-1,-1,0\} = (-1,-1,0)1/a; & \quad \mathbf{K}_9 = \{0,1,1\} = (1,0,-1)1/a; \\ \mathbf{K}_{10} = \{0,-1,-1\} = (-1,0,1)1/a; & \quad \mathbf{K}_{11} = \{1,0,-1\} = (0,1,1)1/a; & \quad \mathbf{K}_{12} = \{-1,0,1\} = (0,-1,-1)1/a \end{aligned}$$

(VIII.66)

De sex reciproka gittervektorerna med längden $2/a$ kan erhållas från (VI.17) genom att ändra tecknet i S_4 - och σ_a -klasserna. Så här blir de:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_1 = \{1,1,1\} = (2,0,0)1/a; & \quad \mathbf{L}_2 = \{-1,-1,-1\} = (-2,0,0)1/a; & \quad \mathbf{L}_3 = \{1,1,-1\} = (0,2,0)1/a; \\ \mathbf{L}_4 = \{-1,-1,1\} = (0,-2,0)1/a; & \quad \mathbf{L}_5 = \{1,-1,-1\} = (0,0,2)1/a; & \quad \mathbf{L}_6 = \{-1,1,1\} = (0,0,-2)1/a; \end{aligned}$$

(VIII.67)

I tabellen nedan inför vi för enkelhets skull resultaten endast för gruppen O (den "första delen" av O_h) eftersom de övriga kan erhållas genom teckenbyte. Eftersom

dessutom $\mathbf{K}_{i+1} = -\mathbf{K}_i$ där $i = 1, 3, 5, 7, 9, 11$ och analogt för gittervektorerna \mathbf{L}_i är det tillräckligt att ge resultatet för sex \mathbf{K} och tre \mathbf{L} . Värdena i tabellen är undre index för \mathbf{K} och \mathbf{L} . Som vanligt används $\underline{x} = -x$ etc.

Klass	Operation $Rf(x,y,z)$	\mathbf{K}_1	\mathbf{K}_3	\mathbf{K}_5	\mathbf{K}_7	\mathbf{K}_9	\mathbf{K}_{11}	\mathbf{L}_1	\mathbf{L}_2	\mathbf{L}_3
E	$f(x,y,z)$	1	3	5	7	9	11	1	3	5
$8C_3$	$f(y,z,x)$	11	5	10	1	4	7	5	1	3
	$f(\underline{y},z,\underline{x})$	3	8	9	2	12	6	6	2	3
	$f(y,\underline{z},x)$	4	6	1	10	11	8	5	2	4
	$f(y,z,\underline{x})$	12	7	2	9	11	5	6	1	4
	$f(\underline{z},x,y)$	7	10	3	11	6	1	3	5	1
	$f(\underline{z},\underline{x},y)$	8	1	12	4	5	10	4	5	2
	$f(\underline{z},x,\underline{y})$	5	2	4	12	8	9	4	6	1
	$f(\underline{z},\underline{x},\underline{y})$	6	9	11	3	7	2	3	6	2
$3C_2$	$f(x,\underline{y},z)$	9	4	7	5	1	12	1	4	6
	$f(\underline{x},y,z)$	2	11	8	6	10	3	2	3	6
	$f(\underline{x},\underline{y},z)$	10	12	6	8	2	4	2	4	5
$6C_4$	$f(x,\underline{z},y)$	5	11	9	1	7	4	1	5	4
	$f(x,z,\underline{y})$	7	12	1	9	5	3	1	6	4
	$f(\underline{z},y,\underline{x})$	9	6	12	3	2	7	6	3	1
	$f(\underline{z},y,x)$	10	7	4	11	1	6	5	3	2
	$f(\underline{y},x,z)$	11	2	7	6	3	10	3	2	5
	$f(y,\underline{x},z)$	4	9	8	5	12	1	4	1	5
$6C_2'$	$f(\underline{x},z,y)$	8	3	10	2	6	12	2	6	4
	$f(\underline{x},z,y)$	6	4	2	10	8	11	2	5	3
	$f(\underline{z},\underline{y},x)$	2	5	3	12	9	8	6	4	2
	$f(\underline{z},\underline{y},x)$	1	8	11	4	10	5	5	4	1
	$f(\underline{y},x,z)$	12	10	5	8	4	2	4	2	6
	$f(y,\underline{x},z)$	3	1	6	7	11	9	3	1	6

Detta ger karaktärerna

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\mathbf{K}}$	12	0	0	0	2	0	0	4	0	2
$\Gamma_{\mathbf{L}}$	6	0	2	2	0	0	0	4	0	2

Uttryckt i irreducibla representationer blir detta:

$$\Gamma_{\mathbf{K}} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u} \quad (\text{VIII.68})$$

$$\Gamma_{\mathbf{L}} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

Om vi nu inför beteckningarna

$$\eta_i = \eta(\mathbf{K}_i; \mathbf{r}); \quad i = 1, 2, \dots, 12 \quad (\text{VIII.69})$$

$$\chi_j = \eta(\mathbf{L}_j; \mathbf{r}); \quad j = 1, 2, \dots, 6$$

så betyder detta att funktionerna

$$\sum_{i=1}^{12} \eta_i \quad \text{och} \quad \sum_{i=1}^6 \chi_i \quad (\text{VIII.70})$$

transformeras enligt Γ_1 . För övrigt får vi följande transformationsegenskaper

Funktion	Representation
$Q^{E_g} \eta_i$ och $Q^{E_g} \chi_j$	Γ_{12}
$Q^{T_{2g}} \eta_i$	$\Gamma_{25'}$
$Q^{T_{1u}} \eta_i$ och $Q^{T_{1u}} \chi_j$	Γ_{15}
$Q^{T_{2u}} \eta_i$	Γ_{25}

(VIII.71-74)

VIII.10 Övningsuppgifter

- Härled matriserna \mathbf{R} i ett rektangulärt koordinatsystem [jfr (VIII.3)] för följande operationer: C_{2xz} , C_{4xz} , σ_{xy} (reflektion i xy -planet), i (inversion), $\sigma_{y,xz}$ (reflektion i ett plan som innehåller z -axeln och linjen $x = y$). Kontrollera att matriserna är ortogonala. Finns det andra sätt att kontrollera att de är korrekta?
- Verifiera uttrycket för inversen till en rymdgruppsoperation.
- Är punktgruppsdelen av en symmorf rymdgrupp en normal undergrupp?

4. Varför är en translationsgrupp Abelsk?
5. Låt N representera antalet enhetsceller (eller gitterpunkter \mathbf{m}) i det direkta gittret. Hur många vågvektorer \mathbf{k} finns det då i första Brillouinzonen?
6. Kontrollera att basvektorerna \mathbf{a}_i och \mathbf{b}_j satisfierar (VIII.20).
7. Visa att (VIII.26) är korrekt för en plan våg.
8. Visa explicit genom att använda (VIII.27) att $O_{\mathbf{k}}$ är en projektionsoperator.
9. Vad blir resultatet om operatören verkar på en plan våg $\psi(\mathbf{k};\mathbf{r})$?
10. Härled sambandet mellan normeringskonstanten N_c för Blochfunktionen (VIII.29) och överlappsintegralerna för atomorbitalerna.
11. Visa (VIII.35).
12. Verifiera (VIII.41c).
13. Skriv för bcc-fallet de första delsummorna av en Blochfunktion (VIII.43) svarande mot uppsättningar av närmaste grannar av samma ordning för:
 - a) $\mathbf{k} = 0$ (Γ)
 - b) $\mathbf{k} = (1, 1, 1) \pi/a$ (\mathbf{P})
 - c) $\mathbf{k} = (0, 0, 2\kappa) \pi/a$, $0 < \kappa < 1$, (Δ)
 - d) $\mathbf{k} = (\kappa, \kappa, \kappa) \pi/a$, (Λ)
14. Verifiera (VIII.45). Hur kan vi inse direkt från karaktärstabellen (VIII.44) att s - och d -orbitaler uppspannar jämna (g) IR och att p - och f -orbitaler uppspannar udda IR?
15. Antag att vi använder fem d -orbitaler ϕ_{2m} , $m = -2, -1, 0, 1, 2$, för varje järnatom i ett bcc-gitter. Konstruera orbitaler som transformeras enligt:
 - a) Γ_{12} och $\Gamma_{25'}$ för Γ .
 - b) A_1, B_1, B_2 för Δ .

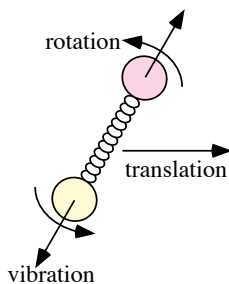
16. Låt $\mathbf{k} \rightarrow 0$ för symmetriorbitalerna som bestämdes i uppgift 15 för Δ . Jämför med dem som erhålls för Γ .

17. Skriv en Blochsumma av p -orbitaler för ett bcc-gitter. Låt $\mathbf{k} = 0$. Verka på denna Blochsumma med ett godtyckligt element i rymdgruppen O_h . Varför kan en sådan summa inte vara av A_{1g} -symmetri?

18. Skriv en Blochsumma av p -orbitaler för ett bcc-gitter med ett \mathbf{k} av Δ -symmetri. Kan en sådan summa vara av A_{1g} -symmetri? Motivera svaret.

IX. Molekylär symmetri och molekylrörelse

Vi vet från den klassiska mekaniken att en stel kropps allmänna rörelse kan delas upp i två typer av fundamentala kollektiva rörelser; **translation** och **rotation**. För en molekyl (och även för en fast kropp) tillkommer en inre rörelse mellan atomerna, som rör sig i förhållande till varandra på ett sådant sätt att masscentrum för systemet förblir i vila (vi antar att inga yttre krafter verkar). Dessa rörelser kallas **vibrationer**, och de är en viktig beståndsdel av molekylodynamiken.

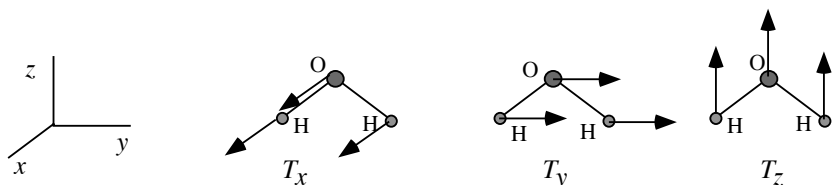


Rörelsemönstret bestäms till stor del av molekylens symmetri, och de möjliga kollektiva rörelserna kan man bestämma genom att undersöka molekylens beteende vid olika symmetrioperationer. Vi gör det nedan för varje typ av rörelse för sig och väljer åter H_2O -molekylen (eller vilken treatomig, icke-linjär molekyl som helst, som tillhör C_{2v} -punktgruppen) som försöksobjekt.

IX.1 Translation

Figuren nedan visar translationsrörelsen uppdelad med avseende på koordinataxlarna i ett Cartesiskt koordinatsystem. Alla atomer rör sig här med samma fart och åt samma håll.

Cartesiskt koordinatsystem = ortonormerat koordinatsystem, dvs rätvinkligt och med samma skala på koordinataxlarna (x, y, z) . Namnet kommer av Rene' Descartes (1596-1650).



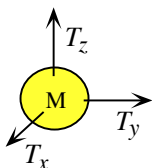
Translationsrörelser hos H_2O -molekylen.

Om operationerna för gruppen utförs på dessa translationsvektorer blir resultatet följande för exempelvis T_x (spegelplanen definieras i kap VI.3):

$$ET_x = (1)T_x; \quad C_2T_x = (-1)T_x; \quad \sigma_v T_x = (1)T_x; \\ \sigma_v' T_x = (-1)T_x$$

Uppgift: Utför motsvarande symmetrioperationer på T_y och T_x .

Uppgift: Ange den irreducibla representationen för samtliga translationsmoder för H_2O -molekylen.



Symmetrioperationerna ger i samtliga fall transformationsmatriser som innehåller endast +1 eller -1 och leder således inte till en blandning av olika koordinataxlar. I andra fall, t.ex i punktgruppen C_{3v} , som vi har undersökt tidigare i många sammanhang, kan resultatet av transformationen bli en 2×2 -matris. För molekyler med ändå högre symmetri fås matriser av ändå högre ordning.

Translationsrörelsen kan uppenbarligen förhålla sig på två olika sätt till symmetrioperationerna i C_{2v} . Antingen är den oförändrad eller också byter den tecken, vilket betyder att molekylen då rör sig åt motsatt håll i relation till koordinataxlarna. I det förra fallet säger man att translationen är symmetrisk med avseende på symmetrioperationen, i det andra fallet antisymmetrisk.

Det kan noteras att translationer kommer att se ut på precis samma sätt för alla molekyler oberoende av vilken symmetrigrupp de tillhör, men representationerna blir ändå olika eftersom symmetrielementen är specifika för de individuella punktgrupperna.

IX.2 Rotationer

Figuren nedan visar rotationsrörelsen uppdelad med avseende på koordinataxlarna i ett Cartesiskt koordinatsystem. Samtliga atomer roterar i varje enskild rotationsrörelse omkring det gemensamma masscentrumet för systemet med oförändrad molekylgeometri.



Rotationsrörelser hos H_2O -molekylen.

Här betyder R_x rotation omkring x -axeln, etc. Observera att pilarna endast anger en **momentan** rörelseriktning och att de inte heller gör anspråk på att visa amplituder. Systemet roterar alltid omkring ett stillastående masscentrum och rörelsen hos den tunga syreatomen blir liten jämfört med rörelsen hos väteatomerna.

Gruppoperationerna för dessa rotationer ger följande resultat exempelvis för R_x :

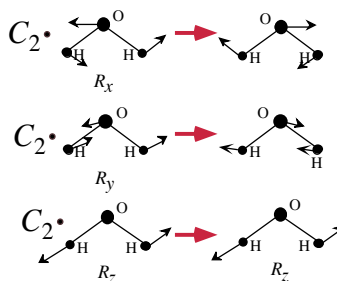
$$ER_x = (1) R_x; \quad C_2R_x = (-1) R_x; \quad \sigma_vR_x = (-1) R_x; \\ \sigma_v'R_x = (1) R_x$$

R_x kommer alltså ej att transformeras som T_x utan som T_y . Rotationsrörelsen kan som translationsrörelsen förhålla sig på två olika sätt till symmetrioperationerna i C_{2v} . Antingen är den oförändrad eller också byter den tecken. Det senare fallet betyder att molekylens roterar åt motsatt håll i förhållande till koordinatsystemet. I det förra fallet sägs rotationen vara symmetrisk med avseende på symmetrioperationen, i det andra fallet antisymmetrisk.

För R_y och R_z kan motsvarande transformationsmatriser bestämmas.

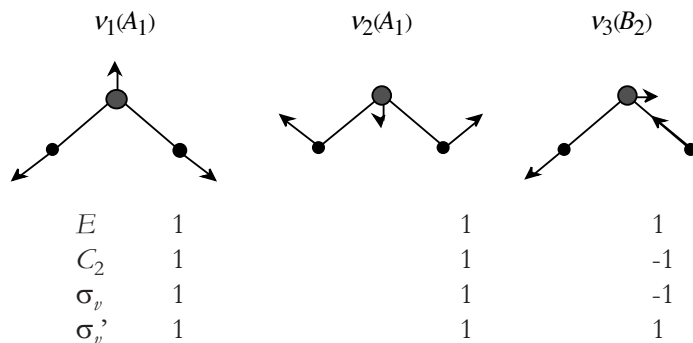
Uppgift: Utför symmetrioperationerna på R_y och R_z .

Uppgift: Ange den irreducibla representationen för samtliga rotationsmoder för H_2O -molekylen.



IX.3 Vibrationer

Figuren nedan visar schematiskt vibrationsrörelsen för vattenmolekylen uppdelad på de tre olika möjliga grundsvängningarna (normalvibrationerna). Dessa svängningsrörelser erhåller man genom att lösa rörelseekvationerna. Observera att svängningarna äger rum under villkoret att masscentrum står stilla.



Vibrationsrörelser hos H₂O-molekylen.

Resultatet av symmetrioperationerna på normalsvängningarna visas ovan. Två av vibrationsmoderna är tydligt helt symmetriska medan den tredje är antisymmetrisk med avseende på två av symmetrioperationerna.

IX.4 Karaktärstabeller

Man kan göra några viktiga allmänna iakttagelser angående kärnrörelserna. För det första så kommer translations- och rotationsrörelsernas transformationsegenskaper uppenbarligen att vara lika för alla molekyler i punktgruppen. Antalet normalsvängningar kommer däremot att bestämmas av antalet atomer och deras utseende kommer att vara beroende av den exakta geometrin hos molekylen. För det andra gäller att alla kollektiva rörelser kan uttryckas med de irreducibla representationer som gruppen innehåller.

Som nämnts ovan i flera sammanhang visar det sig att man vanligtvis erhåller mycket utförlig information redan genom att betrakta karaktären av transformationsmatrisen, och man föredrar därför att arbeta med denna. Transformationsmatriserna representeras sålunda av sina spår, som samlas i **karaktärstabeller** som vi redan har visat för C_{2v} och C_{3v} . Translations- och rotationsrörelser har samma transformationsmatriser för alla molekyler inom en punktgrupp, och dessa matriser svarar mot irreducibla representationer för gruppen. Det är därför möjligt att inkludera även dessa i karaktärstabellen, och det görs ofta. Nedan visas en sådan utförlig karaktärstabelle för punktgruppen C_{2v} , som innehåller även vibrationer för H₂O och liknande treatomiga molekyler.

Alla de vanliga karaktärstabellerna finns i Physics Handbook

Vågfunktion	C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	Rotation och translation	H ₂ O-vibrationer
Ψ_1	A_1	1	1	1	1	T_z	ν_1 och ν_2
Ψ_2	A_2	1	1	-1	-1	R_z	
Ψ_3	B_1	1	-1	1	-1	T_x, R_y	
Ψ_4	B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	ν_3

Kolumnerna längst ut till vänster och till höger anger storheter som är molekylspecifika och brukar inte ingå i karaktärstabellen. De är medtagna här för tydlighets skull.

Nu skall vi till slut lite mer systematiskt införa beteckningarna för olika uppsättningar av karaktärer (irreducibla representationer), som visas i den vänstra kolumnen (C_{2v}) av den ordinarie karaktärstabellen. De följer den konvention som föreslogs av R.S. Mulliken. Enligt denna gäller följande:

Mulliken _____

1) Endimensionella irreducibla representationer (eller symmetrityper) (IR) betecknas A eller B . A används för symmetrityper som transformeras symmetriskt, där 1 betyder symmetrisk och -1 antisymmetrisk, med avseende på huvudvridaxel (se kolumn C_2 ovan). B används om transformationen är antisymmetrisk med avseende på huvudaxel. Små bokstäver används också, vilket vi skall återkomma till i samband med orbitaler.

2) Tvådimensionella IR betecknas E .

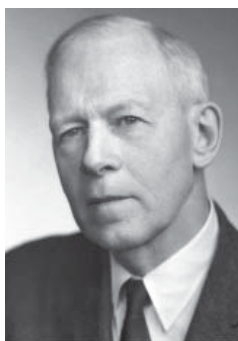
3) Tredimensionella IR betecknas T eller F .

4) Flera IR av samma dimension och symmetri med avseende på huvudvridaxel särskiljes med index A_1, A_2, \dots

5) Om punktgruppen har ett symmetricentrum kan jämna och udda representationer av samma dimension och index särskiljas med g (gerade) och u (ungerade) beroende på hur de transformeras under operationen i .

Beteckningar för irreducibla representationer A, B, E, T, \dots
För linjära punktgrupper $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

Robert Sanderson Mulliken



Copyright: © Nobelstiftelsen

Mulliken erhöll nobelpriset i kemi 1966.

Följande karaktärstabell erhålls för C_{3v} -gruppen:

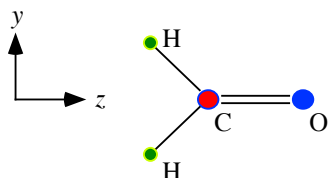
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Rotation och translation
A_1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$

Den sista raden uppstår ur 2×2 transformationsmatriser, som svarar mot att motsvarande rörelser inte är oberoende. Denna symmetrityp, som kallas E , sägs vara tvåfaldigt degenererad (entartet på tyska). Både translations- och rotations-rörelserna har här en tvåfaldig degeneration.

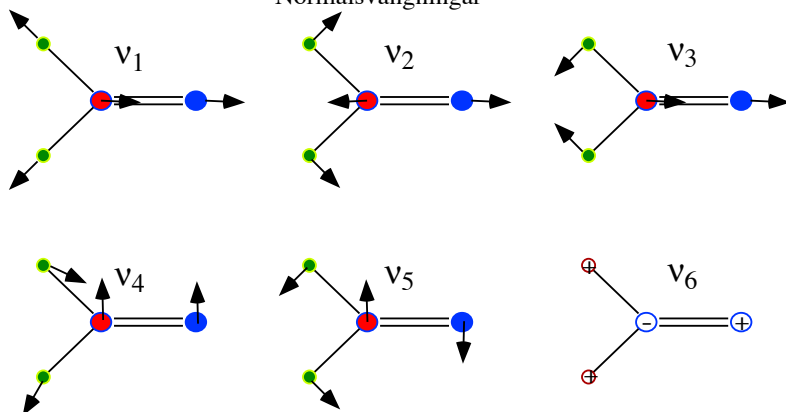
Uppgift: Molekylen formaldehyd, H_2CO , tillhör punktgruppen C_{2v} . Molekylen är plan och har sex så kallade normalvibrationer. Dessa vibrationer kan karakteriseras med hjälp av de irreducibla representationerna A_1, A_2, B_1, B_2 för gruppen på samma sätt som vi redan gjort för H_2O . Alla dessa representationer kommer kanske inte att finnas med men de är de möjliga. Representationerna återfinns i karaktärstabellen för C_{2v} ovan. Gör denna symmetriklassificering för H_2CO . Normalsvängningarna visas schematiskt i figuren nedan. Plus- och minustecken i figuren betyder att atomerna rör sig ut ur eller in mot papperets plan. Pilarna anger rörelseriktningar men knappast amplituder. Tunga atomer rör sig lite jämfört med lätta, men det är inte så enkelt att få fram det i en sådan här bild.

Numreringen av svängningarna är den som vanligen används i litteraturen. Energin för respektive svängningsmod är i enheten cm^{-1} : $\nu_1 = 2780$ (C-H stretch); $\nu_2 = 1743,6$ (C-O stretch); $\nu_3 = 1503$ (C-H bend); $\nu_4 = 2874$ (C-H bend); $\nu_5 = 1280$ (in-plane bending); $\nu_6 = 1167$ (out-of-plane bending).

Molekyl och koordinatsystem



Normalsvängningar



Normalvibrationer hos H_2CO -molekylen.

IX.5 Representationen för $3n \times 3n$ -matrisen

Transformationsmatriserna för den $3n$ -dimensionella rörelsen hos en molekyl bildar en reducibel representation. Denna representation kan lösas upp i en summa av irreducibla representationer, som svarar mot de grundrörelser i form av translation, rotationer och vibrationer, som är möjliga. Vi skall strax gå igenom en bra metod för detta med användning av karaktärstabeller, men först dock göra följande viktiga konstaterande beträffande bidraget till karaktären.

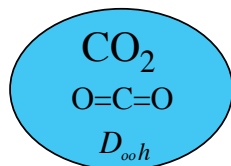
Diagonalelement uppträder i transformationsmatrisen endast om symmetrioperationen lämnar atomens position oförändrad

Konstaterandet kan tyckas våghalsigt, men med en smula eftertanke under betraktande av exempelvis transformationsmatrisen för H_2O -molekylen i avsnitt IX.2 övertygas man lätt om detta. Vi skall exemplifiera användningen nedan.

För att erhålla de irreducibla representationerna räcker det enligt avsnitt IX.4 ovan att bestämma karaktären för de olika transformationsmatriserna hos den reducibla representationen. Eftersom endast oskiftade atomer ger bidrag till karaktären kan detta bidrag faktiskt bestämmas en gång för alla och tabelleras för varje symmetrioperation. För varje oskiftad atom fås följande bidrag (jämför $3n \times 3n$ transformationsmatrisen). För alla andra blir bidraget noll.

Symmetrioperation	Bidrag till karaktären för varje oskiftad atom
E	3
σ	1
i	-3
C_2	-1
C_3^1, C_3^2	0
C_4^1, C_4^3	1
C_6^1, C_6^5	2

Uppgift: Visa att 9×9 -transformationsmatriserna för H_2O -molekylens koordinater har de värden på karaktären för σ och C_2 som anges i tabellen ovan (endast O-atomen oskiftad).



Uppgift: Betrakta CO_2 -molekylen och visa för en (x, y, z) -bas att inversionen i ger det bidrag till karaktären hos transformationsmatrisen som anges i tabellen ovan (endast kolatomen oskiftad).

Vi tillämpar nu denna kunskap för att studera rörelsen mer ingående hos några olika molekyler.

Exempel 1.

En vattenmolekyl (H_2O) tillhör punktgruppen C_{2v} . Bestäm karaktären för den $3n$ -dimensionella representationen, som innehåller en $3n \times 3n$ -transformationsmatris för varje symmetrioperation.

Lösning:

E : Vid identitetsoperationen E lämnas alla tre atomerna i oförändrade lägen. Bidraget till den reducibla representationen blir alltså $3 \times 3 = 9$

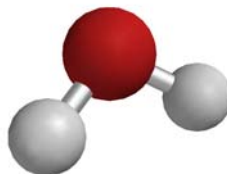
C_2 : Vid C_2 -operationen lämnas endast syreatomen oförändrad. Bidraget till representationen blir då $1 \times (-1) = -1$

σ_v : Vid σ_v -operationen lämnas endast syreatomen oförändrad. Bidraget till representationen blir då $1 \times 1 = 1$

σ_v' : Vid σ_v' -operationen lämnas alla atomerna oförändrade. Bidraget till representationen blir då $3 \times 1 = 3$

Tabellen nedan visar den resulterande reducibla representationen.

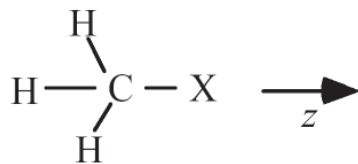
C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ	9	-1	1	3

**Exempel 2.**

Metylhalogeniderna, CH_3X , (där $X = F, Cl, Br, I$) tillhör punktgruppen C_{3v} . Bestäm karaktären för den $3n$ -dimensionella representationen.

Lösning:

Vi använder bidragen till karaktären som ges i tabellen ovan för oskiftade atomer. För att veta vilka som är oskiftade behöver vi känna till molekylens geometri. Den ser ut på följande sätt:



Vi går tillväga på samma sätt som i exempel 1 och får direkt följande reducibla representation.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
χ	15	0	3

IX.6 Normalvibrationer

Som vi konstaterat ovan kan en molekyls rörelse beskrivas med hjälp av så kallade **normalkoordinater** där varje normalkoordinat beskriver en bestämd typ av kollektiv rörelse hos atomerna. Det finns tre normalkoordinater för **translation**, dvs där alla atomer rör sig längs med koordinataxlarna. Det finns vidare, utom för linjära molekyler, tre normalkoordinater för **molekylrotation**, där alla atomer roterar gemensamt runt respektive koordinataxel. Linjära molekyler roterar inte omkring molekylaxeln utan dessa har endast två frihetsgrader för rotation.

Alla övriga frihetsgrader används av molekylerna för interna svängningar, där atomerna rör sig på ett systematiskt sätt relativt varandra. Dessa svängningar kallas **vibrationer** och beskrivs vanligen med normalkoordinater för vibrationer. Rörelserna kallas **normalvibrationer**.

Antalet normalvibrationer beror uppenbarligen av antalet atomer och kan lätt, som visas nedan, bestämmas ur antalet frihetsgrader, som är $3n$, om n är antalet atomer i molekylerna.

Antal atomer	Antal moder	
	linjära	icke-linjära
2	1	
3	4	3
4	7	6
5	10	9
6	13	12
....

a. Icke-linjära molekyler:

Antal frihetsgrader för translation plus rotation = $3 + 3 = 6$.

Härav fås antalet normalvibrationer = $3n - 6$.

b. Linjära molekyler:

Antal frihetsgrader för translation plus rotation = $3 + 2 = 5$.

Härav fås antalet normalvibrationer = $3n - 5$.

Exempel 1.

Bestäm antalet normalvibrationer för vattenmolekylen H_2O .

Lösning:

Antal frihetsgrader = $3 \times 3 = 9$. Av dessa går 6 åt till translations- och rotationsrörelserna. Antalet normalvibrationer är alltså 3. Vi skall se längre fram att detta blir

resultatet även när vi reducerar de stora $3n \times 3n$ transformationsmatriserna för molekylerna, som ju bör innehålla samtliga molekylrörelser, till en icke mera reducerbar form.

Exempel 2.

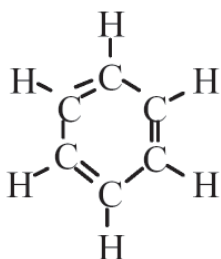
Bestäm antalet normalvibrationer för den linjära koldioxidmolekylen CO_2 .

Lösning:

Antal frihetsgrader = $3 \times 3 = 9$. Av dessa går 5 åt för translations- och rotationsrörelserna. Antalet normalvibrationer är alltså 4.

Exempel 3.

Bestäm antalet normalvibrationer för bensenmolekylen C_6H_6 .



Bensenmolekylen tillhör punktgruppen D_{6h}

Lösning:

Antal frihetsgrader = $3 \times 12 = 36$. Av dessa går 6 åt för translations- och rotationsrörelserna. Antalet normalvibrationer är alltså 30.

IX.7 Analys av reducibla representationer

Transformationsmatriserna för molekylrörelsen bildar i allmänhet inte irreducibla representationer för punktgruppen. För att erhålla sådana måste rörelsemönstret väljas med viss omsorg. Det vanliga är, speciellt om man väljer $3n \times 3n$ -matrisen, att representationen är reducibel, vilket översatt till rörelsemönster betyder att representationen beskriver flera olika normalrörelser. Naturligtvis är det så att $3n \times 3n$ -matrisen innehåller alla normalrörelser eftersom den innehåller alla frihetsgrader. Varje normalkoordinat ($3n$ st inklusive translation och rotation) transformeras alltså som någon irreducibel representation för den punktgrupp, som molekylerna tillhör. Normalkoordinaterna bildar en bas för representation till gruppen. Allmänt gäller (se kap IV)

$$\begin{array}{l}
a_1 \chi_1 \\
+ a_2 \chi_2 \\
+ a_3 \chi_3 \\
+ a_4 \chi_4 \\
\dots\dots\dots \\
\hline
= \chi
\end{array}$$

$$\chi(R) = \sum_{j=1}^k a_j \chi_j(R) \quad (\text{IX.1})$$

där k är antalet irreducibla representationer hos gruppen, χ_j är den irreducibla representationens karaktär och a_j det antal gånger χ_j uppträder i den reducibla representationens karaktär $\chi(R)$. Vi skall nu försöka erhålla de olika irreducibla representationerna ur detta uttryck. Vi multiplicerar först med $\chi_i(R)$ och summerar över R , vilket ger

$$\sum_R \chi(R) \chi_i(R) = \sum_R \sum_{j=1}^k a_j \chi_j(R) \chi_i(R) \quad (\text{IX.2})$$

där

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = \delta_{ij} g$$

och δ_{ij} är Kroneckers delta.

Härav fås

$$\sum_R \chi(R) \chi_i(R) = a_i g \quad (\text{IX.3})$$

och således

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (\text{IX.4})$$

Detta uttryck innehåller alla symmetrielement. Vissa R tillhör samma klass om det finns degenererade (flerdimensionella) representationer. Det är givetvis enklare att summera enbart över de olika klasserna. Om vi väljer att göra det blir slututtrycket för bestämning av a_i följande:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_{\substack{\text{alla} \\ \text{klasser}}} n_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (\text{IX.5})$$

där n_R är lika med antalet symmetrielement i klassen. De normalkoordinater som bygger upp en reducibel representation kan således lätt erhållas genom detta uttryck. Resultatet är en fullständig analys av molekylrörelsen uttryckt i termer av symmetri.

$$\begin{array}{l}
\chi(R_1) \chi_i(R_1) \\
+ \chi(R_2) \chi_i(R_2) \\
+ \chi(R_3) \chi_i(R_3) \\
\dots\dots\dots \\
\hline
= g a_i
\end{array}$$

Exempel 1.

Ställ upp den reducibla representationen för normalrörelserna i H_2O -molekylen och ange med ledning av denna vilka rörelser som kan förekomma samt symmetritypen för dessa.

Lösning:

Antal symmetrielement i punktgruppen $g = 4$. Den reducibla representationen finns i exempel 1 i föregående avsnitt. Vidare gäller att alla $\chi_i(R)$ har beloppet ett eftersom det enbart finns endimensionella IR.

Härav fås med användning av sambandet ovan

$$A_1 = \frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times 1 + 3 \times 1] = 3$$

$$A_2 = \frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times 1 + 1 \times (-1) + 3 \times (-1)] = 1$$

$$B_1 = \frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times 1 + 3 \times (-1)] = 2$$

$$B_2 = \frac{1}{4}[9 \times 1 + (-1) \times (-1) + 1 \times (-1) + 3 \times 1] = 3$$

Den reducibla representationen innehåller sålunda följande IR:

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Karaktärstabellen ger följande representationer för translation och rotation:

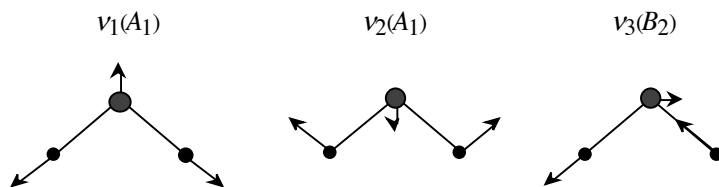
$$\Gamma_{\text{transl}} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$$

Kvar för vibrationsrörelser är alltså

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$$

Dessa normalvibrationer visas nedan (se även IX.3).



Normalvibrationerna brukar betecknas med ν samt ett nummer. Symmetritypen följer inom parentes.

Exempel 2.

Ställ upp den reducibla representationen för normalrörelserna i H_2CO -molekylen och ange med ledning av denna vilka rörelser som kan förekomma samt symmetritypen för dessa.

Lösning:

Molekylen tillhör samma grupp som vattenmolekylen. Antal symmetrielement i denna punktgrupp är som vi vet $g = 4$. Den reducibla representationen blir

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
χ	12	-2	2	4

Härav fås koefficienterna på samma sätt som för H_2O .

$$A_1 = \frac{1}{4}[12 \times 1 + (-2) \times 1 + 2 \times 1 + 4 \times 1] = 4$$

$$A_2 = \frac{1}{4}[12 \times 1 + (-2) \times 1 + 2 \times (-1) + 4 \times (-1)] = 1$$

$$B_1 = \frac{1}{4}[12 \times 1 + (-2) \times (-1) + 2 \times 1 + 4 \times (-1)] = 3$$

$$B_2 = \frac{1}{4}[12 \times 1 + (-2) \times (-1) + 2 \times (-1) + 4 \times 1] = 4$$

Den reducibla representationen innehåller sålunda följande IR:

$$\Gamma = 4A_1 + A_2 + 3B_1 + 4B_2$$

Karaktärstabellen ger precis som för H_2O följande representationer för translation och rotation:

$$\Gamma_{\text{transl}} = A_1 + B_1 + B_2$$

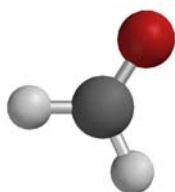
$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$$

Kvar för vibrationsrörelser är alltså

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + B_1 + 2B_2$$

Dessa normalvibrationer visas i avsnittet ovan, men vi kan nu lägga till symmetritypen för varje enskild normalvibration. Resultatet visas i tabellen nedan.

H_2CO



Mod	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Symmetri	A_1	A_1	A_1	B_2	B_2	B_1

Exempel 3.

Hur många normalvibrationer finns det av varje symmetriyp för metylklorid, CH_3Cl ?

Lösning:

Molekylen tillhör punktgruppen C_{3v} . Analogt med tidigare exempel fås direkt följande reducibla representation.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	15	0	3

Vi vet också att det totala antalet normalmoder är $= 15 - 6 = 9$.

Härav fås koefficienterna på samma sätt som för H_2O och H_2CO .

$$A_1 = \frac{1}{6}[1 \times 15 \times 1 + 1 \times 0 \times 1 + 3 \times 3 \times 1] = 4$$

$$A_2 = \frac{1}{6}[1 \times 15 \times 1 + 1 \times 0 \times 1 + 3 \times 3 \times 0] = 1$$

$$E = \frac{1}{6}[1 \times 15 \times 2 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 3 \times 0] = 5$$

Från karaktärstabellen för C_{3v} finner vi att

$$\Gamma_{\text{transl}} = A_1 + E$$

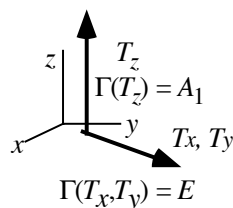
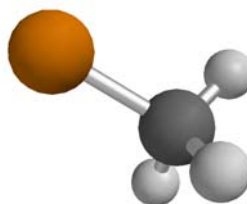
$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + E$$

Kvar för vibrationsrörelser är alltså

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + 3E$$

Totalt får vi således 9 stycken normalvibrationer (eftersom E -moderna är dubbelt degenererade), vilket är det förväntade antalet.

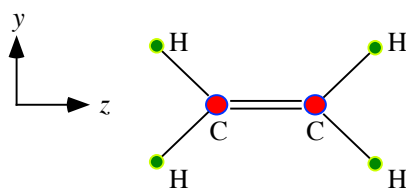
CH_3Cl



IX.8 Övningsuppgifter

1. Bestäm antalet normalvibrationer för molekylerna CF_4 .
2. Bestäm symmetrin hos samtliga normalvibrationer i den linjära molekylerna C_3O_2 .
3. Bestäm antalet normalvibrationer av varje symmetri-typ för etenmolekylen, C_2H_4 . Molekylens utseende visas schematiskt i figuren nedan.

Etenmolekylen och koordinatsystem



Etenmolekylen.

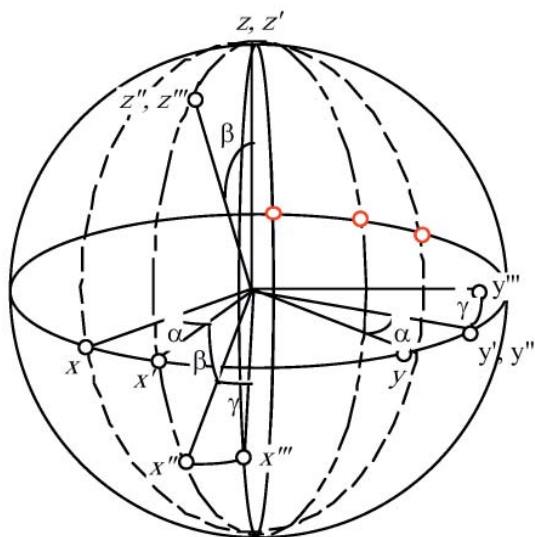
Molekylen tillhör punktgruppen D_{2h} , för vilken karaktärstabellen ser ut på följande imponerande sätt:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Rot. Transl.
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x

Appendix 1

Eulervinklar

Det finns flera olika möjligheter att definiera vinklar, men de vanliga i symmetrisammanhang är de så kallade Eulervinklarna, som betecknas α , β , γ . De definieras i figuren nedan. Som synes är vinklarna α och β i det ursprungliga x, y, z -systemet med vertikal z -axel lika med vinklarna ϕ respektive θ i ett sfäriskt koordinatsystem.



En allmän förflyttning av ett fast föremål svarande mot rotation kan erhållas genom tre rotationer omkring två av de tre fixa och inbördes ortogonala axlarna i föremålet. Denna rörelse visas i figuren där rotationsriktningen är samma som för en högergängad skruv, som skruvas in. Rotationerna följer den ordning som visas, dvs man börjar med en rotation α ($0 \leq \alpha < 2\pi$) omkring den vertikala z -axeln, fortsätter därefter med en rotation β ($0 \leq \beta < \pi$) omkring den nya y -axeln, som kallas y' , och avslutas med en rotation γ ($0 \leq \gamma < 2\pi$) omkring den nya z -axeln som benämns z'' .

Uppgift: Beräkna läget i rummet x, y, z för en punkt i $(x, y, z) = (1, 0, 0)$ som förflyttats med Eulervinklarna α , β , $\gamma = 45^\circ, 45^\circ, 45^\circ$.

Appendix 2

Kommutatorrelationer

I kvantfysiken är kommuteringsrelationer vanliga. Det sammanhänger med att operatörer som kommuterar kan ha simultana egenvärden, och att motsvarande fysiska storheter kan mätas oberoende av varandra. En mätning av en sådan fysisk storhet ger det egenvärde, som sammanhänger med motsvarande operator.

Kommutatorn definieras som

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

och följande allmänna ofta förekommande och användbara kommutatorsamband kan ställas upp för linjära operatörer:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$$

$$[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$c[\hat{A}, \hat{B}] = [c\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, c\hat{B}]$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad \text{och} \quad [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]$$

Följande samband kan ställas upp för operatörer som representerar vanliga fysiska storheter:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar; \quad [\hat{x}, \hat{p}_x^2] = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}; \quad [\hat{x}, \hat{H}] = i\frac{\hbar}{m}\hat{p}_x; \quad [\hat{p}_x, \hat{H}] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$$

Kommutatorrelationer för impulsmoment:

$$L^2 = |\hat{L}|^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z; \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x; \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

Appendix 3

Punktgrupper

En molekyls symmetri bestäms av dess kärnkonfiguration (geometri) i det aktuella kvanttillståndet. Symmetrin, som denna konfiguration har, kan bestämmas med hjälp av fem symmetrielement, E , C_n , σ , i , S_n , som vi introducerat i kapitel 1. En molekyl kan ha flera av dessa element av symmetri, men behöver inte ha alla. De som är användbara definierar en grupp, och denna grupp kallas en **punktgrupp**, (punkt därför att gruppoperationerna lämnar åtminstone en punkt ostörd (masscentrum)). Varje molekyl och varje kvanttillstånd kan tillordnas en sådan grupp. Vanligen utgår man från kärnornas geometriska arrangemang i neutrala grundtillståndet, och det gör vi i de exempel, som ges vid presentationen av några viktiga grupper i följande tabell.

Punktgrupp	Symmetrielement (utom E)	Exempel
C_1	Ingen symmetri	CHFCIBr
C_2	En C_2 -axel	H_2O_2
C_3	En C_3 -axel	
$C_i (=S_2)$	$i (=S_2)$	Trans-ClBrHC-CHBrCl
$C_s (=C_{1v} = C_{1h})$	En σ	NOCl, C_4H_4SBr (Bromtiofen)
C_{2v}	$C_2, 2\sigma_v$	H_2O, SO_2, H_2CO (Formaldehyd)
C_{3v}	$C_3, 3\sigma_v$	NH_3, CH_3X ($X=F, Cl, Br, I$)
C_{4v}	C_4, C_2 (samma som C_4 -axeln), $4\sigma_v$	SF_5Cl
$C_{\infty v}$	$C_{\infty}, \infty C_2, \infty \sigma_v$	CO, NO, $N_2O, HCN, BrCN, ClBr$
C_{2h}	C_2, σ_h, i	Trans-HClC=CClH
D_{2d}	$3C_2$ (ortogonala), $1S_4$ (samma axel som en C_2), $2\sigma_d$ (genom S_4)	$H_2C=C=CH_2$ (Allen)
D_{3d}	$1C_3, 3C_2$ (ortogonala mot C_3), $1S_6$ (samma axel som en C_3), $i, 3\sigma_d$	$H_3C=CH_3$ (Etan)
D_{5d}	$1C_5, 5C_2$ (ortogonala mot C_5), $1S_{10}$ (samma axel som C_5), $i, 5\sigma_d$	$Fe(C_5H_5)_2$ (Ferrocen)

D_{2h}	$3C_2$ (ortogonala), 3σ (ortogonala), i	C_2H_4 (Eten)
D_{3h}	$1C_3, 3C_2$ (ortogonala mot C_3), $3\sigma_v, \sigma_h$	CH_3, BF_3
D_{4h}	$1C_4, 4C_2$ (ortogonala mot C_4), $4\sigma_v, \sigma_h, 1C_2$ och $1S_4$ (båda sammanfallande med C_4), i	C_4H_8 (Cyklobutan)
D_{6h}	$1C_6, 6C_2$ (ortogonala mot C_6), $6\sigma_v, \sigma_h, 1C_2,$ $1C_3$ och $1S_6$ (alla sammanfallande med C_6), i	C_6H_6 (Bensen), C_6F_6 (Hexafluorbensen)
$D_{\infty h}$	$1C_{\infty}, \infty C_2$ (ortogonala mot C_{∞}), $\infty\sigma_v, \sigma_h, C_n$ och S_n (båda sammanfallande med C_{∞}), i	$N_2, O_2, CO_2, C_3O_2, C_2H_2$ (Acetylen)
T_d	$3C_2$ (inbördes ortogonala), $4C_3,$ $6\sigma, 3S_4,$ (sammanfallande med C_2)	CH_4 (Metan), SiF_4 (Kiseltetrafluorid)
O_h	$3C_4$ (inbördes ortogonala), $4C_3,$ $i, 3S_4$ och $C_2,$ (sammanfallande med C_4), $6C_2,$ $9\sigma, 4S_6$ (sammanfallande med C_3),	SF_6 (Svavelhexafluorid), WF_6 (Wolframhexafluorid), UF_6 (Uranhexafluorid)
K_h	Ett ∞ antal $C_{\infty},$ σ och $i.$	Alla atomer

REGISTER

Abelsk grupp	16, 17, 74
Avbildning	3, 25-28
Basfunktion	47-51, 56, 60, 61, 84, 87, 88
bcc-gitter	80, 81, 83, 88
Bimängd	20, 21
Blochfunktion	75-79, 82-85, 87
Born-Karman-region	74
Bravaisgitter	73
Brillouin-zon	74, 81, 84, 87
Direkt produktgrupp	59
Eulervinklar	3, 111
Faktorgrupp	20, 21, 25, 59
Gruppalgebra	26, 30, 34
Gruppostulat	15, 20
Homomorfism	25, 28
Irreducibel representation	30, 33, 35, 37, 43, 44, 60, 105
Isomorfism	25, 26
Kommuteringssamband	2, 113
Konjugerad klass	19, 20, 28, 34, 37, 53, 57, 58, 80, 81, 86, 89, 106
Kroneckers produktmatris	60
Mulliken	99
Normalkoordinater	104-106
Normalvibrationer	97, 100, 101, 104, 105, 107-109
Primitivt gitter	73
Punktgrupp	6, 18, 40, 71-74, 77-80, 83, 85, 91, 95, 96, 98, 99, 102, 103, 105, 107-110, 115
Reciprokt gitter	74-76, 88, 89
Rymdgrupp	71-74, 76, 77, 79, 80, 83-85, 88
Schrödingerekvationen	1, 2, 41-44, 61, 75
Schurs lemma	32
Similaritetstransformation	20, 32
Stjärnan	78, 79, 82
Symmetriadaptation	10, 11, 45-48, 51, 52, 61-64, 68, 74, 79, 82
Symmetrielement	5, 6, 16, 48, 63, 71, 80, 96, 106-108, 115
Symmorf rymdgrupp	73, 74, 76, 80
Transformation	3, 9, 20, 29, 30, 32, 33, 38, 50, 54, 59, 63, 64, 88, 89, 91, 96-102, 104, 105
Undergrupp	18-21, 23, 24, 43, 59, 73, 77, 78, 86
Över-ända-regeln	41, 44